

# ВПЛИВ $\text{MoO}_3$ 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  $\text{MoO}_3$  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  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  при ізотермічній витримці за 1000 °С протягом 4 годин. Вперше показано вплив  $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  густина скла збільшується з  $\rho = 2,51$  до 2,58 г/см<sup>3</sup>, що відповідає формуванню додаткових ланцюгів завдяки більшій координаційній ємності  $\text{MoO}_6^{6-}$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  та  $\text{GeO}_2$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 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  $\gamma$ -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 іонів, 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 ( $\rho$ ) зразків скла визначено методом Архімеда з точністю  $\rho = 0,02$  г/см<sup>3</sup>. Аморфність отриманих матеріалів підтвер-

джували на основі дифрактограм, отриманих на дифрактометрі LabX XRD-6000, Shimadzu (Японія) (випромінювання  $\text{CuK}_\alpha$ ) 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 стекел на спектрофотометрі UV-2600i SHIMADZU. Спектри фотолюмінесценції 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 стекел із найнижчою гідрофільністю. Вибір компонентів для одержання скла зумовлено такими чинниками:

1)  $\text{P}_2\text{O}_5$  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)  $\text{MoO}_3$  – модифікатор, який, за літературними даними [14], знижує температуру склоутворення, підвищує механічну стійкість та стійкість до вологи;

3)  $\text{Na}_2\text{O}$  – модифікатор, який дозволяє змінювати властивості скла, тобто співвідношення  $\text{Na/Ge}$  та  $\text{Na/P}$  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  $\text{GeO}_2$  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 стекел 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  $1100\text{ см}^{-1}$ , 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  $1276\text{ см}^{-1}$ , що відповідає за  $\nu_{as}(\text{PO}_3^-)$ , в метафосфатних стеклах зміщується в низькочастотну область при збільшенні вмісту  $\text{MoO}_3$ . Її положення  $1263$  (5 % мол),  $1250\text{ см}^{-1}$  (10 % мол) до  $1223\text{ см}^{-1}$  (30 % мол.  $\text{MoO}_3$ ) вказує на деполімеризуючу роль модифікатора  $\text{MoO}_3$  у фосфатно-германатних стеклах. Про зниження гідрофільності одержаних стекел свідчить зміна інтенсивності смуг адсорбованої води. Так, смуга поглинання при  $1632\text{ см}^{-1}$ , 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 введеного  $MoO_3$  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/см<sup>3</sup>, 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.

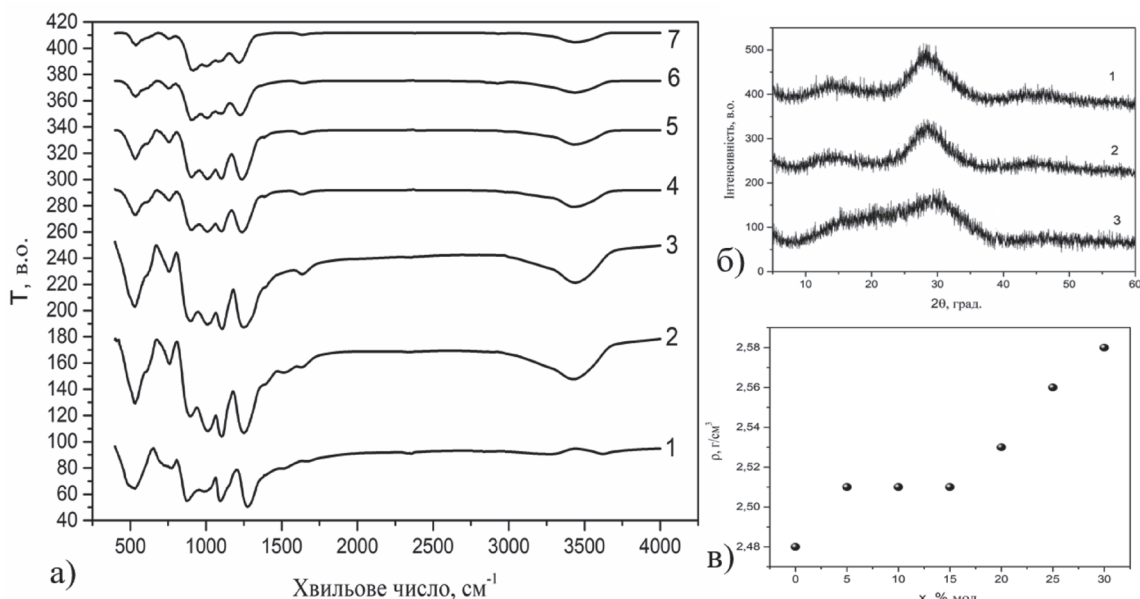


Рис.1. а) ІЧ-спектри стекл  $(45-0.5x)P_2O_5-xMoO_3-10,0GeO_2-(45-0.5x)Na_2O$  ( $x = 0,0-30,0$ ), де номер кривої відповідає номеру зразка в таблиці 1; (б) рентгенограми зразків, що містять 5% (крива 1) та 30% мол  $MoO_3$  (крива 2), скла  $39,5P_2O_5-10MoO_3-10,0GeO_2-39,5Na_2O-1Eu_2O_3$  (крива 3); в) вплив концентрації  $MoO_3$  на густину отриманих аморфних матеріалів

Fig. 1. a) IR spectra of glasses  $(45-0.5x)P_2O_5-xMoO_3-10,0GeO_2-(45-0.5x)Na_2O$  ( $x = 0,0-30,0$ ), 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  $39.5P_2O_5-10MoO_3-10.0GeO_2-39.5Na_2O-1Eu_2O_3$  (curve 3); c) the effect of  $MoO_3$  concentration on the density of the obtained amorphous materials.

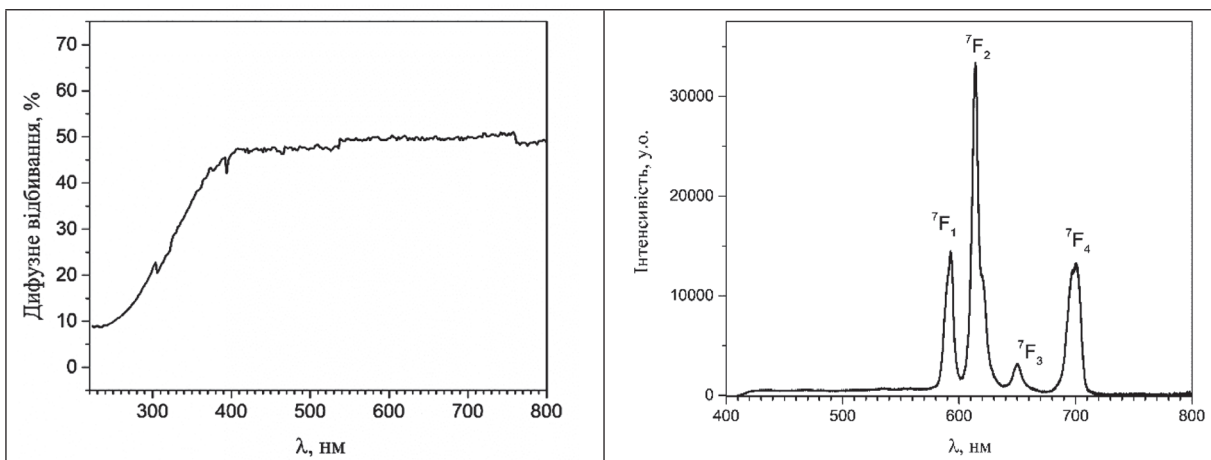


Рис. 2. Спектр дифузного відбиття (а) та спектр люмінесценції при  $\lambda_{exc} = 395$  нм та  $T = 300$  К скла  $39,5P_2O_5-10MoO_3-10,0GeO_2-39,5Na_2O-1Eu_2O_3$

Fig. 2 Diffuse reflection spectrum (a) and luminescence spectrum at  $\lambda_{exc} = 395$  nm and  $T = 300$  K of the composition  $39.5P_2O_5-10MoO_3-10.0GeO_2-39.5Na_2O-1Eu_2O_3$ .

Спектр дифузного відбиття легованого скла наведено на рис. 2 а. Варто відмітити, що навіть за незначного вмісту  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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  $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  від 20 до 30% мол призводить до збільшення густини отриманого скла від 2,51 до 2,58 г/см<sup>3</sup>, збільшення гігроскопічності отриманих аморфних матеріалів та зниження розчинності щодо  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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; б) відсутність штарківського розщеплення відповідних електронних переходів у діапазоні 550–750 нм підтверджує аморфну природу фосфатно-германатних систем  $(45-0.5x)\text{P}_2\text{O}_5 - x\text{V}_2\text{O}_5 - 10,0\text{MoO}_3 - (45-0.5x)\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 0,0-30,0$ ). 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<sub>3</sub> ON THE STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES OF SODIUM PHOSPHATE-GERMANATE GLASSES CONTAINING EUROPIUM(III).**

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

*<sup>1</sup>Taras 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:  $(45-0.5x)P_2O_5-xMoO_3-10.0GeO_2-(45-0.5x)Na_2O$  ( $x = 0.0-30.0$ ). It was found that an increase in the concentration of MoO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> when subjected to its other maltreatment at 1000 °C for 4 hours. The effect of MoO<sub>3</sub> on the structure of phosphate-germanate glass has been examined for the first time. Within the molybdenum content range of 5–15 mol%, MoO<sub>3</sub> is incorporated into the existing polyphosphate chains, which results in structural modifications. However, when the MoO<sub>3</sub> content reaches 15–30 mol%, the density of the glass increases from  $\rho = 2.51$  to 2.58 g/cm<sup>3</sup>. This change is attributed to the formation of additional chains, facilitated by the higher coordination capacity of MoO<sub>6</sub><sup>6-</sup> 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 39.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-10MoO<sub>3</sub>-10.0GeO<sub>2</sub>-39.5Na<sub>2</sub>O-1Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (595 nm) and  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$  (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  $\text{Sm}^{3+}$  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  $\text{Sm}^{3+}$  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. Effectivered-orange luminescence and energy transfer from  $\text{Gd}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  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., VonZimmermann 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., SklepićKerhač 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  $\text{M}^1\text{Ge}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^1-\text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ ) from molten phosphatemedium. *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.  $\text{Tb}^{3+}$ -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  $\text{Er}^{3+}$  codoped 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., Aymereich 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 BiomedMaterRes B ApplBiomater.* 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. In corporation limit of  $\text{MoO}_3$  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., Messaddeq 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 Eu<sup>3+</sup> 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 Sm<sup>3+</sup> 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 Sm<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> 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. Effect of red-orange luminescence and energy transfer from Gd<sup>3+</sup> to Eu<sup>3+</sup> 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 K<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sup>I</sup>Ge<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M<sup>I</sup>-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. Tb<sup>3+</sup>-doped GeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-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 Er<sup>3+</sup> 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., Messaddeq 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., Sasikala 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.