

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 90 / Vol. 90

2024

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

До 80-річчя з дня народження М. С. СЛОБОДЯНИКА 3

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

І. В. Затовський, Н. Ю. Струтинська, І. О. Ніколенко, В. П. Темченко,

І. В. Огородник, О. В. Легенчук, Є. В. Одинець, М. С. Слободяник

КОМПОЗИТИ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ ТА ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ЯК

БІОСУМІСНІ ПОКРИТТЯ МЕТАЛЕВИХ ІМПЛАНТАТІВ 7

М. С. Слободяник, Ю. О. Тітов

ВПЛИВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ НА БУДОВУ

СПОЛУК ТИПУ $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 17

К. В. Тереміленко, Є. В. Пашинський, М. С. Слободяник

ВПЛИВ MoO_3 НА БУДОВУ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАТРІЙ-

ФОСФАТНО-ГЕРМАНАТНИХ СТЕКОЛ, ЩО МІСТЯТЬ ЄВРОПІЙ(III) 25

Contents

To the 80th anniversary of the birth of M. S. Slobodyanik.3

INORGANIC CHEMISTRY

**I.V. Zatovsky, N.Y. Strutynska, I.O. Nikolenko, V.A. Temchenko,
I.V. Ogorodnyk, O.V. Lehenchuk, I.V. Odynets, M.S. Slobodyanik**
COMPOSITES OF CALCIUM PHOSPHATE AND ZIRCONIUM DIOXIDE AS
BIOCOMPATIBLE COATINGS OF METAL IMPLANTS.....7

M.S. Slobodyanik, Y.A. Titov
THE IMPACT OF ATOMS HETEROVALENT SUBSTITUTION ON THE STRUCTURE
OF $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ TYPE COMPOUNDS.....17

K. V. Terebilenko, Y. V. Pashynskyi, M. S. Slobodyanik
EFFECT OF MoO_3 ON THE STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES
OF SODIUM PHOSPHATE-GERMANATE GLASSES
CONTAINING EUROPIUM(III).....25



До 80-річчя з дня народження М. С. СЛОБОДЯНИКА

23 січня цього року виповнюється вісімдесят років відомому вченому в галузі неорганічної хімії, хімії йонних розплавів і високотемпературної хімії оксидних сполук, доктору хімічних наук, професору, члену-кореспонденту НАН України **Миколі Семеновичу Слободяннику**.

Редколегія «Українського хімічного журналу» разом із авторами цього випуску – представниками наукової школи М. С. Слободяника, щиро вітають дорогого ювіляра – свого Вчителя з 80-річчям і 57-річчям плідної наукової, науково-організаційної та педагогічної діяльності.

У цьому номері представлено статті деяких із численних учнів Миколи Семеновича, які працювали і працюють із ним у лабораторії хімії розплавлених солей хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка впродовж багатьох років, а також учнів, що продовжують розвивати традиції наукової школи М. С. Слободяника в інших універ-

ситетах та наукових установах України, Чехії, Сполучених Штатів Америки, Франції, Китаю, Іспанії та Бразилії.

Шлях Миколи Семеновича у науку не був легким. Народився ювіляр 23 січня 1945 року в с. Шевченкове Звенигородського району Черкаської області у родині простих селян. Виходець з народу – як тоді казали.

Батько, Семен Андрійович, пройшов солдатськими дорогами майже всю Другу світову війну і повернувся додому 1944 року інвалідом 2 групи, без ноги. А далі, як і до війни, продовжив працювати ковалем у сільській кузні. Мати, Антоніна Миколаївна, працювала в колгоспі з першого дня його створення – була дояркою, ланковою. В сім'ї було семеро дітей, двоє з яких померли під час Голодомору 1932–1933 рр., а третій хлопчик помер вже у війну. На долю батьків Миколи Семеновича випало дуже багато горя та випробувань, але навіть у тих нелюдських умовах вони знаходили можливість приділяти увагу вихованню

дітей, були для них прикладом самовідданості і саме їм наш ювіляр завдячує своєю мудрістю, наполегливістю і цілеспрямованістю та жагою до життя.

У 1963 році юний Микола закінчив Шевченківську середню школу зі срібною медаллю і в цьому ж році став студентом хімічного факультету Київського державного університету ім. Т. Г. Шевченка, де навчався з 1963 по 1968 рік й отримав спеціальність «Хімік». Так склалося, що на ці роки припало будівництво нового корпусу хімічного факультету, до якого долучився і студент Микола Слободяник, який не просто закладав реальні цеглини у фундамент хімічного факультету, але й вклав все своє серце і всю силу духу, мрії і дослідницький талант у оновлений факультет, з яким пов'язав своє життя. Після закінчення університету він розпочав трудову діяльність: у 1968–1971 рр. як аспірант, 1971–1973 рр. – інженер, з 4 травня 1974 р. – асистент, з 22 квітня 1975 р. – старший викладач, з 29 грудня 1978 р. – доцент, з 10 березня 1989 р. – професор кафедри неорганічної хімії, з 1998 по 2022 рр. – завідувач кафедри неорганічної хімії, з 2022 і дотепер – головний науковий співробітник. 1997 року М. С. Слободяника обрано членом-кореспондентом НАН України з неорганічної хімії, а 1998 року – академіком АН Вищої освіти.

Деканом хімічного факультету Миколу Семеновича було призначено 9 квітня 1997 року завдяки його мудрому адмініструванню та хазяйновитості, адже за 10 років значно посилився авторитет хімічного факультету не лише в Україні, а й на міжнародній арені, адже суттєво розширилися наукові зв'язки структурного підрозділу, а науковий потенціал, у тому

числі молодих талановитих випускників факультету, зміцнювався і приносив науці свої плоди. Миколі Семеновичу вдалося також провести капітальний ремонт старого корпусу та бібліотеки факультету, облаштування ганку при вході до нового й старого корпусу, реставрацію найвідомішої Великої Хімічної Аудиторії зі збереженням автентичного дизайну амфітеатру та багато інших важливих організаторських справ.

24 вересня 1973 р. М. С. Слободяник захистив кандидатську дисертацію «Дослідження розчинності TiO_2 і Nb_2O_5 у розтоплених фосфато-галогенідних системах та синтез деяких сполук»; 22 квітня 1981 року отримав вчене звання доцента; 21 жовтня 1988 року отримав науковий ступінь доктора хімічних наук за дисертацію «Направлений синтез подвійних фосфатів»; 28 червня 1990 року Миколі Семеновичу присуджено вчене звання професора кафедри неорганічної хімії. За цими сходинками наукової кар'єри стоїть напружена праця непересічної особистості, помножена на талант і працелюбність. І не на останньому місці – відданість її величності Науці, цілеспрямоване здобування її вершин.

Коло наукових інтересів М. С. Слободяника надзвичайно широке: він створив всесвітньо відомий науковий напрям із високотемпературної хімії оксидних сполук як у фосфатних розплавах, так і у фосфатно-галогенідних. Згодом отримані закономірності було поширено на ніобати, танталати, молібдати та вольфраматів. Під керівництвом М. С. Слободяника вперше в Україні було розпочато дослідження особливостей одержання оптично чистих нелінійно-оптичних матеріалів на основі KTiOPO_4 . До найважливіших наукових

здобутків М. С. Слободяника належать сучасна стратегія вирощування монокристалів низки нелінійно-оптичних фосфатів високої чистоти, унікальна технологія очищення титану та цирконію із сольових розплавів; започаткування та проведення досліджень із синтезу п'єзо- та сегнетоелектриків для систем високої оптичної чистоти; дизайн, синтез та функціоналізація нових магнітних, оптичних, електрохімічних матеріалів, а також заміників кісткової тканини для сучасної ортопедії. Під його керівництвом отримано сполуки-лідери з рекордним значенням квантового виходу люмінесценції, які можуть стати базою для нового покоління світлодіодних компонентів у генерації білого світла. Отримані результати стали основою для важливих розробок у сфері сучасного матеріалознавства, нетрадиційних технологій перероблення руди рідкісноземельних елементів та використання рідкісних металів, одержання оксидних матеріалів нового покоління.

За роки наукової та науково-педагогічної діяльності Микола Семенович зробив значний особистий внесок у розвиток фундаментальних і прикладних наукових досліджень у галузі хімії твердого тіла, у підвищення міжнародного авторитету вітчизняної науки та її провідних шкіл, роботу з аспірантами і докторантами, підготовку та виховання наукових кадрів, серед яких 7 докторів хімічних наук та 19 кандидатів хімічних наук.

Микола Семенович Слободяник – автор 720 публікацій, серед яких 2 монографії, 4 розділи у монографіях, виданих за кордоном; 24 підручники та навчальні посібники, 36 патентів України на винахід та корисну модель. Результати дослідження

вченого ввійшли в світову енциклопедичну та довідкову літературу, їх широко цитують у вітчизняних та закордонних виданнях. Так, за даними реферативної бази SCOPUS станом на початок 2025 року найбільш цитованою є стаття, опублікована в 2014 році в журналі *Journal of Alloys and Compounds* (DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.06.111), яка має 46 цитувань, що стала основою для розроблення нових фотокаталізаторів та люмінофорів провідними вченими Німеччини, Франції, Японії, Індії, Китаю та Бразилії. Серед відомих публікацій Слободяника Миколи Семеновича понад 20 % статей належать до топ-25 % високореєтингових наукових видань відповідно до CiteScore percentile.

Керуючи аспірантами, розвиваючи у молоді дисциплінованість та вимогливість до себе, навички ретельного проведення дослідження та глибокого вивчення хімічної літератури, від здобув любов та шану своїх вихованців. І, безумовно, його наукову чесність, професійну принциповість і звичайну людську порядність неодноразово випробовували на міцність його політичні та інші опоненти... М. С. Слободяник був і залишається еталоном високого служіння науковій істині і демократичним цінностям.

Неможливо уявити розвиток сучасної неорганічної хімії без того, що зробив і робить Микола Семенович, без його підручників та практикумів, за якими навчалися і продовжують навчатися не одне покоління хіміків по всій Україні, без його неоціненного внеску у вдосконалення методики і техніки неорганічного синтезу, без його деталізованих описів взаємодії неорганічних сполук перехідних елементів, результати яких заклали фундамент сучасної неорганічної хімії. Практикум «Загальна

та неорганічна хімія» вже понад 20 років є основним і найбільш повним виданням експериментів із курсу «Неорганічної хімії», яким користуються в провідних вищих навчальних закладах України.

Особливим талантом Миколи Семеновича є неймовірно майстерне володіння аудиторією. Традиційно лекції з курсу «Неорганічна хімія» відбуваються у Великій Хімічній Аудиторії і йому завжди вдається втримати увагу студентів від самого початку лекції, не залишаючи жодного шансу відволіктися комусь на щось. Один із секретів професора Слободяника полягає у тому, що всі його лекції живі і надзвичайно змістовні, дуже динамічні і навіть непередбачувані, – як гостросюжетний роман на тему улюбленої науки.

Діяльність члена-кореспондента НАН України як вченого високо оцінила держава. У 1988 році він нагороджений премією НАН України імені Л. В. Писаржевського за цикл наукових праць із синтезу подвійних фосфатів із розплавлених солей; у 2006 році вчений удостоєний почесного звання «За служений діяч науки і техніки України», у 2015 році за багаторічну сумлінну та плідну працю, видатні досягнення у науковій, науково-педагогічній і виховній роботі на-

городжений Подякою ректора Київського національного університету імені Тараса Шевченка, а у 2019 році нагороджений орденом «За заслуги III ступеня» Президентом України.

Окрім роботи, міцною опорою для Миколи Семеновича завжди була його родина – дружина Надія Феліксівна, яка підтримує і йде по життю поруч із ним вже понад 55 років, двоє дочок – Оксана та Олена, внучка Ольга, а нещодавно прийшов у цей світ і правнук Лев. Діти і онучка вибрали інші сфери діяльності, але отримали вищу освіту в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка.

Миколо Семеновичу, ми знаємо, поважаємо і любимо Вас як щиру, відкриту, відповідальну, надзвичайно інтелігентну людину, спілкування з якою завжди приносить радість, духовно збагачує і робить нас мудрішими і добрішими. Бажаємо Вам міцного здоров'я, невичерпної творчої енергії, нових наукових і життєвих здобутків і досягнень, багато сил і натхнення на довгі роки!

Ми щасливі, що Ви є у житті нашого Університету, нашої держави, і у нашому житті!



КОМПОЗИТИ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ ТА ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ЯК БІОСУМІСНІ ПОКРИТТЯ МЕТАЛЕВИХ ІМПЛАНТАТІВ

І. В. Затовський^{1,}, Н. Ю. Струтинська², І. О. Ніколенко², В. П. Темченко³,
І. В. Огородник^{4,5}, О. В. Легенчук¹, Є. В. Одинець⁵, М. С. Слободяник²*

¹Інститут біоолоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,
бульвар Академіка Вернадського, 42, м. Київ 03142, Україна;

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, м. Київ 01601, Україна;

³Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41, м. Київ 03028, Україна;

⁴Центр досліджень Сил підтримки Збройних Сил України,
вул. Пономарьова, 24, смт. Коцюбинське 08298, Київська обл., Україна;

⁵ТОВ «Шимюкрейн»,
вул. Дмитра Дорошенка, 18, офіс 429, м. Київ 01042, Україна.
Тел.: +38(096)370-74-75;

*E-mail: zvigo@ukr.net

Широке використання металевих імплантатів у сучасній хірургії висуває нові вимоги до їхньої якості. Зокрема, при лікуванні пошкоджених кісток нерідко виникають проблеми інтегрування імплантату у тканини (алергічні реакції, запальні процес тощо). Особливо гостро це питання постає через війну в Україні, що спричиняє величезну кількість поранень та травм. Основним шляхом подолання цієї проблеми є створення на поверхні металевих імплантатів біосумісних та стабільних покриттів. У цьому дослідженні з використанням методу газодетонаційного осадження (ГДО) отримано біосумісні покриття на основі комбінування гідроксиапатиту та діоксиду цирконію (легований 5 % мас. оксиду ітрію) на поверхні модельних металічних імплантатів. Вихідні складнозаміщені гідроксиапатити, що містять іони натрію та карбонатні групи, одержано методом осадження з водних розчинів (Na^+ - Ca^{2+} - CO_3^{2-} - NO_3^- - PO_4^{3-} -системи), а їхнє подальше комбінування з ZrO_2 для створення покриттів здійснено механічним шляхом. Аналіз складу та структури покриттів проведено з використанням методів порошкової рентгенографії, диференціально-термічного аналізу, скануючої електронної мікроскопії та ІЧ-спектроскопії. Проведені попередні медико-біологічні випробовування на тваринах (щурах) з'ясували, що отримані результати можна використати при створенні медичних імплантатів нового покоління для хірургії, ортопедії та стоматології. Виявлено часткову резорбцію гідроксиапатиту на поверхні імплантатів, яка сприяє формуванню інтерфейсу між імплантатом та кісткою і формуванню первинного клітинного матриксу. Серед основних переваг застосування методу ГДО для нанесення керованих структурно-композиційних покриттів на металевий субстрат слід відзначити як відносно невисоку собівартість, так і можливість створення покриття з високою адгезією. Це вказує на значні перспективи окресленого підходу для практичного застосування у терапії пошкоджених кісток.

Ключові слова: гідроксиапатит, діоксид цирконію, газодетонаційне осадження, імплантати, біосумісні покриття.

ВСТУП. Металеві імпланти широко використовують у хірургії та ортопедії для відновлення зламаних кісток. При цьому остеоінтеграція імплантату в кісткову тканину є ключовою умовою успішного лікування [1]. Першочергово тут розглядають два підходи – підвищення потенціалу регенерації [2] та покращення адгезії до клітин та навколишніх тканин [3]. Зокрема, наявність сильної поверхневої взаємодії між імплантатом та кістковою тканиною може викликати негативні ефекти, у зв'язку з чим виникає потреба у модифікуванні поверхні виготовлених імплантатів біоінертними чи біосумісними матеріалами, що покращують остеоінтеграцію [4]. Металеві імпланти для кісток виготовляють з титану та його сплавів, танталу, нержавіючої сталі тощо, а як біоінертні покриття можна використати інертні оксиди (Al_2O_3 , ZrO_2 та ін.). У випадку біосумісних матеріалів, як правило, використовують кераміки на основі фосфатів кальцію, біоситали, біоскло, які можуть поступово резорбуватися з подальшим інтегруванням у новосформовану кісткову тканину.

Серед біосумісних матеріалів одне з чільних місць займає гідроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА), що за своїм хімічним складом і кристалічною структурою близький до біомінералу кістки. Відповідно, саме ГА, його складнозаміщені аналоги чи композити на їхній основі слід вважати основними складовими для створення високоефективних біосумісних покриттів. Одним із нагальних завдань тут є дослідження в напрямку розроблення та вдосконалення методів нанесення ГА-біонанокерамік на металічні поверхні, що можна здійснювати різними методами [5–7]. Також важли-

вою є попередня підготовка матеріалу для нанесення, а саме: умови синтезу ГА, його легування макро- та мікроелементами, термооброблення тощо. [8]. Своєю чергою, використання біоінертних матеріалів як добавок до ГА може суттєво поліпшити фізико-хімічні властивості нового композитного матеріалу. Наприклад, висока корозійна та хімічна стійкість кераміки на основі ZrO_2 (легована до 5% Y_2O_3) дозволяє використовувати її для виготовлення штучних ендопротезів кісток. Такі властивості слід розглядати як сприятливі при створенні композитних покриттів типу ГА + ZrO_2 [9] на поверхні металу з формуванням шару з покращеними механічними властивостями.

У цій роботі розглянуто особливості синтезу складнозаміщених зразків ГАП, створення на їхній основі композитів ГА + ZrO_2 (стабілізованого оксидом ітрію) з подальшим їхнім нанесенням на металеві імпланти з використанням методу газодетонаційного осадження (ГДО) [10]. Покриття охарактеризовано рентгенівськими та спектральними методами, а також проведено попередні медико-біологічні дослідження (на щурах) створених модельних імплантатів для виявлення особливостей їхньої інтеграції з кісткою.

Реалії російсько-української війни, а саме героїчний спротив Сил оборони України окупаційним військам російської федерації, військова агресія противника із суттєвим нехтуванням норм міжнародного гуманітарного права, насамперед Гаазької «Конвенції про закони і звичаї війни на суходолі», Женевських «Конвенцій про поводження з військовополоненими» та «Про захист цивільного населення під час війни», «Конвенції про заборону або об-

меження застосування конкретних видів звичайної зброї, які можуть вважатися такими, що завдають надмірних ушкоджень або мають невивіркову дію», регулярні обстріли цивільних об'єктів призводять до значних втрат серед військовослужбовців і цивільного населення, в тому числі ушкоджень кісткових тканин, що призводять до ампутацій, та збільшення кількості осіб з обмеженими можливостями. Актуальність нижчезазначених досліджень полягає у розширенні спроможностей з відновлення здоров'я зазначених груп осіб, створення умов регенерації кісткової тканини зі зменшенням частки ампутацій, що дозволить суттєво зменшити кількість осіб з обмеженими можливостями і, як наслідок, повернути їх до звичного життя, виконання службових і військових обов'язків, суттєво знизити економічне навантаження на державні інституції та зняти соціальну напругу у суспільстві.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Аморфний ГА синтезували з водних розчинів у системі $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{3-}$ при фіксованому мольному співвідношенні $\text{Ca/P} = 1,67$ та різним вмістом карбонату ($\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0,1, 0,2$). Як вихідні реагенти було використано: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ("ч. д. а."), Na_2CO_3 ("х. ч."), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ("ч. д. а."), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ("ч. д. а.") та розчин 25 %-ого аміаку ("х. ч.").

Методика експерименту передбачала швидке змішування розчинів, які містили розраховані кількості карбонату натрію та фосфату натрію або ж розчин фосфату амонію з розчином нітрату кальцію за кімнатної температури з підтриманням значення рН близьким до 12 (використання

розчину аміаку). Отримані аморфні осади після відстоювання впродовж 24 годин фільтрували і багаторазово промивали дистильованою водою (до зникнення якісної реакції на нітрат-йони) та після цього зразки висушували впродовж 24 годин за температури 100°C у сушильній шафі. Отримані порошки потім відпалювали протягом однієї години в ізотермічних умовах за $400, 700$ та 900°C . Загальну схеми взаємодій у цих системах та послідовність технологічних операцій наведено на Рис. 1. Більш детально експериментальні умови одержання зазначених зразків описано у наших попередніх роботах [8,11].

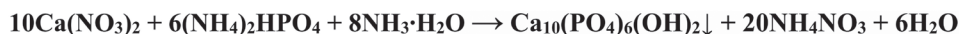
На основі синтезованих та термооброблених ГА було створено композити з діоксидом цирконію (ZrO_2 стабілізованого 5 % мас. оксиду ітрію) у масових пропорціях $\text{ГА}:\text{ZrO}_2 = 1:1$. З цією метою вихідні компоненти попередньо подрібнювали у планетарному млині та розсіювали, відбираючи фракції з розміром частинок $63\text{--}100$ мкм, які потім гомогенізувалися впродовж 30 хв. Одержані у такий спосіб суміші наносили методом газодетонаційного осадження (ГДО) [10,12,13] на стрижні з нержавіючої сталі діаметром 1 мм. Технологічний режим детонаційного осадження базувався на наших попередніх дослідженнях, в яких подібні композити були успішно нанесено на різні типи металевих поверхонь [10, 13]. Загальну схему виготовлення композитів для подальшого нанесення покриттів методом ГДО представлено на Рис. 1.

Фазовий склад одержаних вихідних ГА і отриманих покриттів було досліджено методом рентенофазового аналізу з використанням дифрактометра "Shimadzu XRD-6000" в режимі відбиття від плоских зразків

(CuK_α -випромінювання з $\lambda = 0,154178$ нм; метод 2θ покрокового сканування з кроком $0,02^\circ$ та експозицією у кожній точці 2 с; діапазон кутів 2θ від $5,0^\circ$ до $70,0^\circ$; графітовий монохроматор перед лічильником). Спектри інфрачервоного пропускання зразків ГА реєстрували на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX FTIR у частотному діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ у вигляді прозорих дисків з KBr. Елементний склад та морфологію покриттів було вивчено методом

скануючої електронної мікроскопії (електронний мікроскоп REMMA-102, оснащений енергодисперсійним рентгенівським аналізатором, напруга прискорення електронів 20 кВ). Особливості термічних перетворень вихідних зразків ГА досліджували з використанням диференціально-термічного аналізу (синхронний TG/DTA аналізатор Shimadzu DTG-60H, температурний інтервал дослідження $25\text{--}1000^\circ\text{C}$, швидкість нагріву від 2 до $10^\circ/\text{хв.}$).

Загальна схема синтезу ГА:



та одержання (Na^+ , CO_3^{2-})-легованих кальцій-фосфатів зі структурою ГА:

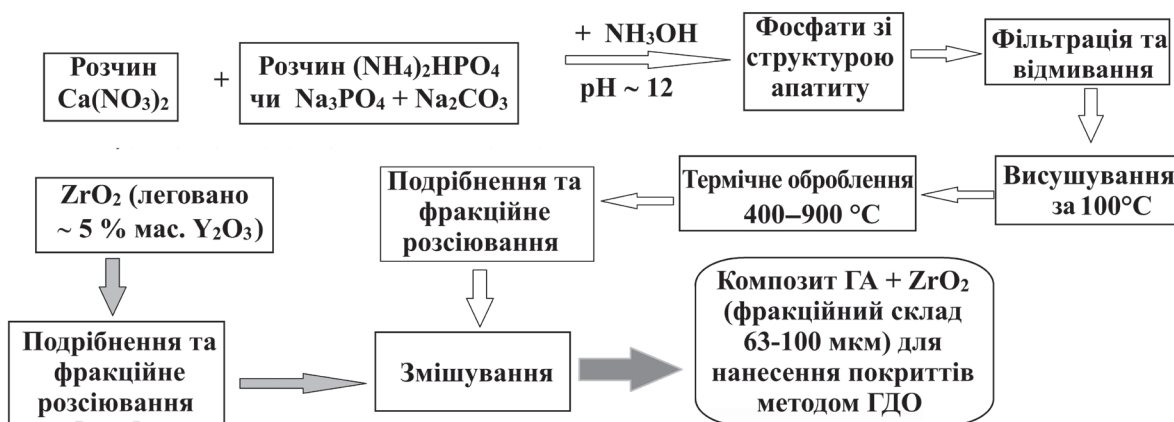
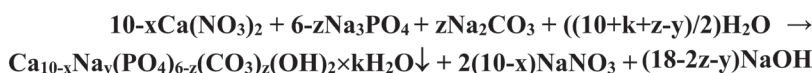


Рис. 1. Схеми отримання порошків ГА та загальної технології виготовлення композитів ГА:ZrO₂ для процесу ГДО

Fig. 1. Schemes to the preparation of HA powders and the general technology to the production of HA : ZrO₂ composites for the GDO process.

Експерименти на щурах проводили відповідно до вимог Закону України "Про захист тварин від жорстокого поводження" (Закон України № 3447-IV від 21.02.2006),

норм "Європейської конвенції про захист хребетних тварин, яких використовують для експериментів або в інших наукових цілях" (Страсбург, 1985). Під загальним нар-

козом на медіальній поверхні великогомілкової кістки наносили дірчастий дефект: у дефект правої кінцівки вводили дріт із нержавіючої сталі, а лівої – дріт із покриттям $\text{GA} + \text{ZrO}_2$. На 24 день після нанесення травми тварин виводили з експерименту шляхом передозування наркозу. Зону трубчастої кістки з дефектом очищували від м'яких тканин, видаляли імплантат і кістку, фіксували в 10% розчині нейтрального формаліну з подальшою декальцинацією в розчині Трилону Б і зневодненням у спиртах зростаючої концентрації. Поверхню видалених із кісткової тканини імплантатів аналізували за допомогою скануючої електронної мікроскопії.

На дифрактограмах висушених за 100°C та термооброблених за 400°C синтезованих зразків ГА спостерігаємо дві групи широких рефлексів у кутових діапазонах $2\theta = 25\text{--}28^\circ$ і $30\text{--}35^\circ$, тобто наявні лише найбільш інтенсивні відбиття, характерні для гідроксиапатиту. Це може свідчити про те, що зразки мають низький ступінь кристалічності. За результатами диференціально-термічного аналізу встановлено, що при термообробленні до 400°C відбувається втрата маси зразками в межах від 7 до 12 % мас., причому це практично не призводить до змін у дифрактограмах. Отже, зміну маси у цьому випадку слід пов'язувати лише з втратою зразками сорбованої води [8]. Подальший нагрів до 700°C також супроводжується втратою маси ще на 1–4 % мас., що пов'язано з кристалізацією зразків, переходом напіваморфної фази у дрібнокристалічну. Дані порошкової рентгенографії підтверджують вищезазначене твердження, на дифрактограмах спостерігаємо чіткі рефлекси, які притаманні

кристалічному ГА (Рис. 2). Це перетворення слід пов'язувати з втратою зразками вуглекислого газу [8].

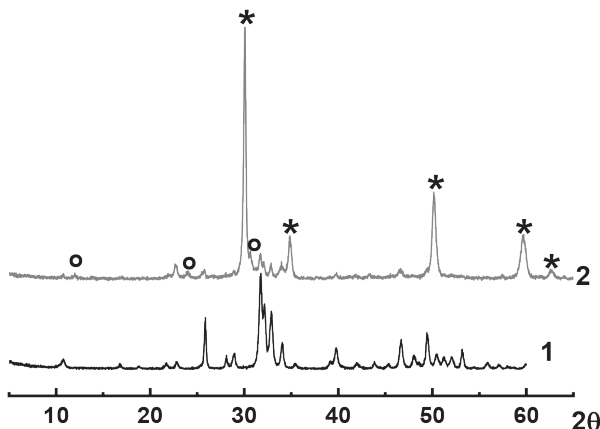


Рис. 2. Рентгенограми порошку: (1) зразок ГА, який використовували як вихідний компонент суміші для отримання комбінованого покриття; (2) покриття GA-ZrO_2 поверхні нержавіючої сталі при застосуванні методу ГДО (* – марковані рефлекси ZrO_2 ; о – позначено найбільш інтенсивні рефлекси $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

Fig. 2. X-ray patterns of the powder: (1) HA sample, which was used as the initial component of the mixture for the preparation of the combined coating; (2) HA-ZrO₂ coating of the stainless steel surface when using the GDD method (* – marked ZrO₂ reflexes; o – the most intense Ca₃(PO₄)₂ reflexes are marked).

В ІЧ-спектрах вихідних зразків ГА наявні смуги поглинань, які характерні для фосфатів апатитного структурного типу (Рис. 3), а саме: наявні смуги поглинання, які відповідають карбонатним групам: $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (ν_3) і $870\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ (ν_2); PO_4^{3-} -групам: при $560\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (ν_4) і $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ (ν_1 і ν_3); OH^- -групам при 3480 і 600 cm^{-1} . Широка смуга в області $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ свідчить про наявність у складі вихідних зразків, значної

кількості адсорбованої води. Після термооброблення за 700 °С смуги поглинання, що характерні для карбонатних груп, практично повністю зникають. Зазначене додатково підтверджує втрату зразками карбонату та води [8], натомість смуги PO_4^{3-} - та OH^- -груп звужуються внаслідок підвищення впорядкованості структури та її кристалічності.

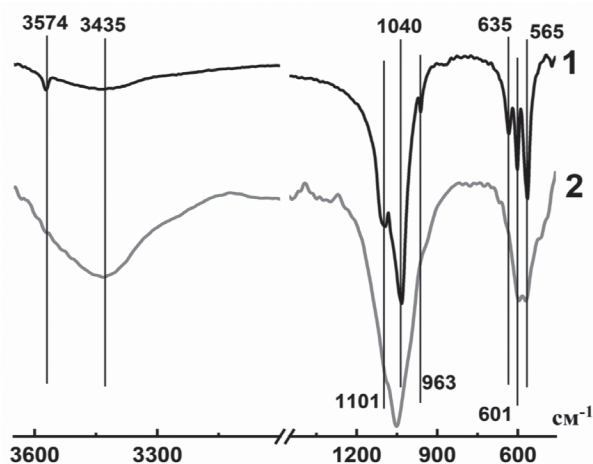


Рис. 3. Інфрачервоні спектри: (1) порошку вихідного гідроксиапатиту; (2) покриття ГАП- ZrO_2 , отриманого методом ГДО

Fig. 3. FTIR spectra for: (1) original hydroxyapatite powder; (2) coating of HA- ZrO_2 obtained by the GDD method.

Узагальнюючи вищезазначене, доцільно припустити, що при проведенні газодетонаційного осадження, яке супроводжується «швидким» термообробленням у низькотемпературній плазмі, слабкокристалічний ГА буде трансформуватися до полікристалічного гідроксиапатиту. Дослідження одержаних покриттів із використанням рентгенофазового аналізу (Рис. 2) виявили, що експериментально підібраний режим газодетонаційного осадження [10, 12, 13]

в цілому забезпечує збереження структури апатиту, і лише незначний відсоток вихідного матеріалу переходить при цьому у трикальційфосфат (на рентгенограмах покриттів також присутні інтенсивні рефлексии, зумовлені присутністю діоксиду цирконію). Збереження структури ГА також підтверджують результати інфрачервоної спектроскопії. В ІЧ-спектрах покриттів наявним є характерний для чистого ГА набір смуг поглинань, що демонструє рис. 3. Водночас відбувається розширення ІЧ-смуг, а також смуг поглинання, характерних для ГА на рентгенограмах (рис. 2), що можна пов'язувати зі зменшенням розміру кристалітів ГА у складі композитного покриття. Таким чином, осаджений шар можна охарактеризувати як композит полікристалічного ZrO_2 та нанокерамічного гідроксиапатиту. Цей висновок підтверджують результати досліджень морфології поверхні нанесених покриттів, яку проводили з використанням скануючої електронної мікроскопії (Рис. 4). Аналіз отриманих мікрофотографій дозволяє оцінити діапазон розміру частинок ГА, який у середньому знаходиться у діапазоні від 20 до 50 нм.

Дослідження тканинної реакції на імпланти без покриттів та з покриттями оцінювали за допомогою СЕМ після їхнього вилучення з великогомілкової кістки щурів через 24 доби після імплантації. Як видно з наведених мікрофотографій (Рис. 4), морфологія поверхні імплантату без покриття практично не змінюється до та після імплантації. Водночас на поверхні імплантату з покриттям спостерігаємо згладжування та суттєве зниження пористості поверхні (Рис. 4), що вказує на пряму взаємодію «імплантат – кістка». Такий процес найімо-

вірніше пов'язаний з частковою резорбцією гідроксиапатиту на поверхні імплантів, яка може відбуватися під дією ферментів клітин, зокрема остеобластів, та використовуватися в процесі утворення кісткового матриксу навколо імплантату. Отже, проведені попередні дослідження вказують, що нанесене композитне покриття $\text{ГА} + \text{ZrO}_2$ сприяє інтегруванню імплантату

з новоутвореною кістковою тканиною, яка формується на його поверхні. Цей результат передбачає чудову перспективу подальшого практичного використання подібних типів покриттів металевих імплантів та потребує подальшого ретельного аналізу щодо оптимізації вихідних співвідношень $\text{ГА}:\text{ZrO}_2$ та умов напilenня покриттів зазначеного типу.

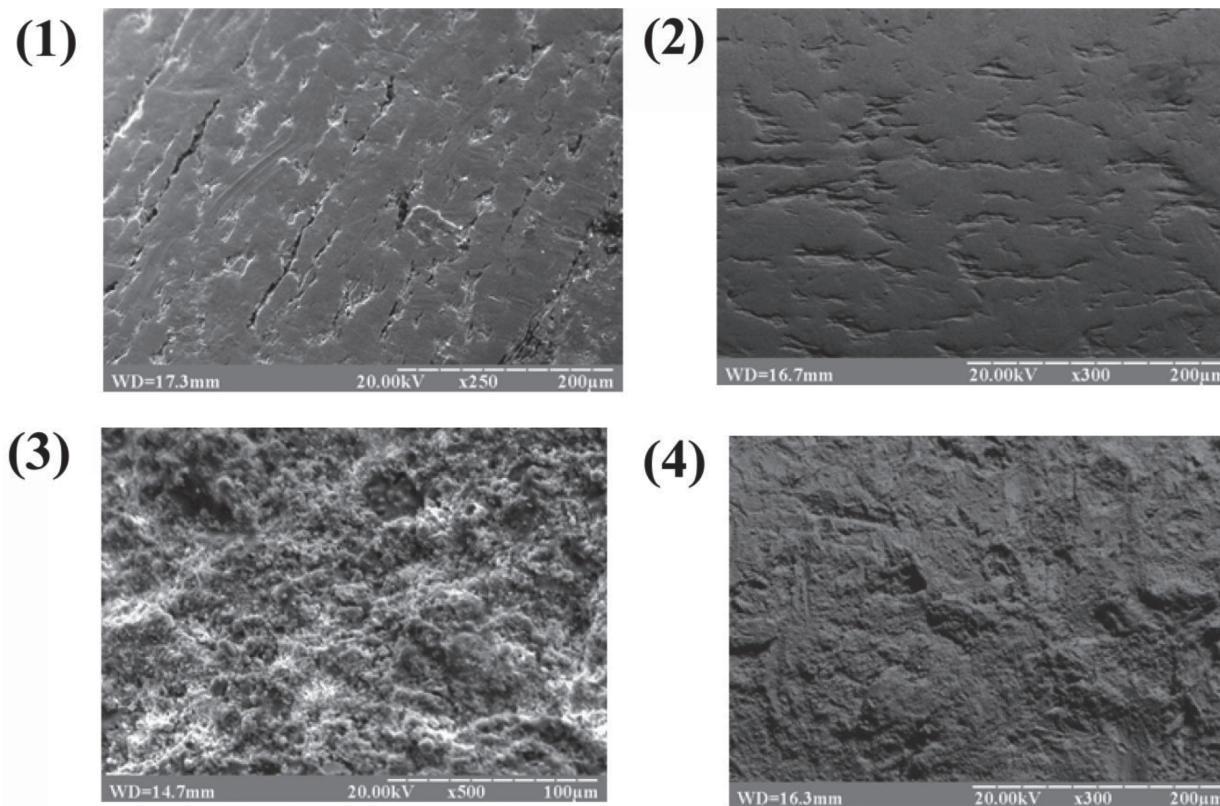


Рис. 4. Мікрофотографії СЕМ: (1) поверхня імплантату без покриття до імплантації; (2) поверхня імплантату без покриття після його вилучення через 24 доби; (3) поверхня імплантату з покриттям $\text{ГА} + \text{ZrO}_2$ до імплантації; (4) поверхня імплантату з покриттям $\text{ГА} + \text{ZrO}_2$ після його вилучення через 24 доби

Fig. 4. SEM photos: (1) surface of the implant without coating before implantation; (2) surface of the implant without coating after its removal (24 days); (3) surface of the implant with $\text{HA} + \text{ZrO}_2$ coating before implantation; (4) surface of the implant with $\text{HA} + \text{ZrO}_2$ coating after its removal (24 days).

ВИСНОВКИ. Підсумовуючи отримані результати, слід відмітити, що композитні біосумісні покриття $\text{ГА} + \text{ZrO}_2$ на поверхні імплантатів медичного призначення мають значну перспективу практичного застосування. Слід також зазначити, що основними перевагами застосованого методу ГДО для одержання таких покриттів є не лише достатньо невисока собівартість отриман-

ня виробу, а також можна за рахунок відносно «м'якого» методу нанесення забезпечити можливість близькості фазового складу вихідного композиту та одержаного покриття.



Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № 0111U005046).

COMPOSITES OF CALCIUM PHOSPHATE AND ZIRCONIUM DIOXIDE AS BIOCOMPATIBLE COATINGS OF METAL IMPLANTS.

I.V. Zatovsky^{1,}, N.Y. Strutynska²,
I.O. Nikolenko², V.A. Temchenko³,
I.V. Ogorodnyk^{4,5}, O.V. Lehenchuk¹,
I.V. Odynets⁵, M.S. Slobodyanik²*

Modern surgery usage of metal implants demands the new requirements for their quality and special properties. In particular, when treating damaged bones, problems of implant integration into tissues often arise (due to allergic reactions, inflammatory processes etc.). This issue is especially actual due to the war in Ukraine, which cause a huge number of wounds and injuries. The most promising way to overcome this problem is to create biocompatible and stable coatings on the surface of metal implants. The reported investigations deal with the preparation of biocompatible coatings on the surface of model metal implants which is based on a combination of hydroxyapatite and zirconium dioxide (doped with 5% wt. yttrium oxide) using the gas detonation deposition (GDD) method. The initial complex-substituted hydroxyapatites containing sodium ions and carbonate groups were obtained by

precipitation from aqueous solutions (systems $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{3-}$), and their fine dispersed mixture with ZrO_2 to create coatings was carried out mechanically. The investigations of a structure and a composition of the coatings was carried out using powder X-ray diffraction, differential thermal analysis, scanning electron microscopy and IR spectroscopy. Preliminary medical and biological tests on animals (rats) revealed that the obtained results can be used in the creation of new generation medical implants for surgery, orthopedics and dentistry. Partial resorption of hydroxyapatite on the surface of the implants was revealed, which contributes to the formation of the interface between the implant and the bone and the formation of the primary cellular matrix. Among the main advantages of using the GDD method for deposition of controlled structure and composition coatings on metal substrate it should be noted both the relatively low cost and the possibility of creating a coating with high adhesion. This indicates significant prospects for the outlined approach for practical application in the therapy of damaged bones.

Keywords: hydroxyapatite (HA), zirconia (ZrO_2), gas detonation deposition (GDD) method, implants, biocompatible coating.

ЛІТЕРАТУРА

1. Duan Y., Ma W., Li D., Wang T., Liu B. Enhanced osseointegration of titanium implants in a rat model of osteoporosis using multilayer bone mesenchymal stem cell sheets, *Exp. Ther. Med.* 2017. **14**. P. 5717–5726.
<https://doi.org/10.3892/etm.2017.5303>
2. Jing D., Tong S., Zhai M., Li X., Cai J., Wu Y., Shen G., Zhang X., Xu Q., Guo Z., Luo E. Effect of low-level mechanical vibration on osteogenesis and osseointegration of porous titanium implants in the repair of long bone defects. *Sci. Rep.* 2015. **5**. P. 17134.
<https://doi.org/10.1038/srep17134>
3. Miki T., Matsuno T., Hashimoto Y., Miyake A., Satomi T. Vitro and in vivo evaluation of titanium surface modification for biological aging by electrolytic reducing ionic water. *Appl. Sci.* 2019.
<https://doi.org/10.3390/app9040713>
4. Nayak S., Dey T., Naskar D., Kundu S.C. The promotion of osseointegration of titanium surfaces by coating with silk protein sericin. *Biomaterials*. 2013. **34**. P. 2855–2864.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.01.019>
5. Moore B., Asadi E., Lewis G. Deposition methods for microstructured and nanostructured coatings on metallic bone implants: a review, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2017. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1155/2017/5812907>
6. Łatka L., Pawłowski L., Winnicki M., Sokółowski P., Małachowska A., Kozerski S. Review of functionally graded thermal sprayed coatings, *Appl. Sci.* 2020. **10**. P. 5153.
<https://doi.org/10.3390/app10155153>
7. Gan J.A., Berndt C.C. Nanocomposite coatings: thermal spray processing, microstructure and performance, *Int. Mater. Rev.* 2015. **60**. P. 195–244.
<https://doi.org/10.1179/1743280414y.0000000048>
8. Strutyńska N., Zatoivsky I., Slobodyanik N., Malysenko A., Prylutsky Yu., Prymak O., Vorona I., Ishchenko S., Baran N., Byeda A., Mischanchuk A. Preparation, characterization, and thermal transformation of poorly crystalline sodium- and carbonate-substituted calcium phosphate. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. P. 622–629.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201402761>
9. Rapacz-Kmita A., Slosarczyk A., Paszkiewicz Z., Paluszkievicz C. Phase stability of hydroxyapatite–zirconia (HAp–ZrO₂) composites for bone replacement. *J. Molec. Str.* 2004. **704**. P. 333–340.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.02.047>
10. Klyui N.I., Temchenko V.P., Gryshkov A.P., Dubok V.A., Shynkaruk A.V., Lyashenko B.A., Barynov S.M. Properties of the hydroxyapatite coatings, obtained by gas-detonation deposition onto titanium substrates. *Funct. Mater.* **2011**. **18**. P. 285–292.
<http://www.functmaterials.org.ua/contents/18-3/fm183-01.pdf>
11. Malysenko A.I., Strutyńska N.Yu., Zatoivsky I.V., Slobodyanik N.S., Epple M., Prymak O. Synthesis of Na⁺,CO₃²⁻-containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations. *Funct. Mater.* 2014. **21(3)**. P. 333–337.
<http://functmaterials.org.ua/contents/21-3/fm213-16.pdf>
12. Gryshkov O., Klyui N.I., Temchenko V.P., Kyselov V.S., Chatterjee A., Belyaev A.E., Lauterboeck L., Iarmolenko D., Glasmacher B. Porous biomorphic silicon carbide ceramics coated with hydroxyapatite as prospective materials for bone implants. *Mater. Sc. Eng. C*. 2016. **68**. P. 143–152.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.113>
13. Klyui N.I., Chornyi V.S., Zatoivsky I.V., Tsiabiy L.I., Buryanov A.A., Protsenko V.V., Temchenko V.P., Skryshevsky V.A., Glasmacher B., Gryshkov O. Properties of gas detonation ceramic coatings and their effect on the osseointegration of titanium implants for bone defect replacement. *Ceram. Int.* 2021. **47 (18)**. P. 25425–25439.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.265>

REFERENCES

1. Duan Y., Ma W., Li D., Wang T., Liu B. Enhanced osseointegration of titanium implants in a rat model of osteoporosis using multilayer bone mesenchymal stem cell sheets, *Exp. Ther. Med.* 2017. **14**: 5717–5726.
<https://doi.org/10.3892/etm.2017.5303>
2. Jing D., Tong S., Zhai M., Li X., Cai J., Wu Y., Shen G., Zhang X., Xu Q., Guo Z., Luo E. Effect of low-level mechanical vibration on osteogenesis and osseointegration of porous titanium implants in the repair of long bone defects. *Sci. Rep.* 2015. **5**: 17134.
<https://doi.org/10.1038/srep17134>.
3. Miki T., Matsuno T., Hashimoto Y., Miyake A., Satomi T. Vitro and in vivo evaluation of titanium surface modification for biological aging by electrolytic reducing ionic water. *Appl. Sci.* 2019. **9**: 713.
<https://doi.org/10.3390/app9040713>
4. Nayak S., Dey T., Naskar D., Kundu S.C. The promotion of osseointegration of titanium surfaces by coating with silk protein sericin. *Biomaterials.* 2013. **34**: 2855–2864.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.01.019>
5. Moore B., Asadi E., Lewis G. Deposition methods for microstructured and nanostructured coatings on metallic bone implants: a review, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2017. 1–9.
<https://doi.org/10.1155/2017/5812907>.
6. Łatka L., Pawłowski L., Winnicki M., Sokołowski P., Małachowska A., Kozerski S. Review of functionally graded thermal sprayed coatings, *Appl. Sci.* 2020. **10**: 5153.
<https://doi.org/10.3390/app10155153>
7. Gan J.A., Berndt C.C. Nanocomposite coatings: thermal spray processing, microstructure and performance, *Int. Mater. Rev.* 2015. **60**: 195–244.
<https://doi.org/10.1179/1743280414y.0000000048>.
8. Strutynska N., Zatovsky I., Slobodyanik N., Malysenko A., Prylutsky Yu., Prymak O., Vorona I., Ishchenko S., Baran N., Byeda A., Mischanchuk A. Preparation, characterization, and thermal transformation of poorly crystalline sodium- and carbonate-substituted calcium phosphate. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. 622–629.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201402761>
9. Rapacz-Kmita A., Slosarczyk A., Paszkiewicz Z., Paluszkievicz C. Phase stability of hydroxyapatite–zirconia (HAp–ZrO₂) composites for bone replacement. *J. Molec. Str.* 2004. **704**: 333–340.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.02.047>
10. Klyui N.I., Temchenko V.P., Gryshkov A.P., Dubok V.A., Shynkaruk A.V., Lyashenko B.A., Barynov S.M. Properties of the hydroxyapatite coatings, obtained by gas-detonation deposition onto titanium substrates. *Funct. Mater.* 2011. **18**: 285–292.
<http://www.functmaterials.org.ua/contents/18-3/fm183-01.pdf>
11. Malysenko A.I., Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Eppele M., Prymak O. Synthesis of Na⁺,CO₃²⁻-containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations. *Funct. Mater.* 2014. **21**(3): 333–337.
<http://functmaterials.org.ua/contents/21-3/fm213-16.pdf>
12. Gryshkov O., Klyui N.I., Temchenko V.P., Kyselov V.S., Chatterjee A., Belyaev A.E., Lauterboeck L., Iarmolenko D., Glasmacher B. Porous biomorphic silicon carbide ceramics coated with hydroxyapatite as prospective materials for bone implants. *Mater. Sc. Eng. C.* 2016. **68**: 143–152.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.113>
13. Klyui N.I., Chornyi V.S., Zatovsky I.V., Tsabiy L.I., Buryanov A.A., Protsenko V.V., Temchenko V.P., Skryshevsky V.A., Glasmacher B., Gryshkov O. Properties of gas detonation ceramic coatings and their effect on the osseointegration of titanium implants for bone defect replacement. *Ceram. Int.* 2021. **47** (18): 25425–25439.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.265>

Стаття надійшла 07.06.2024.

ВПЛИВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ НА БУДОВУ СПОЛУК ТИПУ $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$

М. С. Слободяник, Ю. О. Тітов*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

* e-mail: titov1952@ukr.net

На підставі аналізу будови сполук та фаз типів $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ та $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, B^{III} = In, Sc, B^{IV} = Ti, Sn$) визначено закономірності впливу гетеровалентного заміщення атомів А- і В-позицій на будову шаруватої структури сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Встановлено, що входження атомів РЗЕ та Іп в одно- і двошарову структуру сполук $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$ призводить до збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 і октаедрів BO_6 та зменшення відстані між суміжними перовськітоподібними блоками. Аналіз одержаних даних показав, що величини ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 та довжини міжблокового зв'язку А – О є одними з основних факторів, які визначають стабільність сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із різнотипними атомами в А- і В-позиціях шаруватої структури.

Ключові слова: сполуки типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, шарувата перовськітоподібна структура, ізоморфізм, гетеровалентне заміщення.

ВСТУП. Основним елементом шаруватої перовськітоподібної структури (ШПС) сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = Ca, Sr, Ba, Ln, Na, K, B = Ti, Zr, Hf, Pb, Sn, Mn, Al, Ga, Cr, Fe, Ni, Co, Sc, In$) є двовимірні перовськітоподібні блоки товщиною в n ($n = 1 - 3$) шарів, з'єднаних вершинами октаедрів BO_6 [1, 2]. Сусідні перовськітоподібні блоки розділені шаром поліедрів AO_9 та сполучені разом через зв'язки – О – А – О –. Такий тип будови ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ зумовлює наявність у них низки цінних фізико-хімічних властивостей, а саме: мікрохвильових, резистивних, магнітних, йонообмінних, фотокаталітичних, люмінесцентних та інших [1, 2].

Одним із найбільш широко застосовуваних шляхів впливу на будову і, відповідно, властивості оксидних сполук є ізоморфне заміщення атомів у різних позиціях їхньої кристалічної структури. На сьогодні можливості та умови ізовалентного заміщення атомів А- і В-позицій в ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ є досить детально досліджено [2]. Узагальнення одержаних результатів дозволило авторам праць [3, 4] визначити основні закономірності впливу ізовалентного заміщення атомів А- і В-позицій на будову ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

У літературі є дані щодо можливості та умов гетеровалентного заміщення атомів в одно- ($n = 1$) і двошарових ($n = 2$) сполуках

$Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$ за типами $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ [5–7] та $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = In, Sc$) [8–11]. Проте загальні закономірності впливу гетеровалентного заміщення на особливості будови ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ досі залишалися невстановленими.

Мета роботи – визначення закономірностей впливу гетеровалентного заміщення атомів А- і В-позицій на будову ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Об’єктами аналізу структурних параметрів слугували представники 4-х найбільш повних рядів індійвмісних сполук та фаз складу $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$ та $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ [5–11].

Порівняльний аналіз даних про зміни в будові ШПС у рядах $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$ та $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ (таблиці 1, 2, рисунки 1, 2) виявив два типи взаємозв’язків між ступенем гетеровалентного заміщення атомів А- і В-позицій та особливостями будови їх ШПС (ступенями деформації поліедрів AO_9 , BO_6 і довжинами міжблокового зв’язку А – О).

Зокрема, одночасна заміна атомів Sr

на атоми РЗЕ та атомів Ti або Sn на атоми In у ШПС одно- і двошарових сполук $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$ призводить до збільшення ступеня деформації (Δ) міжблокових поліедрів AO_9 та октаедрів BO_6 незалежно від типу сингонії ШПС вихідного та гетеровалентно заміщених зразків (див. табл. 1, 2, рис. 1, 2). Слід відзначити, що оціночні екстрапольовані величини значень ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 для неіснуючих сполук $SrNdInO_4$ та $SrLn_2In_2O_7$ ($Ln = La - Sm$) перевищують максимальні відомі значення для сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із ШПС.

Входження атомів РЗЕ та In у ШПС одно- і двошарових сполук $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$ зменшує відстань між суміжними перовськітоподібними блоками (довжину міжблокового зв’язку А – О) в ШПС гетеровалентно заміщених зразків (табл. 1, 2, рис. 1). Слід відзначити, що для сполук $Sr_2LnB^{IV}InO_7$ ($Ln = La - Sm$), які є продуктом максимально можливого ступеня гетеровалентного заміщення в системах $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ [11], довжина міжблокового зв’язку А – О (відстань між блоками) є близькою до мінімально відомих довжин зв’язків А – О сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Табл. 1

Деякі кристалографічні характеристики одношарових сполук та фаз типу $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ c n = 1) із ШПС

Table 1.

Some crystallographic characteristics of single-slab compounds and phases of $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ c n = 1) type with SPS.

Ln	B ^{IV}	B ^{III}	x	Склад	Міжблокова відстань, нм	ΔAO_9	ΔBO_6	Пр. гр.
La	Ti	In	0	Sr_2TiO_4 [1,2]	0,256(2)	$5 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	I4/mmm
			0,5	$Sr_{1,5}La_{0,5}Ti_{0,5}In_{0,5}O_4$ [6]	0,242(1)	$79 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	P4 ₂ /mmn
			1	$SrLaInO_4$ [12]	0,238(2)	$192 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	Pbca

Ln	B ^{IV}	B ^{III}	x	Склад	Міжблокова відстань, нм	$\Delta A O_9$	$\Delta B O_6$	Пр. гр.
Pr	Ti	In	0	Sr_2TiO_4 [1,2]	0,256(2)	$5 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	I4/mmm
			0,5	$Sr_{1,5}Pr_{0,5}Ti_{0,5}In_{0,5}O_4$ [6]	0,231(1)	$87 \cdot 10^{-4}$	$14 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			1	$SrPrInO_4$ [12]	0,232(2)	$249 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-4}$	Pbca
Nd	Ti	In	0	Sr_2TiO_4 [1,2]	0,256(2)	$5 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	I4/mmm
			0,5	$Sr_{1,5}Nd_{0,5}Ti_{0,5}In_{0,5}O_4$ [6]	0,222(1)	$99 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			1	"SrNdInO ₄ " [12]	–	–	–	–
La	Sn	In	0	Sr_2SnO_4 [1,2]	0,240(1)	$48 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	Pccn
			0,5	$Sr_{1,5}La_{0,5}Sn_{0,5}In_{0,5}O_4$ [7]	0,233(2)	$97 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	Pbca
			1	$SrLaInO_4$ [12]	0,238(2)	$192 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	Pbca
Pr	Sn	In	0	Sr_2SnO_4 [1,2]	0,240(1)	$48 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	Pccn
			0,5	$Sr_{1,5}Pr_{0,5}Sn_{0,5}In_{0,5}O_4$ [7]	0,233(2)	$115 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-4}$	Pbca
			1	$SrPrInO_4$ [12]	0,232(2)	$249 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-4}$	Pbca
Nd	Sn	In	0	Sr_2SnO_4 [1,2]	0,240(1)	$48 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	Pccn
			0,5	$Sr_{1,5}Nd_{0,5}Sn_{0,5}In_{0,5}O_4$ [7]	0,235(2)	$143 \cdot 10^{-4}$	$21 \cdot 10^{-4}$	Pbca
			1	"SrNdInO ₄ " [12]	–	–	–	–

Розрахунок ступеня деформації (Δ) поліедрів $\underline{MeO}_n$ у ШПС сполук та фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ проведено за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$, де R_i – відстані Me – O, $\bar{R}$ – середня відстань Me – O, n – координаційне число.

Табл. 2

Деякі кристалографічні характеристики двошарових сполук та фаз типу $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$ ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ с n = 2) з ШПС

Table 2.

Some crystallographic characteristics of two-slab compounds and phases of $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$ ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ with n = 2) type with SPS.

Ln	B ^{IV}	B ^{III}	x	Склад	Міжблокова відстань, нм	$\Delta A O_9$	$\Delta B O_6$	Пр. гр.
La	Ti	In	0	$Sr_3Ti_2O_7$ [1,2]	0,253(2)	7	0,6	I4/mmm
			1	$Sr_2LaTiInO_7$ [8]	0,237(2)	$199 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	"SrLa ₂ In ₂ O ₇ " [8,10,11]	–	–	–	–
Pr	Ti	In	0	$Sr_3Ti_2O_7$ [1,2]	0,253(2)	7	0,6	I4/mmm
			1	$Sr_2PrTiInO_7$ [8]	0,237(2)	$201 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	"SrPr ₂ In ₂ O ₇ " [8,10,11]	–	–	–	–

Ln	B ^{IV}	B ^{III}	x	Склад	Міжблокова відстань, нм	ΔAO_9	ΔBO_6	Пр. гр.
Nd	Ti	In	0	$Sr_3Ti_2O_7$ [1,2]	0,253(2)	7	0,6	I4/mmm
			1	$Sr_2NdTiInO_7$ [8]	0,235(2)	$232 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	" $SrNd_2In_2O_7$ " [8,10,11]	–	–	–	–
Sm	Ti	In	0	$Sr_3Ti_2O_7$ [1,2]	0,253(2)	7	0,6	I4/mmm
			1	$Sr_2SmTiInO_7$ [8]	0,226(2)	$296 \cdot 10^{-4}$	$24 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	" $SrSm_2In_2O_7$ " [8,10,11]	–	–	–	–
La	Sn	In	0	$Sr_3Sn_2O_7$ [1,2]	0,2404(8)	$54 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	Cmcm
			1	$Sr_2LaSnInO_7$ [10]	0,241(2)	$184 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	" $SrLa_2In_2O_7$ " [8,10,11]	–	–	–	–
Pr	Sn	In	0	$Sr_3Sn_2O_7$ [1,2]	0,2404(8)	$54 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	Cmcm
			1	$Sr_2PrSnInO_7$ [10]	0,225(2)	$179 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	" $SrPr_2In_2O_7$ " [8,10,11]	–	–	–	–

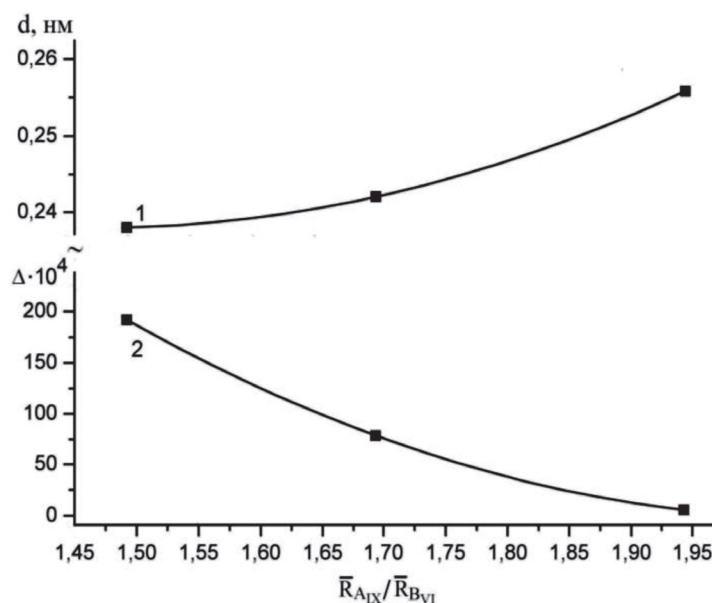


Рис. 1. Залежності довжини міжблокової відстані (1) та ступеня деформації (Δ) міжблокових поліедрів $(Sr,La)O_9$ (2) в кристалічній структурі $Sr_{2-x}La_xTi_{1-x}In_xO_4$ ($x = 0, 0,5$ та 1) від співвідношення величин середніх йонних радіусів атомів в А- і В-позиціях ШПС $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$

Fig. 1. Dependences of the interblock distance length (1) and the interblock polyhedra $(Sr,La)O_9$ degree of deformation (Δ) (2) in the crystal structure of $Sr_{2-x}La_xTi_{1-x}In_xO_4$ ($x = 0, 0.5$ and 1) on the ratio of the average ionic radii of the atoms in A- and B-positions of SPS $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$.

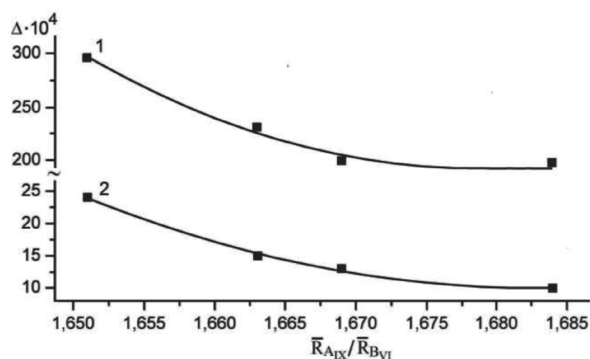


Рис. 2. Залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ (1) і $(\text{Ti,In})\text{O}_6$ (2) в кристалічній структурі $\text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$ ($\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ з $x = 1$) від співвідношення величин середніх йонних радіусів атомів в А- і В-позиціях ШПС $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$

Fig. 2. Dependences of polyhedra $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ (1) and $(\text{Ti,In})\text{O}_6$ (2) degree of deformation (Δ) in the crystal structure of $\text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$ ($\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ with $x = 1$) on the ratio of the average ionic radii of atoms in A- and B-positions of SPS $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$.

В цілому зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 призводить до збільшення напруженості в міжблоковому прошарку ШПС $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ та $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$, а скорочення відстані між двовимірними перовськітоподібними блоками наближає будову їхньої двовимірної ШПС до будови термодинамічно значно стабільніших тривимірних структур. Одночасна сумарна дія цих чинників поступово дестабілізує ШПС і обмежує область її існування в рядах $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ та $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (зокрема, пояснює відсутність SrNdInO_4 та $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) із ШПС). Підтвердженням такого механізму руйнації ШПС $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ та $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ є поява фаз із тривимірними структурами типу перовськіту і CaFe_2O_4 при перевищенні межі гетерова-

лентного заміщення атомів Sr та B^{IV} в ШПС $\text{Sr}_{n+1}\text{B}^{\text{IV}}_n\text{O}_{3n+1}$ [5–8,10,11].

Одним із найбільш впливових структурних чинників на властивості оксидних сполук є деформованість їхньої кристалічної структури. Результати проведеного аналізу свідчать про значний вплив гетеровалентного заміщення атомів у ШПС сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ на будову новоутворених фаз, зокрема про суттєве збільшення деформованості міжблокового шару поліедрів AO_9 . Це дає підстави для використання такого типу заміщення для подальшого цілеспрямованого регулювання структурно чутливих властивостей матеріалів на основі сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ з ШПС.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Структурні аспекти оптимізації функціональних властивостей складнооксидних сполук для сучасних люмінофорів, іонних провідників та магнітних матеріалів», державний реєстраційний номер: 0122U001959.

THE IMPACT OF ATOMS HETEROVALENT SUBSTITUTION ON THE STRUCTURE OF $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ TYPE COMPOUNDS.

M.S. Slobodyanik, Y.A. Titov*

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine

*e-mail: titov1952@ukr.net

The regularities of impact heterovalent substitutions of atoms A- and B-positions on the slab perovskite-like structure of $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ type compounds were determined based on

the analysis of structure $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ and $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, B^{III} = In, Sc, B^{IV} = Ti, Sn$) types compounds and phases. It was established that the inclusion of REE and indium atoms in the single- and double-slab structures of compounds $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$ leads to increase the degree of interblock polyhedra AO_9 and octahedra BO_6 deformation and a decrease the distance between adjacent perovskite-like blocks. Increase the degree of deformation of AO_9 interblock polyhedra leads to increase in the tension in the interblock slab of $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$ and $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ slab perovskite-like structure and the reduction of the distance between the two-dimensional perovskite-like blocks brings the structure of their two-dimensional slab perovskite-like structure closer to the structure of thermodynamically much more stable three-dimensional structures. The simultaneous combined action of these factors gradually destabilizes the slab perovskite-like structure and limits the region of its existence in the $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$ and $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ series (in particular, it explains the absence of $SrNdInO_4$ and $SrLn_2In_2O_7$ ($Ln = La - Sm$) with slab perovskite-like structure). The significant influence of heterovalent substitution of atoms in slab perovskite-like structure of $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ type compounds on the structure of newly formed phases provides grounds for using this type of substitution for further targeted regulation of structure-sensitive properties of materials based on $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ type compounds with slab perovskite-like structure.

Keywords: compounds of $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ type, slab perovskite-like structure, isomorphism, heterovalent substitution.

ЛІТЕРАТУРА

1. Слободяник М. С., Тітов Ю. О., Чумак В. В. Тербіленко К. В., Струтинська Н. Ю. Ізоморфно-заміщені шаруваті складно-оксидні сполуки. *Сімейство шаруватих перовськітів Рудлесдена-Попера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$* : монографія. Київ, 2024. С. 15–22. <http://eprints.zu.edu.ua/40335/1/monograph.pdf>
2. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A'A_{k-1}B_kO_{3k+1}$ and $A_mB_{m-1}O_{3m}$. *Progress in Solid State Chemistry*. 2008. **36** (4). P. 253–387. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001
3. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Чумак В. В. Закономірності впливу ізовалентних заміщень атомів на будову фаз на основі сполук типу $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$. *Доповіді НАН України*. 2024. (1). P. 58–63. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.058>
4. Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Слободяник М. С., Чумак В. В. Особливості будови міжблокової границі в двошаровій структурі сполук типу $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$ ($A^{II} = Sr, Ba, Ln, B^{III} = Al, Fe, Sc, In$). *Доповіді НАН України*. 2021. (3). С. 78–85. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.078>
5. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Чумак В. В., Тимошенко М. В. Синтез гетеровалентно заміщених шаруватих перовськітів $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($Ln = La-Tb, B^{IV} = Sn, Ti, B^{III} = Sc, In$). *Доповіді НАН України*. 2021. (1). С. 77–83. <https://www.dopovidi-nanu.org.ua/sites/default/files/2021/1/2021-1-10.pdf>
6. Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Шаруваті перовськіти $Sr_3LnB^{III}TiO_8$ ($B^{III} = Sc, In$). *Доповіді НАН України*. 2015. (1). С. 125–130.

- <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.01.125>
7. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Синтез та кристалічна структура шаруватих перовськітів $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$). *Доповіди НАН України*. 2014. (4). С. 133–138. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.04.133>
 8. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Синтез та кристалічна структура двошарових індоотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$. *Доповіди НАН України*. 2014. (6). С. 120–125. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.06.120>
 9. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$. *Доповіди НАН України*. 2015. (2). С. 130–136. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02.130>
 10. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Нові сполуки $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) з двошаровою перовскітоподібною структурою. *Доповіди НАН України*. 2015. (4). С. 117–122. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.117>
 11. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Чумак В. В., Тимошенко М. В. Природа $\text{SrLn}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) з шаруватою перовскітоподібною структурою. *Доповіди НАН України*. 2020. (2). С. 68–75. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.02.068>
 12. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Краєвська Я. А. Синтез та кристалічна структура BaLnInO_4 та SrLnInO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$). *Доповіди НАН України*. 2009. (10). С. 160–166. <http://eprints.zu.edu.ua/40335/1/monograph.pdf>
 2. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $\text{A}'\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}$ and $\text{A}_m\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$. *Progress in Solid State Chemistry*. 2008. **36**(4): 253–387. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001
 3. Titov Y.A., Belyavina N.M., Chumak V.V. Regularities of influence isovalent substitution of atoms on the structure of phases based on $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$ type compounds. *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr*. 2024. (1): 58–63. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.058>
 4. Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Chumak V.V. Structural features of the interblock boundary in the two-slab structure of $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) type compounds. *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr*. 2021. (3): 78–85. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.078>
 5. Titov Y.A., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Tymoshenko M.V. Synthesis of heterovalently substituted slab perovskites $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}_x\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Ti}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$). *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr*. 2021. (1): 77–83. (in Ukrainian). <https://www.dopovidi-nanu.org.ua/sites/default/files/2021/1/2021-1-10.pdf>
 6. Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polubinskii V.V. Layer perovskites $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$). *Dopov. Nac. acad. nauk. Ukr*. 2015. (1): 125–130 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.01.125>
 7. Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polubinskii V.V. Synthesis and crystal structure of layer perovskites $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$). *Dopov. Nac. acad. nauk. Ukr*. 2014. (4): 133–138 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.04.133>
 8. Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S.

REFERENCES

1. Slobodyanik M.S., Titov Y.O., Chumak V.V., Terebilenko K.V., Strutynska N.Yu. Isomorphically substituted slab complex oxide compounds. K.: Lira. 273 p. (in Ukrainian).

- Synthesis and crystal structure of two-layer indotitanates $Sr_2LnInTiO_7$. *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr.* 2014. (6): 120–125. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.06.120>
9. Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S. Synthesis and crystal structure of layer scandotitanates $Sr_2LnScTiO_7$. *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr.* 2015. (2): 130–136. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02.130>
10. Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polubinskii V.V. New compounds $Sr_2LnB^{III}SnO_7$ (B^{III} – Sc, In) with two-layer perovskite-like structure. *Dopov. Nac. acad. nauk. Ukr.* 2015. (4): 117–122. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.117>
11. Titov Y.A., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Timoshenko M.V. The nature of $SrLn_2B^{IV}B^{III}O_7$ (Ln = La - Sm, B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In) with slab perovskite-like structure. *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr.* 2020. (2): 68–75. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.02.068>
12. Titov Y.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Krayevska Ya.A. Synthesis and crystal structure of $BaLaInO_4$ and $SrLnInO_4$ (Ln = La, Pr). *Dopov. Nats. akad. nauk Ukr.* 2009. (10): 160–166 (in Ukrainian).

Стаття надійшла 08.06.2024.

ВПЛИВ MoO_3 НА БУДОВУ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАТРІЙ-ФОСФАТНО-GERMANATНИХ СТЕКОЛ, ЩО МІСТЯТЬ ЄВРОПІЙ(III)

К. В. Тереміленко, Є. В. Пашинський, М. С. Слободяник

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна
*e-mail: kterebilenko@gmail.com

Встановлено закономірності одержання фосфатно-германатного скла, яке модифіковано оксидом молібдену(VI), наведеного складу: $(45-0.5x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{MoO}_3-10,0\text{GeO}_2-(45-0.5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0,0-30,0$) та показано, що збільшення концентрації MoO_3 від 5 до 30% мол. супроводжується зниженням значення ширини забороненої зони отриманих аморфних матеріалів від 3,53 до 3,42 еВ, зниженням гігроскопічності та збільшенням розчинності щодо Eu_2O_3 при ізотермічній витримці за 1000 °С протягом 4 годин. Вперше показано вплив MoO_3 на будову фосфатно-германатного скла, а саме: в межах 5–15% молібден(VI) вбудовується у вже існуючі поліфосфатні ланцюги, а при досягненні $x = 15-30\%$ мол MoO_3 густина скла збільшується з $\rho = 2,51$ до 2,58 г/см³, що відповідає формуванню додаткових ланцюгів завдяки більшій координаційній ємності MoO_6^{6-} порівняно з фосфатними. У роботі використано метод швидкого охолодження сольового розплаву для одержання фосфатно-германатного скла з наступним гартуванням одержаних зразків на мідному листі. Скло схарактеризовано методами ІЧ- та люмінесцентної спектроскопії, спектроскопією дифузного відбиття та рентгенофазовим аналізом.

Ключові слова: фосфатне скло, розплавний метод, германій (IV) оксид, молібден оксид, люмінесценція, європій.

ВСТУП. Оксидні стекла на основі таких склотвірних оксидів як P_2O_5 , B_2O_3 та GeO_2 знайшли широке застосування як радіаційно-захисні матеріали, нелінійні діелектрики, сенсори різноманітного призначення, складові елементів пам'яті, анодних матері-

алів та оптичних пристроїв [1–2]. Оксидні стекла на основі P_2O_5 , або фосфатні стекла, є матеріалами, які використовують у різних технічних та промислових галузях завдяки їхнім унікальним властивостям, серед яких висока прозорість у видимому

діапазоні, висока хімічна та термічна стійкість та висока температура склування. Так, для стекол системи $(65-x)P_2O_5-15Li_2O-15ZnO-5Bi_2O_3-xLa_2O_3$ [3] показано високу стійкість відносно γ -опромінювання та зростання значень об'ємного модуля Юнга з 20,622 до 23,915 Г попри збільшення вмісту оксиду лантану до 4% мол.

За останні декілька років суттєво зріс інтерес до фосфатних стекол, модифікованих оксидами рідкісноземельних елементів [4–5] для оптичних пристроїв та нового покоління світлодіодів [6]. Перевагами використання розплавів на основі $M^I_2O-P_2O_5$ (M^I – Li, Na, K) є легкість варіювання їхнього складу і температури розм'якшення та додаткова хімічна стійкість у агресивних середовищах. Серед недоліків фосфатних стекол варто відмітити гігроскопічність та схильність до кристалізації з часом. Одним із перспективних модифікаторів для зниження гігроскопічності фосфатних стекол є GeO_2 . Так, широкі області гомогенності для системи $K_2O-xGeO_2-P_2O_5$ підтверджено методом рентгенографії порошку для значень x від 5 до 50% мол [7]. У випадку стекол $Na_2O-xGeO_2-P_2O_5$ встановлено співіснування груп GeO_6^{8-} та GeO_4^{4-} , а також збільшення густини отриманих стекол за рахунок додаткових містків Ge-O-P та Ge-O-Ge [8]. Авторами праці [9] було показано, що максимальна розчинність GeO_2 у розплавах $Na_2O-xGeO_2-P_2O_5$ не перевищує 30% мол у зв'язку з кристалізацією GeP_2O_7 . Формування інших кристалічних фаз залежно від співвідношення Na/P вперше продемонстровано у праці [10], в якій низьку розчинність GeO_2 у натрій-вмісних фосфатних розплавах

пов'язують із формуванням $NaGe_2(PO_4)_3$ та перекристалізацією тетрагонального GeO_2 .

Фосфатно-германатні ізотропні системи зарекомендували себе як чудові середовища для розчинення рідкісноземельних йонів, таких як тербій(III) [11] та ербій(III) [12]. У зазначеній роботі розглядаємо вплив такого модифікатора як MoO_3 на будову та властивості стекол складу $P_2O_5-GeO_2-MoO_3-Na_2O$, а йон Європію введено в аморфну систему як люмінесцентний зонд для аналізу найближчого координаційного оточення склотвірних оксидів.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Скло $(45-0.5x)P_2O_5-xMoO_3-10,0GeO_2-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 0,0-30,0$) отримували методом плавлення вихідної шихти з наступним швидким її охолодженням на мідному листі для загартування. Як вихідні речовини використовували NaH_2PO_4 (х.ч.), MoO_3 (о.с.ч.), GeO_2 (х.ч.) та Eu_2O_3 (99,99%, Sigma-Aldrich). Синтез нелегованого фосфатно-германатного скла відбувався за такою схемою: вихідні речовини перетирали в агатовій ступці та поміщали у платиновий тигель. Шихта нагрівалася до $1000^\circ C$ за 2 години, її витримували в ізотермічних умовах упродовж 1 години до повного виділення вологи та гомогенізації розплаву. Далі отриманий розплав швидко виливали на мідний лист. Скло $39.5P_2O_5-10MoO_3-10.0GeO_2-39.5Na_2O-1Eu_2O_3$ отримували за аналогічною схемою, однак час гомогенізації було збільшено з 1 до 4 год.

Густину (ρ) зразків скла визначено методом Архімеда з точністю $\rho = 0,02$ г/см³. Аморфність отриманих матеріалів підтвер-

джували на основі дифрактограм, отриманих на дифрактометрі LabX XRD-6000, Shimadzu (Японія) (випромінювання CuK_α) у дискретному режимі (крок $0,02^\circ$, діапазон кутів $2\Theta = 5,0\text{--}60,0$). Інфрачервоні спектри зразків записували на спектрофотометрі Perkin-ElmerBX (США). Спектри дифузного відбиття реєстрували для подрібнених до стану порошків стекол на спектрофотометрі UV-2600i SHIMADZU. Спектри фотolumінесценції записано на спектрофлуориметрі SHIMADZURF-6000.

На першому етапі дослідження визначали область існування гомогенного скла у системі $(45\text{--}0,5x)\text{P}_2\text{O}_5\text{--}x\text{MoO}_3\text{--}10,0\text{GeO}_2\text{--}(45\text{--}0,5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0,0\text{--}30,0$), а введення активатора проводили для вузького діапазону стабільних стекол із найнижчою гідрофільністю. Вибір компонентів для одержання скла зумовлено такими чинниками:

1) P_2O_5 є відомим склотвірним оксидом, при цьому стекла в системах $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O}$ характерні значною гідрофільністю [13] та невисокими температурами склування;

2) MoO_3 – модифікатор, який, за літературними даними [14], знижує температуру склоутворення, підвищує механічну стійкість та стійкість до волог;

3) Na_2O – модифікатор, який дозволяє змінювати властивості скла, тобто співвідношення Na/Ge та Na/P визначають ступінь полімеризації фосфатних та германатних груп у склі.

Для модифікування оптичних властивостей скла до його складу вводили від 5 до 30% мол. оксиду молібдену(VI), оскільки за більшого вмісту цього модифікатора ймовірним є окисно-відновні процеси $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ із втратою оптичної чи-

стоти отриманого скла [15]. Одним із основних завдань зазначеної статті є встановлення ролі цього модифікатора у формуванні додаткових сіток у межах скла. Вміст GeO_2 в роботі мав фіксоване значення 10% мол, оскільки саме ця концентрація є максимальною для співвідношення $\text{Na/P} = 1,0$ [10] (табл.1), а характер взаємодії у аморфній системі вивчали за допомогою ІЧ-спектроскопії. (рис.1а). Так, для усіх досліджених стекол в області $520\text{--}545\text{ см}^{-1}$ спостерігаємо розширену смугу, що відповідає деформаційним коливанням $\delta(\text{PO}_4^{3-})$. Смуга низької інтенсивності при $735\text{--}770\text{ см}^{-1}$ належить до коливань $\nu_s(\text{P-O-P})$ та $\nu_s(\text{P-O-Mo})$. Інтенсивна смуга, в межах якої виділено три максимуми при 888 , 1005 та 1100 см^{-1} , належать до коливань $\nu_s(\text{PO}_4^{3-}) + \nu_{as}(\text{PO}_4^{3-})$ у фосфатному тетраедрі з низьким ступенем полімеризації. Характеристична смуга при 1276 см^{-1} , що відповідає за $\nu_{as}(\text{PO}_3^-)$, в метафосфатних стеклах зміщується в низькочастотну область при збільшенні вмісту MoO_3 . Її положення 1263 (5 % мол), 1250 см^{-1} (10 % мол) до 1223 см^{-1} (30 % мол. MoO_3) вказує на деполімеризуючу роль модифікатора MoO_3 у фосфатно-германатних стеклах. Про зниження гідрофільності одержаних стекол свідчить зміна інтенсивності смуг адсорбованої води. Так, смуга поглинання при 1632 см^{-1} , яку відносять до деформаційних коливань адсорбованої води, та широка смуга поглинання в області $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ відповідають загальному внеску валентних коливань поверхневих гідроксильних груп і адсорбованої на поверхні води, і її інтенсивність знижується при збільшенні вмісту молібден(VI)оксиду.

Табл. 1

Склад скла $(45-0,5x)P_2O_5-xMoO_3-10,0GeO_2-(45-0,5x)Na_2O$ ($x = 0,0-30,0$), отриманого за $1000^\circ C$, та розраховані значення E_g

Table 1.

Composition of glass $(45-0.5x)P_2O_5-xMoO_3-10,0GeO_2-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 0,0-30,0$), obtained at $1000^\circ C$ and calculated values of E_g .

№ зразка	Склад скла, % мол.				Співвідношення		E_g , eV
	P_2O_5	Na_2O	MoO_3	GeO_2	Na/Mo	Mo/Ge	
1	45,0	45,0	0,0	10,0	–	0,00	3,53
2	42,5	42,5	5,0	10,0	8,50	0,50	3,51
3	40,0	40,0	10,0	10,0	4,00	1,00	3,49
4	37,5	37,5	15,0	10,0	2,50	1,50	3,47
5	35,0	35,0	20,0	10,0	1,75	2,00	3,46
6	32,5	32,5	25,0	10,0	1,30	2,50	3,44
7	30,0	30,0	30,0	10,0	1,00	3,00	3,42

Для зразків скла, що містять 5 та 30% мол. MoO_3 методом рентгенографії порошку підтверджено рентгенаморфості отриманих стекол у діапазоні кутів $2\Theta = 5-60^\circ$. Характеристичне для фосфатних стекол гало знаходиться в області $2\Theta = 25-35^\circ$ (рис. 16).

Розглянемо детальніше вплив кількості введенного MoO_3 у склад скла на густину отриманого аморфного матеріалу (рис. 1в). Так, збільшення вмісту молібден(VI) оксиду від 5 до 15% мол. практично не впливає на густину отриманого скла. Така закономірність пояснюється збільшенням частки груп MoO_4^{2-} у складі скла, що вбудовується у вже існуючі полімерні метафосфатні ланцюги. При збільшенні вмісту MoO_3 в межах 20,0–30,0% мол відповідає пропорційному зростанню густини скла від 2,51 до 2,58 г/см³, що вказує на збільшення координаційного числа молібдену з 4 до 6, що відповідає за додаткові точки зшивання метафосфат-

них ланцюгів у точках MoO_6^{6-} . Зміну координаційного оточення для модифікатора раніше було детально розглянуто в [14].

Ширину забороненої зони для скла оцінено на основі спектрів дифузного відбивання, які перераховано в спектри поглинання згідно перетворення Кубелки – Мунка. Встановлено, що збільшення вмісту MoO_3 від 5 до 30% мол відповідає за зниження ширини забороненої зони від 3,53 до 3,42 eV (Таблиця 1).

У результаті дослідження встановлено, що за умови витримки розплавів складу $(45-0.5x)P_2O_5-xMoO_3-10,0GeO_2-(45-0.5x)Na_2O$ розчинність оксиду європію збільшується зі збільшенням вмісту MoO_3 . Оптично прозоре скло вдалося отримати для системи складу $39,5P_2O_5-10MoO_3-10,0GeO_2-39,5Na_2O-1Eu_2O_3$, спектр дифузного відбиття та спектр люмінесценції якого наведено на рис. 2.

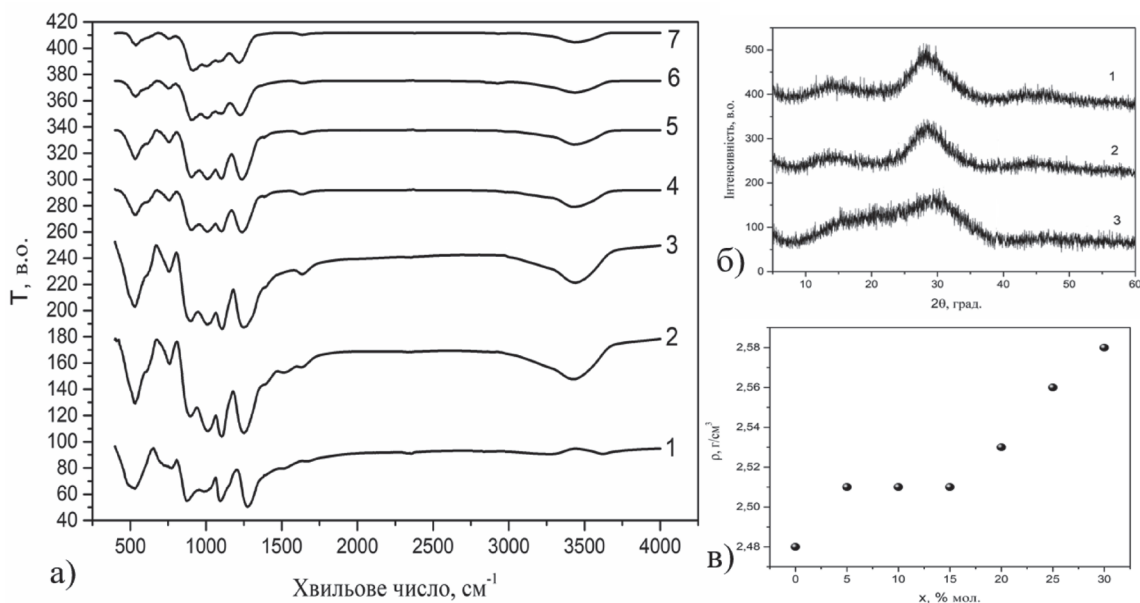


Рис.1. а) ІЧ-спектри стекол $(45-0.5x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{MoO}_3-10,0\text{GeO}_2-(45-0.5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0,0-30,0$), де номер кривої відповідає номеру зразка в таблиці 1; (б) рентгенограми зразків, що містять 5% (крива 1) та 30% мол MoO_3 (крива 2), скла $39,5\text{P}_2\text{O}_5-10\text{MoO}_3-10,0\text{GeO}_2-39,5\text{Na}_2\text{O}-1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (крива 3); в) вплив концентрації MoO_3 на густину отриманих аморфних матеріалів

Fig. 1. a) IR spectra of glasses $(45-0.5x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{MoO}_3-10,0\text{GeO}_2-(45-0.5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0,0-30,0$), where the curve number corresponds to the sample number in Table 1; b) X-ray diffraction patterns of samples containing 5% (curve 1) and 30% mol MoO_3 (curve 2), glass $39,5\text{P}_2\text{O}_5-10\text{MoO}_3-10,0\text{GeO}_2-39,5\text{Na}_2\text{O}-1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (curve 3); c) the effect of MoO_3 concentration on the density of the obtained amorphous materials.

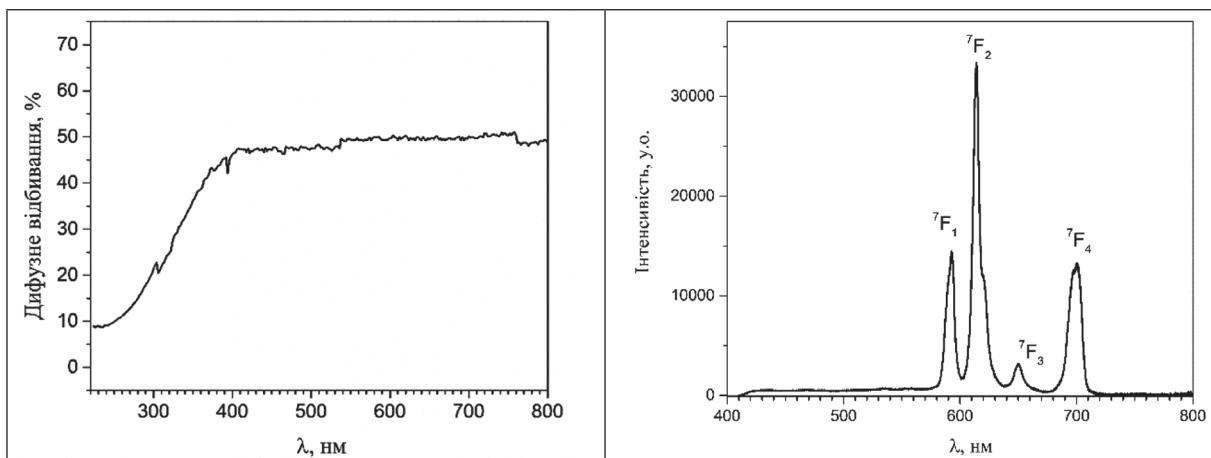


Рис. 2. Спектр дифузного відбиття (а) та спектр люмінесценції при $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ нм}$ та $T = 300 \text{ К}$ скла $39,5\text{P}_2\text{O}_5-10\text{MoO}_3-10,0\text{GeO}_2-39,5\text{Na}_2\text{O}-1\text{Eu}_2\text{O}_3$

Fig. 2 Diffuse reflection spectrum (a) and luminescence spectrum at $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$ and $T = 300 \text{ K}$ of the composition $39,5\text{P}_2\text{O}_5-10\text{MoO}_3-10,0\text{GeO}_2-39,5\text{Na}_2\text{O}-1\text{Eu}_2\text{O}_3$.

Спектр дифузного відбиття легованого скла наведено на рис. 2 а. Варто відмітити, що навіть за незначного вмісту Eu_2O_3 у спектрі присутня смуга низької інтенсивності при 393 нм, яку відносять до ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ електронного переходу [16].

У спектрі люмінесценції скла $39,5\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{MoO}_3 - 10,0\text{GeO}_2 - 39,5\text{Na}_2\text{O} - 1\text{Eu}_2\text{O}_3$, отриманого при збудженні 395 нм та за кімнатної температури, найбільш інтенсивними є смуги з максимумом при 595, 615, 648 та 705 нм, що відносяться до випромінювальних електронних переходів йона європію(III). Найвищу інтенсивність має смуга при 615 нм, що відноситься до електрон-дипольного переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. До магнітно-дипольного переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ відносять смугу 595 нм. Оскільки електрон-дипольний електронний перехід є чутливим до найближчого координаційного оточення центра світіння, співвідношення інтегральної інтенсивності ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ до ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ прийнято вважати кількісним параметром, який показує ступінь асиметрії кисневого оточення у матриці, в якій йон європію(III) розташований [17]. У випадку дослідженого скла величину $R = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ визначено як 2,5.

ВИСНОВКИ. Вперше розглянуто вплив MoO_3 як модифікатора на будову та властивості натрій-фосфатно-германатних стекол. На основі встановлених закономірностей одержання фосфатно-германатного скла,

що модифіковано оксидом молібдену(VI) $(45-0.5x)\text{P}_2\text{O}_5 - x\text{MoO}_3 - 10,0\text{GeO}_2 - (45-0.5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0,0-30,0$) показано, що збільшення концентрації MoO_3 від 20 до 30% мол призводить до збільшення густини отриманого скла від 2,51 до 2,58 г/см³, збільшення гігроскопічності отриманих аморфних матеріалів та зниження розчинності щодо Eu_2O_3 за ізотермічної витримки 1000 °C. Показано, що найбільш перспективним для моделювання червоних люмінофорів є скло $39,5\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{MoO}_3 - 10,0\text{GeO}_2 - 39,5\text{Na}_2\text{O} - 1\text{Eu}_2\text{O}_3$, яке ефективно збуджується УФ-випромінюванням. Серед спектральних особливостей отриманого люмінесцентного скла варто відмітити такі особливості: 1) в області 550–650 нм демонструє високоінтенсивні смуги електронних переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (595 нм) та ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (614 нм), які характерні значною асиметрією в будові; 6) відсутність штарківського розщеплення відповідних електронних переходів у діапазоні 550–750 нм підтверджує аморфну природу фосфатно-германатних систем $(45-0.5x)\text{P}_2\text{O}_5 - x\text{B}_2\text{O}_3 - 10,0\text{MoO}_3 - (45-0.5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0,0-30,0$). Максимум випромінювання отриманого скла лежить в області 615 нм, що вказує на перспективу застосування отриманих стекол у складі червоних люмінофорів.



Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант 0122U001959).

EFFECT OF MoO_3 ON THE STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES OF SODIUM PHOSPHATE-GERMANATE GLASSES CONTAINING EUROPIUM(III).

**K. V. Terebilenko, Y. V. Pashynskyi,
M. S. Slobodyanik**

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska st., 01601 Kyiv, Ukraine
*e-mail: kterebylenko@gmail.com

This study investigates the regularities of obtaining phosphate-germanate glass modified with molybdenum(VI) oxide, with the following composition: $(45-0.5x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{MoO}_3-10.0\text{GeO}_2-(45-0.5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0.0-30.0$). It was found that an increase in the concentration of MoO_3 from 5 to 30 mol% leads to a reduction in the width of the forbidden band of these resulting amorphous materials, from 3.53 eV to 3.42 eV. This change is accompanied by a decrease in hygroscopicity and an enhancement in solubility with respect to Eu_2O_3 when subjected to isothermal treatment at 1000 °C for 4 hours. The effect of MoO_3 on the structure of phosphate-germanate glass has been examined for the first time. Within the molybdenum content range of 5–15 mol%, MoO_3 is incorporated into the existing polyphosphate chains, which results in structural modifications. However, when the MoO_3 content reaches 15–30 mol%, the density of the glass increases from $\rho = 2.51$ to 2.58 g/cm^3 . This change is attributed to the formation of additional chains, facilitated by the higher coordination capacity of MoO_6^{6-} compared to phosphate groups. The study also demonstrated that the glass structure undergoes significant changes as a result of increas-

ing molybdenum content, which plays a key role in the network formation. The method of rapid cooling of a salt melt was used to produce the phosphate-germanate glass, followed by quenching of the samples on a copper plate. The resulting glass materials were characterized by a combination of advanced techniques, including infrared (IR) and luminescence spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, and X-ray powder diffraction analysis, providing comprehensive insights into their structural and optical properties.

It has been shown that the most promising material for modeling red phosphors is the glass $39.5\text{P}_2\text{O}_5-10\text{MoO}_3-10.0\text{GeO}_2-39.5\text{Na}_2\text{O}-1\text{Eu}_2\text{O}_3$, which is effectively excited by UV radiation. Among the spectral features of the obtained luminescent glass, the following characteristics should be noted: 1) In the range of 550–650 nm, it demonstrates highly intense bands of electronic transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (595 nm) and $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (614 nm), which are characterized by significant asymmetry in structure; 2) the absence of Stark splitting of the corresponding electronic transitions in the range of 550–750 nm confirms the amorphous nature of phosphate-germanate systems. The emission maximum of the obtained glass lies in the range of 615 nm, indicating the potential application of the obtained glasses in red phosphors.

Key words: phosphate glass; melting method; germanium(IV) oxide; molybdenum oxide; luminescence; europium.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shang C., Li X., Wei R., Liu X., Xu S., Zhang J. Research progress of metal oxide glass anode materials for lithium-ion batteries: A Review.

- J. Non-Cryst. Solids*. 2023. **618**. P. 122547. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2023.122547
2. Keshavamurthy K., Swetha B. N., Al-Harbi F. F., Jagannath G., Almuqrin A. H., Sayyed M. I., Rao S. V. Improved near-infrared nonlinear optical properties of Sm^{3+} containing borate glasses: Effect of silver nanoparticles concentration. *Opt. Mater.* 2021. **122**. P. 111804. doi:10.1016/j.optmat.2021.111804
 3. Alharshan G. A., Elamy M. I., Said S. A., Mahmoud A. M. A., Elsad R. A., Nabil I. M., Ebrahim N. M. Effect of lanthanum oxide on the radiation-shielding, dielectric, and physical properties of lithium zinc phosphate glasses. *Radiat. Phys. Chem.* 2024. **224**. P. 112053. doi:10.1016/j.radphyschem.2024.112053
 4. Soriano-Romero O., Huerta E. F., Meza-Rocha A. N., Caldiño U. Orange and yellow emissions through Sm^{3+} and $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ doped potassium-zinc phosphate glasses for WLED applications. *Ceram. Int.* 2023. **49**(22). P. 36353–36359. doi:10.1016/j.ceramint.2023.08.319
 5. Ullah I., Rooh G., Khattak S. A., Kothan S., Kaewkhao J., Khan I. Effect of red-orange luminescence and energy transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+} in lithium gadolinium magnesium borate for optical devices. *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. **569**. P. 120927. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.120927
 6. Wang W., Chen Z., Yu G., Zhang Y., Jiang C., Qiu, J. Ultra-Broadband Near-Infrared Luminescence from a Vanadium-Activated Phosphate Glass. *Adv. Opt. Mater.* 2024. **12**(22). P. 2300413. doi:10.1002/adom.202300413
 7. Hoppe U., Walter G., Brow R. K., & Wyckoff N. P. Structural model of $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses based on diffraction results. *Adv. Mater. Res.* 2008. **39**: P. 69–72. Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.39-40.69
 8. Hoppe U., Wyckoff N. P., Brow R. K., Von Zimmermann M., & Hannon A. C. (2014). Structure of $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses by X-ray and neutron diffraction. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. **390**. P. 59–69. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.013
 9. Marijan S., Razum M., Sklepić Kerhač K., Mošner P., Koudelka L., Pisk J., Pavić, L. The Crystallization Behavior of a $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass System: A (Micro) Structural, Electrical, and Dielectric Study. *Materials*. 2024. **17**(2). P. 306. doi:10.3390/ma17020306
 10. Terebilenko K. V., Slobodyanik N. S., Ogorodnyk I. V., & Baumer V. N. Crystallization of $\text{M}'\text{Ge}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}'=\text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$) from molten phosphatemedia. *Cryst. Res. Technol.* 2014. **49**(4). P. 227–231. doi:10.1002/crat.201300367
 11. Alzahrani J. S., Alrowaili Z. A., Eke C., Al-Qaisi S., Alsufyani S. J., Olarinoye I. O., Al-Buriahi M. S. Tb^{3+} -doped $\text{GeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Zn}$ Omagneto-optical glasses: Potential application as gamma-radiation absorbers. *Radiat. Phys. Chem.* 2023. **208**. P. 110874. doi:10.1016/j.radphyschem.2023.110874
 12. Kashif I., Ratep A. Luminescence in Er^{3+} co-doped bismuth germinate glass-ceramics for blue and green emitting applications. *J. Korean Ceram. Soc.* 2023. **60**(3). P. 511–526. doi:10.1007/s43207-022-00281-2
 13. Alonso L. M., García-Menocal J. Á. D., Aymenrich M. T., Guichard J. A. A., García-Vallés M., Manent S. M., & Ginebra M. P. Calcium phosphate glasses: Silanation process and effect on the bioactivity behavior of glass-PMMA composites. *J. Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2014. **102**(2). P. 205–213. doi: 10.1002/jbm.b.32996
 14. Sukenaga S., Unozawa H., Chiba Y., Tashiro M., Kawanishi S., & Shibata H. Incorporation limit of MoO_3 in sodium borosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 2023. **106**(1): P. 293–305. doi:10.1111/jace.18760
 15. Ottoboni F. S., Poirier G., Cassanjes F. C., Mesasadeq Y., & Ribeiro S. J. Crystallization study of molybdate phosphate glasses by thermal analysis. *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. **355**(45–47). P. 2279–2284. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.07.026

16. Swapna K., Mahamuda S., Rao A. S., Sasikala T., Packiyaraj P., Moorthy L. R., & Prakash G. V. Luminescence characterization of Eu³⁺ doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for visible red emission applications. *J. Lumin.* 2014. **156**. P. 80–86.
DOI:10.1016/j.jlumin.2014.07.022
17. Reisfeld R., Zigansky E., Gaft M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. *Mol. Phys.* 2004. **102**(11–12). P. 1319–1330.
DOI:10.1080/00268970410001728609

REFERENCES

1. Shang C., Li X., Wei R., Liu X., Xu S., Zhang J. Research progress of metal oxide glass anode materials for lithium-ion batteries: A Review. *J. Non-Cryst. Solids.* 2023. **618**: 122547.
doi:10.1016/j.jnoncrysol.2023.122547
2. Keshavamurthy K., Swetha B. N., Al-Harbi F. F., Jagannath G., Almuqrin A. H., Sayyed M. I., Rao S. V. Improved near-infrared nonlinear optical properties of Sm³⁺ containing borate glasses: Effect of silver nanoparticles concentration. *Opt. Mater.* 2021. **122**: 111804.
doi:10.1016/j.optmat.2021.111804
3. Alharshan G. A., Elamy M. I., Said S. A., Mahmoud A. M. A., Elsad R. A., Nabil I. M., Ebrahim N. M. Effect of lanthanum oxide on the radiation-shielding, dielectric, and physical properties of lithium zinc phosphate glasses. *Radiat. Phys. Chem.* 2024. **224**: 112053.
doi:10.1016/j.radphyschem.2024.112053
4. Soriano-Romero O., Huerta E. F., Meza-Rocha A. N., Caldiño U. Orange and yellow emissions through Sm³⁺ and Tb³⁺/Sm³⁺ doped potassium-zinc phosphate glasses for WLED applications. *Ceram. Int.* 2023. **49**(22): 36353–36359.
doi:10.1016/j.ceramint.2023.08.319
5. Ullah I., Rooh G., Khattak S. A., Kothan S., Kaewkhao J., Khan I. Effective red-orange luminescence and energy transfer from Gd³⁺ to Eu³⁺ in lithium gadolinium magnesium borate for optical devices. *J. Non-Cryst. Solids.* 2021. **569**: 120927.
doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.120927
6. Wang W., Chen Z., Yu G., Zhang Y., Jiang C., Qiu, J. Ultra-Broadband Near-Infrared Luminescence from a Vanadium-Activated Phosphate Glass. *Adv. Opt. Mater.* 2024. **12**(22): 2300413.
doi:10.1002/adom.202300413
7. Hoppe U., Walter G., Brow R. K., & Wyckoff N. P. Structural model of K₂O-GeO₂-P₂O₅ glasses based on diffraction results. *Adv. Mater. Res.* 2008. **39**: 69–72.
Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.39-40.69
8. Hoppe U., Wyckoff N. P., Brow R. K., von Zimmermann M., & Hannon A. C. Structure of Na₂O-GeO₂-P₂O₅ glasses by X-ray and neutron diffraction. *J. Non-Cryst. Solids.* 2014. **390**: 59–69.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.013
9. Marijan S., Razum M., Sklepić Kerhač K., Mošner P., Koudelka L., Pisk J., Pavić, L. The Crystallization Behavior of a Na₂O-GeO₂-P₂O₅ Glass System: A (Micro) Structural, Electrical, and Dielectric Study. *Materials.* 2024. **17**(2): 306.
doi:10.3390/ma17020306
10. Terebilenko K. V., Slobodyanik N. S., Ogorodnyk I. V., & Baumer V. N. Crystallization of M'Ge₂(PO₄)₃ (M' = Na, K, Ag) from molten phosphatemedia. *Cryst. Res. Technol.* 2014. **49**(4): 227–231.
doi:10.1002/crat.201300367
11. Alzahrani J. S., Alrowaili Z. A., Eke C., Al-Qaisi S., Alsufyani S. J., Olarinoye I. O., Al-Buriahi M. S. Tb³⁺-doped GeO₂-B₂O₃-P₂O₅-Zn Omagneto-optical glasses: Potential application as gamma-radiation absorbers. *Radiat. Phys. Chem.* 2023. **208**: 110874.
doi:10.1016/j.radphyschem.2023.110874
12. Kashif I., Ratep A. Luminescence in Er³⁺ co-doped bismuth germanate glass-ceramics for blue and green emitting applications. *J. Korean Ceram. Soc.* 2023. **60**(3): 511–526.
doi:10.1007/s43207-022-00281-2
13. Alonso L. M., García-Menocal J. Á. D., Aymenrich M. T., Guichard J. A. A., García-Vallés M., Manent S. M., & Ginebra M. P. Calcium

- phosphate glasses: Silanation process and effect on the bioactivity behavior of glass-PMMA composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2014. **102**(2): 205–213.
doi: 10.1002/jbm.b.32996
14. Sukenaga S., Unozawa H., Chiba Y., Tashiro M., Kawanishi S., & Shibata H. In corporation limit of MoO_3 in sodium borosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 2023. **106**(1): 293–305.
doi:10.1111/jace.18760
15. Ottoboni F. S., Poirier G., Cassanjes F.C., Mes-saddeq Y., & Ribeiro S. J. Crystallization study of molybdate phosphate glasses by thermal analysis. *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. **355**(45–47): 2279–2284.
doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.07.026
16. Swapna K., Mahamuda S., Rao A. S., Sasika-la T., Packiyaraj P., Moorthy L. R., & Prakash G. V. Luminescence characterization of Eu^{3+} doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for visible red emission applications. *J. Lumin.* 2014. **156**: 80–86.
DOI:10.1016/j.jlum.2014.07.022
17. Reisfeld R., Zigansky E., Gaft M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. *Mol. Phys.* 2004. **102**(11–12): 1319–1330.
DOI:10.1080/00268970410001728609

Стаття надійшла 09.06.2024.