

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 92 / Vol. 92

2026

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

К. В. Тереміленко, В. О. Зозуля, М. С. Слободяник

ФОСФАТНІ СТЕКЛА, МОДИФІКОВАНІ ПОЛІВАЛЕНТНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ:
СТРУКТУРНІ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ (огляд).....3

А. М. Карич, Р. Є. Хома, С. В. Водзінський, В. С. Ковтун

ПОВЕДІНКА РОЗЧИНІВ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА –
СІЛЬ 3d-МЕТАЛІВ – ВОДА45

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

П. В. Торчинюк, А. В. Кулініч, О. І. В'юнов, А. Г. Білоус

ФУНКЦІОНАЛЬНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПЕРОВСЬКІТІВ
І ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ.61

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

K. V. Terebilenko, V.O. Zozulia, M. S. Slobodyanik

PHOSPHATE GLASSES MODIFIED WITH MULTIVALENT ELEMENTS:
STRUCTURAL, PHYSICOCHEMICAL, AND OPTICAL PROPERTIES (review).3

A. M. Karych, R. E. Khoma, S. V. Vodzinskii, V. S. Kovtun

BEHAVIOR OF AMINOMETHANESULPHONIC ACID – 3D-METAL SALT –
WATER SOLUTIONS.45

PHISICAL CHEMISTRY

P.V. Torchyniuk, A.V. Kulinich, O.I. V'yunov, A.G. Belous

FUNCTIONAL COMPOSITE MATERIALS BASED ON PEROVSKITES
AND POLYMETHINE DYES FOR SOLAR ENERGY.61

ФОСФАТНІ СТЕКЛА, МОДИФІКОВАНІ ПОЛІВАЛЕНТНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ: СТРУКТУРНІ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ (огляд)

К. В. Тереміленко, В. О. Зозуля, М. С. Слободяник

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

В огляді узагальнено сучасні результати досліджень фосфатних стекол, модифікованих полівалентними елементами, з акцентом на вплив оксидів бору, молібдену та вольфраму на їхні структурні, фізико-хімічні та функціональні властивості. Розглянуто роль B_2O_3 як склоутворювача та модифікатора, що сприяє підвищенню термічної та хімічної стійкості фосфатної матриці за рахунок формування змішаних борат-фосфатних структурних одиниць. Проаналізовано вплив MoO_3 та WO_3 як оксидів полівалентних елементів на полімеризацію полімерної фосфатної сітки, окисно-відновну рівновагу, електронну структуру та оптичні властивості стекол, зокрема їхню здатність до прояву фотохромних і напівпровідникових характеристик. Особливу увагу приділено люмінесцентним властивостям модифікованого фосфатного скла, легovanого іонами Eu^{3+} та можливостями сенсабілізуючої функції оксидів – модифікаторів, які введено у систему. Проаналізовано вплив складу аморфної матриці та природи полівалентних модифікаторів на інтенсивність, спектральний розподіл та симетрію люмінесценції Eu^{3+} , а також на процеси енергетичного перенесення та концентраційного гасіння. Показано перспективи використання таких систем у фотоніці, оптоелектроніці, сенсорних та люмінофорних матеріалах. Огляд також висвітлює основні виклики, пов'язані зі стабільністю, контрольованістю нестабільних ступенів окиснення з оптимізацією функціональних характеристик модифікованих фосфатних стекол.

Ключові слова: фосфатне скло, розплавний метод, бор оксид, молібден оксид, вольфрам, люмінесценція, європій.

ВСТУП. Фосфатні стекла займають особливе місце серед оксидних аморфних матеріалів завдяки специфіці своєї структурної організації та високій чутливості властивостей до зміни складу [1–2]. Основу їхньої мереживної сітки становлять тетраедри PO_4^{3-} , з'єднані між собою через містко-

ві атоми кисню, що зумовлює формування ланцюгових, шаруватих або просторово розгалужених структур залежно від співвідношення склотвірних та модифікуючих компонентів. На відміну від силікатного скла, фосфатні системи характеризуються нижчими температурами плавлення,

високою розчинністю щодо оксидів різної валентності та здатністю до утворення широкого спектра метастабільних структур, що робить їх привабливими матрицями для функціональних матеріалів [3]. Разом із цим відносно низька хімічна та термічна стійкість чистих фосфатних стекол зумовлює необхідність їхньої цілеспрямованої модифікації, що відкриває широкі можливості для керування структурою та властивостями шляхом введення додаткових оксидних компонентів [4].

Введення оксидів полівалентних елементів у фосфатну аморфну систему є одним із найбільш ефективних підходів до цілеспрямованого регулювання її структурних і функціональних характеристик [5]. Оксиди елементів зі змінним ступенем окиснення, зокрема ванадію, молібдену та вольфраму, залежно від концентрації, окисно-відновних умов синтезу та локального структурного оточення можуть проявляти властивості склотвірних, проміжних або модифікуючих компонентів розгалуженої системи з фосфатних тетраедрів різних ступенів конденсації.

Зокрема, для стекол складу $20\text{Na}_2\text{O} - 10\text{SiO}_2 - \text{NiO} - 2\text{P}_2\text{O}_5 - (67-x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{BaO}$ ($x = 0-12$ мол. %) встановлено, що збільшення вмісту ВаО призводить до ущільнення структури та зменшення ступеня полімеризації фосфатно-боратної розгалуженої сітки, а також супроводжується перебудовою електронної структури матеріалу, що проявляється у зменшенні значення оптичної ширини забороненої зони. Сукупність зазначених структурних і оптичних змін зумовлює перспективність таких аморфних систем для застосувань, які потребують керованих оптичних і механічних властивос-

тей, а також визначає їхній потенціал як прозорих матеріалів для γ -екранування [6]. У літій-вмісних системах $x\text{Li}_2\text{O} - (40-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 25\text{ZnO} - 35\text{P}_2\text{O}_5$, де $x = 5-25$ мол. %, показано, що варіювання вмісту B_2O_3 істотно впливає на структурну організацію фосфатних ланцюгів та визначає літій-йонну провідність у температурному діапазоні 333–533 К [7].

Серед відомих сфер застосування цих аморфних матеріалів такого скла є біоактивні стекла (біостекла), які є особливим класом функціональних неорганічних матеріалів, здатних взаємодіяти з біологічними середовищами та формувати міцний хімічний зв'язок із живими тканинами [8]. Їхня біоактивність пов'язана з процесами поверхневого розчинення та подальшого формування шару гідроксиапатиту, близького за складом до мінеральної складової кісткової тканини, що забезпечує ефективну інтеграцію матеріалу з організмом [9]. Завдяки цим властивостям біостекла широко застосовують в ортопедії та стоматології для виготовлення кісткових замінників, гранульованих матеріалів для заповнення дефектів кістки, покриттів для металевих імплантатів, а також у композиційних матеріалах для регенерації тканин [10].

Перші систематичні дослідження біоактивних стекол було проведено наприкінці 1960-х років минулого століття, коли було створено силікатне біоскло 45S5 зі складом, вираженим у масових відсотках як $\text{SiO}_2:\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 45:24,5:24,5:6$, відоме як Bioglass [11].

Показано, що композитні матеріали на основі такого біоскла здатні утворювати на своїй поверхні апатитоподібний шар у фізіологічних середовищах, що стало фундаментом для розвитку нового напрямку

біоматеріалів. Надалі було розроблено численні модифікації цього скла на основі силікатних [12], боратних та фосфатних систем [13], властивості яких можна регулювати шляхом зміни складу та введення різних оксидних компонентів.

Серед різних типів біоактивних стекл особливий інтерес становлять фосфатні стекла, які характеризуються високою біосумісністю та контрольованою біорозчинністю [14]. На відміну від силікатного біоскла [15], що розчиняється повільно, фосфатні стекла можуть поступово деградувати в біологічному середовищі з утворенням нетоксичних продуктів, близьких за складом до фізіологічно прийнятних фосфатних кристалітів – складових природної кістки [16]. Це робить їх перспективними матеріалами для створення резорбованих імплантатів, тимчасових каркасів для регенерації кісткової тканини та систем контрольованого вивільнення терапевтичних іонів Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} та ін. [17–18]. Важливою перевагою фосфатних стекл є можливість тонкого регулювання швидкості їхньої деградації шляхом модифікації складу та введення оксидів кальцію, магнію, цинку, бору та інших біологічно активних елементів, що дозволяє адаптувати властивості матеріалу до конкретних медичних застосувань [18].

Присутність полівалентних елементів істотно впливає на ступінь полімеризації поліфосфатних ланцюгів та розгалужених сіток на їхній основі, співвідношення між містковими та немістковими атомами кисню, а також на формування структурних одиниць різного типу (Q^n), що безпосередньо визначає фізико-хімічні властивості скла (рис. 1). Традиційно ступінь полімеризації фосфатних тетраедрів у таких систе-

мах визначають за допомогою інфрачервоної спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання [19–20].

Крім цього, оксиди полівалентних елементів відіграють ключову роль у формуванні окисно-відновної рівноваги в склі, створенні локальних центрів електронної густини та потенційних зародків кристалізації, що є критично важливим для переходу від аморфних систем до склокерамічних матеріалів із керованою наноструктурою.

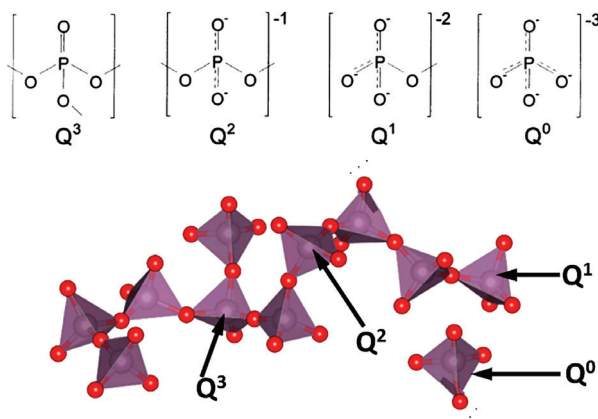


Рис. 1. Класифікація фосфатних тетраедрів у склі за ступенем конденсації (Q^n -класифікація)

Fig. 1. Classification of phosphate tetrahedra in glass according to the degree of condensation (Q^n classification).

Скло протягом тривалого часу розглядали як класичний аморфний та структурно гомогенний матеріал, властивості якого визначаються усередненим ближнім порядком без чітко вираженої дальньої періодичності у розміщенні структурних фрагментів [21]. Такий підхід, сформований ще в середині XX століття, значною мірою було зумовлено обмеженими можливостями експериментальних методів дослідження,

доступних на той час. Традиційні дифракційні та спектроскопічні методи дозволяли отримувати лише інтегральну інформацію про структуру скла, що сприяло утвердженню уявлень про їхню хімічну та структурну однорідність. Розвиток сучасних фізико-хімічних методів аналізу – зокрема високороздільної електронної мікроскопії, спектроскопії локального оточення, комплексу методів, що використовують спектроскопію комбінаційного розсіювання з високою чутливістю та комп'ютерного моделювання – суттєво змінив ці уявлення. Наразі накопичено переконливі експериментальні дані, які свідчать про наявність у склі нанорозмірної структурної та хімічної неомогенності, включаючи флуктуації складу, нерівномірність розподілу модифікаторів, фазове мікророзшарування та формування нанокристалічних включень [22–24]. Такі особливості структури вже не розглядають як дефекти, а навпаки, як керовані елементи, що визначають функціональні властивості таких матеріалів.

Особливе значення ці нові уявлення мають для фосфатного скла, яке завдяки високій композиційній гнучкості, низьким температурам плавлення та здатності до ізоморфного заміщення іонів є перспективною матрицею для введення полівалентних компонентів та активаторів. Включення оксидів бору, ванадію, молібдену та вольфраму істотно впливає на локальну структуру фосфатної сітки, сприяючи формуванню неоднорідних областей та центрів кристалізації, що відкриває можливості контрольованого отримання склокерамічних матеріалів.

Сучасна парадигма використання скла передбачає перехід від уявлень про «ідеаль-

но аморфну» систему до концепції функціонально структурованих матеріалів, у яких нанокристалічні фази та локальна неомогенність відіграють ключову роль. Це стало основою для інтенсивного розвитку склокерамік, зокрема для застосувань у сонячних панелях [25], де контрольована кристалізація дозволяє оптимізувати оптичні та електронні характеристики, а також у технології *phosphor-in-glass* [26], що поєднує високу термічну та хімічну стабільність аморфної матриці з ефективними люмінесцентними властивостями активних фаз.

У цьому огляді узагальнено сучасні підходи до синтезу та структурної характеристики фосфатних стекол, модифікованих оксидами B_2O_3 , MoO_3 та WO_3 , а також проаналізовано їхній вплив на фізико-хімічні й функціональні властивості аморфних систем. Спочатку розглянуто основні методи одержання фосфатних стекол, включаючи традиційний метод плавлення з наступним загартуванням, та золь-гель-підхід, а також підходи до опису складу і структурної ролі оксидних компонентів. Далі висвітлено можливості спектроскопії комбінаційного розсіювання як універсального інструменту дослідження ближнього порядку та ідентифікації Q^n -структурних одиниць у фосфатній матриці. Окремі підрозділи присвячено аналізу структурної ролі B_2O_3 у формуванні борат-фосфатної сітки та впливу оксидів MoO_3 і WO_3 на полімеризацію фосфатних ланцюгів, координаційне оточення перехідних металів і редокс-рівновагу у аморфній матриці. Завершальну частину огляду зосереджено на принципах дизайну люмінесцентних матеріалів на основі модифікованих фосфатних стекол, зокрема на формуванні аморфних і склокераміч-

них люмінофорів, легованих іонами Eu^{3+} , та взаємозв'язку між локальною структурою скла і спектроскопічними характеристиками активаторних центрів.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Синтез фосфатних стекл традиційно здійснюють методами високотемпературного плавлення вихідної шихти з подальшим охолодженням розплаву, що дозволяє отримувати аморфні матеріали з широким діапазоном складу і властивостей [27]. Найбільш поширеним є метод плавлення з наступним швидким загартуванням, який забезпечує фіксацію метастабільної аморфної структури та запобігає кристалізації.

Залежно від хімічного складу та функціонального призначення матеріалів застосовують також контрольоване охолодження, термічне оброблення (рис. 2) для формування склокерамік або двостадійні режими синтезу, що поєднують гомогенізацію розплаву та керування його окисно-відновними перетвореннями [28–29]. Для фосфатних систем характерними є відносно низькі температури плавлення, що спрощує введення полівалентних компонентів і функціональних домішок, однак водночас потребує ретельного контролю складу та умов синтезу через високу леткість деяких компонентів, насамперед MoO_3 та WO_3 [29].



Рис. 2. Схематичне зображення одержання фосфатного скла методом швидкого охолодження розплаву

Fig. 2. Schematic illustration of phosphate glass preparation by rapid melt quenching.

Наступним поширеним методом одержання оксидних стекел є золь-гель-метод [30–31], який ґрунтується на формуванні багатокомпонентного прекурсора з рівномірним розподілом складових. Вихідною стадією процесу є утворення гелю з гомогенного розчину, що досягають шляхом зміни рН, температури, ультразвукового впливу, заміни розчинника тощо. Як прекурсори можна використовувати водні розчини неорганічних солей металічних елементів, а також металоорганічні сполуки в неводних середовищах. До основних переваг золь-гель-методу належать простий контроль складу шляхом варіювання співвідношення вихідних реагентів, відносно низькі температури синтезу, висока чистота та гомогенність одержаних матеріалів, а також можливість формування тонких плівок скла безпосередньо на підкладці. Водночас метод є більш тривалим і багатостадійним, що потребує ретельного контролю процесу та використання додаткового обладнання.

Так, для синтезу біоскла у системі P_2O_5 – CaO – Na_2O з вмістом P_2O_5 у межах 40–55 мол. % та CaO – 8–40 мол. % отримано низку стабільних стекел як методом плавлення, так і золь-гель-методом [31]. Зокрема, композиції на основі 45 мол. % P_2O_5 , що містять CaO у діапазоні 20–40 мол. % і Na_2O – 35–15 мол. %, становлять особливий інтерес, оскільки *in vitro* дослідження з інкубацією клітинних ліній остеобластів людини на поверхні такого скла продемонстрували сприятливу біологічну відповідь [32]. Модифікуючі оксиди CaO та Na_2O вводять у фосфатну систему з метою регулювання розчинності матеріалу відповідно до

конкретних умов *in vivo*. Золь-гель-біоскло синтезують шляхом взаємодії суміші моно- та діалкілфосфатів із розчином метоксиду кальцію та метоксиду натрію в етиленгліколі за кімнатної температури [32].

Варто підкреслити, що у науковій літературі устаткувався стандартний підхід до запису складу оксидних стекел, який відображає їхню структурну роль у формуванні мереживної сітки. Насамперед зазначають склотвірні оксиди, такі як P_2O_5 , SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , які формують основу полімерних ланцюгів в аморфній матриці (рис. 3), далі – умовно склотвірні оксиди (наприклад, V_2O_5 , MoO_3 , WO_3), здатні входити до структури мереживної сітки або модифікувати її залежно від концентрації, і лише після цього – оксиди-модифікатори (Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , Bi_2O_3 тощо), що порушують безперервність сітки та регулюють її полімеризацію [33–34]. Такий порядок запису полегшує інтерпретацію структурних і фізико-хімічних властивостей стекел та забезпечує коректне порівняння результатів різних досліджень.

Запис складу скла зазвичай здійснюють у мольних відсотках, при цьому числові коефіцієнти перед формулами оксидів відповідають кількості молей відповідного компонента у складі шихти. Важливою умовою є те, що сума всіх числових коефіцієнтів має дорівнювати 100, що забезпечує однозначність складу та коректність термодинамічного й структурного аналізу. Такий підхід є загальноприйнятим для опису фосфатного скла і дозволяє безпосередньо зіставляти результати синтезу, властивості та області склоутворення в різних оксидних системах [34].

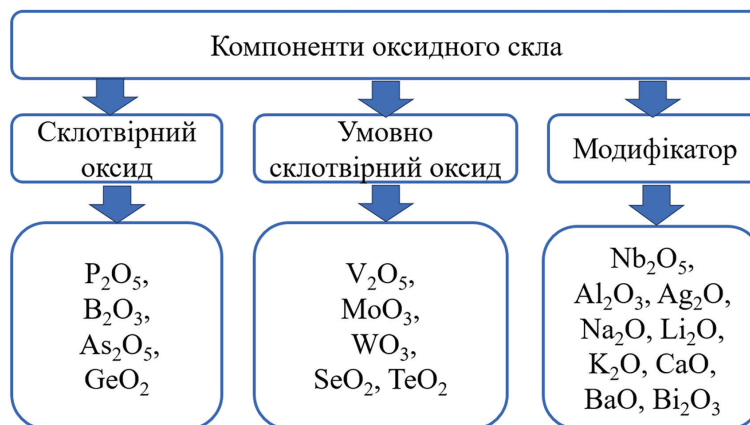


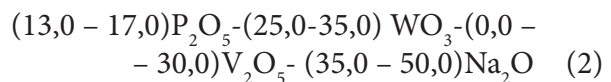
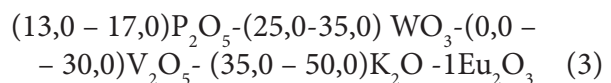
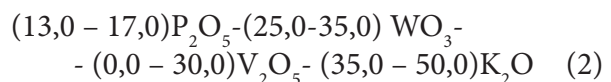
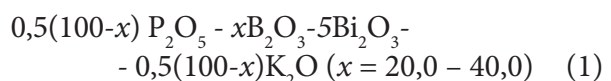
Рис. 3. Умовний поділ оксидів у складі фосфатного скла за склотвірною функцією

Fig. 3. Classification of oxides in phosphate glass based on their glass-forming function.

Скло на основі фосфатної матриці, модифіковане оксидами молібдену, бору та вольфраму, отримують методом плавлення вихідної шихти на основі метафосфатів натрію та калію з додаванням оксидів-модифікаторів із наступним швидким охолодженням розплаву. На першому етапі дослідження проводять визначення областей існування гомогенного скла для відповідних фосфатних систем з оксидами молібдену, бору та вольфраму. Легування іонами Eu^{3+} здійснюють для складу, що демонструє найвищу структурну стабільність і найнижчу гідрофільність. Вибір компонентів для аморфних систем зумовлено такими чинниками: а) P_2O_5 та B_2O_3 є типовими склотвірними оксидами, які вносять у шихту у вигляді розрахованої кількості ортофосфатів (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), б) MoO_3 та WO_3 , за даними [33] здатні знижувати температуру склоутворення, підвищувати механічну та хімічну стійкість скла, а також істотно впливати на оптичні характеристики; в) Bi_2O_3 виконує роль оксиду-модифікатора, що сприяє стабіліза-

ції фосфатної сітки, збільшує оптичну прозорість та відповідає за зменшення гідрофільності; г) Na_2O є модифікатором (компонентом шихти є ортофосфати, борати або Na_2CO_3), концентрація якого визначає ступінь полімеризації фосфатних структурних одиниць і загальні фізико-хімічні властивості скла.

У представлений роботі розглянуто властивості скла з такими формулами:



Синтез скла здійснювали шляхом поетапного нагрівання шихти в електричній печі до температури 950–1000 °C зі швидкістю ~8–10 °C/хв. Отриманий розплав

витримували в ізотермічних умовах упродовж 1–4 годин для повного видалення летких компонентів (вода та вуглекислий газ, які утворюються внаслідок введення в систему NaH_2PO_4 , Na_2CO_3 тощо), встановлення окисно-відновної рівноваги та гомогенізації розплаву. Тривалість витримки залежала від вмісту полівалентних оксидів та наявності активатора. Після цього розплав швидко виливали на мідний лист для загартування з метою запобігання кристалізації.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання як універсальний інструмент визначення локального оточення координаційних центрів у склі. Спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР, Raman-спектроскопія) є одним із найбільш інформативних і широко застосовуваних методів дослідження структури оксидного скла, що дозволяє отримувати відомості про локальне оточення структурних одиниць безпосередньо в аморфному стані [35]. На відміну від дифракційних методів, чутливих переважно до дальнього порядку, спектроскопія КР відо-

бражає коливальні моди хімічних зв'язків, що робить її особливо придатною для аналізу координаційних поліедрів склотвірних оксидів та модифікаторів локально в наближенні ближнього порядку.

Для фосфатного скла КР-спектроскопія є ключовим методом визначення ступеня конденсації фосфатних тетраедрів $[\text{PO}_4]^{3-}$, який традиційно описують у термінах Q^n -структурних одиниць, де n відповідає кількості місткових атомів кисню. Характерні смуги комбінаційного розсіювання в області $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ дозволяють ідентифікувати симетричні та асиметричні коливання фосфатних тетраедрів P–O та P–O–P, що відповідають різним типам $Q^0\text{--}Q^3$ фрагментів. Зміна інтенсивності, положення та ширини цих смуг при варіюванні складу аморфної матриці відображає перебудову фосфатної сітки, зокрема процеси деполімеризації або, навпаки, підвищення ступеня її конденсації внаслідок введення модифікуючих або умовносклотвірних оксидів (Таблиця 1).

Характеристичні смуги коливань фосфатних стекол у КР-спектрах [35]

Табл. 1

Characteristic vibrational bands of phosphate glasses in Raman spectra [35].

Table 1.

Структурна одиниця	Спектральна область, см^{-1}	Тип коливань
BO_4^-	520, 555*	Деформаційні коливання боратного тетраедра
$\text{BO}_3\text{--BO}_3$	600–650	Симетричні коливання в метаборатному кільці
B – O – B	769	Симетричні валентні коливання в димерах
Ланцюги $\text{BO}_3\text{--BO}_3$	784, 884*	Асиметричні коливання в метаборатному кільці
BO_3^{3-}	919	Валентні асиметричні коливання
BO_4^-	875–1000	Валентні асиметричні коливання ортоборатних груп
PO_4^{3-}	415–550	Деформаційні коливання фосфатного тетраедра
P–O–P	676–710	Симетричні коливання конденсованих фосфатних тетраедрів Q^2

Табл. 1
Table 1.

Структурна одиниця	Спектральна область, см^{-1}	Тип коливань
P-O-P	700–750	Симетричні коливання конденсованих фосфатних тетраедрів Q^1
P-O-P	880–910	Асиметричні коливання конденсованих фосфатних тетраедрів Q^1 Q^2
PO_4^{3-}	940–960	Симетричні коливання тетраедрів Q^0
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	966	Симетричні коливання термінальних тетраедрів Q^1
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	1080	Симетричні коливання тетраедрів Q^1
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	1065–1097	Симетричні коливання тетраедрів Q^2
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	1267–1294	Асиметричні коливання тетраедрів Q^2
$\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$	1300–1350	Асиметричні коливання тетраедрів Q^3
MoO_6^{6-} , WO_6^{6-}	700–850	Октаедричне оточення Mo/W, характерне для більш полімеризованих систем
MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}	850–950	Ізольовані тетраедри в межах фосфатних ланцюгів

* – боратні фрагменти у склі, що належать до часткового гідратованих форм.

Особливу роль КР-спектроскопія відіграє у вивченні локального координаційного оточення бору у фосфатних і борат-фосфатних стеклах. Завдяки високій чутливості до змін координаційного числа, метод дозволяє розрізняти трикоординовані BO_3^{3-} та тетракоординовані BO_4 структурні одиниці, які проявляються у характерних спектральних областях 1200–1500 см^{-1} та 800–1100 см^{-1} відповідно. Співвідношення між цими формами бору є важливим індикатором ступеня полімеризації сітки та стабільності структури, а також безпосередньо пов'язано з хімічною стійкістю та гідрофільністю фосфатних систем.

Для скла, модифікованого оксидами молибдену та вольфраму, КР-спектроскопія забезпечує унікальну можливість аналізу

локального оточення полівалентних координаційних центрів Mo та W. Коливальні моди зв'язків Mo–O та W–O в області 700–1000 см^{-1} дозволяють ідентифікувати два типи оксоаніонних структур, зокрема тетраедричні MoO_4^{2-} й WO_4^{2-} , а також більш полімеризовані октаедричні фрагменти MoO_6^{6-} й WO_6^{6-} [36]. Зміни положення та форми відповідних смуг відображають вплив окисно-відновних умов синтезу, концентрації модифікатора та взаємодії з фосфатною матрицею, що є критично важливим для розуміння електронної структури та оптичних властивостей таких систем. Так, для скла P_2O_5 - WO_3 - Li_2O - Ag_2O підтверджено часткове відновлення вольфраму до +5 при зростанні вмісту Ag_2O та поступове збільшення частки

вольфраму саме в октаедричному кисневому оточенні [37].

Важливо підкреслити, що для системи $(30-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Fe}_2\text{O}_3 - 70\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=0,15-30,00$) формування кристалітів AlPO_4 та FePO_4 було надійно підтверджено методом порошкової рентгенівської дифракції. Водночас спектри комбінаційного розсіювання було отримано за допомогою КР-спектрометра, оснащеного мікроскопом, що дозволяє локально опромінювати лазером окремі ділянки поверхні зразках [38]. Це дало змогу аналізувати області скла з морфологічними неоднорідностями або характерними порушеннями однорідності поверхні, де було зафіксовано спектральні особливості, притаманні кристалічним фазам. Завдяки поєднанню дифракційних методів спільно зі спектроскопією комбінаційного розсіювання підтверджено, що при збільшенні вмісту ферум(III) оксиду у складі вихідної шихти спостерігаємо формування кристалічних включень $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ та FePO_4 у склі. Перша сполука має ферум у різних ступенях окиснення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, що також підтверджено у складі аморфної фази. Зроблено висновок, що під час девітрифікації Fe^{2+} перетворюється на Fe^{3+} , а термічний відпал відповідає за повне перетворення кристалічного продукту на чисті сполуки Fe^{3+} [38].

Таким чином, спектроскопія комбінаційного розсіювання є універсальним інструментом комплексного аналізу структури фосфатного скла, який дозволяє водночас простежити ступінь конденсації фосфатних тетраедрів, координаційне оточення проміжних і модифікуючих оксидів, а також взаємозв'язок між локальною структурою та функціональними властивостями

матеріалів. Поєднання КР-спектроскопії з іншими методами структурної характеристики робить її незамінною складовою сучасних досліджень фосфатних стекел і склокерамічних систем на їхній основі.

Функціональне фосфатне скло на основі B_2O_3 . Боратне скло є особливо придатним оптичним матеріалом завдяки високій прозорості, відносно низькій температурі плавлення, високій термічній стабільності, можливості реалізації різних координаційних можливостей бору та високій розчинності іонів рідкісноземельних елементів [39–40]. Крім цього, борат-фосфатні стекла характеризуються широким спектром корисних властивостей. Поєднання двох склотвірних агентів – P_2O_5 та B_2O_3 – є перспективним об'єктом дослідження, оскільки властивості змішаних аморфних систем є специфічними для конкретного складу та істотно відрізняються від властивостей як суто боратних, так і суто фосфатних ланцюгів [41]. Так, зі збільшенням вмісту B_2O_3 в системі $(100-x)(50\text{BaO}-50\text{P}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0-10$ мол. %) спостерігаємо підвищення температури склування та зменшення коефіцієнта теплового розширення і густини отриманого скла. За даними КР-спектроскопії, структуру таких аморфних систем представлено метафосфатними Q^2 -одинацями, кільцеподібними боратними фрагментами та змішаними групами PO_4-BO_4 . Формування зв'язків $\text{P}-\text{O}-\text{B}$ за вмісту B_2O_3 понад 6 мол. % сприяє пригніченню кристалізації шихти під час термічного відпалу [41].

Однорідні стекла можна отримати для складу $x\text{B}_2\text{O}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-40\text{Na}_2\text{O}$ [42] при $x = 0-40$ мол. %. Борофосфатне скло характеризується можливістю варіювання

структури та властивостей залежно від складу, причому такі зміни можуть відбуватися як в аніонній, так і в катіонній підсистемах скла. Введення B_2O_3 сприяє підвищенню розмірності структурної сітки вихідних фосфатних стеклок. Відомо, що структура BPO_4 утворена тетраедрами PO_4 і BO_4 , з'єднаними між собою в просторову сітку, тому можна припустити наявність зв'язків P–O–B у структурі досліджуваних борофосфатних стеклок. Загалом заміщення зв'язків P–O–P на P–O–B (формування тетраедричної структури типу BPO_4 з високим ступенем зшивання) супроводжується підвищенням температури склування та хімічної стійкості скла зі зростанням вмісту B_2O_3 .

Для модифікації оптичних властивостей люмінесцентних стеклок [42–43] додавання оксиду бору знижує розчинність рідкісноземельних елементів, однак відповідає за порівняно низькі температури склування. Так, у випадку скла $(95-x)P_2O_5-xB_2O_3-4,9Na_2O-0,1Er_2O_3$ температура склування

варіюється в межах 307–350 °C [44].

Введення оксиду бору до фосфатних аморфних систем є одним з ефективних підходів до керування їхньою структурною організацією та експлуатаційними характеристиками. Склотвірний оксид B_2O_3 проявляє у фосфатних стеклах амфотерну поведінку і може виконувати як склотвірну роль, так і роль модифікатора, що визначається складом системи, співвідношенням B_2O_3/P_2O_5 та вмістом лужних і лужноземельних оксидів. У борвмісних фосфатних системах бор може перебувати у двох основних координаційних станах: трикоординованому BO_3^{3-} та тетракоординованому BO_4^{5-} . За низького вмісту модифікуючих оксидів та в кислому середовищі фосфатної матриці бор переважно присутній у формі плоских трикутних BO_3^{3-} -одиниць, які включаються до аморфної сітки шляхом утворення місткових зв'язків B–O–P. Приклади деяких таких систем наведено у Таблиці 2.

Табл. 2

Table 2.

Приклади фосфатно-боратних аморфних систем

Examples of phosphate-borate amorphous systems.

Склад скла	Вміст B_2O_3 , % мол.	Властивості скла	Літ.
$54P_2O_5-20B_2O_3-18ZnO-8BaO-xEu_2O_3$	20	Оптично прозорі, червоний люмінофор	[43]
$(95-x)P_2O_5-xB_2O_3-4,9Na_2O-0,1Er_2O_3$	5–20	Люмінесцентні властивості	[44]
$(45-0,5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0,5x)Na_2O$	20–60	Люмінесцентні властивості	[45]
$56Bi_2O_3-31B_2O_3-11P_2O_5-2Dy_2O_3$	31	Білий люмінофор	[46]

Зі зростанням вмісту оксидів лужних елементів або при підвищенні основності скла відбувається частковий або повний перехід бору з трикоординованого стану до тетракоординованого. Формування BO_4^{5-} -тетраедрів супроводжується захопленням додаткового оксиген-іона та зарядовою компенсацією за рахунок катіонів Na^+ або інших модифікаторів. Така координаційна перебудова є добре відомим явищем у боратних стеклах і зберігається також у змішаних борат-фосфатних системах [44]. Вхідження бору у фосфатну матрицю відбувається переважно шляхом утворення змішаних структурних фрагментів типу В–О–Р, що призводить до формування гібридної борат-фосфатної сітки. Трикоординовані одиниці BO_3^{3-} , з'єднуючись із фосфатними тетраедрами, сприяють зменшенню кількості немісткових атомів кисню у фосфатних групах та підвищенню загального ступеня полімеризації скляної сітки. Тетракоординований бор, своєю чергою, відіграє роль повноцінного сіткоутворювача, аналогічно фосфатним тетраедрами. Його присутність сприяє стабілізації тривимірної структури скла, зменшенню рухливості катіонів лужних елементів та підвищенню термічної й хімічної стійкості фосфатних стекл. Формування BO_4^{5-} -одиниць також впливає на розподіл Q^n -структур фосфатної підсітки, зокрема на співвідношення між Q^1 - та Q^2 -групами.

Перехід бору з три- до тетракоординованого стану супроводжується ущільненням аморфної сітки, зростанням температури склування та зменшенням схильності до гідролітичного руйнування. Завдяки утворенню змішаних борат-фосфатних зв'язків знижується концентрація легко гідролізо-

ваних Р–О–Р-фрагментів, що є ключовим фактором підвищення хімічної стійкості фосфатних стекл.

Крім цього, зміна координаційного оточення бору істотно впливає на локальне структурне оточення легуючих іонів, зокрема рідкісноземельних елементів. Це проявляється у зміні симетрії локальних центрів, спектральних характеристик та ефективності люмінесценції, що робить B_2O_3 важливим структурним регулятором у функціональних фосфатних системах [42].

Наявність P_2O_5 у матриці лужних боратних стекл покращує якість скла та підвищує його прозорість в інфрачервоній області спектра, особливо у випадку модифікування оксидами рідкісноземельних елементів [44–46].

Вплив MoO_3 та WO_3 на будову та властивості фосфатного скла. Основними будівельними блоками як кристалічних, так і аморфних фосфатів є PO_4^{3-} тетраедри [47]. Ці тетраедри утворюються, коли електрони фосфору ($3s^2 3p^3$) формують гібридні орбіталі sp^3 , при цьому п'ятий електрон переходить на $3d$ -орбіталь, де він утворює міцні π -зв'язки молекулярних орбіталей з $2p$ -електронами оксигену. У склоподібному P_2O_5 ці тетраедри PO_4^{3-} з'єднані між собою з сусідніми одиницями за рахунок трьох вершин, а четверту вершину займає атом оксигену, який утворює подвійний зв'язок з атомом фосфору. Цей тип зв'язку називають *термінальним подвійним зв'язком* для опису тетраедрів за термінологією Q^n , де n означає кількість місткових атомів оксигену у PO_4^{3-} тетраедрі. Тип тетраедрів сильно залежить від співвідношення О/Р, а саме співвідношення залежить від кількості та типів модифікуючих оксидів (рис. 1).

Трьома основними складовими групами конденсованих фосфатів є Q^1 кінцевий тетраедр, Q^2 середній тетраедр та Q^3 розгалужений тетраедр (таблиця 3) [48].

Табл. 3

Типи вихідних фосфатів та ступінь конденсації відповідних тетраедрів у склі

Table 3.

Types of initial phosphates and the degree of condensation of the corresponding tetrahedra in glass.

Тип	Склад аніона	O/P
Q^1	пірофосфати	3,5
Q^2	метафосфати поліфосфати	3 >3
Q^3	ультрафосфати	2,5
Q^0	ортофосфати	4

Ступінь полімеризації фосфатних стекл традиційно описують через Q^n -класифікацію структурних одиниць PO_4 -тетраедрів, де індекс n відповідає кількості місткових атомів кисню (bridging oxygens), які з'єднують сусідні тетраедри. У такій класифікації структурні одиниці Q^3 мають три місткові кисні та формують більш полімеризовану скляну сітку, тоді як одиниці Q^2 , Q^1 та Q^0 характеризуються поступовим зменшенням кількості зв'язків між тетраедрами і, відповідно, нижчим ступенем полімеризації. Ступінь полімеризації також можна описати через середню кількість місткових атомів кисню в скляній сітці, яка відображає середню зв'язаність фосфатних тетраедрів. Оскільки досліджувані матеріали є аморфними, пряме кількісне визна-

чення ступеня полімеризації є складним, тому в роботі надалі використано непрямі методи оцінювання ступеня полімеризації. Зокрема, аналіз спектрів комбінаційного розсіювання дозволяє ідентифікувати присутність структурних одиниць типу Q^1 , Q^2 та Q^3 за характерними коливальними смугами (Таблиця 3).

Додавання певної кількості оксидів MoO_3 та WO_3 до фосфатного скла дозволяє впливати на його структуру та функціональні властивості. Оксиди молібдену та вольфраму у фосфатних стеклах можуть перебувати у різному координаційному оточенні, що визначається складом та співвідношенням склотвірних та модифікуючих оксидів. За відносно низького вмісту молібден (VI) та вольфрам (VI) оксидів у структурі переважають тетраедри MoO_4^{2-} (WO_4^{2-}), які інтегруються у фосфатну мережу через утворення змішаних зв'язків $Mo-O-P$ ($W-O-P$). Такі фрагменти зазвичай спричиняють часткову деполімеризацію фосфатної сітки, розриваючи $P-O-P$ зв'язки та формуючи немісткові атоми кисню. Зі зростанням вмісту MoO_3 та WO_3 відбувається поступовий перехід до октаедричних фрагментів MoO_6 (WO_6), що супроводжується формуванням зв'язків $Mo-O-Mo$ ($W-O-W$) та кластеризацією структурних одиниць [49]. За таких умов молібдати та вольфрамати утворюють ланцюгові або тривимірні групи, змінюючи топологію фосфатних ланцюгів матриці та впливаючи на її термічні та електричні властивості. При цьому вольфрам демонструє більшу схильність до формування октаедричних кластерів, тоді як молібден частіше рівномірно вбудовується у фосфатну матрицю у вигляді фосфатно-молібдатних фрагментів.

Як було вже згадано, оксиди вольфраму (VI) та молібдену (VI) традиційно відносять до умовно склотвірних оксидів, що означає, що вони можуть вбудовуватися у аморфну систему з ланцюгів за присутності склотвірних оксидів, таких як P_2O_5 , SiO_2 , B_2O_3 . Водночас було показано [50], що за високого вмісту MoO_3 та WO_3 за присутності оксидів лужних елементів є можливим формування молібдатних та вольфраматних стекел без додаткових склоутвірних оксидів. Проте такі системи характеризуються дуже обмеженою областю склоутворення (55–62 мол. % MoO_3 ; 53–65 мол. % WO_3) та підвищеною крихкістю. Висока крихкість таких систем проявляється у високих значеннях кінетичного індексу крихкості $m(95)$, який було розраховано з температурної залежності в'язкості розплавів. Висока крихкість свідчить про різку зміну в'язкості поблизу температури склування та вказує на слабку структурну зв'язаність полімерних ланцюгів порівняно з класичними склотвірними. Це пояснюється також більшим вкладом іонного зв'язку у молібдатах та вольфраматах порівняно з боратними та фосфатними системами, де відповідні фрагменти тяжіють до ковалентного полярного зв'язку.

У фосфатних стеклах структурна роль MoO_3 та WO_3 визначається взаємодією з PO_4^{3-} тетраедрами та перебудовою Q^n структурних одиниць.

У роботі [51] було досліджено область склоутворення та структурні особливості у системі P_2O_5 – WO_3 – BaO . Було показано, що введення WO_3 суттєво впливає на ступінь полімеризації фосфатної сітки та співвідношення структурних одиниць скла Q^n . Згідно з дослідженнями ЯМР-спектроско-

пії, зі зростанням вмісту WO_3 відбувається поступове зниження ступеня полімеризації фосфатних ланцюгів, що проявляється у переході від переважання Q^3 тетрадрів порівняно з кількістю залишкових Q^2 , Q^1 та Q^0 . У той самий час у КР-спектрах скла з'являється смуга у діапазоні 885–950 cm^{-1} , яку відносять до коливань $W=O$ $W-O$ в октаедрах WO_6^{6-} . За більших концентрацій вольфрам (VI) оксиду (40–60 мол. %) з'являється широка смуга в області 820–840 cm^{-1} , яка свідчить про утворення місткових $W-O-W$ та кластеризацію структури. Варто відмітити, що оксиди вольфраму (VI) та молібдену (VI) не є структурно еквівалентними модифікаторами та можуть проявляти різний характер взаємодії з аморфною фосфатною системою ланцюгів.

У роботі [52] на прикладі систем $25P_2O_5$ – $50MoO_3$ – $25Na_2O$ та $25P_2O_5$ – $50WO_3$ – $25Na_2O$ показано, що молібден (VI) переважно рівномірно вбудовується в фосфатну аморфну матрицю, утворюючи фосфато-молібдатні фрагменти, тоді як вольфрам (VI) демонструє більшу схильність до кластеризації, що відображається і у термічних характеристиках зразків. Порівняння термічних досліджень показало, що фосфато-вольфраматне скло характеризується вищою температурою склування ($T_g=505$ °C) порівняно з фосфато-молібдатним ($T_g=410$ °C), а розчинність у воді вольфраматного скла є майже в 20 разів меншою за розчинність молібдатного зразка. Схильність до кристалізації у таких системах супроводжується перебудовою ближнього порядку аморфної матриці, руйнуванням зв'язків $Mo-O-Mo$ ($W-O-W$) та формуванням більш впорядкованих $Mo-O-P$ ($W-O-P$).

Під час термооброблення встановлено факт поверхневої нуклеації з утворенням кристалічних фаз $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ та NaWO_2PO_4 . Механізм поверхневої нуклеації було визначено з аналізу ДТА-кривих для зразків із різним розміром частинок: зі збільшенням їхнього розміру пік кристалізації зміщується в область вищих температур, його інтенсивність зменшувалася, а ширина збільшувалася, що, згідно з даними [53] є ознакою того, що зародження кристалічної фази відбувається переважно на поверхні скла.

Для скла $\text{P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ показано, що зі збільшенням вмісту WO_3 від 30 мол. % до 52,5 мол. % відбувається монотонне зростання густини стекловидного стану від 3,52 до 4,06 г/см³, що зумовлено вищою молекулярною масою вольфраматної складової та загальним збільшенням компактності внутрішньої структури скла. Паралельно зростає і мікротвердість стекловидного стану у межах 4,21–4,79 ГПа, що вказує на підвищення міцності аморфних зразків. Однак підвищення концентрації вольфраматної складової має граничний характер. Так, при вмісті WO_3 47 мол. % скла зберігають аморфну структуру, що підтверджується наявністю характерного «гало» у дифрактограмах, а за кількості WO_3 52,5 мол. % фіксується формування кристалічних фаз (Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, WO_3), що свідчить про перехід до склокерамічного стану. Таким чином, оптимальний вміст вольфраму (VI) оксиду у стеклах визначають компромісом між підвищенням жорсткості та стабільності системи і запобіганням кристалізації.

У фосфатних стеклах оксиди MoO_3 та WO_3 здатні існувати у кількох ступенях окиснення, хоча домінують W^{+6} (Mo^{+6}), у

стеклах часто фіксують невеликі кількості відновлених форм W^{+5} та Mo^{+5} . За даними ЕПР-досліджень, для стекловидного стану складу $\text{P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ [54] встановлено, що частка Mo^{5+} може складати від 0,25 до 0,75 від загальної кількості молібдену залежно від складу скла. При цьому максимальне значення $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{заг}}$ реалізується для складів, близьких до пірофосфатної області (домінування Q^1 -одиниць), що прямо вказує на зв'язок редокс-рівноваги зі ступенем полімеризації фосфатної мережі та розподілом одиниць Q^n . При цьому Mo^{6+} залишається основним ступенем окиснення, тоді як Mo^{5+} є менш стабільною, але суттєвою частиною скляної матриці. Аналогічне співіснування $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ є характерним і для фосфатно-вольфраматних систем, хоча в більшості випадків вміст W^{5+} є нижчим. Так, на прикладі систем $\text{P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ та $\text{P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ [55] було показано, що співвідношення відновлених форм значно відрізняється для молібдену та вольфраму. Для фосфатно-молібдатних стекловидних станів найвище значення частки $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{заг}}$ складає 0,26 для скла зі вмістом MoO_3 49 мол. % та зменшується зі збільшенням вмісту молібдену (VI) оксиду. Натомість у фосфатно-вольфраматних стеклах співвідношення $\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{заг}}$ перебуває в межах 0,19 та 0,02 для вмісту WO_3 50 мол. % та 71 мол. % відповідно. Таким чином, молібден демонструє значно більшу схильність до відновлення порівняно з вольфрамом.

Вплив молібдену (VI) оксиду на температуру склування було розглянуто детально у роботі [56]. Для стекловидного стану складу $50\text{P}_2\text{O}_5\text{-xMoO}_3\text{-(50-x)K}_2\text{O}$ при варіюванні вмісту молібдену (VI) оксиду від 10 до 40 мол. % спостерігали зміну температури склування від $T_g=451^\circ\text{C}$ для $x=10$ до $T_g=363^\circ\text{C}$ для

$x=40$. Варто відмітити, що вміст MoO_3 у фосфатних стеклах має бути обмеженим, оскільки його надлишкове введення сприяє зниженню хімічної стійкості скла у водному середовищі. Було показано, що за вмісту MoO_3 до 15 мол. % втрата маси у воді є помірною та змінюється майже лінійно, тоді як подальше збільшення його концентрації спричиняло різке зростання швидкості розчинення у воді при різних рН. Це пояснюється заміщенням міцних Р-О-Р зв'язків на Р-О-Мо зв'язки, які більш схильні до гідролізу.

Стекла, які містять оксиди вольфраму (VI) та молібдену (VI), можуть мати цікаві електричні властивості, пов'язані з переносом неспареного d -електрона між іонами молібдену (вольфраму) у нижчому та вищому ступенях окиснення, таким чином забезпечуючи механізм електронної провідності за рахунок переносу заряду. При чому навіть невеликі кількості молібдену (вольфраму) у ступенях окиснення +5 можуть бути зафіксованими візуально через появу характерного забарвлення скла. Наприклад, автори роботи [57] відзначили, що для стекол складу $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}$ колір отриманих зразків змінювався від зеленого при $x=10$ до темно-синього та світло-коричневого при $x=30$ та $x=40, 50$ відповідно. При цьому перший отриманий зразок ультрафосфатного скла без MoO_3 був безбарвним та прозорим. Своєю чергою, стекла складу $(60-y)\text{P}_2\text{O}_5-y\text{WO}_3-40\text{Na}_2\text{O}$ змінювали свій колір від синього при $y=10, 20$ до синьо-зеленого при $y=30, 40$ та світло-зеленого при $y=50$.

Як було вже згадано [57], фосфатні стекла, модифіковані молібденом та вольфра-

мом, є перспективними матеріалами для електрохімічного застосування, оскільки характеризуються напівпровідниковою природою. У таких системах електропровідність може бути реалізованою двома механізмами – іонним та поляронним. Іонна провідність реалізується за допомогою міграції лужних катіонів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+) по фосфатній мережі. Поляронна провідність пов'язана з електронним переносом між іонами перехідних металів у різних ступенях окиснення, як, наприклад, $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ або $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$. Перенос електрона відбувається вздовж зв'язків $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$), які виникають при кластеризації молібдатних або вольфраматних структурних одиниць. Виходячи з цього, у таких стеклах провідність є результатом конкуренції іонного та електронного механізмів переносу заряду. Автори роботи [33] дослідили напівпровідникову поведінку у системах та встановили кореляцію зміни електропровідності зі структурою скла. Для стекол складу $\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{ZnO}-\text{Li}_2\text{O}$ при вмісті WO_3 до 20 мол. % спостерігали зменшення провідності, яке автори пояснюють зменшенням вмісту Li^+ іонів, які залишаються зв'язаними з метафосфатними ланцюгами. Подальше збільшення частки WO_3 спричиняє різке зростання провідності на кілька порядків, що пояснюється кластеризацією вольфрамових ланцюгів та утворенням $\text{W}-\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{W}$, що спричиняє перехід від іонної провідності за рахунок іонів Li^+ до поляронної провідності за рахунок переносу електрона між W^{5+} та W^{6+} . Цей процес також підтверджується зменшенням енергії активації з 1,1 до 0,37 еВ. Натомість у стеклах, які містять MoO_3 , провідність залишається майже однаковою за рахунок утво-

рення фосфато-молібдатної мережі, яка підвищує рухливість Li^+ іонів, компенсуючи зменшення їхньої концентрації. Таким чином, введення WO_3 і MoO_3 у структуру скла спричиняло принципово різні зміни в будові скла. У схожій роботі, досліджуючи скла складу $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3-40\text{Na}_2\text{O}$ та $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}$ [55], автори підтвердили, що електропровідність у цих системах має винятково іонну природу та відбувається за рахунок міграції катіонів Na^+ , тоді як внесок поляронного механізму практично не спостерігається. Було показано, що підвищення провідності пов'язано з утворенням змішаних структурних одиниць P-O-W та P-O-Mo , які розривають фосфатні ланцюги та створюють додаткові шляхи для транспорту іонів Na^+ . Також було встановлено нелінійну залежність провідності від вмісту оксидів WO_3 та MoO_3 , причому найвищі значення спостерігали для стекол складу $20\text{P}_2\text{O}_5-40\text{WO}_3-40\text{Na}_2\text{O}$ та $30\text{P}_2\text{O}_5-30\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}$.

Дослідження поляронної провідності у подвійних фосфатних стеклах [58] показали, що визначальним фактором електропереносу є не лише співвідношення відновлених іонів металу до загальної кількості усіх іонів або частка вмісту оксиду перехідного металу, як це традиційно вважають, а й структура скляної матриці. У подвійних вольфраматних стеклах, як і у роботі вище, було встановлено формування кластерів W-O-W-O-W , що, своєю чергою, підвищувало провідність матеріалу у декілька разів порівняно з молібденом. Водночас встановлено немонотонний характер залежності провідності від вмісту оксидів з максимумами при $\text{MoO}_3 = 61$ мол. %, $\text{WO}_3 = 66$ мол. %. Це можна пояснити будо-

вою полімерних ланцюгів, в яких при збільшенні концентрації модифікатора двовимірна будова ланцюгів переходить у жорсткішу тривимірну та, відповідно, зменшується кількість кінцевих, або так званих *термінальних поліедрів*, що підтверджується зниженням інтенсивності відповідних КР-спектрів. Можна зробити висновок, що іонна провідність у фосфато-молібдатних та фосфато-вольфраматних стеклах визначається не самим фактом кластеризації молібденових або вольфрамових ланцюгів, а способом їхнього просторового поєднання у склі і співвідношенням місткових та термінальних атомів кисню.

Важливо відмітити сенсibilізуючу роль оксидів молібдену(VI) та вольфраму(VI) у фосфатних стеклах. Наявність у аморфній матриці оксидів MoO_3 та WO_3 зумовлює появу широких смуг поглинання у ближній ультрафіолетовій та синій областях спектра, пов'язаних із переносом заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$). Наявність таких смуг продемонстровано на прикладі системи $(70-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3-30\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$), для якої зі збільшенням вмісту WO_3 у спектрах поглинання поступово зростає інтенсивність широкої смуги в діапазоні 350–390 нм. У разі легування таких систем активаторними іонами, здатними ефективно поглинати в УФ та синій області спектру і випромінювати у видимій області, очікується, що присутність вольфрамоксида (VI) у стеклах сприятиме сенсibilізації люмінесценції за рахунок додаткового поглинання збуджуючого випромінювання матрицею та подальшим перенесенням енергії на активаторні іони [59].

На прикладі системи $\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{Eu}_2\text{O}_3$ було показано [60], що збільшення вмісту оксиду вольфраму(VI) у

стеклах призводить до збільшення співвідношення червоної до помаранчевої люмінесценції Eu^{3+} $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ та, відповідно, до зменшення симетрії локального оточення іона Eu^{3+} . Зниження симетрії оточення рідкісноземельного елемента призводить до збільшення ймовірності електро-дипольних переходів та посилення інтенсивності надчутливого переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Водночас для скла, легованого Tb^{3+} , спостерігаємо іншу закономірність: збільшення концентрації WO_3 призводить до зниження інтенсивності люмінесценції. Для Tb^{3+} легованих фосфато-вольфраматних стекел спектри збудження люмінесценції містять характерні для тербію смуги при 376 та 484 нм, що відповідають переходам $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$ та $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ відповідно. Для скла з невеликим вмістом WO_3 – 17,75 та 27,7 мол. % – додатково спостерігаємо широкую смугу поглинання нижче 380 нм, яку автори відносять до смуги переносу заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ у тетраедрах WO_4^{2-} . Наявність такої широкої смуги перенесення заряду в спектрах збудження свідчить про сенсibilізуючу роль вольфрам-вмісної матриці та ефективний перенос енергії від структурних груп, пов'язаних із W–O, до іонів Tb^{3+} . Імовірно, йдеться про механізм типу «матриця $\rightarrow$ активатор», у якому збудження, локалізоване на вольфраматних структурних фрагментах, релаксує з подальшою передачею енергії на 4f-рівні тербію.

Водночас із подальшим збільшенням концентрації WO_3 інтенсивність і ширина смуги перенесення заряду зменшуються [60], що вказує на існування оптимального вмісту WO_3 , за якого сенсibilізуючий ефект матриці є максимальним. За перевищення цієї концентрації, ймовірно, відбувається

зміна координаційного оточення, агрегація вольфраматних структурних одиниць або зростання дефектності, що порушує ефективний канал енергопередачі [60].

Зменшення інтенсивності люмінесценції зі зростанням вмісту WO_3 узгоджується з підвищенням концентрації дефектних центрів (вакансій по оксигену в межах фосфатних тетраедрів) і появою додаткових безвипромінювальних каналів релаксації. Таким чином, надлишок модифікатора не лише не підсилює сенсibilізацію, а й сприяє концентраційному гасінню та зниженню квантового виходу. Отже, отримані результати підтверджують, що оптимальні оптичні характеристики фосфатно-вольфраматних стекел можна досягти лише за узгодженого підбору складу матриці та природи легуючого іона [60–61]. Різні рідкісноземельні елементи по-різному реагують на зміну локальної структури та поляризованості середовища, тому ефективність сенсibilізації та механізми гасіння визначаються як структурою полімерних ланцюгів, так і спектроскопічними особливостями конкретного РЗЕ.

Додатково для системи $\text{P}_2\text{O}_5\text{--WO}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Eu}_2\text{O}_3$ [61] було показано, що значення коефіцієнта асиметрії $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ досягає значення 7,1, що суттєво перевищує літературні значення для деяких телуритних, силікатних, флоросилікатних систем.

Дизайн аморфних і кристалічних люмінофорів на основі модифікованого фосфатного скла

У цьому розділі розглянуто підходи до створення люмінофорних матеріалів на основі модифікованих фосфатних стекел. Основну увагу приділено аморфним та

склокерамічним системам, легованим іонами рідкісноземельних елементів, у яких аморфна матриця виконує роль середовища для стабілізації люмінесцентних центрів. Проаналізовано вплив складу матриці, наявності модифікаторів та присутність проміжних оксидів на формування структурних одиниць, що визначають спектроскопічні характеристики та ефективність випромінювання таких матеріалів.

Синтез люмінофорів на основі фосфатних стекол передбачає кероване формування як аморфних, так і частково кристалізованих (склокерамічних) структур з оптимізованим локальним оточенням іонів-активаторів. В аморфних фосфатних системах іони Eu^{3+} статистично розподілені в структурно неупорядкованій матриці. На відміну від кристалічних фосфатів, де активатор займає чітко визначену кристалографічну позицію з фіксованою симетрією, у склі кожен центр світіння характеризується індивідуальним координаційним оточенням (координаційне число, довжини та кути зв'язків $\text{Eu}-\text{O}$, ступінь локальної симетрії поліедра) [62–63]. Така структурна неоднорідність зумовлює: розширення смуг люмінесценції; згладжування або часткову втрату тонкої штарківської структури; формування спектрів із переважно неоднорідним розширенням.

Іон Eu^{3+} має електронну конфігурацію $4f^6$, а його оптичні переходи належать до внутрішньо-конфігураційних $4f-4f$ переходів, екранованих $5s^2 5p^6$ оболонками. У спектрах випромінювання домінують переходи зі збудженого рівня 5D_0 на основний стан 7F_J ($J = 0-4$). Найбільш інформативними є: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ — магніто-дипольний перехід, що слабо залежить від симетрії оточення;

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ — електро-дипольний, «гіперчутливий» перехід, інтенсивність якого суттєво зростає за відсутності центра інверсії; $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ — чутливий до локальної структури та жорсткості матриці. Співвідношення інтенсивностей переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ використовують як спектроскопічний індикатор локальної асиметрії та ковалентності зв'язку $\text{Eu}-\text{O}$ [63]. В аморфних системах це співвідношення відображає статистичний розподіл симетрій, тоді як у кристалічних — конкретну кристалографічну позицію. Також важливими параметрами є: час життя збудженого стану 5D_0 ; квантовий вихід; концентраційне гасіння при зростанні вмісту Eu^{3+} ; ефективність енергетичного перенесення. Розглянемо детальніше спектроскопічні особливості аморфних та кристалічних фосфатних систем.

Для аморфної системи $(45,0-43,9)\text{P}_2\text{O}_5 - (15,0-14,63)\text{SrO} - (15,0-14,63)\text{BaO} - (25,0-24,39)\text{ZnO} - (0,50-2,44)\text{Eu}_2\text{O}_3$ при збудженні в ультрафіолетовій області у спектрах люмінесценції реєструють характерні переходи Eu^{3+} : $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (~578 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~591 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~608, 617, 622 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (~653 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (~700 нм). Перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ має магніто-дипольний характер і є відносно нечутливим до локальної симетрії, тому його часто використовують як внутрішній еталон [64]. Натомість перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ є електро-дипольним і гіперчутливим до асиметрії локального оточення Eu^{3+} , що робить його інтенсивність інформативним параметром структурних змін у склі. Наявність смуг, що відносять до переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, формально забороненого правилами відбору, пояснюється J-змішуванням та відсутністю центру інверсії в локальних позиціях іона.

Зі збільшенням вмісту Eu_2O_3 до 2,44 мол.% спостерігаємо суттєві зміни спектральної структури для скла P_2O_5 – SrO – BaO – ZnO – Eu_2O_3 . Зокрема, для переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ фіксується чіткіше штарківське розщеплення (компоненти при 608 та 622 нм замість однієї широкої смуги при 617 нм), що свідчить про зростання впорядкованості локального оточення та можливе формування асоціатів або кластерів Eu^{3+} . Аналогічні тенденції встановлено для телуро-фторофосфатних стекол, де підвищення квантового виходу пов'язують із модифікуючою роллю BaO та CaO , які впливають на полімеризацію фосфатної сітки та поляризованість середовища [65–66].

У системі $x\text{Eu}_2\text{O}_3$ – 20BaO – $20\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $1,5\text{Al}_2\text{O}_3$ – $(58,5-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0$ – $1,5$ мол.%) аморфні зразки синтезовано методом гартування високотемпературного розплаву, а температури розм'якшення скла та кристалізацію фаз визначали за даними диференціально-скануючої калориметрії для отриманих зразків. Так, виявлено три екзотермічні піки кристалізації (~ 550 , ~ 700 та ~ 840 °C), що відповідають послідовному виділенню різних кристалічних фаз. Термічне оброблення за 800 °C (9 год) забезпечує розвиток кристалічної фази в аморфній матриці та формування склокераміки [67]. У процесі нагрівання відбуваються: нуклеація та ріст кристалічних фаз, перерозподіл модифікаторів, зміна локальної координації Eu^{3+} , формування дефектних центрів [68–69].

Сформовані склокераміки можна розглядати як полікристалічні включення, дисперговані у залишковій аморфній фазі принципово іншого складу. Такий підхід дозволяє поєднати переваги аморфного се-

редовища (технологічність, однорідність) і кристалічної фази (вища спектральна визначеність, зменшення неоднорідного розширення). Термічне оброблення супроводжується короткохвильовим зсувом смуги $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (з 457 до 450 нм), що вказує на посилення кристалічного поля та зміну ковалентності зв'язків Eu – O . Водночас фіксують зміни у значеннях оптичної ширини забороненої зони, показника заломлення та діелектричних характеристик, що корелює зі зростанням частки кристалічної фази.

Комплексний аналіз свідчить, що Eu^{3+} у фосфатному склі може виступати ефективним вловлювачем електронів. Реалізуються три механізми: 1) прямий механізм – конкуренція між відновленням $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ та утворенням F-центрів; 2) непрямий механізм – захоплення електронів, вивільнених із F-центрів іонами Eu^{3+} під час нагрівання; 3) напружено-деформаційний механізм – зростання внутрішніх напружень через значний іонний радіус $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ індукує безвипромінювальні переходи. Ці процеси визначають радіаційну та термічну стабільність аморфних матеріалів [70].

Для стекол складу $65\text{P}_2\text{O}_5 + (35-x)\text{SrO} + x\text{Eu}_2\text{O}_3$ (збудження 532 нм) спостерігаємо типовий набір переходів $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0$ – 4) з домінуванням інтенсивної смуги 611 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) [71]. Зі зростанням концентрації Eu^{3+} інтенсивність випромінювання зростає (до $\sim 1,5$ мол.%), що свідчить про оптимальну концентрацію до початку концентраційного гасіння.

У фосфатно-фторидній системі $69\text{P}_2\text{O}_5$ – 10CaF_2 – 20GdF_3 – $1\text{Eu}_2\text{O}_3$ [72] встановлено: зростання густини зі збільшенням вмісту Eu^{3+} ; високу термічну стабільність; інтенсивне червоне випромінювання (611 нм);

незначний довгохвильовий зсув смуги ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ зі збільшенням концентрації активатора. Введення фторидних компонентів знижує максимальну енергію фононів матриці, що сприяє зменшенню безвипромінювальних втрат і підвищенню квантового виходу.

Спектри збудження фосфатних стекел, легованих європієм, із різною концентрацією активатора $15K_2O-20Al_2O_3-(65-x)P_2O_5-xEu_2O_3$ отримано шляхом реєстрації випромінювання при 612 нм [73]. У спектрах спостерігали піки, що відповідають таким переходам збудження: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_1$ (320 нм), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (362 нм), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ (382 нм), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 нм), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ (414 нм), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$ (465 нм), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (524 нм) та ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (532 нм). Встановлено, що інтенсивність смуг збудження зростає зі збільшенням концентрації Eu_2O_3 . Серед зазначених переходів найбільшу інтенсивність мала смуга, що відповідає переходу ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ [73], тому спектри випромінювання для цих фосфатних стекел було отримано за збудження при 394 нм. У спектрах зафіксовано чотири основні смуги випромінювання, що відповідають переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ іонів Eu^{3+} . Інтенсивність усіх смуг зростає зі збільшенням концентрації Eu_2O_3 . Найбільш інтенсивною є смуга, що відповідає гіперчутливому переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, яка домінує над іншими смугами у спектрі.

Таким чином, в аморфних люмінофорах спостерігають більш широкі та інтенсивні емісійні смуги, що є наслідком суперпозиції великої кількості локально нееквівалентних центрів Eu^{3+} . Саме різноманіття координаційного оточення визначає характер спектрального профілю та чут-

ливість переходів до змін складу матриці [74–75]. Найважливіші характеристики аморфних фосфатних систем наведено в Таблиці 4.

На противагу зазначеному, у кристалічних фосфатах, отриманих із розплаву шляхом контрольованої кристалізації або спрямованого термооброблення, іони Eu^{3+} займають визначені вузли ґратки. У такому випадку: спектри люмінесценції демонструють чітко розділену штарківську структуру; лінії випромінювання є вузькими; інтенсивність окремих переходів корелює з точковою симетрією вузла. Таким чином, кристалічні люмінофори забезпечують вищу спектральну селективність і стабільність, тоді як аморфні системи – ширші спектральні смуги та більшу композиційну гнучкість [76–77].

Ефективність сенсibiliзації визначають: спектральним перекриттям між смугою збудження сенсibiliзатора і рівнями Eu^{3+} ; відстанню між центрами; валентним станом перехідного елемента; ступенем полімеризації фосфатної матриці. В аморфних системах додаткову роль відіграє статистичний розподіл відстаней між сенсibiliзатором і активатором, що зумовлює неоднорідність процесів енергетичного перенесення.

Серед відомих недоліків молібдатних і вольфраматних модифікаторів фосфатних стекел слід відзначити їхню схильність до неконтрольованого відновлення під час плавлення та відпалу з утворенням $Mo(V)$ і $W(V)$ [92–93]. Часткове відновлення Mo^{6+}/W^{6+} супроводжується формуванням інтенсивно забарвлених центрів світіння – хромофорів, що істотно знижує оптичну прозорість отриманих матеріалів.

Табл. 4

Найважливіші характеристики люмінесцентного фосфатного скла, що леговане Eu^{3+}

Table 4.

Main luminescent characteristics or Eu^{3+} -doped phosphate glass.

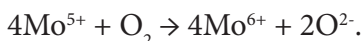
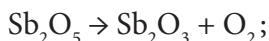
Склад скла	Концентрація Eu_2O_3	λ_{36} нм	$\lambda_{\text{вип}}$, нм	T_g , °C	Літ.
$(45,0-43,9)\text{P}_2\text{O}_5-(15,0-14,63)\text{SrO}-(15,0-14,63)\text{BaO}-(25,0-24,39)\text{ZnO}$	0,50–2,44	397	617	490–505	[64]
$(40-x)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{TeO}_2-20\text{ZnF}_2-20\text{BaO}-x\text{Eu}_2\text{O}_3$	3,0–9,0	392	613	–	[65]
$(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-25\text{Na}_2\text{O}-24\text{CaO}-\text{Eu}_2\text{O}_3$	1,0–5,0	393	614	–	[66]
$(40-x)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{TeO}_2-20\text{ZnF}_2-20\text{BaO}-x\text{Eu}_2\text{O}_3$	5,0	392	611	–	[67]
$x\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{BaO}-20\text{Bi}_2\text{O}_3-1,5\text{Al}_2\text{O}_3-(58,5-x)\text{P}_2\text{O}_5$	0,5–1,5	393	615	408–498	[68–69]
$65\text{P}_2\text{O}_5-(35-x)\text{SrO}-x\text{Eu}_2\text{O}_3$	1,5	532	615	422–429	[71]
$69\text{P}_2\text{O}_5-10\text{CaF}_2-20\text{GdF}_3-1,0\text{Eu}_2\text{O}_3$	1,0	390	612	–	[72]
$15\text{K}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-(65-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,1–3,0	394	612	–	[73]
$50\text{P}_2\text{O}_5-15\text{K}_2\text{O}-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-2\text{B}_2\text{O}_3-1\text{SnO}$	0,2–1,0	393	610	–	[74]
$((79,5-x)\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Na}_2\text{O}-0,5\text{Eu}_2\text{O}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3)$	5–15	393	612	–	[78]
$(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{ZnO}-15\text{Li}_2\text{O}-5\text{Pb}_3\text{O}_4-x\text{Eu}_2\text{O}_3$	1,0	392	611	300–320	[79]
$50\text{P}_2\text{O}_5-15\text{SiO}_2-10\text{BaF}_2-10\text{SrF}_2-12,0\text{Ag}_2\text{O}-3,0\text{Eu}_2\text{O}_3$	3,0	393	610	–	[80]
$39\text{TeO}_2-30\text{P}_2\text{O}_5-20\text{ZnO}-10\text{Sb}_2\text{O}_3-1\text{Eu}_2\text{O}_3$	1,0	394	613	–	[81]
$17\text{K}_2\text{O}-13\text{Gd}_2\text{O}_3-(70-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,05–2,00	393	612	–	[82]
$7\text{TiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Eu}_2\text{O}_3-5\text{Li}_2\text{O}-25\text{SrO}$	1,0	397	612	–	[83]
$80\text{NaPO}_3-18\text{Na}_2\text{O}-2\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5–4,0	393	612	–	[84]
$57\text{B}_2\text{O}_3-30\text{ZnO}-10\text{Na}_2\text{O}-3\text{Eu}_2\text{O}_3$	3,0	395	614		[85]
$\text{CaO}-\text{SrO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-1\text{Eu}_2\text{O}_3$	1,0	394	612	348–366	[86]
$45\text{P}_2\text{O}_5-9\text{CaO}-45\text{Na}_2\text{O}-x\text{Tb}_2\text{O}_3-(1-x)\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,05–1,00	404	615	302–392	[87]

Так, для низькоплавкого скла складу $50\text{NaPO}_3-50\text{WO}_3$ встановлено втрату прозорості аморфних зразків за вмісту WO_3 понад 50 мол.%, що супроводжується утворенням темно-синіх фаз із частковою кристалічністю [94]. Забарвлення пов'язу-

ють із появою широкої смуги поглинання у видимій та ближній ІЧ-областях спектра, зумовленої наявністю відновлених форм перехідного елемента.

Одним із підходів до зменшення ймовірності відновлення молібдену та вольфраму

є введення додаткових модифікаторів, зокрема CeO_2 або комбінації Sb_2O_3 і NaNO_3 (наприклад, у складі $49,8\text{NaPO}_3-50\text{WO}_3-0,2\text{CeO}_2$). Для пояснення механізму підвищення прозорості фосфатно-молібдатних і фосфатно-вольфраматних систем запропоновано такі схеми:



Отже, введення комбінації оксидів стибію та нітрату натрію сприяє окисненню Sb_2O_3 до Sb_2O_5 (за температур $\geq 900^\circ\text{C}$), а останній безпосередньо або через виділення молекулярного кисню забезпечує доокиснення частково відновленого Mo^{5+} у розплаві. Це зменшує концентрацію хромоформних центрів і, відповідно, інтенсивність забарвлення скла.

Стратегії дизайну люмінофорів із фосфатних розплавів

У цьому розділі узагальнено підходи до синтезу люмінофорів безпосередньо з фосфатних розплавів та розглянуто принципи керування їхнім складом і структурою. Основну увагу приділено формуванню кристалічних люмінесцентних фаз у процесі кристалізації фосфатних розплавів або девітрифікації стекол, а також ролі легуючих іонів і модифікуючих оксидів у стабілізації люмінесцентно-активних центрів. Окремо обговорюємо вплив модифікаторів та їхні оксоаніонні угруповання, що визначають утворення люмінофорів із заданими спектральними властивостями.

Раціональний дизайн фосфатних люмінофорів із розплавлених систем ґрунтується передусім на тонкому контролі складу аморфної матриці. Варіювання співвідно-

шення P_2O_5 і модифікуючих оксидів дозволяє цілеспрямовано змінювати ступінь полімеризації фосфатної сітки, співвідношення структурних одиниць Q^n та жорсткість локального оточення активаторів [95–96]. Зі зменшенням частки P_2O_5 і зростанням концентрації модифікаторів підвищується деполімеризація сітки, що супроводжується зміною координаційного числа та симетрії оточення іонів Eu^{3+} , а отже, – інтенсивності та спектрального розподілу їхнього випромінювання [97–99]. Введення оксидів полівалентних елементів виконує подвійну функцію: з одного боку, вони перебудовують структуру скла [100], а з іншого – формують оксоаніонні угруповання, здатні виступати сенсibilізаторами люмінесценції через механізми перенесення енергії [101–102]. Водночас надзвичайно важливим є контроль концентрації Eu^{3+} , оскільки перевищення оптимального вмісту призводить до зменшення міжіонних відстаней, активації перехресної релаксації та розвитку концентраційного гасіння, що обмежує квантовий вихід випромінювання [103–105]. Серед рекордсменів з квантового виходу варто відмітити скло $22\text{K}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{ZrO}_2-(63-\text{X})\text{P}_2\text{O}_5-5\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{XEu}_2\text{O}_3$, абсолютний квантовий вихід люмінесценції якого сягає 64,69 % за вмісту 2,0 % мол. Eu_2O_3 [103], та скло $60\text{P}_2\text{O}_5-15\text{ZnO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{BaO}-10\text{PbO}$ що має квантовий вихід 95 % за вмісту 1.5 % мол. Eu_2O_3 [104].

Не менш перспективним підходом є керована кристалізація фосфатних стекол із формуванням склокерамічних матеріалів, у яких активатор локалізується переважно у кристалічній фазі з визначеною симетрією, тоді як аморфна матриця забезпечує технологічність та механічну цілісність матеріалу.

Так, для вивчення умов співіснування аморфної та кристалічної фази в системі $99,75 (75 \text{ NaPO}_3 - (25-x) \text{ CaO} - x \text{ CaF}_2) - 0,25 \text{ Eu}_2\text{O}_3$ (де $x = 0, 10, 20, 25$ мол.%) виявлено зміни структурних і хімічних характеристик – більш рівномірний розподіл домішок та зменшення ковалентності зв'язків – зі зростанням вмісту CaF_2 за допомогою оптичного зонду Eu^{3+} [106].

Термічне оброблення фосфатно-фторидного скла наведеного складу зазнає кристалізації декількох фаз, серед яких CaF_2 , що утворюються лише при $x = 25$. Більшість іонів Eu^{3+} не входять до складу кристалічної фази й залишаються у аморфній матриці склокераміки.

У випадку відпалу скла $(55-x)\text{P}_2\text{O}_5 - (30+x)\text{ZnO} - 15\text{Na}_2\text{O}$ зафіксовано формування $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ [107], для системи $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaF}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ виявлено стантанне утворення кристалітів NaYF_4 [108]. Така структурна ієрархія дозволяє поєднати високу інтенсивність і спектральну селективність кристалічних люмінофорів із композиційною гнучкістю скла [109]. Важливим параметром синтезу є також регулювання окисного потенціалу розплаву, що визначає стабільність ступенів окиснення як активаторів, так і сенсibilізаторів, особливо за присутності полівалентних елементів [110–111]. Контроль атмосфери плавлення, температурно-часових режимів і складу шихти дозволяє запобігати небажаним редокс-перетворенням [33], забезпечуючи відтворюваність спектральних характеристик та довготривалу стабільність функціональних властивостей модифікованих фосфатних люмінофорів [112–113].

Таким чином, фосфатні розплавлені системи дозволяють реалізувати комп-

лексний підхід до дизайну люмінофорів, в якому структура матриці, координаційне оточення активатора та наявність сенсibilізаторів розглядають як взаємопов'язані параметри. Поєднання аморфних і кристалічних компонентів відкриває перспективи створення матеріалів із регульованими спектральними характеристиками, високою інтенсивністю випромінювання та стабільністю функціональних властивостей.

ВИСНОВКИ. Узагальнення сучасних літературних даних та власних результатів свідчить про те, що фосфатні стекла, модифіковані оксидами полівалентних елементів, є складними багаторівневими системами, властивості яких визначають не лише за середнім складом, але й локальною структурною та хімічною неомогенністю. Введення B_2O_3 , MoO_3 , WO_3 та інших оксидів-модифікаторів істотно впливає на співвідношення Q^n -структурних одиниць фосфатної підсітки, характер зв'язків $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, $\text{P}-\text{O}-\text{B}$, $\text{P}-\text{O}-\text{Mo (W)}$ та на розподіл місткових і немісткових атомів кисню. Бор проявляє амфотерну поведінку та здатність до координаційної перебудови $[\text{BO}_3] \rightarrow [\text{BO}_4]$, що супроводжується зростанням ступеня зшивання сітки та підвищенням хімічної і термічної стійкості. Оксиди молібдену та вольфраму, залежно від концентрації й умов синтезу, можуть інтегруватися у фосфатну мережу у вигляді тетраедричних або октаедричних фрагментів, ініціювати деполімеризацію або класифікацію, а також формувати редокс-активні центри, що визначають електронні та оптичні властивості скла.

Показано, що сучасні методи структурної характеристики, передусім спектроскопія комбінаційного розсіювання у поєднанні з люмінесцентною спектроскопією

дозволяють встановити зв'язок між локальною координацією полівалентних центрів, редокс-рівновагою та функціональними характеристиками матеріалів. Особливого значення це набуває для систем, легованих Eu^{3+} , де симетрія локального оточення та ступінь полімеризації матриці безпосередньо визначають інтенсивність гіперчутливих переходів і квантовий вихід люмінесценції. Таким чином, фосфатні та борофосфатні стекла, які модифіковано оксидами полівалентних елементів, слід розглядати як керовані функціональні середовища, у яких структурна неомогенність і нанокристалізація виступають не дефектами, а інструментами тонкого налаштування властивостей – від оптичних і люмінесцентних до механічних, електричних та біоактивних.

Перспективи подальших досліджень

Подальший розвиток цієї тематики доцільно спрямувати на кількісне встановлення кореляцій між параметрами ближнього порядку (розподіл Q^n частка $[\text{BO}_4]$, співвідношення $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ та $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$) і макроскопічними властивостями – температурою склування, хімічною стійкістю, шириною забороненої зони, оптичними характеристиками та їхньою стабільністю. Перспективним є використання *in situ* високотемпературної КР- та ЯМР-спектроскопії для моніторингу перебудови структури в розплаві та під час керованої кристалізації, що дозволить глибше зрозуміти механізми зародження та росту нанокристалічних фаз у фосфатних матрицях. Важливим напрямом є також комп'ютерне моделювання (*ab initio* та методи молекулярної динаміки) для прогнозування стабільності змішаних борат-фосфатних фрагментів і редокс-рів-

новаги полівалентних центрів.

У прикладному аспекті актуальними залишаються дослідження скла для технологій phosphor-in-glass, оптичних конверторів випромінювання, твердотільних джерел світла, γ -екрануючих матеріалів та біоактивних систем контролюваного розчинення. Особливий інтерес становить поєднання оксидів полівалентних елементів із рідкісноземельними активаторами (Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+}) з метою реалізації ефективного переносу енергії та стабілізації потрібного валентного стану в умовах змінного окисного потенціалу. Подальші дослідження мають бути спрямованими на розроблення композицій з керованою наноструктурою, де баланс між аморфною та кристалічною фазами забезпечуватиме оптимальне поєднання механічної міцності, хімічної стійкості та високої функціональної активності, що відкриває широкі перспективи для створення нового покоління інтелектуальних склокерамічних матеріалів.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВЦІ РУКОПІСУ:

К. В. Тереміленко – підготовка основної частини рукопису, оброблення та систематизація даних, узагальнення літературних джерел.

В. О. Зозуля – пошук і аналіз наукової літератури, збір первинних даних, систематизація інформації.

М. С. Слободяник – формулювання концепції дослідження, фінальне редагування та рецензування рукопису, формулювання висновків, наукове керівництво.

Усі автори ознайомилися з результатами дослідження та схвалили остаточну версію статті.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.



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

PHOSPHATE GLASSES MODIFIED WITH MULTIVALENT ELEMENTS: STRUCTURAL, PHYSICOCHEMICAL, AND OPTICAL PROPERTIES (review).

**K. V. Terebilenko, V.O. Zozulia,
M. S. Slobodyanik**

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

This review summarizes current advances in the study of phosphate glasses modified with multivalent elements, with particular emphasis on the influence of boron, molybdenum, and tungsten oxides on their structural, physicochemical, and functional properties. The role of B_2O_3 as both a glass former and a modifier is discussed, highlighting its contribution to enhanced thermal and chemical stability of the phosphate matrix through the formation of mixed borophosphate structural units.

The effects of MoO_3 and WO_3 as multivalent oxide components on the polymerization of the phosphate network, redox equilibrium, electronic structure, and optical properties of the glasses are analyzed. Particular attention is paid to variable oxidation states (Mo^{5+}/Mo^{6+} , W^{5+}/W^{6+}), which determine charge transfer processes, polaron-type conductivity, and photochromic behavior. The relationship between

glass structure and electrical transport, including the competition between ionic and electronic mechanism, is also discussed.

Modern approaches to the synthesis of phosphate glasses, including melt-quenching and sol-gel methods, are briefly considered, together with structural characterization techniques. Special attention is devoted to Raman spectroscopy as a key tool for identifying Q^n structural units and evaluating the degree of polymerization of the phosphate network.

Special emphasis is placed on the luminescent properties of modified phosphate glasses doped with Eu^{3+} ions, as well as to the sensitizing function of modifier oxides introduced into the system.

The influence of the amorphous matrix composition and the nature of multivalent modifiers on the intensity, spectral distribution, asymmetry, and local environment of Eu^{3+} emission centers is discussed, together with energy transfer processes and concentration quenching effects. The prospects for the application of such systems in photonics, optoelectronics, sensing, and phosphor materials are outlined. In addition, the review addresses key challenges associated with the stability, control of variable oxidation states, and optimization of the functional characteristics of modified phosphate glasses.

Keywords: phosphate glass; melt-quenching method; boron oxide; molybdenum oxide; tungsten oxide; luminescence; europium.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Es-soufi H., Ouachouo L., Sayyed M. I., Bih L. Evaluating mechanical, durability, and gamma shielding performance in boro-phosphate glasses with tungsten oxide replacements. *Opt.*

- Mater.* 2024. **157**. P. 116424.
doi: 10.1016/j.optmat.2024.116424.
- [2] Choudhary B.P., Singh N.B. Phosphate Glasses: Synthesis, Properties and Applications. In: Ikhtmayies, S.J. (eds) *Advances in Glass Research*. Advances in Material Research and Technology. Springer, Cham. 2023. P. 79–112.
doi: 10.1007/978-3-031-20266-7_3.
- [3] Kawamoto H., Koshimizu M., Fujimoto Y., Asai K. Radiophotoluminescence behavior in Ag-doped phosphate glasses. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2022. **62**(1). P. 010501.
doi: 10.35848/1347-4065/ac9cb0.
- [4] Pradhan S., Chakladar N. D. Tailoring the composition of quaternary phosphate glass system for suitability in implant application. *Ceram. Int.* 2025. **51**(19). P. 29388–29399.
doi: 10.1016/j.ceramint.2025.04.143.
- [5] Ntarisa A. V., Saha S., Quang N. D., Cheewasukhanont W., Wantana N., Anjum F., Pakawanit P., Phoovasawat C., Kim H.J., Intachai N., Kothan S., Kaewkhao J. Luminescence properties of Tb³⁺-doped sodium phosphate glasses for green laser and X-ray imaging application. *Radiat. Phys. Chem.* 2024. **222**. P. 111852.
doi: 10.1016/j.radphyschem.2024.111852.
- [6] Alazab H.A., El-Ahll L.S., Ghany H.A., Saudi H.A., Salama E. Evaluation of the optical properties and radiation shielding effectiveness of barium-containing nickel phosphate borosilicate glasses. *Opt. Mater.* 2025. **159**. P. 116587.
doi: 10.1016/j.optmat.2024.116587.
- [7] Biswas D., Mandal A., Mondal R., Kabi S., Modak N. Influence of lithium-ion doping on electrical and dielectric properties of zinc-borate-phosphate glass for improved energy storage. *J. Alloy. Compd.* 2024. **1005**. P. 176170.
doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176170.
- [8] Krishnan L., Chakrabarty P., Govarthanan K., Rao S., Santra T.S. Bioglass and nano bioglass: A next-generation biomaterial for therapeutic and regenerative medicine applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. **277**. P. 133073.
doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.133073.
- [9] Fernandes J.S., Gentile P., Pires R.A., Reis R.L., Hatton P.V. Multifunctional bioactive glass and glass-ceramic biomaterials with antibacterial properties for repair and regeneration of bone tissue. *Acta Biomater.* 2017. **59**. P. 2–11.
doi: 10.1016/j.actbio.2017.06.046.
- [10] Wiącek A.E., Jurak M., Przykaza K., Pastuszak K. Challenges and perspectives of bioglass/chitosan-based coatings on solid supports. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2025. **350**. P. 103768.
doi: 10.1016/j.cis.2025.103768.
- [11] Hench L.L. Physiological factors at bioceramic interfaces. In *Surfaces and Interfaces of Glass and Ceramics* (pp.). Boston, MA: Springer US. 1974. P. 265–282.
doi:10.1007/978-1-4684-3144-5_15.
- [12] Rau J.V., De Bonis A., Curcio M., Schuhladen K., Barbaro K., De Bellis G., Boccaccini A.R. Borate and silicate bioactive glass coatings prepared by nanosecond pulsed laser deposition. *Coatings*. 2020. **10**(11): P. 1105.
doi:10.3390/coatings10111105.
- [13] Ali S., Hemeda O.M., Elhussiny F., Elmekawy A. In vitro assessment of the bioactivity of borate-based bioactive glasses: how different conditions influence hydroxyapatite formation. *Appl. Phys. A*. 2025. **131**(9). P. 742.
doi: 10.1007/s00339-025-08876-2.
- [14] Abodunrin O.D., El Mabrouk K., Bricha M. A review on borate bioactive glasses (BBG): effect of doping elements, degradation, and applications. *J. Mater. Chem. B*. 2023. **11**(5). P. 955c973.
doi:10.1039/D2TB02505A.
- [15] R. Wetzel, O. Bartzok, D. Brauer. Influence of low amounts of zinc or magnesium substitution on ion release and apatite formation of bioglass 45S5. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2020. **31**(10). P. 1–10.
doi: 10.1007/s10856-020-06426-1.
- [16] K. Thind, K. Singh, V. Kumar, G. Sharma, D. Singh, D. Singh, Compositional dependence of in-vitro bioactivity in sodium calcium borate

- glasses. *J. Phys. Chem. Solids*. 2009. **70**(8). P. 1137–1141.
doi: 10.1016/j.jpcs.2009.05.025.
- [17] Pandayil J.T., Boetti N.G., Janner D. Advancements in biomedical applications of calcium phosphate glass and glass-based devices a review. *J. Funct. Biomater*. 2024. **15**(3). P. 79.
doi: 10.3390/jfb15030079.
- [18] Sonowal L., Gautam S., Mambiri L. T., Depan D. Advancements of bioceramics in biomedical applications. *Next Mater*. 2025. **9**. P. 101010.
doi: 10.1016/j.nxmate.2025.101010.
- [19] Seboui Z., Hraiech S., Hamzaoui A.H. Investigation of physical properties of Mn doped lead phosphate glasses. *Opt. Mater*. 2025. **158**. P. 116503.
doi: 10.1016/j.optmat.2024.116503.
- [20] Koo J., Bae B.S., Na, H.K. Raman spectroscopy of copper phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. **212**(2-3). P. 173–179.
doi: 10.1016/S0022-3093(96)00651-5.
- [21] Jiang Z.H., Zhang Q.Y. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach. *Prog. Mater. Sci*. 2014. **61**. P. 144–215.
doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.12.001.
- [22] Reddy C.K.K., Ravuri B.R., Reddy C.V.K., Rao K.V. Influence of nanocrystalline phases on the electrical properties of lithium titanate phosphate glass ceramics mixed with Ga_2O_3 nanocrystals. *Phase Transit*. 2012. **85**(3). P. 218–234. doi: 10.1080/01411594.2011.603072.
- [23] Marzouk M.A., Ali I.S. Enhancing the luminescent properties of strontium phosphate glass via controlled crystallization and rare earth dopants. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2024. **35**(27). P. 1767.
doi: 10.1007/s10854-024-13460-0.
- [24] Hizhnyi Y., Borysiuk V., Chornii V., Suchocki A., Terebilenko K., Zhydachevskyy Y., Nedilko S. Luminescent P_2O_5 - MoO_3 - Bi_2O_3 - K_2O Glasses and Glass-Ceramics on Their Basis: Insights from Experimental and Computational Studies. *J. Compos. Sci*. 2025. **9**(3). P. 113.
doi: 10.3390/jcs9030113.
- [25] Hammi M., Bargani M., Bourakadi K.E., Ed-Daoui A., Haimeur A.E. Advancements in PbO - P_2O_5 binary phosphate glasses: structural insights, synthesis methods, and emerging applications. *Discov. Appl. Sci*. 2025. **7**(7). P. 779.
doi: 10.1007/s42452-025-07280-y.
- [26] He M., Jia J., Zhao J., Qiao X., Du J., Fan X. Glass-ceramic phosphors for solid state lighting: a review. *Ceram. Int.*. 2021. **47**(3). P. 2963–2980.
doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.227.
- [27] Fulchiron R., Belyamani I., Otaigbe J.U., Bonor-Legaré, V. A simple method for tuning the glass transition process in inorganic phosphate glasses. *Sci. Rep*. 2015. **5**(1). P. 8369.
doi: 10.1038/srep08369.
- [28] Barik S.K., Senapati A., Balakrishnan S., Ananthasivan K. Synthesis and characterization of rare-earth doped aluminium phosphate glasses. *Prog. Nucl. Energy*. 2022. **152**. P. 104372.
doi: 10.1016/j.pnucene.2022.104372.
- [29] Bai J., Brow R.K., Kim C.W., Sandineni P., Choudhury A. Redox effects on the structure and properties of Na-Mo-Fe-phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. **557**. P. 120573.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120573.
- [30] Lepry W.C., Nazhat S.N. A review of phosphate and borate sol-gel glasses for biomedical applications. *Adv. NanoBiomed Res*. 2021. **1**(3). P. 2000055. doi: 10.1002/anbr.202000055.
- [31] Pickup D.M., Newport R.J., Knowles J.C. Sol-gel phosphate-based glass for drug delivery applications. *J. Biomater. Appl*. 2012. **26**(5). P. 613–622.
doi: 10.1177/0885328210380761.
- [32] Carta D., Pickup D.M., Knowles J.C., Ahmed I., Smith M.E., Newport R.J. A structural study of sol-gel and melt-quenched phosphate-based glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. **353**(18–21). P. 1759–1765.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.008.
- [33] Šantić A., Nikolić J., Renka S., Pavić L., Moš-

- ner P., Koudelka L., Moguš-Milanković A. A versatile role of WO_3 and MoO_3 in electrical transport in phosphate glasses. *Solid state ionics*. 2022. **375**. P. 115849.
doi: 10.1016/j.ssi.2021.115849.
- [34] Calas G., Cormier L., Galois L., Jolivet P. Structure–property relationships in multi-component oxide glasses. *C. R. Chimie*. 2002. **5**(12). P. 831–843.
doi: 10.1016/S1631-0748(02)01459-5.
- [35] Yadav A.K., Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Adv*. 2015. **5**(83). P. 67583–67609.
doi: 10.1039/C5RA13043C.
- [36] Chromíková M., Hruška B., Holubová J., Lissová M., Liška M. The Raman spectra and structure of $\text{PbO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B*. 2016. **57**(1). P. 32–36.
doi: 10.13036/1753-3562.57.1.056.
- [37] Rao K.S., Reddy M.S., Kumar V.R., Veeraiah N. Dielectric, magnetic and spectroscopic properties of $\text{Li}_2\text{O-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass system with Ag_2O as additive. *Mater. Chem. Phys.* 2008. **111**(2–3). P. 283–292.
doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.04.012.
- [38] Goj P., Wajda A., Stoch P. Raman imaging as a useful tool to describe crystallization of aluminum/iron-containing polyphosphate glasses. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. **41**(8). P. 4572–4583.
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.028.
- [39] Kilic G., Ilik E., Mahmoud K.A., El-Agawany F.I., Alomairy S., Rammah Y.S. The role of B_2O_3 on the structural, thermal, and radiation protection efficacy of vanadium phosphate glasses. *Appl. Phys. A*. 2021. **127**. P. 265.
doi: 10.1007/s00339-021-04409-9.
- [40] Sadeq M.S., Sharafelden A.S., Reda F.M., Ibrahim M.H. Effect of ZnO on the structure, optical properties and ESR studies of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass system. *Ceram. Int.* 2025. **51**(4). P. 4878–4890.
doi: 10.1016/j.ceramint.2024.11.461.
- [41] Harada T., Takebe H., Kuwabara M. Effect of B_2O_3 addition on the thermal properties and structure of bulk and powdered barium phosphate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. **89**(1). P. 247–250.
doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00656.x.
- [42] Kim N.J., Im S.H., Kim D.H., Yoon D.K., Ryu B.K. Structure and properties of borophosphate glasses. *Electron. Mater. Lett.* 2010. **6**(3). P. 103–106.
doi: 10.3365/eml.2010.09.103.
- [43] Zheng J., Wang H., Lin S., Pan Z., Yang Q., Liu J. Spectral characteristics of highly thermally stable Eu^{3+} -doped $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$ glasses for tricolor WLEDs and red lasers. *J. Alloys Compd.* 2025. **1010**. P. 177668.
doi: 10.1016/j.jallcom.2024.177668.
- [44] Sdiri N., Elhouichet H., Ferid M. Effects of substituting P_2O_5 for B_2O_3 on the thermal and optical properties of sodium borophosphate glasses doped with Er. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. **389**. P. 38–45.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.031.
- [45] Терещенко К., Саєнко Л., Зозуля В., Слободяник М. Синтез, будова й оптичні властивості скла на основі фосфато-боратів натрію, модифікованих оксидом молібдену(VI) та оксидом європію(III). *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. 2024. **59**(1). С. 26–30.
doi: 10.17721/1728-2209.2024.1(59).4.
- [46] Chanthima N., Tariwong Y., Kaewkhao J., Sangwanatee N., Hongtong W., Kaewkhao J. White light emission of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses doped with Dy^{3+} ion. *Mater. Today: Proc.* 2021. **43**. P. 2498–2507.
doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.609.
- [47] Sharmin N., Rudd C.D. Structure, thermal properties, dissolution behaviour and biomedical applications of phosphate glasses and fibres: a review. *J. Mater. Sci.* 2017. **52**(15). P. 8733–8760.
doi: 10.1007/s10853-017-0784-4.
- [48] Brow R.K. The structure of simple phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. **263**. P. 1–28.

- doi: 10.1016/S0022-3093(99)00620-1.
- [49] Bodiang K., Delevoye L., Podor R., Mear F.O. Role of molybdenum on the structure and properties of $A_2O-P_2O_5-MoO_3$ ($A = Na, Ag, Rb, Cs$) glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2023. **606**: P. 122193.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122193.
- [50] Lovi J., Sen S. Structure and rheological behavior of mixed-alkali molybdate and tungstate glasses and liquids. *J. Non-Cryst. Solids*. 2024. **639**: P. 123083.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.123083.
- [51] Kalenda P., Koudelka L., Mošner P., Montagne L., Revel B. Glass-forming ability and the structure of glasses in the $BaO-WO_3-P_2O_5$ system. *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. **541**: P. 120145.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120145.
- [52] Koudelka L., Kupetska O., Kalenda P., Mošner P., Montagne L., Revel B. Crystallization of sodium molybdate-phosphate and tungstate-phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. **500**: P. 42–48.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.028.
- [53] Ouachouo L., Jerroudi M., Ouaha A., Es-soufi H., Taoussi S., Chaiboub I., Haily E., Mannoun B., Bih L. Electrical, optical, and structural studies of lithium tungstate-based-phosphate glasses and glass-ceramics. *Mater. Sci. Eng.: B*. 2024. **308**: P. 117591.
doi: 10.1016/j.mseb.2024.117591.
- [54] Bih L., Abbas L., Nadiri A., Khemakhem H., Elouadi B. Investigations of molybdenum redox phenomenon in $Li_2O-MoO_3-P_2O_5$ phosphate glasses. *J. Mol. Struct.* 2008. **872**(1). P. 1–9.
doi: 10.1016/j.molstruc.2007.02.005.
- [55] Renka S., Pavić L., Tricot G., Mošner P., Koudelka L., Moguš-Milanković A., Šantić A. A significant enhancement of sodium ion conductivity in phosphate glasses by addition of WO_3 and MoO_3 : The effect of mixed conventional–conditional glass-forming oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. **23**(16). P. 9761–9772.
doi: 10.1039/D1CP00498K.
- [56] Er-Rafai A., El Moudane M., Alaoui Y., Laou-rayed M., Taibi M.H., Warad I., Guenbour A., Bellaouchou A., Zarrouk A. Effect of molybdenum oxide on structural characteristics, thermal properties, and chemical dissolution of $(50-x)K_2O-xMoO_3-50P_2O_5$ phosphate glasses. *Biointerf. Res. Appl. Chem.* 2023. **13**: P. 294.
doi: 10.33263/BRIAC133.294.
- [57] Mošner P., Kupetska O., Koudelka L. Sodium phosphate glasses modified by MoO_3 and WO_3 . *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol B*. 2018. **59**(5). P. 213–220.
doi: 10.13036/17533562.59.5.020.
- [58] Renka S., Banhatti R.D., Tricot G., Kalenda P., Pavić L., Mošner P., Koudelka L., Šantić A. Glass structure as a driver of polaronic conductivity in phosphate glasses containing MoO_3 and WO_3 . *J. Mater. Chem.: C*. 2023. **11**(28). P. 9628–9639.
doi: 10.1039/d3tc00954h.
- [59] Sadeq M.S., El-Bashir B.O., Almuqrin A.H., Sayyed M.I. The tungsten oxide within phosphate glasses to investigate the structural, optical, and shielding properties variations. *J. Mater. Sci: Mater. Electron*. 2021. **32**(9). P. 12402–12413.
doi: 10.1007/s10854-021-05871-0.
- [60] Dousti M.R., Poirier G.Y., de Camargo A.S.S. Tungsten sodium phosphate glasses doped with trivalent rare earth ions (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+}) for visible and near-infrared applications. *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. **530**: P. 119838.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119838.
- [61] Dousti M.R., Poirier G.Y., de Camargo A.S.S. Structural and spectroscopic characteristics of Eu^{3+} -doped tungsten phosphate glasses. *Opt. Mater.* 2015. **45**: P. 185–190.
doi: 10.1016/j.optmat.2015.03.033.
- [62] Kitagawa Y., Ueda J., Tanabe S. A brief review of characteristic luminescence properties of Eu^{3+} in mixed-anion compounds. *Dalton Trans.* 2024. **53**(19). P. 8069–8092.
doi: 10.1039/D4DT00191E.
- [63] Song J., Zhang C., Xu C., Qiang Y., Lu A.,

- Han L. Thermal stability and spectroscopic properties-doped phosphate glass for display device applications. *Appl. Phys. A*. 2022. **128**(7). P. 629.
doi: 10.1007/s00339-022-05775-8.
- [64] Han L., Zhang Q., Song J., Xiao Z., Qiang Y., Ye X., You W., Lu A. A novel Eu^{3+} -doped phosphate glass for reddish orange emission: Preparation, structure and fluorescence properties. *J. Lumin.* 2020. **221**. P. 117041.
doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117041.
- [65] Jha K., Jayasimhadri M., Haranath D., Jang K. Influence of modifier oxides on spectroscopic properties of Eu^{3+} doped oxy-fluoro tellurophosphate glasses for visible photonic applications. *J. Alloys Compd.* 2019. **789**. P. 622–629.
doi: 10.1016/j.jallcom.2019.02.277.
- [66] Priya R., Kaur D., Attri K., Kaur S., Sharda D., Choudhury D., Pandey O.P. Structural, luminescent and in vitro studies of europium-doped soda lime phosphate glasses. *Luminescence*. 2024. **39**(2). P. 4652.
doi: 10.1002/bio.4652.
- [67] Al-Buriah M.S., Alsaiari N.S., Baskin M.U., Olarinoye I.O. Recent progress in the radiation shielding performance of common glass systems: The roles of different class of modifiers. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2025. **18**(1). P. 101264.
doi: 10.1016/j.jrras.2024.101264.
- [68] Kaur P., Singh T., Kaur P. Impact of heat treatment on structural and optical properties of europium based phosphate glasses for photonic applications. *Physica B: Condens. Matter*. 2025. **714**. P. 417483.
doi: 10.1016/j.physb.2025.417483.
- [69] Kaur P., Kaur P., Singh T. Thermal stability and spectroscopic properties of Eu-doped phosphate glasses for lasing applications. *Ceram. Int.* 2024. **50**(5). P. 7868–7877.
doi: 10.1016/j.ceramint.2023.12.115.
- [70] Gasiorowski A., Benavente J.F., Bilski P., Mroziak A. Extended study of the influence of europium doping on phosphate glass. *Radiat. Phys. Chem.* 2024. **220**. P. 111696.
doi: 10.1016/j.radphyschem.2024.111696.
- [71] El Jouad M., Gaumer N., Siniti M., Touhtouh S., Hajjaji A. Structural, physical, thermal and optical spectroscopy studies of the europium doped strontium phosphate glasses. *Inorg. Chem. Commun.* 2023. **151**. P. 110563.
doi: 10.1016/j.inoche.2023.110563.
- [72] Meejitpaisan P., Kedkaew C., Kaewkhao J. Spectroscopic properties of Eu^{3+} -doped gadolinium calcium phosphate and fluorophosphates glasses. *Mater. Today: Proc.* 2018. **5**(6). P. 13926–13933.
doi: 10.1016/j.inoche.2023.110563.
- [73] Fazal S., Zaman F., Ali S., Iqbal Y., Chanithima N., Tuscharoen S., Ali M., Hayat K., Zulfikar S., Arshad M., El-Denglawey A., Kaewkhao J. Investigation of europium-doped aluminium phosphate glass for red light generation. *Ceram. Int.* 2022. **48**(17). P. 24751–24757.
doi: 10.1016/j.ceramint.2022.05.124.
- [74] Norkus M., Skruodienė M., Niaura G., Šarakovskis A., Skaudžius R. New low-temperature phosphate glasses as a host for Europium Ions. *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. **569**. P. 120966.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120966.
- [75] Schubert E.F., Kim J.K. Solid-state light sources getting smart. *Science*. 2005. **308**(5726). P. 1274–1278.
doi: 10.1126/science.1108712.
- [76] Zhang C., Wu J., Song J., Li X. Preparation of Eu ions doped $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ transparent glass ceramics and their luminescence properties. *Ceram. Int.* 2024. **50**(19). P. 34609–34615.
doi: 10.1016/j.ceramint.2024.06.268.
- [77] Sun J., Zhang B., Zhu W., Huang F., Lei R., Ma H., Ye R., Hua Y., Xu S. Enhancement of luminescence and thermal stability of $\text{NaLi}_3\text{SiO}_4$: Eu phosphor by co-doping K^+ ions. *J. Solid State Chem.* 2024. **329**. P. 124437.
doi: 10.1016/j.jssc.2023.124437.
- [78] Damodaraiah S., Prasad V.R., Lakshmi R.V., Ratnakaram Y.C. Luminescence behaviour

- and phonon sideband analysis of europium doped Bi_2O_3 based phosphate glasses for red emitting device applications. *Opt. Mater.* 2019. **92**. P. 352–358.
doi: 10.1016/j.optmat.2019.04.060.
- [79] Teja V.R., Sreenivasulu M., Chavan V.K. Glasses doped with europium ions for use in optoelectronic devices: W-LED. *Ceram. Int.* 2025. **51**(8). P. 10077–10094.
doi: 10.1016/j.ceramint.2024.12.439.
- [80] Bassam S.A., Naseer K.A., Sangeeth C.S., Alqahtani M.S., Thottappali M.A., Khandaker M.U., El Shiekh E. Effect of Europium Oxide on Structural, Mechanical, Optical, and Radiation Shielding Properties of Silver-Doped Oxyfluoro Phospho-Silicate Glasses. *Radiat. Phys. Chem.* 2026. **243**. P. 113678.
doi: 10.1016/j.radphyschem.2026.113678.
- [81] Thanyaphirak W., Yasaka P., Boonin K., Busayaporn W., Tariwong Y., Intachai N., Kothan S., Kim H.J., Kaewkhao J. Asymmetry effect on luminescence behaviors phospho-tellurite glass doped Eu^{3+} : Judd-Ofelt analysis and EXAFS investigations. *Ceram. Int.* 2025. **51**(18). P. 25340–25350.
doi: 10.1016/j.ceramint.2025.03.218.
- [82] Yodkantee D., Prasatkhetragarn A., Wantana N., Chanthima N., Kothan S., Intachai N., Yimnirun R., Kim H.J., Kaewkhao J. Luminescence properties of Eu^{3+} -doped potassium-gadolinium-phosphate glasses. *Optik.* 2024. **301**. P. 171681.
doi: /10.1016/j.ijleo.2024.171681.
- [83] Priya M., Dhavamurthy M., Suresh A.A., Mohapatra M.M. Luminescence and spectroscopic studies on Eu^{3+} -doped borate and boro-phosphate glasses for solid state optical devices. *Opt. Mater.* 2023. **142**. P. 114007.
doi: 10.1016/j.optmat.2023.114007.
- [84] Hsouna N., Bouzidi C. Spectroscopic properties of Eu-doped P_2O_5 , Al_2O_3 and Na_2O phosphate glasses. *Inorg. Chem. Commun.* 2024. **163**. P. 112258.
doi: 10.1016/j.inoche.2024.112258.
- [85] Singkiburin N., Srisittipokakun N., Kiwsakunkran N., Rajaramakrishna R., Sarumaha C.S., Busayaporn W., Angnanon A., Intachai N., Kothan S., Kim H.J., Kaewkhao J. Influence of asymmetry around Eu^{3+} ion on luminescence behaviours of $\text{ZnO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses synthesized by microwave and conventional melting methods: Red emitting material application. *Radiat. Phys. Chem.* 2025. **237**. P. 113082.
doi: 10.1016/j.radphyschem.2025.113082.
- [86] Cherbib M.A., Khattech I. Structure and peculiar luminescence of Eu^{3+} -doped sodium/alkaline earths phosphate glasses. *J. Lumin.* 2021. **239**. P. 118349.
doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118349.
- [87] Pecharromán C., Marcelo G., González S., Hosseinpour M., Menéndez J.L., Cabal B. Structural and optical properties of Rare Earth doped low melting point phosphate glasses. *Ceram. Int.* 2025. **51** (28). P. 55980–55991.
doi: 10.1016/j.ceramint.2025.09.312.
- [88] Pusdekar A., Ugemuge N.S., Kshetrapal S., Dhakla S., Deendyal P.K., Kumar P., Kashyap M.K., Moharil S.V. Emergence of luminescence in $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{WO}_4)_4:\text{RE}^{3+}$ (RE= Sm, Eu, Tb and Dy) for optoelectronic applications. *Inorg. Chem. Commun.* 2025. **180**. P. 114947.
doi: 10.1016/j.inoche.2025.114947.
- [89] Gu, J., Xie, F., Yu, H., Wang, S., Tao, C., Mao, H., ... & Zhong, S. Electronic structure, colour-tunable emission and energy transfer in $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{WO}_4)_8:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors for white light-emitting diodes. *Dalton Transactions.* 2024. **53**(37). P. 15742–15749.
doi: 10.1039/D4DT02121E.
- [90] Weimin J., Chuangyu W., Shengwei G., Zengming Q., Hongwei D., Feng W. Luminescence properties and energy transfer behavior of novel $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors for ultraviolet-excited white light-emitting diodes. *J. Alloys Comp.* 2025, **1044**. P. 184470.
doi: 10.1016/j.jallcom.2025.184470.
- [91] Hreniak D., Doskocz J., Głuchowski P., Lisi-

- ecki R., Stręk W., Vu N., Loc D.X., Anh T.K., Bettinelli M., Speghini A. Enhancement of luminescence properties of Eu^{3+} : YVO_4 in polymeric nanocomposites upon UV excitation. *J. Lumin.* 2011. **131**(3). P. 473–476. doi: 10.1016/j.jlumin.2010.10.028.
- [92] Chenu S., Lebullenger R., Rocherullé J. Characterization of $\text{NaPO}_3\text{--SnO--WO}_3$ glasses prepared by microwave heating. *J. Mater. Sci.* 2010. **45**(23). P. 6505–6510. doi: 10.1007/s10853-010-4739-2.
- [93] Agti F.Z., Soltani M.T., Santos L.F., Messaoudi A., Guesmia N., Ligny D.D. Physical, mechanical properties and optical dispersion in $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--NaPO}_3\text{--WO}_3$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2022. **576**. P. 121249. doi: /10.1016/j.jnoncrysol.2021.121249.
- [94] Poirier G., Ottoboni F.S., Castro Cassanjes F., Remonte Á., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L. Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. *J. Phys. Chem. B*. 2008. **112**(15). P. 4481–4487. doi: 10.1021/jp711709r.
- [95] Pradheesha K., Sivakumar T., Vinothkumar P. Exploring praseodymium-doped tin phosphate glass: Tailoring luminescence, optical and γ -ray shielding properties for solid state laser and optoelectronic device applications. *Ceram. Int.* 2025. **51**(29). P. 61357–61373. doi: 10.1016/j.ceramint.2025.10.330.
- [96] Dhinakaran A.P., Vinothkumar P., Senthil T.S., Kalpana S. Investigation on luminescent characteristics of $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped boro-phosphate glass for cool white LED and radiation shielding applications. *Appl. Phys. A*. 2024. **130**(10). P. 709. doi: 10.1007/s00339-024-07788-x.
- [97] Zhang Z., Cao J., Xue Y., Tan L., Xu S., Yang Z., Peng M. Tunable luminescence from bismuth-doped phosphate laser glass by engineering photonic glass structure. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. **101**(5). P. 1916–1922. doi: 10.1111/jace.15368.
- [98] Wong P.S., Wan M.H., Hussin R., Lintang H.O., Endud S. Structural and luminescence studies of europium ions in lithium aluminium borophosphate glasses. *J. Rare Earths*. 2014. **32**(7). P. 585–592. doi: 10.1016/S1002-0721(14)60112-5.
- [99] Kashif I., Ratep A. Effect of Europium and Gadolinium ion Co-doping on photoluminescence behavior of lithium zinc borate glasses. *Ceram. Int.* 2025. **51**(17). P. 23446–23458. doi: 10.1016/j.ceramint.2025.03.035.
- [100] Shajan D., Murugasen P., Sagadevan S. Studies on structural, optical and spectral properties of Europium oxide doped phosphate glasses. *Optik*. 2017. **136**. P. 165–171. doi: 10.1016/j.ijleo.2017.02.013.
- [101] Zaman F., Abbas J., Ullah I., Khan A., Saqib N.U., Mukamil S., Albargi H.B., Rooh G., Srisittipokakun N., Rachniyom W., Intachai N., Kothan S., Kaewkhao J. Investigation of energy transfer mechanism in Gd^{3+} to Sm^{3+} and Eu^{3+} in borate glasses for the application of solid-state lighting devices. *Solid State Sci.* 2025. **163**. P. 107878. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2025.107878.
- [102] Sreenivasulu M., Chavan V.K., Teja V.R. Emission modulation and radiative dynamics in Europium-Doped Borate and silicate glass networks. *Appl. Phys. A*. 2025. **131**(12). P. 1019. doi: 10.1007/s00339-025-09144-z.
- [103] Abbas J., Zaman F., Khan A., Saqib N.U., Rooh G., Choodam K., Kanjanaboos P., Intachai N., Kothan S., Albargi H.B., Kiwsakunkran N., Ali S., Ruangtawee Y., Chanthima N., Kaewkhao J. Optimization of luminescence and quantum yield via synergistic energy transfer in $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ activated phosphate glasses for red LEDs display technology. *Ceram. Int.* 2025. **52**(5). P. 5544–5553. doi: 10.1016/j.ceramint.2025.12.317.
- [104] Zhang Y., Liu J., Li P., Wu Y., Sun K., Fang Q., Zhu W. Characteristics and tunable luminescence of a phosphate glass doped with Terbium and Europium for W-LEDs. *Ceram.*

- Int.* 2025. **51**(17). P. 24080–24088.
doi: 10.1016/j.ceramint.2025.03.094.
- [105] Jiménez J.A., Sendova M. Eu³⁺ concentration effects in phosphate glasses: an experimental study linking structural, thermal, and optical properties. *J. Phys. Chem. B.* 2023. **127**(12). P. 2818–2828.
doi: 10.1021/acs.jpcc.2c08400.
- [106] Bondzior B., Hoang T., Petit L. Crystal formation in Eu³⁺-doped oxyfluorophosphate glass-ceramics for luminescence thermometry. *Ceram. Int.* 2023. **49**(24). P. 41186–41193.
doi: 10.1016/j.ceramint.2023.04.155.
- [107] Farag M.A., Ibrahim A., Hassaan M.Y., Ramadan R.M. Enhancement of structural and optical properties of transparent sodium zinc phosphate glass-ceramics nano composite. *J. Aust. Ceram. Soc.* 2022. **58**(2). P. 653–661. doi: 10.1007/s41779-022-00716-3.
- [108] Liang H., Lin X., Ma N., Tong J., He L., Luo Z., Ye L., Lu A. Judd-Ofelt analysis and NIR spectroscopy properties of Nd³⁺-doped Na₂O/NaF-Al₂O₃-Y₂O₃-P₂O₅ glass and transparent glass-ceramics containing NaYF₄ crystals. *Ceram. Int.* 2024. **50**(5). P. 7807–7816.
doi: 10.1016/j.ceramint.2023.12.108.
- [109] Chavan V. K., Sreenivasulu M., Teja V.R. Tailored photonic behavior in Eu³⁺-doped silicate and phosphate glasses: a comparative study for advanced optoelectronic applications. *Spectrosc. Lett.* 2025. P. 1–23.
doi: 10.1080/00387010.2025.2587779.
- [110] Abdallah A., Bouzidi C. Optical characterization of Eu³⁺/Gd³⁺ co-doped Phosphate glasses for efficient energy transfer. *Opt. Mater.* 2025. **172**. P. 117819.
doi: 10.1016/j.optmat.2025.117819.
- [111] Li Q., Liu B., Liu J., Zhang Q., An C., Sun Z., Pulatov B., Wei S., Fan J. Review of glass-ceramics: Solidification of toxic elements and durability. *Waste Manag.* 2025. **200**. P. 114764.
doi: 10.1016/j.wasman.2025.114764.
- [112] Kalahe J., Mahadevan T.S., Lu X., Vienna J.D., Riley B.J., Du J. Insights on the structure and properties of sodium iron phosphate glasses from molecular dynamics simulations. *J. Nucl. Mater.* 2024. **594**. P. 155004.
doi: 10.1016/j.jnucmat.2024.155004.
- [113] Wójcik N.A., Ali S., Kamitsos E.I., Möncke D. Niobate in silicate and phosphate glasses: Effect of glass basicity on crucible dissolution. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2022. **13**(1). P. 121–134.
doi: 10.1111/ijag.16505.

REFERENCES

- [1] Es-soufi H., Ouachouo L., Sayyed M. I., Bih L. Evaluating mechanical, durability, and gamma shielding performance in boro-phosphate glasses with tungsten oxide replacements. *Opt. Mater.* 2024. **157**: 116424.
doi: 10.1016/j.optmat.2024.116424.
- [2] Choudhary B.P., Singh N.B. Phosphate Glasses: Synthesis, Properties and Applications. In: Ikhamyies, S.J. (eds) *Advances in Glass Research*. Advances in Material Research and Technology. Springer, Cham. 2023. 79–112.
doi: 10.1007/978-3-031-20266-7_3.
- [3] Kawamoto H., Koshimizu M., Fujimoto Y., Asai K. Radiophotoluminescence behavior in Ag-doped phosphate glasses. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2022. **62**(1): 010501.
doi: 10.35848/1347-4065/ac9cb0.
- [4] Pradhan S., Chakladar N. D. Tailoring the composition of quaternary phosphate glass system for suitability in implant application. *Ceram. Int.* 2025. **51**(19): 29388–29399.
doi: 10.1016/j.ceramint.2025.04.143.
- [5] Ntarisa A. V., Saha S., Quang N. D., Cheewasukhanont W., Wantana N., Anjum F., Pakawanit P., Phoovasawat C., Kim H.J., Intachai N., Kothan S., Kaewkhao J. Luminescence properties of Tb³⁺-doped sodium phosphate glasses for green laser and X-ray imaging

- application. *Radiat. Phys. Chem.* 2024. **222**: 111852.
doi: 10.1016/j.radphyschem.2024.111852.
- [6] Alazab H.A., El-Ahll L.S., Ghany H.A., Saudi H.A., Salama E. Evaluation of the optical properties and radiation shielding effectiveness of barium-containing nickel phosphate borosilicate glasses. *Opt. Mater.* 2025. **159**: 116587.
doi: 10.1016/j.optmat.2024.116587.
- [7] Biswas D., Mandal A., Mondal R., Kabi S., Modak N. Influence of lithium-ion doping on electrical and dielectric properties of zinc-borate-phosphate glass for improved energy storage. *J. Alloy. Compd.* 2024. **1005**: 176170.
doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176170.
- [8] Krishnan L., Chakrabarty P., Govarthanan K., Rao S., Santra T.S. Bioglass and nano bioglass: A next-generation biomaterial for therapeutic and regenerative medicine applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. **277**: 133073.
doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.133073.
- [9] Fernandes J.S., Gentile P., Pires R.A., Reis R.L., Hatton P.V. Multifunctional bioactive glass and glass-ceramic biomaterials with antibacterial properties for repair and regeneration of bone tissue. *Acta Biomater.* 2017. **59**: 2–11.
doi: 10.1016/j.actbio.2017.06.046.
- [10] Wiącek A.E., Jurak M., Przykaza K., Pastuszek K. Challenges and perspectives of bioglass/chitosan-based coatings on solid supports. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2025. **350**: 103768.
doi: 10.1016/j.cis.2025.103768.
- [11] Hench L.L. Physiological factors at bioceramic interfaces. In *Surfaces and Interfaces of Glass and Ceramics* (pp.). Boston, MA: Springer US. 1974. 265–282.
doi:10.1007/978-1-4684-3144-5_15.
- [12] Rau J.V., De Bonis A., Curcio M., Schuhladen K., Barbaro K., De Bellis G., Boccaccini A.R. Borate and silicate bioactive glass coatings prepared by nanosecond pulsed laser deposition. *Coatings*. 2020. **10**(11): 1105.
doi:10.3390/coatings10111105.
- [13] Ali S., Hemeda O.M., Elhussiny F., Elmekawy A. In vitro assessment of the bioactivity of borate-based bioactive glasses: how different conditions influence hydroxyapatite formation. *Appl. Phys. A*. 2025. **131**(9): 742.
doi: 10.1007/s00339-025-08876-2.
- [14] Abodunrin O.D., El Mabrouk K., Bricha M. A review on borate bioactive glasses (BBG): effect of doping elements, degradation, and applications. *J. Mater. Chem. B*. 2023. **11**(5): 955–973.
doi:10.1039/D2TB02505A.
- [15] R. Wetzel, O. Bartzok, D. Brauer. Influence of low amounts of zinc or magnesium substitution on ion release and apatite formation of bioglass 45S5. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2020. **31**(10): 1–10.
doi: 10.1007/s10856-020-06426-1.
- [16] K. Thind, K. Singh, V. Kumar, G. Sharma, D. Singh, D. Singh, Compositional dependence of in-vitro bioactivity in sodium calcium borate glasses. *J. Phys. Chem. Solids*. 2009. **70**(8): 1137–1141.
doi: 10.1016/j.jpccs.2009.05.025.
- [17] Pandayil J.T., Boetti N.G., Janner D. Advancements in biomedical applications of calcium phosphate glass and glass-based devices—a review. *J. Funct. Biomater.* 2024. **15**(3): 79.
doi: 10.3390/jfb15030079.
- [18] Sonowal L., Gautam S., Mambiri L. T., Depan D. Advancements of bioceramics in biomedical applications. *Next Mater.* 2025. **9**: 101010.
doi: 10.1016/j.nxmater.2025.101010.
- [19] Seboui Z., Hraiech S., Hamzaoui A.H. Investigation of physical properties of Mn doped lead phosphate glasses. *Opt. Mater.* 2025. **158**: 116503.
doi: 10.1016/j.optmat.2024.116503.
- [20] Koo J., Bae B.S., Na, H.K. Raman spectroscopy of copper phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. **212**(2-3): 173–179.
doi: 10.1016/S0022-3093(96)00651-5.
- [21] Jiang Z.H., Zhang Q.Y. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach. *Prog.*

- Mater. Sci.* 2014. **61**: 144–215.
doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.12.001.
- [22] Reddy C.K.K., Ravuri B.R., Reddy C.V.K., Rao K.V. Influence of nanocrystalline phases on the electrical properties of lithium titanate phosphate glass ceramics mixed with Ga_2O_3 nanocrystals. *Phase Transit.* 2012. **85**(3): 218–234.
doi: 10.1080/01411594.2011.603072.
- [23] Marzouk M.A., Ali I.S. Enhancing the luminescent properties of strontium phosphate glass via controlled crystallization and rare earth dopants. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2024. **35**(27): 1767.
doi: 10.1007/s10854-024-13460-0.
- [24] Hizhnyi Y., Borysiuk V., Chornii V., Suchocki A., Terebilenko K., Zhydashchuk Y., Nedilko S. Luminescent P_2O_5 - MoO_3 - Bi_2O_3 - K_2O Glasses and Glass-Ceramics on Their Basis: Insights from Experimental and Computational Studies. *J. Compos. Sci.* 2025. **9**(3): 113.
doi: 10.3390/jcs9030113.
- [25] Hammi M., Bargani M., Bourakadi K.E., Ed-Daoui A., Haimeur A.E. Advancements in PbO - P_2O_5 binary phosphate glasses: structural insights, synthesis methods, and emerging applications. *Discov. Appl. Sci.* 2025. **7**(7): 779.
doi: 10.1007/s42452-025-07280-y.
- [26] He M., Jia J., Zhao J., Qiao X., Du J., Fan X. Glass-ceramic phosphors for solid state lighting: a review. *Ceram. Int.* 2021. **47**(3): 2963–2980.
doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.227.
- [27] Fulchiron R., Belyamani I., Otaigbe J.U., Bounor-Legaré, V. A simple method for tuning the glass transition process in inorganic phosphate glasses. *Sci. Rep.* 2015. **5**(1): 8369. doi: 10.1038/srep08369.
- [28] Barik S.K., Senapati A., Balakrishnan S., Ananthasivan K. Synthesis and characterization of rare-earth doped aluminium phosphate glasses. *Prog. Nucl. Energy.* 2022. **152**: 104372.
doi: 10.1016/j.pnucene.2022.104372.
- [29] Bai J., Brow R.K., Kim C.W., Sandineni P., Choudhury A. Redox effects on the structure and properties of Na-Mo-Fe-phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 2021. **557**: 120573.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120573.
- [30] Lepry W.C., Nazhat S.N. A review of phosphate and borate sol-gel glasses for biomedical applications. *Adv. NanoBiomed Res.* 2021. **1**(3): 2000055.
doi: 10.1002/anbr.202000055.
- [31] Pickup D.M., Newport R.J., Knowles J.C. Sol-gel phosphate-based glass for drug delivery applications. *J. Biomater. Appl.* 2012. **26**(5): 613–622.
doi: 10.1177/0885328210380761.
- [32] Carta D., Pickup D.M., Knowles J.C., Ahmed I., Smith M.E., Newport R.J. A structural study of sol-gel and melt-quenched phosphate-based glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. **353**(18–21): 1759–1765.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.008.
- [33] Šantić A., Nikolić J., Renka S., Pavić L., Mošner P., Koudelka L., Moguš-Milanković A. A versatile role of WO_3 and MoO_3 in electrical transport in phosphate glasses. *Solid state ionics.* 2022. **375**: 115849.
doi: 10.1016/j.ssi.2021.115849.
- [34] Calas G., Cormier L., Galois L., Jolivet P. Structure–property relationships in multi-component oxide glasses. *C. R. Chimie.* 2002. **5**(12): 831–843.
doi: 10.1016/S1631-0748(02)01459-5.
- [35] Yadav A.K., Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Adv.* 2015. **5**(83): 67583–67609.
doi: 10.1039/C5RA13043C.
- [36] Chromíková M., Hruška B., Holubová J., Lissová M., Liška M. The Raman spectra and structure of PbO - WO_3 - P_2O_5 glasses. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B.* 2016. **57**(1): 32–36.
doi: 10.13036/1753-3562.57.1.056.
- [37] Rao K.S., Reddy M.S., Kumar V.R., Veeraiah N. Dielectric, magnetic and spectroscopic properties of Li_2O - WO_3 - P_2O_5 glass system with Ag_2O as additive. *Mater. Chem. Phys.* 2008.

- 111(2–3): 283–292.
doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.04.012.
- [38] Goj P., Wajda A., Stoch P. Raman imaging as a useful tool to describe crystallization of aluminum/iron-containing polyphosphate glasses. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. **41**(8): 4572–4583. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.028.
- [39] Kilic G., Ilik E., Mahmoud K.A., El-Agawany F.I., Alomairy S., Rammah Y.S. The role of B_2O_3 on the structural, thermal, and radiation protection efficacy of vanadium phosphate glasses. *Appl. Phys. A*. 2021. **127**: 265. doi: 10.1007/s00339-021-04409-9.
- [40] Sadeq M.S., Sharafelden A.S., Reda F.M., Ibrahim M.H. Effect of ZnO on the structure, optical properties and ESR studies of B_2O_3 – Na_2O – SrO – Fe_2O_3 –ZnO glass system. *Ceram. Int.* 2025. **51**(4): 4878–4890. doi: 10.1016/j.ceramint.2024.11.461.
- [41] Harada T., Takebe H., Kuwabara M. Effect of B_2O_3 addition on the thermal properties and structure of bulk and powdered barium phosphate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. **89**(1): 247–250. doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00656.x.
- [42] Kim N.J., Im S.H., Kim D.H., Yoon D.K., Ryu B.K. Structure and properties of borophosphate glasses. *Electron. Mater. Lett.* 2010. **6**(3): 103–106. doi: 10.3365/eml.2010.09.103.
- [43] Zheng J., Wang H., Lin S., Pan Z., Yang Q., Liu J. Spectral characteristics of highly thermally stable Eu^{3+} -doped P_2O_5 – B_2O_3 –ZnO–BaO glasses for tricolor WLEDs and red lasers. *J. Alloys Compd.* 2025. **1010**: 177668. doi: 10.1016/j.jallcom.2024.177668.
- [44] Sdiri N., Elhouichet H., Ferid M. Effects of substituting P_2O_5 for B_2O_3 on the thermal and optical properties of sodium borophosphate glasses doped with Er. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. **389**: 38–45. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2014.01.031.
- [45] Terebilenko K., Saienko L., Zozulia V., Slobodnyanik M. Synthesis, structure and optical properties of glasses based on sodium phosphate-borates modified with molybdenum(VI) oxide and europium(III) oxide. *Bulletin of the Taras Shevchenko National University of Kyiv. Chemistry*. 2024. **59**(1): 26–30. (in Ukrainian). doi: 10.17721/1728-2209.2024.1(59).4.
- [46] Chanthima N., Tariwong Y., Kaewkhao J., Sangwanatee N., Hongtong W., Kaewkhao J. White light emission of Bi_2O_3 – B_2O_3 – P_2O_5 glasses doped with Dy^{3+} ion. *Mater. Today: Proc.* 2021. **43**: 2498–2507. doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.609.
- [47] Sharmin N., Rudd C.D. Structure, thermal properties, dissolution behaviour and biomedical applications of phosphate glasses and fibres: a review. *J. Mater. Sci.* 2017. **52**(15): 8733–8760. doi: 10.1007/s10853-017-0784-4.
- [48] Brow R.K. The structure of simple phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. **263**: 1–28. doi: 10.1016/S0022-3093(99)00620-1.
- [49] Bodiang K., Delevoye L., Podor R., Mear F.O. Role of molybdenum on the structure and properties of A_2O – P_2O_5 – MoO_3 ($A = Na, Ag, Rb, Cs$) glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2023. **606**: 122193. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2023.122193.
- [50] Lovi J., Sen S. Structure and rheological behavior of mixed-alkali molybdate and tungstate glasses and liquids. *J. Non-Cryst. Solids*. 2024. **639**: 123083. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2024.123083.
- [51] Kalenda P., Koudelka L., Mošner P., Montagne L., Revel B. Glass-forming ability and the structure of glasses in the BaO – WO_3 – P_2O_5 system. *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. **541**: 120145. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2020.120145.
- [52] Koudelka L., Kupetska O., Kalenda P., Mošner P., Montagne L., Revel B. Crystallization of sodium molybdate-phosphate and tungstate-phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. **500**: 42–48. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2018.05.028.
- [53] Ouachouo L., Jerroudi M., Ouaha A., Essoufi H., Taoussi S., Chaiboub I., Haily E.,

- Manoun B., Bih L. Electrical, optical, and structural studies of lithium tungstate-based-phosphate glasses and glass-ceramics. *Mater. Sci. Eng.: B*. 2024. **308**: 117591. doi: 10.1016/j.mseb.2024.117591.
- [54] Bih L., Abbas L., Nadiri A., Khemakhem H., Elouadi B. Investigations of molybdenum redox phenomenon in $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ phosphate glasses. *J. Mol. Struct.* 2008. **872**(1): 1–9. doi: 10.1016/j.molstruc.2007.02.005.
- [55] Renka S., Pavić L., Tricot G., Mošner P., Koudelka L., Moguš-Milanković A., Šantić A. A significant enhancement of sodium ion conductivity in phosphate glasses by addition of WO_3 and MoO_3 : The effect of mixed conventional–conditional glass-forming oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. **23**(16): 9761–9772. doi: 10.1039/D1CP00498K.
- [56] Er-Rafai A., El Moudane M., Alaoui Y., Laourayed M., Taibi M.H., Warad I., Guenbour A., Bellaouchou A., Zarrouk A. Effect of molybdenum oxide on structural characteristics, thermal properties, and chemical dissolution of $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ phosphate glasses. *Biointerf. Res. Appl. Chem.* 2023. **13**: 294. doi: 10.33263/BRIAC133.294.
- [57] Mošner P., Kupetska O., Koudelka L. Sodium phosphate glasses modified by MoO_3 and WO_3 . *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2018. **59**(5): 213–220. doi: 10.13036/17533562.59.5.020.
- [58] Renka S., Banhatti R.D., Tricot G., Kalenda P., Pavić L., Mošner P., Koudelka L., Šantić A. Glass structure as a driver of polaronic conductivity in phosphate glasses containing MoO_3 and WO_3 . *J. Mater. Chem.: C*. 2023. **11**(28): 9628–9639. doi: 10.1039/d3tc00954h.
- [59] Sadeq M.S., El-Bashir B.O., Almuqrin A.H., Sayyed M.I. The tungsten oxide within phosphate glasses to investigate the structural, optical, and shielding properties variations. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021. **32**(9): 12402–12413. doi: 10.1007/s10854-021-05871-0.
- [60] Dousti M.R., Poirier G.Y., de Camargo A.S.S. Tungsten sodium phosphate glasses doped with trivalent rare earth ions (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+}) for visible and near-infrared applications. *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. **530**: 119838. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119838.
- [61] Dousti M.R., Poirier G.Y., de Camargo A.S.S. Structural and spectroscopic characteristics of Eu^{3+} -doped tungsten phosphate glasses. *Opt. Mater.* 2015. **45**: 185–190. doi: 10.1016/j.optmat.2015.03.033.
- [62] Kitagawa Y., Ueda J., Tanabe S. A brief review of characteristic luminescence properties of Eu^{3+} in mixed-anion compounds. *Dalton Trans.* 2024. **53**(19): 8069–8092. doi: 10.1039/D4DT00191E.
- [63] Song J., Zhang C., Xu C., Qiang Y., Lu, A., Han L. Thermal stability and spectroscopic properties-doped phosphate glass for display device applications. *Appl. Phys. A*. 2022. **128**(7): 629. doi: 10.1007/s00339-022-05775-8.
- [64] Han L., Zhang Q., Song J., Xiao Z., Qiang Y., Ye X., You W., Lu A. A novel Eu^{3+} -doped phosphate glass for reddish orange emission: Preparation, structure and fluorescence properties. *J. Lumin.* 2020. **221**: 117041. doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117041.
- [65] Jha K., Jayasimhadri M., Haranath D., Jang K. Influence of modifier oxides on spectroscopic properties of Eu^{3+} doped oxy-fluoro tellurophosphate glasses for visible photonic applications. *J. Alloys Compd.* 2019. **789**: 622–629. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.02.277.
- [66] Priya R., Kaur D., Attri K., Kaur S., Sharda D., Choudhury D., Pandey O.P. Structural, luminescent and in vitro studies of europium-doped soda lime phosphate glasses. *Luminescence*. 2024. **39**(2): 4652. doi: 10.1002/bio.4652.
- [67] Al-Buriah M.S., Alsaiari N.S., Baskin M.U., Olarinoye I.O. Recent progress in the radiation shielding performance of common glass systems: The roles of different class of modi-

- fiers. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2025. **18**(1): 101264.
doi: 10.1016/j.jrras.2024.101264.
- [68] Kaur P., Singh T., Kaur P. Impact of heat treatment on structural and optical properties of europium based phosphate glasses for photonic applications. *Physica B: Condens. Matter*. 2025. **714**: 417483.
doi: 10.1016/j.physb.2025.417483.
- [69] Kaur P., Kaur P., Singh T. Thermal stability and spectroscopic properties of Eu-doped phosphate glasses for lasing applications. *Ceram. Int.* 2024. **50**(5): 7868–7877.
doi: 10.1016/j.ceramint.2023.12.115.
- [70] Gasiorowski A., Benavente J.F., Bilski P., Mroziak A. Extended study of the influence of europium doping on phosphate glass. *Radiat. Phys. Chem.* 2024. **220**: 111696.
doi: 10.1016/j.radphyschem.2024.111696.
- [71] El Jouad M., Gaumer N., Siniti M., Touh-touh S., Hajjaji A. Structural, physical, thermal and optical spectroscopy studies of the europium doped strontium phosphate glasses. *Inorg. Chem. Commun.* 2023. **151**: 110563.
doi: 10.1016/j.inoche.2023.110563.
- [72] Meejitpaisan P., Kedkaew C., Kaewkhao J. Spectroscopic properties of Eu³⁺-doped gadolinium calcium phosphate and fluorophosphates glasses. *Mater. Today: Proc.* 2018. **5**(6): 13926–13933.
doi: 10.1016/j.inoche.2023.110563.
- [73] Fazal S., Zaman F., Ali S., Iqbal Y., Chanithima N., Tuscharoen S., Ali M., Hayat K., Zulfikar S., Arshad M., El-Denglawey A., Kaewkhao J. Investigation of europium-doped aluminium phosphate glass for red light generation. *Ceram. Int.* 2022. **48**(17): 24751–24757.
doi: 10.1016/j.ceramint.2022.05.124.
- [74] Norkus M., Skruodienė M., Niaura G., Šarakovskis A., Skaudžius R. New low-temperature phosphate glasses as a host for Europium Ions. *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. **569**: 120966.
doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120966.
- [75] Schubert E.F., Kim J.K. Solid-state light sources getting smart. *Science*. 2005. **308**(5726): 1274–1278.
doi: 10.1126/science.1108712.
- [76] Zhang C., Wu J., Song J., Li X. Preparation of Eu ions doped Sr₅(PO₄)₃F transparent glass ceramics and their luminescence properties. *Ceram. Int.* 2024. **50**(19): 34609–34615.
doi: 10.1016/j.ceramint.2024.06.268.
- [77] Sun J., Zhang B., Zhu W., Huang F., Lei R., Ma H., Ye R., Hua Y., Xu S. Enhancement of luminescence and thermal stability of NaLi₃SiO₄: Eu phosphor by co-doping K⁺ ions. *J. Solid State Chem.* 2024. **329**: 124437.
doi: 10.1016/j.jssc.2023.124437.
- [78] Damodaraiah S., Prasad V.R., Lakshmi R.V., Ratnakaram Y.C. Luminescence behaviour and phonon sideband analysis of europium doped Bi₂O₃ based phosphate glasses for red emitting device applications. *Opt. Mater.* 2019. **92**: 352–358.
doi: 10.1016/j.optmat.2019.04.060.
- [79] Teja V.R., Sreenivasulu M., Chavan V.K. Glasses doped with europium ions for use in optoelectronic devices: W-LED. *Ceram. Int.* 2025. **51**(8): 10077–10094.
doi: 10.1016/j.ceramint.2024.12.439.
- [80] Bassam S.A., Naseer K.A., Sangeeth C.S., Alqahtani M.S., Thottappali M.A., Khandaker M.U., El Shiekh E. Effect of Europium Oxide on Structural, Mechanical, Optical, and Radiation Shielding Properties of Silver-Doped Oxyfluoro Phospho-Silicate Glasses. *Radiat. Phys. Chem.* 2026. **243**: 113678.
doi: 10.1016/j.radphyschem.2026.113678.
- [81] Thanyaphirak W., Yasaka P., Boonin K., Busayaporn W., Tariwong Y., Intachai N., Kothan S., Kim H.J., Kaewkhao J. Asymmetry effect on luminescence behaviors phospho-tellurite glass doped Eu³⁺: Judd-Ofelt analysis and EXAFS investigations. *Ceram. Int.* 2025. **51**(18): 25340–25350.
doi: 10.1016/j.ceramint.2025.03.218.
- [82] Yodkantee D., Prasatkhetragarn A., Wantana N., Chanthima N., Kothan S., Intachai N.,

- Yimnirun R., Kim H.J., Kaewkhao J. Luminescence properties of Eu^{3+} -doped potassium-gadolinium-phosphate glasses. *Optik*. 2024. **301**: 171681.
doi: /10.1016/j.ijleo.2024.171681.
- [83] Priya M., Dhavamurthy M., Suresh A.A., Mohapatra M.M. Luminescence and spectroscopic studies on Eu^{3+} -doped borate and borophosphate glasses for solid state optical devices. *Opt. Mater.* 2023. **142**: 114007.
doi: 10.1016/j.optmat.2023.114007.
- [84] Hsouna N., Bouzidi C. Spectroscopic properties of Eu-doped P_2O_5 , Al_2O_3 and Na_2O phosphate glasses. *Inorg. Chem. Commun.* 2024. **163**: 112258.
doi: 10.1016/j.inoche.2024.112258.
- [85] Singkiburin N., Srisittipokakun N., Kiwsakunkran N., Rajaramakrishna R., Sarumaha C.S., Busayaporn W., Angnanon A., Intachai N., Kothan S., Kim H.J., Kaewkhao J. Influence of asymmetry around Eu^{3+} ion on luminescence behaviours of $\text{ZnO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses synthesized by microwave and conventional melting methods: Red emitting material application. *Radiat. Phys. Chem.* 2025. **237**: 113082.
doi: 10.1016/j.radphyschem.2025.113082.
- [86] Cherbib M.A., Khattech I. Structure and peculiar luminescence of Eu^{3+} -doped sodium/alkaline earths phosphate glasses. *J. Lumin.* 2021. **239**: 118349.
doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118349.
- [87] Pecharromán C., Marcelo G., González S., Hosseinpour M., Menéndez J.L., Cabal B. Structural and optical properties of Rare Earth doped low melting point phosphate glasses. *Ceram. Int.* 2025. **51** (28): 55980–55991.
doi: 10.1016/j.ceramint.2025.09.312.
- [88] Pusdekar A., Ugemuge N.S., Kshetrapal S., Dhakla S., Deendyal P.K., Kumar P., Kashyap M.K., Moharil S.V. Emergence of luminescence in $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{WO}_4)_4\text{:RE}^{3+}$ (RE= Sm, Eu, Tb and Dy) for optoelectronic applications. *Inorg. Chem. Commun.* 2025. **180**: 114947.
doi: 10.1016/j.inoche.2025.114947.
- [89] Gu, J., Xie, F., Yu, H., Wang, S., Tao, C., Mao, H., ... & Zhong, S. Electronic structure, colour-tunable emission and energy transfer in $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{WO}_4)_8\text{:Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors for white light-emitting diodes. *Dalton Transactions*. 2024. **53**(37):15742–15749.
doi: 10.1039/D4DT02121E.
- [90] Weimin J., Chuangyu W., Shengwei G., Zengming Q., Hongwei D., Feng W. Luminescence properties and energy transfer behavior of novel $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors for ultraviolet-excited white light-emitting diodes. *J. Alloys Comp.* 2025, **1044**: 184470.
doi: 10.1016/j.jallcom.2025.184470.
- [91] Hreniak D., Doscoczek J., Gluchowski P., Lisiecki R., Stręk W., Vu N., Loc D.X., Anh T.K., Bettinelli M., Speghini A. Enhancement of luminescence properties of $\text{Eu}^{3+}\text{:YVO}_4$ in polymeric nanocomposites upon UV excitation. *J. Lumin.* 2011. **131**(3): 473–476.
doi: 10.1016/j.jlumin.2010.10.028.
- [92] Chenu S., Lebullenger R., Rocherullé J. Characterization of $\text{NaPO}_3\text{-SnO-WO}_3$ glasses prepared by microwave heating. *J. Mater. Sci.* 2010. **45**(23): 6505–6510.
doi: 10.1007/s10853-010-4739-2.
- [93] Agti F.Z., Soltani M.T., Santos L.F., Messaoudi A., Guesmia N., Ligny D.D. Physical, mechanical properties and optical dispersion in $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3\text{-WO}_3$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2022. **576**: 121249.
doi: /10.1016/j.jnoncrsol.2021.121249.
- [94] Poirier G., Ottoboni F.S., Castro Cassanjes F., Remonte Á., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L. Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. *J. Phys. Chem. B*. 2008. **112**(15): 4481–4487.
doi: 10.1021/jp711709r.
- [95] Pradheesha K., Sivakumar T., Vinothkumar P. Exploring praseodymium-doped tin phosphate glass: Tailoring luminescence, optical and γ -ray shielding properties for solid state laser and optoelectronic device applica-

- tions. *Ceram. Int.* 2025. **51**(29): 61357–61373. doi: 10.1016/j.ceramint.2025.10.330.
- [96] Dhinakaran A.P., Vinothkumar P., Senthil T.S., Kalpana S. Investigation on luminescent characteristics of Tb^{3+}/Dy^{3+} co-doped boro-phosphate glass for cool white LED and radiation shielding applications. *Appl. Phys. A.* 2024. **130**(10): 709. doi: 10.1007/s00339-024-07788-x.
- [97] Zhang Z., Cao J., Xue Y., Tan L., Xu S., Yang Z., Peng M. Tunable luminescence from bismuth-doped phosphate laser glass by engineering photonic glass structure. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. **101**(5): 1916–1922. doi: 10.1111/jace.15368.
- [98] Wong P.S., Wan M.H., Hussin R., Lintang H.O., Endud S. Structural and luminescence studies of europium ions in lithium aluminium boro-phosphate glasses. *J. Rare Earths.* 2014. **32**(7): 585–592. doi: 10.1016/S1002-0721(14)60112-5.
- [99] Kashif I., Ratep A. Effect of Europium and Gadolinium ion Co-doping on photoluminescence behavior of lithium zinc borate glasses. *Ceram. Int.* 2025. **51**(17): 23446–23458. doi: 10.1016/j.ceramint.2025.03.035.
- [100] Shajan D., Murugasen P., Sagadevan S. Studies on structural, optical and spectral properties of Europium oxide doped phosphate glasses. *Optik.* 2017. **136**: 165–171. doi: 10.1016/j.ijleo.2017.02.013.
- [101] Zaman F., Abbas J., Ullah I., Khan A., Saqib N.U., Mukamil S., Albargi H.B., Rooh G., Srisittipokakun N., Rachniyom W., Intachai N., Kothan S., Kaewkhao J. Investigation of energy transfer mechanism in Gd^{3+} to Sm^{3+} and Eu^{3+} in borate glasses for the application of solid-state lighting devices. *Solid State Sci.* 2025. **163**: 107878. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2025.107878.
- [102] Sreenivasulu M., Chavan V.K., Teja V.R. Emission modulation and radiative dynamics in Europium-Doped Borate and silicate glass networks. *Appl. Phys. A.* 2025. **131**(12): 1019. doi: 10.1007/s00339-025-09144-z.
- [103] Abbas J., Zaman F., Khan A., Saqib N.U., Rooh G., Choodam K., Kanjanaboos P., Intachai N., Kothan S., Albargi H.B., Kiwsakunkran N., Ali S., Ruangtaweep Y., Chanthima N., Kaewkhao J. Optimization of luminescence and quantum yield via synergistic energy transfer in Gd^{3+}/Eu^{3+} activated phosphate glasses for red LEDs display technology. *Ceram. Int.* 2025. **52**(5): 5544–5553. doi: 10.1016/j.ceramint.2025.12.317.
- [104] Zhang Y., Liu J., Li P., Wu Y., Sun K., Fang Q., Zhu W. Characteristics and tunable luminescence of a phosphate glass doped with Terbium and Europium for W-LEDs. *Ceram. Int.* 2025. **51**(17): 24080–24088. doi: 10.1016/j.ceramint.2025.03.094.
- [105] Jiménez J.A., Sendova M. Eu^{3+} concentration effects in phosphate glasses: an experimental study linking structural, thermal, and optical properties. *J. Phys. Chem. B.* 2023. **127**(12): 2818–2828. doi: 10.1021/acs.jpcc.2c08400.
- [106] Bondzior B., Hoang T., Petit L. Crystal formation in Eu^{3+} -doped oxyfluorophosphate glass-ceramics for luminescence thermometry. *Ceram. Int.* 2023. **49**(24): 41186–41193. doi: 10.1016/j.ceramint.2023.04.155.
- [107] Farag M.A., Ibrahim A., Hassaan M.Y., Ramadan R.M. Enhancement of structural and optical properties of transparent sodium zinc phosphate glass-ceramics nano composite. *J. Aust. Ceram. Soc.* 2022. **58**(2): 653–661. doi: 10.1007/s41779-022-00716-3.
- [108] Liang H., Lin X., Ma N., Tong J., He L., Luo Z., Ye L., Lu A. Judd-Ofelt analysis and NIR spectroscopy properties of Nd^{3+} -doped $Na_2O/NaF-Al_2O_3-Y_2O_3-P_2O_5$ glass and transparent glass-ceramics containing $NaYF_4$ crystals. *Ceram. Int.* 2024. **50**(5): 7807–7816. doi: 10.1016/j.ceramint.2023.12.108.
- [109] Chavan V. K., Sreenivasulu M., Teja V.R. Tailored photonic behavior in Eu^{3+} -doped

- silicate and phosphate glasses: a comparative study for advanced optoelectronic applications. *Spectrosc. Lett.* 2025. 1–23.
doi: 10.1080/00387010.2025.2587779.
- [110] Abdallah A., Bouzidi C. Optical characterization of $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ co-doped Phosphate glasses for efficient energy transfer. *Opt. Mater.* 2025. **172**: 117819.
doi: 10.1016/j.optmat.2025.117819.
- [111] Li Q., Liu B., Liu J., Zhang Q., An C., Sun Z., Pulatov B., Wei S., Fan J. Review of glass-ceramics: Solidification of toxic elements and durability. *Waste Manag.* 2025. **200**: 114764.
doi: 10.1016/j.wasman.2025.114764.
- [112] Kalahe J., Mahadevan T.S., Lu X., Vienna J.D., Riley B.J., Du J. Insights on the structure and properties of sodium iron phosphate glasses from molecular dynamics simulations. *J. Nucl. Mater.* 2024. **594**: 155004.
doi: 10.1016/j.jnucmat.2024.155004.
- [113] Wójcik N.A., Ali S., Kamitsos E.I., Möncke D. Niobate in silicate and phosphate glasses: Effect of glass basicity on crucible dissolution. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2022. **13**(1): 121–134.
doi: 10.1111/ijag.16505.

Стаття надійшла 24.03.2026.

BEHAVIOR OF AMINOMETHANESULPHONIC ACID – 3d-METAL SALT – WATER SOLUTIONS.

A. M. Karych, R. E. Khoma*, S. V. Vodzinskii, V. S. Kovtun

Odessa I.I. Mechnikov National University,
2 Vsevoloda Zmienka str., 65082 Odesa, Ukraine

*e-mail: rek@onu.edu.ua

Based on direct pH, redox and conductometry data, the features of the acid-base and electrochemical behavior of aqueous solutions of aminomethanesulfonic acid (AMSA) with 3d metal salts (manganese(II), iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) sulfates and cobalt(II), nickel(II), copper(II) chlorides) were established. The behavior of aqueous solutions of AMSA – 3d metal salts was studied by the ligand saturation method (equilibrium shift) at $C_M^{2+} = 0.025$ mol/l; $C_{AMSA}/C_M^{2+} = 0.08 \div 4.00$. The composition of the formed complexes was judged by the positions of extrema and kinks in the integral pH, redox-metric curves, and extrema in the corresponding differential curves, as well as by kinks in the conductometric curves. In the studied solutions, complex compounds of the composition $[M(NH_2CH_2SO_3)]^+$ (I), $[M_2(NH_2CH_2SO_3)_3]^+$ (II), $M(NH_2CH_2SO_3)_2$ (III), $[M_2(NH_2CH_2SO_3)_5]^-$ (IV), $[M(NH_2CH_2SO_3)_3]^-$ (V), are realized. So, as the products of the reaction of metal ions with AMSA, in addition to the above-mentioned complex compounds, including hydroxonium ions, which are characterized by increased movability, the value Dk ($Dk = k_3 - k_2 - k_1$, where $k_1 - k_2 - k_3$ – specific of the electrical conductivity of water solutions M_zAn_2 , AMSA and M_zAn_2 from AMSA, respectively) acquire positive values. Based on a developed physicochemical model taking into account the law of mass action, the material balance of AMSA and the metal, and the principle of electroneutrality, the ion-molecular composition of the studied solutions was calculated, and the concentration constants of complexation were estimated.

Correlations were found between the formation constants of these complexes. The relative stabilities of 3d-metal ion complexes with AMSA correlate with literature data on similar values for taurine and its derivatives. The highest stability is predominantly demonstrated by compounds of Cu^{2+} ions with the studied ligand.

Keywords: aminomethanesulfonic acid, 3d-metal cations, complexation, acid-base interactions, complexation constants, stability.

INTRODUCTION. Aminomethanesulfonic acid (AMSA) and its N-alkylated derivatives (YAMSA) are easily synthesized from inexpensive reagents; the pK_a values of amino groups are in the range of physiological pH values (6.8–7.8); their salts are easily soluble in water and poorly soluble in non-polar solvents [1–4]. That is, they meet four of the seven criteria that were put forward for the components of buffer solutions that can be used in biological and biochemical research [5]. Unlike aminoethanesulfonic acid (taurine, Tau), AMSA and YAMSA exhibit antibacterial and antiviral properties [2, 11, 12]. Despite the fact that AMSA (sulfur analog of glycine) is the first representative in the homologous series of aminoalkanesulfonic acids, data on the complexing ability of this ligand are absent in the literature. Only the results of studying the reactivity of Tau in reactions with metal cations are known [6–10]. Metal complexes based on aminoalkanesulfonic acids are promising precursors for the creation of new antibacterial and antiviral agents. AMSA complexes with 3d-metal cations can be used as models for studying the interaction of metal ions with amino acids in living organisms. They may have antitumor, antibacterial, and antifungal activity.

The aim of this work is to identify the features of the acid-base and electrochemical behavior of AMSA during complexation with salts (chlorides and sulfates) of 3d metals in aqueous solutions.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. In the studies, $MnSO_4 \times H_2O$, $FeSO_4 \times 7H_2O$, $CoSO_4 \times 7H_2O$, $CoCl_2 \times 6H_2O$, $NiCl_2 \times 6H_2O$, $CuSO_4 \times 5H_2O$, $CuCl_2 \times 2H_2O$ and $ZnSO_4 \times 7H_2O$ of analytical grade were used; AMSA was synthesized according to an original method [13]. Working solutions were

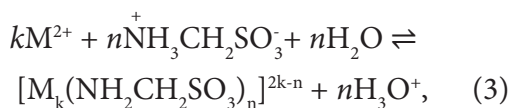
prepared with a concentration of 0.05 M of the specified salts and 0.20 M AMSA. This is due to the limited solubility of AMSA in water, which at 298 K is 0.41 M. The preparation of a saturated AMSA solution is energetically complicated and requires preliminary heating (to ~333 K) of the mixture of a given content of components (AMSA and H_2O) for complete dissolution of aminosulfonic acid, followed by cooling to a given temperature. The behavior of aqueous solutions of AMSA – 3d metal salts was studied by the ligand saturation method (equilibrium shift). From the working solutions of AMSA and M^{2+} a series of solutions was prepared ($C_M^{2+} = 0.025$ M; $C_{AMSA}/C_M^{2+} = 0.08 \div 4.00$). Conductometric and pH-metric studies were carried out similarly to [14] at 298 K.

Initial solutions of 3d-metal salts have pH 2.70 ($FeSO_4$), 6.40 ($MnSO_4$) due to cation hydrolysis [15]:



$$K_g = \frac{[M(OH)^+][H_3O^+]}{[M^{2+}]} \quad (2)$$

According to the obtained data (Fig. 1), an increase in the C_{AMSA}/C_M^{2+} ratio leads to a decrease in the pH of the studied solutions due to the course of reaction (3), except for solutions with $MnSO_4$, $CuCl_2$, and $ZnSO_4$. In the case of $CuCl_2$ solutions, initially with an increase in C_{AMSA}/C_M^{2+} (up to 1.0:1.0), a decrease in pH is observed, then pH stepwise acquires constant values in the sections C_{AMSA}/C_M^{2+} 1.0:(1.0÷2.0), 1.0:(2.5÷3.0), and 1.0:(3.5÷4.0).



where k and n are stoichiometric coefficients.

$$K = \frac{[M_k(NH_2CH_2SO_3)_n]^{2k-n} \cdot [H_3O^+]^n}{[M^{2+}]^k \cdot [NH_3CH_2SO_3^-]} \quad (4)$$

AMSA solutions at $C_{AMSA}/C_M^{2+} < 1.0$ by de-

creasing pH values, cations in the presence of sulfates and chlorides can be arranged in the following series, respectively:

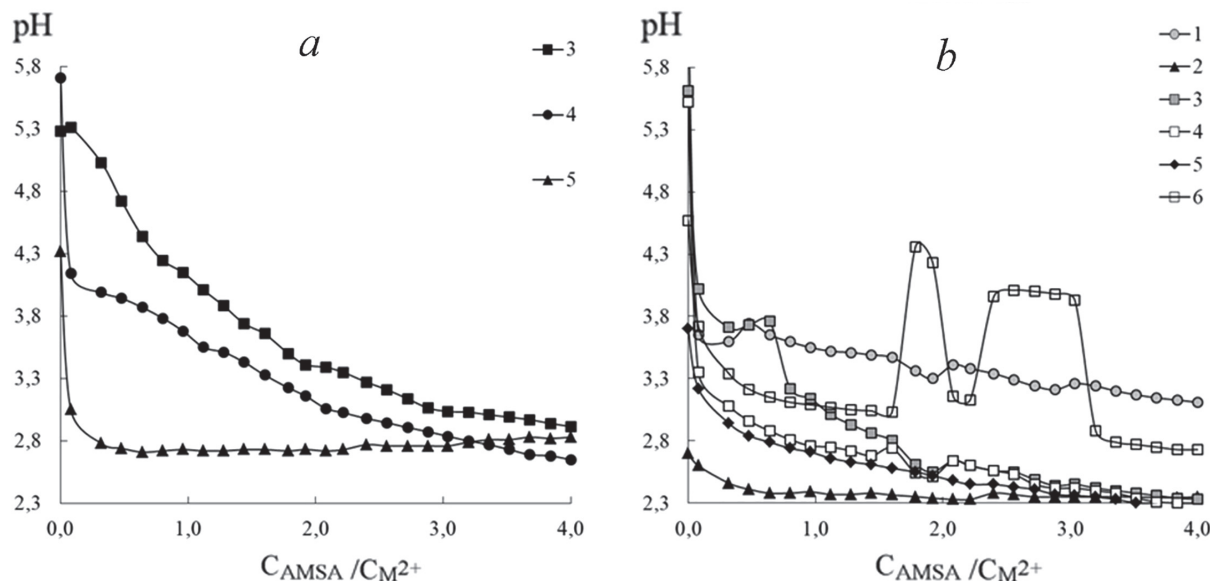
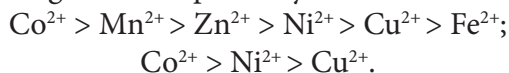


Fig. 1. Integral curves of pH dependence on the ratio C_{AMSA}/C_M^{2+} . $C_M^{2+} = 0.025$ M. M^{2+} : Mn^{2+} (1), Fe^{2+} (2), Co^{2+} (3), Ni^{2+} (4), Cu^{2+} (5), Zn^{2+} (6). An^- : SO_4^{2-} (a), Cl^- (b).

The composition of the formed complexes (n:k ratio) was determined by the positions of extrema and inflection points on the integral pH-metric curves (Fig. 1) and extrema on the differential curves (Fig. 2), the characteristics of which are presented in Table 1.

According to pH-metry data for $MnSO_4$ solutions, the formation of three compounds with C_{AMSA}/C_M^{2+} ratios of 1.5:1.0, 2.0:1.0, and 3.0:1.0 was observed; for $NiSO_4$ and $NiCl_2$ – three compounds with C_{AMSA}/C_M^{2+} ratios of 1.0:1.0, 1.5:1.0, and 2.0:1.0. For $FeSO_4$, $CoSO_4$, and $ZnSO_4$, the formation of four compounds

is characteristic. In solutions of $CoCl_2$, $CuCl_2$, and $CuSO_4$, five compounds are formed.

The data from redox-metric study of the interaction in $AMSA - M^{2+} - H_2O$ solutions are presented in Figs. 3 and 4. At $C_{AMSA}/C_M^{2+} < 4.0$, the redox potential values of the studied solutions decrease in the following sequence depending on the cation: $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ (for sulfates; i.e., the same series as for pH, but in reverse order) and $Co^{2+} > Ni^{2+}$ (for chlorides).

For $MnSO_4$ solutions, redox-metry provides little information about the composition of the formed compounds (Fig. 3). In the case

of NiCl_2 , it allows the detection of an additional compound with $C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}^{2+}} = 2.5 : 1.0$, besides the indicated $1.5 : 1.0$ and $2.0 : 1.0$ ratios (Figs. 3, 4; Table 2). For CuSO_4 , extrema on the

differential redox-metric curves were also observed at $C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}^{2+}} = 1.0:1.0$ and $2.5:1.0$. In FeSO_4 and CoCl_2 solutions, all five compounds are formed.

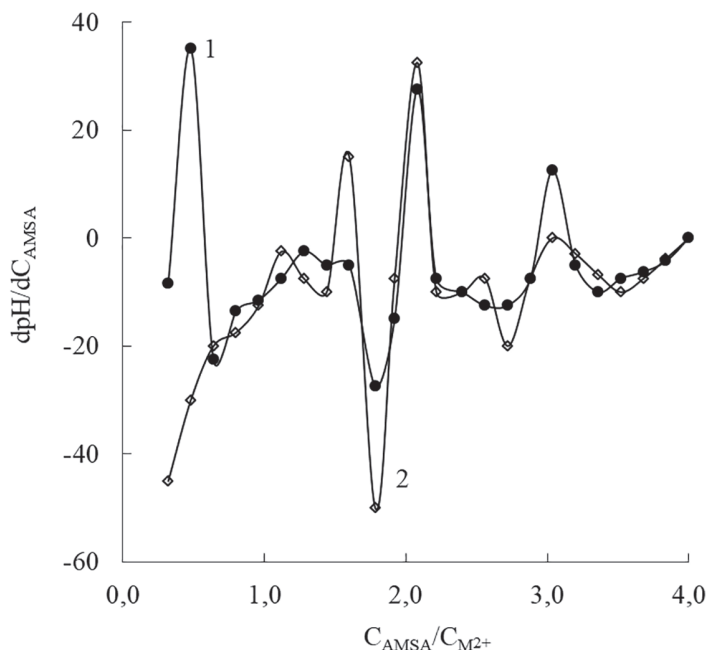


Fig. 2. Differential curves of $\text{dpH}/\text{d}C_{\text{AMSA}}$ dependencies on the $C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}^{2+}}$ ratio. $C_{\text{M}^{2+}} = 0.025 \text{ M}$. Salts: MnSO_4 (1), NiSO_4 (2).

Table 1

pH-metry characteristics of aqueous AMSA solutions with 3d-metal salts

Effect	$C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+}$	Integral curve		Differential curve	
		type	pH	type	$\text{dpH}/\text{d}C_{\text{AMSA}}$, L/mol
MnSO ₄					
I	1.5	-	3.50	maximum	35.0
II	2.0	minimum	3.35	second-kind discontinuity	0
III	3.0	minimum	2.26	maximum	27.5
FeSO ₄					
I	1.0	maximum	2.40	maximum	2.5
II	1.5	maximum	2.40	maximum	2.5
III	2.0	second-kind discontinuity	2.33, 2.38	-	-3.0
IV	2.5	-	2.38	maximum	12.5
CoSO ₄					
I	1.0	-	4.15	maximum	-24.0

Table 1

Effect	$C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+}$	Integral curve		Differential curve	
		type	pH	type	$\text{dpH}/\text{d}C_{\text{AMSA}}, \text{ L/mol}$
II	1.5	-	3.74	minimum	-35.5
III	2.0	break point	3.39	minimum	-5.0
IV	2.5	-	3.21	minimum	-20
NiSO₄					
I	1.0	break point	3.55	minimum	-32.5
II	1.5	-	3.43	minimum	-25.8
III	2.0		3.06	maximum	-16.5
CuSO₄					
I	1.0	-	2.62	plateau	-7.5
II	1.5	second-kind discontinuity	2.57, 2.95	maximum	95
III	2.0	minimum	3.00	minimum	-7.5
IV	2.5	maximum	3.04	maximum	10
V	3.0	minimum	3.00	minimum	-12.5
ZnSO₄					
I	1.5	second-kind discontinuity	3.03, 4.36	maximum	333
II	2.0	second-kind discontinuity	4.23, 3.16	minimum	-268
III	2.5	maximum	4.01	maximum	208
IV	3.0	jump	3.93	minimum	-263
CoCl₂					
I	1.0	break point	4.15	maximum	-24
II	1.5	-	3.74	maximum	-5
III	2.0	break point	3.39	minimum	-35.5
IV	2.5	-	3.21	minimum	-20
V	3.0	break point	3.04	minimum	-18.5
NiCl₂					
I	1.0	break point	3.70	minimum	-32.5
II	1.5	-	3.33	minimum	-25
III	2.0	break point	3.06	minimum	-25.8
CuCl₂					
I	1.0	plateau	2.73	maximum	2.5
II	1.5	plateau	2.73	maximum	2.5
III	2.0	plateau	2.72	maximum	2.5
IV	2.5	plateau	2.76	maximum	10
V	3.0	plateau	3.00	plateau	0

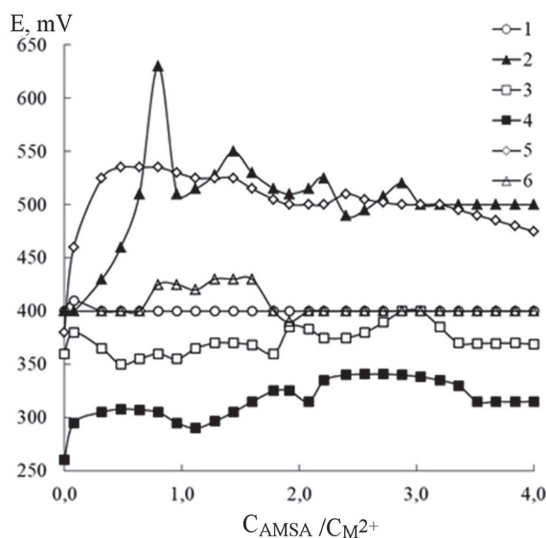


Fig. 3. Integral curves of E (mV) dependencies on $C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+}$. $C_{\text{M}}^{2+} = 0.025$ M. M^{2+} : Mn^{2+} (1), Fe^{2+} (2), Co^{2+} (3), Ni^{2+} (4), Cu^{2+} (5), Zn^{2+} (6). An^{2-} : SO_4^{2-} (1, 2, 5, 6); Cl^- (2, 3).

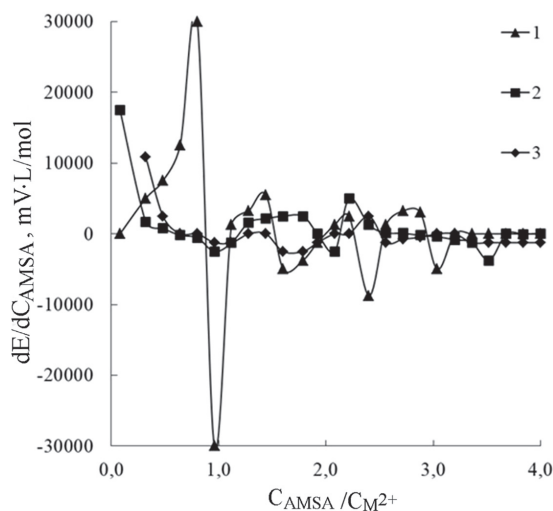


Fig. 4. Differential curves of E (mV) dependencies on $C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+}$. $C_{\text{M}}^{2+} = 0.025$ M. M^{2+} : Fe^{2+} (1), Ni^{2+} (2), Cu^{2+} (3). An^{2-} : SO_4^{2-} (1, 3); Cl^- (2).

Table 2.

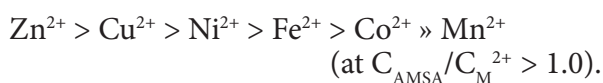
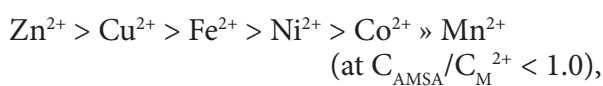
Redox-metry characteristics of aqueous AMSA solutions with 3d-metal salts.

Effect	$C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+}$	Integral curve		Differential curve	
		type	E, mV	type	dE/dC_{AMSA} , mV×L/mol
FeSO ₄					
I	1.0	minimum	510	minimum	-30000
II	1.5	maximum	550	maximum	5500
III	2.0	minimum	515	—	0
IV	2.5	minimum	490	minimum	-8750
V	3.0	plateau	500	minimum	-5000
CoCl ₂					
I	1.0	minimum	355	minimum	-1250
II	1.5	maximum	370	—	0
III	2.0	maximum	285	maximum	6250
IV	2.5	minimum	375	—	0
V	3.0	maximum	400	—	0

Table 2.

NiCl ₂					
I	1.0	minimum	290	minimum	-2500
II	2.0	maximum	325	minimum	-2500
III	2.5	maximum	340	plateau	150
CuSO ₄					
I	1.0	plateau	525	minimum	-1250
II	2.0	plateau	500	minimum	-2500
III	2.5	–	510	maximum	2500
IV	3.0	plateau	500	maximum	0
ZnSO ₄					
I	1.0	maximum	425	–	0
II	1.5	maximum	430	–	0
III	2.0	minimum	390	maximum	2500

The results of conductometric study of complex formation in AMSA – M²⁺ – H₂O solutions are presented in Fig. 5. The specific conductivity values of the studied solutions decrease for sulfates in the following sequence of metal cations:



The products of interaction of the studied cations with AMSA are aminomethanesul-

fonate complexes and hydronium ions (reaction 3). The latter are characterized by enhanced mobility. This causes $\Delta\kappa$ to acquire positive values (Fig. 5b).

Conductometry detects only three compounds with MnSO₄ (similar to pH-metry), NiSO₄ and NiCl₂ (analogous to pH- and redox-metry); four compounds with FeSO₄, CoSO₄ and ZnSO₄ (similar to pH-metry); five compounds with CuSO₄ and CuCl₂ (similar to pH-metry) (Fig. 5; Table 3). In CoCl₂ solutions, five compounds are registered, similar to redox-metry.

Table 3.

Conductometry characteristics of aqueous AMSA solutions with 3d-metal salts.

Effect	$C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+}$	Type	k, mS/cm	Dk, mS/cm
MnSO ₄				
I	1.5	plateau	3.02	0.35
II	2.0	break point	3.32	0.52

Table 3.

Effect	$C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+}$	Type	k, mS/cm	Dk, mS/cm
III	3.0	minimum	3.76	0.61
FeSO₄				
I	1.0	maximum	2.59	0.02
II	1.5	break point	2.76	0.04
III	2.0	break point	2.96	0.04
IV	2.5	break point	3.08	0.01
CoSO₄				
I	1.0	break point	2.74	0.12
II	2.0	break point	3.39	0.42
III	2.5	break point	3.54	0.42
IV	3.0	break point	3.83	0.57
NiSO₄				
I	1.0	break point	3.14	0.50
II	1.5	break point	3.51	0.72
III	2.0	break point	3.88	0.95
CuSO₄				
I	1.0	break point	2.90	0.43
II	1.5	break point	3.33	0.68
III	2.0	break point	3.75	0.95
IV	2.5	break point	4.06	0.95
V	3.0	break point	4.49	1.38
ZnSO₄				
I	1.0	break point	4.09	1.20
II	2.0	break point	5.25	2.34
III	2.5	break point	5.74	2.50
IV	3.0	second kind break point	6.57, 4.92	3.04, 1.50
CoCl₂				
I	1.0	break point	4.66	0.70

Table 3.

Effect	$C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+}$	Type	k , mS/cm	Dk , mS/cm
II	1.5	break point	5.02	0.91
III	2.0	break point	5.53	1.22
IV	2.5	break point	5.75	1.29
V	3.0	plateau	6.17	1.60
NiCl₂				
I	1.0	break point	3.90	0.13
II	1.5	break point	4.22	0.28
III	2.0	plateau	4.53	0.40
CuCl₂				
I	1.0	break point	5.00	1.08
II	1.5	plateau	5.80	1.73
III	2.0	plateau	6.63	2.37
IV	2.5	plateau	7.18	2.70
V	3.0	plateau	7.92	3.37

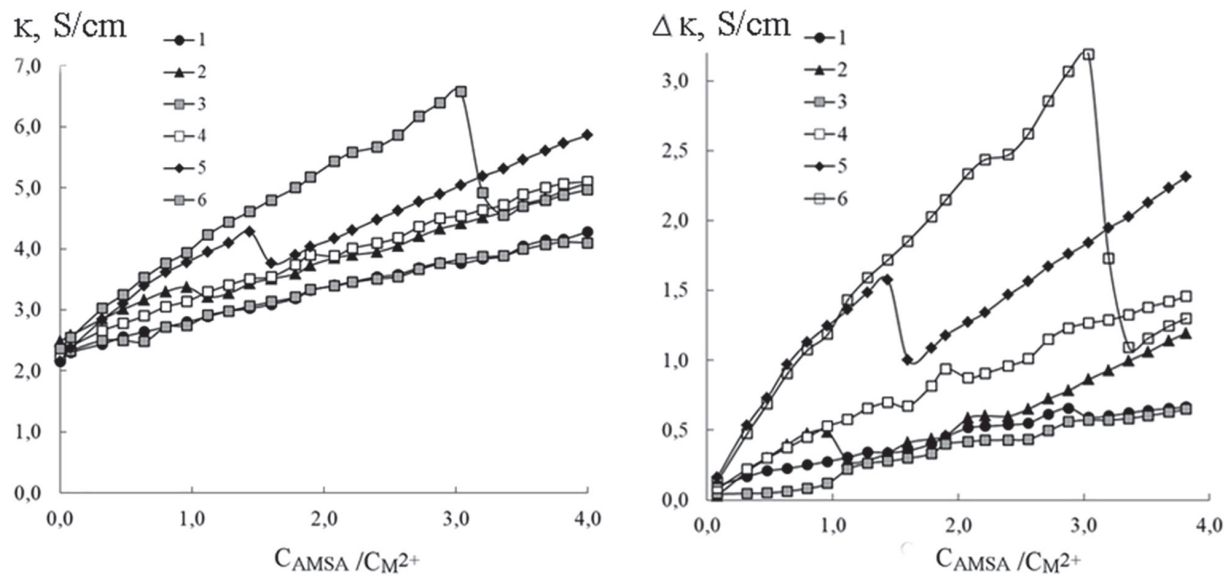


Fig. 5. Curves of κ (a) and $\Delta\kappa$ (b) dependencies on the $C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+}$ ratio.
 $C_{\text{M}}^{2+} = 0.025$ M. M^{2+} : Mn^{2+} (1), Fe^{2+} (2), Co^{2+} (3), Ni^{2+} (4), Cu^{2+} (5), Zn^{2+} (6). An^{2-} : SO_4^{2-}

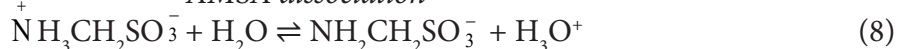
Physicochemical model

Thus, the formation of five complex compounds $[M(NH_2CH_2SO_3)]^+$ (I), $[M_2(NH_2CH_2SO_3)_3]^+$ (II), $[M(NH_2CH_2SO_3)_2]$ (III), $[M_2(NH_2CH_2SO_3)_5]^-$ (IV) and $[M(NH_2CH_2SO_3)_3]^-$ (V) was detected in the studied solutions, which are described by equation (5). In addition, reactions of water autoprotolysis (7),

AMSA dissociation (8) [2, 16, 17], and cation hydrolysis (1) occur. A mathematical model was developed that takes into account the law of mass action (2), (4), (6), (9), material balance for AMSA (10) and metal (11), as well as the principle of electroneutrality (12), similar to [2, 3, 14, 16, 17].

Complex formation

$$b = \frac{[M_k(NH_2CH_2SO_3)_n]^{2k-n}}{[M^{2+}]^k \cdot [NH_2CH_2SO_3^-]^n} \quad (6)$$

Autoprotolysis H_2O *AMSA dissociation*

$$K_{AMSA} = \frac{[NH_2CH_2SO_3^-] \cdot [H_3O^+]}{[^+NH_3CH_2SO_3^-]} \quad (9)$$

$$C_{AMSA} = [^+NH_3CH_2SO_3^-] + [H_2NCH_2SO_3^-] + n[M_k(NH_2CH_2SO_3)_n]^{2k-n} \quad (10)$$

$$C_M^{2+} = [M^{2+}] + [M(OH)^+] + k[M_k(NH_2CH_2SO_3)_n]^{2k-n} \quad (11)$$

$$[H_3O^+] + [M(OH)^+] + 2 \times [M^{2+}] + (2k-n)[M_k(NH_2CH_2SO_3)_n] = [H_2NCH_2SO_3^-] + [OH^-] + 2 \times C_M^{2+} \quad (12)$$

Based on pH-metry data, the ion-molecular composition of the studied systems was calculated (for example, Fig. 6). With increasing C_{AMSA}/C_M^{2+} ratio, the content of the zwitterion mole fraction (curve 4) increases from 67% to 98%. At the same time, the relative content of unbound Cu^{2+} (curve 1) and complexed forms of AMSA (curve 6) decrease. The relative con-

tent of complexed forms of copper (curve 3) initially increases, reaching a maximum value (about 10%) at C_{AMSA}/C_M^{2+} 1.0, and then decreases. Meanwhile, the relative content of the hydrolyzed form of Cu^{2+} (basic salt – copper(II) hydroxide sulfate) and aminomethanesulfonate anion (curves 2 and 5, respectively) is less than 0.01%.

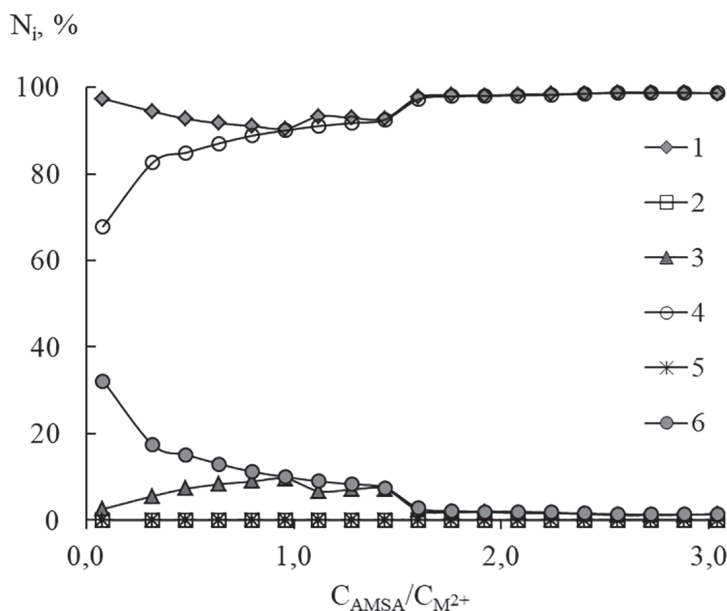


Fig. 6. Partial distribution diagrams of different forms of interaction in CuSO_4 – AMSA – H_2O solutions depending on $C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}^{2+}}$. $C_{\text{M}^{2+}} = 0.025$ M. N_i – mole fraction.

$$N_1 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}}}; N_2 = \frac{[\text{CuOH}^+]}{C_{\text{Cu}}}; N_3 = \frac{[\text{I}] + 2[\text{II}] + [\text{III}] + 2[\text{IV}] + [\text{V}]}{C_{\text{Cu}}};$$

$$N_4 = \frac{[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{SO}_3^+]}{C_{\text{AMSA}}}; N_5 = \frac{[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3^-]}{C_{\text{AMSA}}}; N_6 = \frac{[\text{I}] + 3[\text{II}] + 2[\text{III}] + 5[\text{IV}] + 3[\text{V}]}{C_{\text{AMSA}}}.$$

According to calculations, the ionic strength of the solutions, which is determined by equation (13), depends on the charge of the counterion in the d-metal salt and the ratio of AMSA to metal. The concentration dependencies $m = f(C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}^{2+}})$ are described by an equation of the form (14).

$$\mu = 1/2([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{M}(\text{OH})^+] + 4[\text{M}^{2+}] + (2k-n)^2 \times M_k(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)_n + 4 \times [\text{NH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3^+] + [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3^-] + [\text{OH}^-] + |z| \times 2 \times C_{\text{M}^{2+}}) \quad (13)$$

$$\mu = A_i + B_i \times C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}^{2+}} \quad (14)$$

According to the calculation results, for chloride salts (of cobalt, nickel, and copper) $A_i \cong 3 \times C_{\text{M}^{2+}}$; in the case of sulfates (of all studied metals) $A_i \cong 4 \times C_{\text{M}^{2+}}$. The nature of the metal itself has almost no effect on this. The B_i values do not depend on the nature of the anion and cation and are approximately equal to $2 \times C_{\text{M}^{2+}}$.

The concentration constants of hydrolysis (equation 2) and complex formation (equation 6) were calculated, the numerical values of which are presented in Table 4. For sulfates, the following was noted:

$$\text{p}\beta_{\text{II}} = -12.05 + 1.77 \times \text{p}\beta_{\text{I}}; R^2 = 0.9472 \quad (\text{except } \text{CoSO}_4); \quad (15)$$

$$p\beta_{III} = 1.35 + 0.665 \times p\beta_{II}; R^2 = 0.9015$$

(except $ZnSO_4$); (16)

$$p\beta_{IV} = -4.58 + 1.46 \times p\beta_{II}; R^2 = 0.9093$$

(except $ZnSO_4$); (17)

$$p\beta_V = -1.30 + 0.88 \times p\beta_{II}; R^2 = 0.8879$$

(except $ZnSO_4$). (18)

A dependence of the stability constants of complexes on the counterion of the salt used is observed (Table 4). Regardless of the nature of the complex (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), complexes with sulfates are more stable than those with chlorides. Judging from equations (5) and (8), during the formation of neutral complexes **III** from sulfate and chloride salts, the by-products are sulfuric and hydrochloric acids, respectively. Moreover,

$$p\beta_{III(HCl)} = 34.49 + 3.15 \times p\beta_{III(H_2SO_4)};$$

$R^2 = 0.9419$. (19)

The presence of correlations (15) – (19) indicates a uniform type of ligand coordination with the central atoms. The deviations of $CoSO_4$ and $ZnSO_4$ from correlations (15) and (16) – (18), respectively, are due to differences in the coordination modes of Co^{2+} and Ni^{2+} compared to other cations. The observed stabilization of complexes **III** by sulfate anions, compared to chlorides, may be caused by the salt effect (the ionic strength of sulfate salt solutions is higher than that of chlorides (Table 4)). This may also be caused by the fact that the reactivity of Cl^- toward competing coordination with M^{2+} cations is higher than that of SO_4^{2-} . For a more detailed explanation of the observed stabilization, additional experiments involving other physicochemical and quantum chemical methods are necessary.

Table 4.

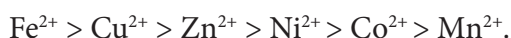
Values of concentration constants of hydroxylation and complex formation in AMSA – M^{2+} – H_2O solutions.

Complex (m, M)	M^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
	MSO_4						
	pK_g	11.18	3.76	9.62	9.44	6.32	7.54
I (0.14)	$p\beta$	-5.74	-7.43	-5.76	-7.07	-7.42	-6.26
	$\Delta p\beta$	0.01	0.16	0.46	0.06	0.03	0.18
II (0.17)	$p\beta$	-21.93	-24.95	-23.66	-24.56	-25.38	-23.60
	$\Delta p\beta$	0.32	0.33	0.36	0.14	0.17	0.27
III (0.19)	$p\beta$	-13.01	-14.98	-14.87	-15.04	-15.47	-11.41
	$\Delta p\beta$	0.43	0.08	0.86	0.78	0.03	0.57
IV (0.21)	$p\beta$	-36.26	-40.59	-40.25	-40.25	-41.81	-35.80
	$\Delta p\beta$	0.12	0.27	0.72	0.72	0.83	0.73
V (0.24)	$p\beta$	-20.28	-22.77	-22.75	-22.84	-23.65	-17.19
	$\Delta p\beta$	0.20	0.07	0.21	0.27	0.07	0.30
	MCl_2						
	pK_g	-	-	8.96	9.82	7.04	-

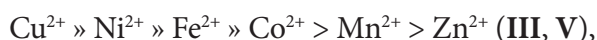
Table 4.

I (0.12)	$p\beta$	-	-	-3.89	-4.94	-7.30	-
	$\Delta p\beta$	-	-	0.57	0.16	0.24	-
II (0.14)	$p\beta$	-	-	-20.26	-20.68	-23.99	-
	$\Delta p\beta$	-	-	0.94	0.11	0.49	-
III (0.17)	$p\beta$	-	-	-12.48	-12.55	-14.25	-
	$\Delta p\beta$	-	-	0.75	0.52	0.21	-
IV (0.18)	$p\beta$	-	-	-36.34	-36.45	-38.55	-
	$\Delta p\beta$	-	-	0.55	0.23	0.35	-
V (0.22)	$p\beta$	-	-	-20.64	-20.49	-21.24	-
	$\Delta p\beta$	-	-	0.55	0.18	0.16	-

According to reactivity toward cation hydrolysis, sulfate salts vary in the series:



The reactivity toward formation of compounds I – V decreases in the series:



The sequence of complex stability corresponds to the Irving-Williams series ($\text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ [18] (with the exception of Fe^{2+}), which is a consequence of the stabilizing influence of the Jahn-Teller effect for chelate octahedral compounds [19]. Similar behavior is characteristic of complex compounds of glycine, taurine, and its derivatives of composition **I** and **III** [8, 20–22]. The positioning of the relative stability of Fe^{2+} compounds outside the Irving-Williams series is probably due to a different mode of ligand coordination with this cation compared to the rest of the studied M^{2+} ions.

CONCLUSIONS. Thus, based on direct pH-, redox-, and conductometry data, the formation of water-soluble complex compounds of five compositions was detected for the first time: $\text{M}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)^+$, $[\text{M}_2(\text{N}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)_3]^+$, $[\text{M}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)_2]$, $[\text{M}_2(\text{N}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)_5]^-$ and $[\text{M}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)_3]^-$. The data from these methods confirm and complement each other. The concentration stability constants of these complex compounds in terms of $p\beta$ values vary in the ranges: $-7.43 \div -5.74$ (**I**), $-25.38 \div -21.93$ (**II**), $-15.47 \div -11.41$ (**III**), $-41.81 \div -35.80$ (**IV**), $-23.65 \div -17.19$ (**V**) in the presence of sulfates; $-3.89 \div -7.30$ (**I**), $-20.26 \div -23.99$ (**II**), $-12.48 \div -14.25$ (**III**), $-38.55 \div -36.34$ (**IV**), $-21.24 \div -20.49$ (**V**) in the presence of chlorides. The obtained values of stability constants of 3d-metal ion complexes with AMSA correlate with similar values obtained earlier for taurine and its derivatives. The studied ligand forms the most stable complexes predominantly with Cu^{2+} ions. The relative stability of the complex compounds corresponds to the Irving-Williams series, with the exception of Fe^{2+} compounds.

In the future, synthesis and investigation

of the structure, physicochemical properties, and biological activity (particularly antibacterial and antiviral properties) of these complex compounds are planned for the development of new pharmaceutical preparations.

DETAILED DESCRIPTION OF THE AUTHORS' CONTRIBUTION.

A.M. Karych – conducting experimental research, initial processing of results. R.E. Khoma – conceptualization and research idea formulation, methodology development, writing the article. S.V. Vodzinskii – summarizing results, preparation of the initial draft of the

manuscript. V.S. Kovtun – providing materials and resources, processing results.

CONFLICT OF INTEREST. The authors declare no conflict of interest.



ACKNOWLEDGEMENT. The work was performed within the framework of the state budget research theme “Scientific foundations for creating biocidal chemosorption-filtering materials with active indication and catalysts for personal protective equipment,” state registration number: 0125U001717.”

ПОВЕДІНКА РОЗЧИНІВ АМІНОМЕТАНСУЛЬФО- КИСЛОТА – СІЛЬ 3d-МЕТАЛІВ – ВОДА

**А. М. Карич, Р. Є. Хома*,
С. В. Водзінський, В. С. Ковтун**

Одеський національний університет імені
І. І. Мечникова,
вул. Всеволода Змієнка, 2, Одеса 65082,
Україна,
e-mail: rek@onu.edu.ua

На основі даних прямих рН-, редокс та кондуктометрії встановлено особливості кислотно-основної та електрохімічної поведінки у водних розчинах амінометансульфокислоти (AMSA) із солями 3d- металів (сульфатами марганцю(II), заліза(II), кобальту(II), нікелю (II), міді(II) та цинку(II), а також хлоридами кобальту(II), нікелю (II) та міді(II)). Поведінку водних розчинів AMSA – солі 3d-металів досліджували методом насичення за лігандом (зсуву рівноваги) при

$C_M^{2+} = 0.025$ моль/л; $C_{AMSA}/C_M^{2+} = 0.08, 4.00$. Про склад утворених комплексів судили за положеннями екстремумів та зламів на інтегральних рН-, редокс-метричних кривих та екстремумів на відповідних їхніх диференціальних кривих, а також за зламами на кондуктометричних кривих. У досліджених розчинах реалізуються комплексні сполуки складу $[M(NH_2CH_2SO_3)]^+$ (I), $[M_2(NH_2CH_2SO_3)_3]^+$ (II), $[M(NH_2CH_2SO_3)_2]$ (III), $[M_2(NH_2CH_2SO_3)_5]^-$ (IV), $[M(NH_2CH_2SO_3)_3]^-$ (V). Оскільки продуктами реакції іонів металів з AMSA, окрім вказаних вище комплексних сполук, є іони гідроксонію, які характеризуються підвищеною рухливістю, значення Dk ($Dk = k_3 - k_2 - k_1$, де k_1, k_2, k_3 – питомі електропровідності водних розчинів M_zAn_2 , AMSA та M_zAn_2 із AMSA відповідно) набувають додатних значень. На основі розробленої фізико-хімічної моделі, що враховує закон діючих мас, матеріальний баланс за AMSA та металом, а також принцип електронейтральності, розраховано йон-молекулярний склад

вивчених розчинів та оцінено концентраційні константи комплексоутворення. Зі збільшенням співвідношення $C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+}$ відносний вміст мольної частки цвіттеріону зростає, а незв'язаного Cu^{2+} та закомплексованих форм AMSA – зменшуються. Відносний вміст закомплексованих форм міді (спочатку зростає, набуваючи максимального значення при $C_{\text{AMSA}}/C_{\text{M}}^{2+} 1.0$, а потім спадає. Водночас відносний вміст гідролізованої форми Cu^{2+} (основної солі – гідроксиду-сульфату міді(II)) та амінометансульфонат аніону складають менше 0.01 %.

Виявлено кореляції між константами утворення зазначених комплексів. Відносні стійкості комплексів іонів 3d-металів з AMSA корелюють з літературними даними щодо аналогічних значень для таурину та його похідних. Найбільшою стійкістю характеризуються переважно сполуки іонів Cu^{2+} із досліджуваним лігандом.

Ключові слова: амінометансульфокислота, катіони 3d-металів, комплексоутворення, кислотно-основна взаємодія, константи комплексоутворення, стійкість.

REFERENCES

- Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds. *Tetrahedron*. 2018. **74**(13): 1355–1421. doi: 10.1016/j.tet.2018.01.033
- Khoma R.E. Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions. Doctoral dissertation, 02.00.01. Kyiv. 2019. 427 p. http://ionc.com.ua/PDF/Khoma_thesis.pdf [in Ukrainian].
- Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V. Aminomethanesulfonic and alkylaminomethanesulfonic buffer systems. *Ukr. Chem. J.* 2019. **85**(9): 3–16. doi: 10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16 [in Russian]
- Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Snihach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.V. Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(n-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. **6**: 255–262. doi: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262
- Good N.E., Izawa S. Hydrogen ion buffers. *Methods Enzymol.* 1972. **24**: 53–68. doi: 10.1016/0076-6879(72)24054-x
- O'Brien E.C., Farkas E., Rockenbauer A., Nolan K.B. Metal complexes of taurine. The first reported solution equilibrium studies for complex formation by taurine at physiological pH; the copper(II)–glycylglycinate–taurine and the copper(II)–glycylaspartate–taurine systems. *J. Inorg. Biochem.* 1999. **77**(3–4): 135–139. doi: 10.1016/S0162-0134(99)00182-8
- Singh P., Singh S. Study of metal complexes of taurine by paper electrophoresis. *J. Ultra Scientist Phys. Sci.* 2008. **20**(2): 243–248.
- Petrova Y.S., Neudachina L.K. Potentiometric study of complexation between taurine and metal ions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. **58**(5): 617–620. doi: 10.1134/S0036023613050173
- Yilmaz S.G., Demirbas A., Karaagac Z., Dadi S., Celik C., Yusufbeyoglu S., Ildiz N., Mandal A.K., Cimen B., Ocsoy I. Synthesis of taurine- $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ hybrid nanoflower and their peroxidase-mimic and antimicrobial properties. *J. Biotechn.* 2022. **343**: 96–101. doi: 10.1016/j.jbiotec.2021.11.009
- Gridchin S.N., Shekhanov R.F. Formation and Cathodic Reduction of Taurine Complexes with Zinc and Cobalt(II). *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. **92**(9): 1244–1250. doi: 10.1134/S107042721909009X

11. Hrydina T.L., Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Fedchuk A.S., Hruzevskiy O.A. Investigations of the antimicrobial activity of aminomethanesulfonic acids against strains of *Staphylococcus aureus* with different antimicrobial susceptibility. *Zaporozhye Medical Journal*. 2019. **21**(2): 234–239.
doi: 10.14739/2310-1210.2019.2.161502 [in Ukrainian].
12. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitsky V.P., Rakipov I.M., Vlydyka A.S. Synthesis and Antioxidant and Anti-Influenza Activity of Aminomethanesulfonic Acids. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2019. **53**(5): 436–439.
doi: 10.1007/s11094-019-02016-w
13. Khoma R.E., Shestaka O.O., Koroeva L.V., Ennan A.A.-A., Gelmboldt V.O. Process for the preparation of aminomethanesulfonic acid. Patent UA59380. IPC C07C309/00, C07C309/15. no u20101013516, 10.05.2011, bul. 9. [in Ukrainian].
14. Khoma R.E., Bienkovska T.S., Tsyganenko K.V., Karych A.M., Kononchenko A.R. Acid-base and electrochemical behavior of monoethanolamine (polyethylenepolyamine) – citric acid – water solutions. *J. Chem. Technol.* 2024. **32**(1): 30–42.
doi: 10.15421/jchemtech.v32i1.292412
15. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *Metal Ions Hydrolysis in Dilute Solutions*. M.: Atomizdat. 1979. 191.
16. Khoma R.E., Osadchii L.T., Dlubovskiy R.M. Aminomethanesulphonic acids and its N-derivatives are components of N. Goods buffers. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2015. **20**(3): 66.
doi: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005 [in Russian].
17. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotarev A.N., Vodzinskii S.V. Aminomethansulfonic and alkylaminomethansulfonic buffer systems. *Ukr. Chem. J.* 2019. **85**(9): 3–16.
doi: 10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16 [in Russian].
18. Irving H., Williams R.J.P. The Stability of Transition-metal Complexes. *J. Chem. Soc.* 1953. 3192–3210.
doi: 10.1039/jr9530003192
19. Wang J., Kaiyum Y.A., Wang S., Li X., Lei H., Johnson P.E., Liu J. A general transition metal binding aptamer following the Irving–Williams series. *Chem. Sci.* 2025. **16**(31): 14286–14294.
doi: 10.1039/d5sc02436f
20. Zharkov G.P., Bueva E.I., Filimonova O.V., Petrova Yu.S., Chirtulova E.A., Zemlyakova E.O., Pestov A.V., Neudachina L.K. Influence of the structure of taurine N-derivatives on their complexing properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. **68**(4): 466–473.
doi: 10.31857/s0044457x22601791
21. Zharkov G.P., Filimonova O.V., Petrova Yu.S., Zemlyakova E.O., Pestov A.V., Neudachina L.K. Protolytic and complexing properties of isomeric N-(pyridylethyl)taurines. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. **68**(8): 988–994.
doi: 10.31857/s0044457x22602218
22. Isaeva V.A., Sharnin V.A., Grazhdan K.V., Kipyatkov K.A. Thermodynamics of complexation reactions between d-metal ions and glycine and glycylglycine anions in water-organic solvents. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. **95**(7): 1350–1357.
doi: 10.1134/s0036024421060169

Стаття надійшла 23.03.2026.

ФУНКЦІОНАЛЬНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПЕРОВСЬКІТІВ І ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

П. В. Торчинюк^{*1}, А. В. Кулініч², О. І. В'юнов¹, А. Г. Білоус¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

²Інститут органічної хімії НАН України, вул. Академіка Кухаря, 5, Київ 02094, Україна

^{*} e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com

Досліджено структурні та оптичні властивості композиційних плівок на основі органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та поліметинового барвника N1Cl (індокарбоціанін хлорид). Композиційні матеріали отримували двома способами: синтезом перовськіту за присутності барвника та нанесенням барвника на поверхню плівок перовськіту.

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що введення барвника не впливає на кристалічну структуру перовськіту. Показано, що додавання барвника безпосередньо до вихідного розчину прекурсорів перовськіту не призводить до суттєвого підсилення поглинання у видимій області спектра. Визначено, що оптимальна концентрація барвника у вихідному розчині становить 3 мг/мл; за цієї концентрації для отриманих композиційних плівок спостерігають максимальну інтенсивність флуоресценції та підвищену фотостійкість.

Встановлено, що нанесення барвника на поверхню плівок перовськіту зумовлює посилення поглинання у спектральному діапазоні 400–650 нм із максимумами близько 530 та 580 нм, характерними для індокарбоціаніну. У спектрах флуоресценції композиційних плівок зафіксовано зміщення максимуму випромінювання перовськіту з ~800 до ~780–790 нм, а також появу смуг флуоресценції барвника в області 600–660 нм. Показано, що такі композиційні плівки характеризуються суттєво підвищеною фотостабільністю порівняно з чистими перовськітними плівками.

Ключові слова: органо-неорганічний перовскіт, поліметинові барвники, композиційні матеріали, оптичні властивості.

ВСТУП. Матеріали зі структурою перовскіту привертають увагу дослідників у галузі сучасного матеріалознавства завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям та широким можливостям практичного застосування в різноманітних електронних і оптоелектронних пристроях, зокрема у світлодіодах, фотодетекторах, лазерах, сенсорах та елементах перетворення сонячної енергії [1–5]. Такі сполуки характеризуються гнучкістю (адаптивністю) кристалічної структури, високою рухливістю носіїв заряду, значними коефіцієнтами світлопоглинання та можливістю тонкого регулювання електронної структури шляхом зміни складу.

Особливе місце серед таких матеріалів займають органо-неорганічні галогенідні перовскіти, які впродовж останніх років вважаються одним із найбільш перспективних класів матеріалів для створення новітніх фотоелектричних пристроїв. Їхня загальна формула зазвичай описується як ABX_3 , де А – органічний катіон (наприклад, метиламоній або формаїдиній), В – двовалентний катіон металу (найчастіше Pb^{2+} або Sn^{2+}), а X – галогенід-іон (Cl^- , Br^- , I^-). Поєднання органічної та неорганічної складових надає цим матеріалам комплекс властивостей, які важко реалізувати в традиційних напівпровідниках. До них належать високий коефіцієнт поглинання світла, довгі дифузійні довжини носіїв заряду, мала енергія зв'язку екситонів та можливість отримання тонких плівок простими рідиннофазними методами. Завдяки цим характеристикам перовскітні матеріали стали основою нового покоління сонячних елементів. За відносно короткий період розвитку цієї технології ефектив-

ність перетворення сонячної енергії в перовскітних фотоелементах сягнула понад 26 % [6]. Такий стрімкий прогрес є результатом численних досліджень, спрямованих на визначення чинників, які визначають властивості матеріалу. Крім того, технології синтезу та нанесення перовскітних шарів можуть бути значно дешевшими та енергоощаднішими порівняно з виробництвом кремнієвих фотоелементів, що відкриває перспективи створення доступних і високоефективних джерел відновлюваної енергії.

Попри значний прогрес у цій галузі, широке практичне впровадження органо-неорганічних галогенідних перовскітів усе ще стримується низкою технологічних викликів. Одним із найважливіших є недостатня стабільність цих матеріалів у часі. Перовскітні структури можуть деградувати під впливом факторів навколишнього середовища, зокрема під дією вологи, кисню, підвищених температур та ультрафіолетового випромінювання [7, 8]. Ці процеси призводять до руйнування кристалічної ґратки, утворення дефектів та зниження ефективності фотоелектричних пристроїв. Іншою суттєвою проблемою є обмежений спектральний діапазон поглинання сонячного випромінювання. Більшість перовскітів ефективно поглинають світло переважно у видимій частині спектра, тоді як значна частина сонячної енергії припадає на ближню інфрачервону область. Це обмежує потенційну ефективність використання сонячного випромінювання.

Для вирішення зазначених проблем активно досліджують різні підходи, серед яких важливе місце займає модифікація складу та структури перовскітних мате-

ріалів. Зокрема, зміна іонного складу або введення нових компонентів у кристалічну ґратку дає змогу регулювати оптичні та електронні властивості матеріалу. Однак такі методи часто супроводжуються виникненням структурних дефектів внаслідок порушення умов структурної стабільності перовськітної ґратки, зокрема відхилення від так званого *показника толерантності Голдшмідта*, який визначається співвідношенням іонних радіусів у кристалічній структурі. Порушення цих співвідношень може призводити до нестабільності фаз та погіршення функціональних характеристик матеріалу.

Альтернативним підходом є створення композитних систем, у яких перовськітна структура зберігається незмінною, а необхідних функціональних властивостей досягають шляхом введення додаткових органічних, полімерних компонентів. Така стратегія дозволяє зменшити ризик структурної деградації та водночас забезпечити розширення спектра оптичних властивостей матеріалу. Особливий інтерес у цьому контексті становлять композити, що поєднують органо-неорганічні перовськіти з органічними барвниками, здатними виступати ефективними сенсibilізаторами світла.

Одним із перспективних класів таких сенсibilізаторів є поліметинові барвники (також відомі як ціаніни), які вирізняються найбільшим діапазоном варіювання електронних спектрів поглинання і флуоресценції серед усіх відомих органічних хромофорів. Залежно від будови, їхній довгохвильовий електронний перехід може змінюватися від ближнього УФ через весь видимий діапазон і далі в ближню ІЧ-область елект-

ромагнітного спектра майже до 1600 нм [9–12]. Ці сполуки відомі високими молярними коефіцієнтами поглинання, можливістю тонкого налаштування спектральних характеристик шляхом варіювання довжини (і будови) поліметинового ланцюга та хімічної природи кінцевих груп. Завдяки цим властивостям поліметинові барвники широко застосовують у лазерних технологіях [13], нелінійно-оптичних та електрооптичних середовищах [14], фотодинамічній терапії [15], біомедичних дослідженнях [16, 17].

Інтеграція поліметинових барвників із перовськітними матеріалами відкриває нові можливості для створення функціональних композитів із розширеним спектральним відгуком. У таких системах барвники можуть виконувати роль світлочутливих сенсibilізаторів, які поглинають фотони у тих діапазонах спектра, де власне перовськіт поглинає слабо або не поглинає зовсім. Після поглинання фотона енергія може передаватися до перовськіту, що сприяє генерації додаткових носіїв заряду та, відповідно, підвищує ефективність фотоелектричних процесів. Тобто, створення композиційних матеріалів типу «органо-неорганічний перовськіт / поліетиновий барвник» може забезпечити розширення спектрального діапазону поглинання сонячного випромінювання та підвищення чутливості матеріалу у видимій і ближній інфрачервоній областях. Крім розширення спектральної чутливості, введення органічних компонентів може також позитивно впливати на морфологію та стабільність перовськітних плівок. Барвники або полімерні добавки можуть виконувати роль пасиваторів поверхневих дефектів,

зменшуючи рекомбінацію носіїв заряду та підвищуючи стабільність матеріалу під дією зовнішніх факторів. Це відкриває перспективи створення більш довговічних та ефективних фотоелектричних пристроїв.

Отже, розроблення та дослідження композиційних матеріалів на основі органо-неорганічних перовськітів і поліметинових барвників є актуальним напрямом сучасного матеріалознавства та сонячної енергетики. Такі системи можуть поєднувати високі показники фотоелектричної ефективності перовськітів із широким та інтенсивним спектральним поглинанням органічних барвників, що створює передумови для підвищення ефективності перетворення сонячної енергії.

Метою цієї роботи є створення та дослідження композиційних плівок типу «органонеорганічний перовськіт/поліметиновий барвник» з метою розширення спектрального діапазону поглинання та/або підвищення чутливості до сонячного випромінювання.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Матеріали. Для синтезу органо-неорганічних перовськітів як вихідні реагенти використовували йодид свинцю (PbI_2) і метиламоній йодид ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). З метою стабілізації структури перовськіту в усіх досліджуваних зразках йод частково заміщували хлором, для чого додавали хлорид метиламонію $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (марки х.ч.). Як розчинник використовували осушений диметилсульфоксид (DMSO, х.ч.). Органонеорганічні перовськіти $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ було отримано методом одностадійного осадження з розчину в DMSO, в якому вихідні реагенти PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ були розчинені в співвід-

ношенні 1:2 при перемішуванні за 70°C протягом 1 години. Формування кристалічних плівок перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проводили в сухому боксі. Попередньо отриманий прозорий розчин наносили на очищені скляні підкладки методом spin-coating зі швидкістю 1200 об/хв протягом 30 с. Термічне оброблення плівок проводили на попередньо нагрітій плитці за 100°C упродовж 90 хв та за 190°C упродовж 15 хв.

Отримання композиційних матеріалів типу «органонеорганічний перовськіт / поліметиновий барвник». Композиційні матеріали типу «органонеорганічний перовськіт / поліметиновий барвник» отримували двома способами. У першому поліметиновий барвник вводили безпосередньо до прекурсорного розчину перовськіту перед формуванням плівок.

До розчину перовськітних прекурсорів (1,8436 г у 1,5 мл DMSO) додавали 0,6; 6 та 12 мг поліметинового барвника, розчиненого у 0,5 мл DMSO з подальшим перемішуванням. Кінцева концентрація барвника у розчині становила 0,3; 3,0 та 6,0 мг/мл відповідно, що відповідає приблизно 0,032; 0,32 та 0,64 мас.% барвника відносно маси перовськітних прекурсорів. Отриманий розчин використовували для формування тонких плівок композиційного матеріалу.

Другий полягав у формуванні композиційних плівок шляхом нанесення барвника на попередньо синтезовані перовськітні плівки. Для цього на поверхню плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ наносили розчин N1Cl із концентрацією 3 мг/мл у хлороформі методом spin-coating. Після випарювання розчинника зразки піддавали термічному обробленню (відпалу) за температур $50\text{--}80^\circ\text{C}$ протягом 5–15 хв, що сприяло видаленню

залишків розчинника та формуванню композиційного шару.

Обладнання. Фазовий склад зразків встановлено рентгенографічним методом за дифрактограмами порошків, знятими на установці «ДРОН-4-07» (CuK α -випромінювання і Ni фільтр) в інтервалі $2\theta = 5\text{--}50^\circ$ із кроком зйомки $0,04^\circ$ та експозицією 4 с для органо-неорганічних перовськітів.

Вимірювання спектрів поглинання проводили на спектрофотометрі Shimadzu UV-3100, із використанням чистого скла-підкладки як порівняння. Спектри флуоресценції реєстрували на спектрофлуориметрі Solar CM-2203, опромінюючи зразок із фронтальної сторони (тобто сторони, на яку наносили плівки перовськіту й барвника) під кутом близько 60° до площини поверхні та реєструючи спектр флуоресценції під кутом 90° до опромінення (тобто 30° до площини поверхні). Довжина хвилі опромінення становила в усіх випадках 470 нм, із широкою щільною збудження (напівширина смуги збудження складала 20 нм, що для цієї області відповідає 900 см^{-1}). Кінетику флуоресценції досліджували на спектрофлуориметрі Solar CM-2203 при збудженні випромінюванням із довжиною хвилі 470 нм і реєстрації інтенсивності флуоресценції в області максимуму випромінювання перовськіту (790 нм).

Властивості композиційних плівок на основі органо-неорганічного перовськіту та поліметинового барвника

Барвник, який використовували для створення композиційних матеріалів [N1Cl, індокарбоціанін хлорид, 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2H-індол-2-іліден)-1-пропеніл]-3H-індолю хлорид] (рис. 1) характеризується інтенсивною

смугою поглинання з максимумом 545 нм (в етанолі), що відповідає видимій області спектра та зумовлює його ефективну здатність поглинати сонячне випромінювання в зеленій ділянці спектра. Спектр флуоресценції барвника характеризується вираженою смугою випромінювання з максимумом при 568 нм (рис. 2). Характерною особливістю обраного барвника є невисока схильність до агрегації (яка може суттєво впливати на спектральні властивості поліметинів, змінювати положення і форму смуг поглинання), що зумовлено наявністю позаплощинних угруповань C(CH $_3$) $_2$ у гетероциклічних кінцевих фрагментах молекули. Крім цього, цей барвник відзначається високою фотостабільністю, що загалом є характерним для поліметинових барвників на основі індолу.

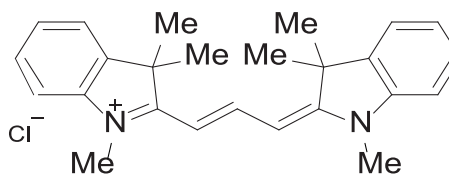


Рис. 1. Структурна формула поліметинового барвника N1Cl

Fig. 1. Structural formula of the polymethine dye N1Cl.

Синтез органо-неорганічного перовськіту за присутності барвника N1Cl. Підбір оптимальної концентрації поліметинового барвника у композиційних плівках є важливим, оскільки вона суттєво впливає на оптичні властивості матеріалу та ефективність поглинання світла. За низьких концентрацій барвника його внесок у розширення спектрального діапазону поглинання чи збільшення перетину поглинання є незначним, що обмежує ефективність

сенсibilізації перовськітної матриці. Водночас підвищення концентрації барвника може призводити до агрегації його молекул у плівці та супроводжуватися зміною його спектральних характеристик, зокрема по-

явою смуг Н- або J-агрегатів, зниженням ефективності флуоресценції. Тому оптимальна концентрація барвника повинна забезпечувати достатньо інтенсивне поглинання світла за мінімального рівня агрегації.

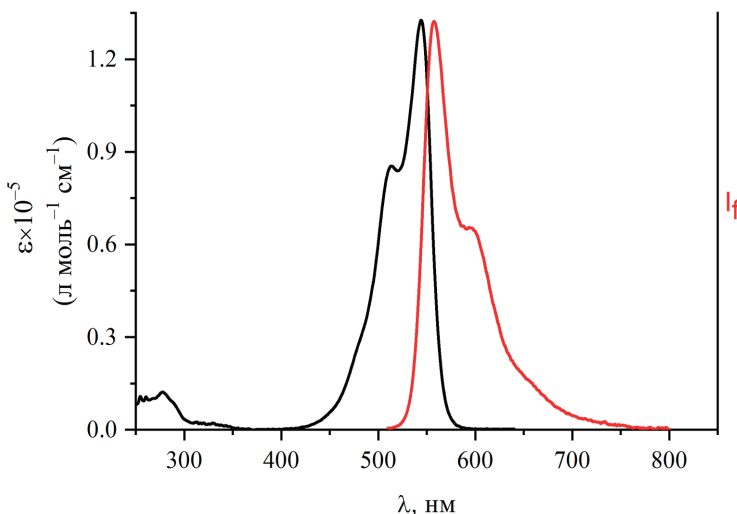


Рис. 2. Спектри поглинання та флуоресценції барвника N1Cl в етанолі
Fig. 2. Absorption and fluorescence spectra of the dye N1Cl in ethanol.

Для дослідження впливу вмісту поліметинового барвника на структурні та оптичні властивості композиційних плівок з метою визначення його оптимальної концентрації барвник N1Cl вводили у вихідний розчин у концентраціях 0,3; 3,0 та 6,0 мг/мл. Методом РФА досліджено фазовий склад плівок перовськіту, отриманих без та з додаванням барвника (Рис. 3).

На рентгенограмах плівок перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, синтезованих за присутності барвника N1Cl різної концентрації, спостерігаються характерні дифракційні піки перовськітної структури. Основний рефлекс при $2\theta \approx 14^\circ$ відповідає площині (110). Відсутність додаткових піків свідчить про формування однофазної перовськітної структури без утворення сторонніх фаз. Тобто додавання барвника N1Cl не призводить до зміни кристалічної структури перовськіту.

На рис. 4 представлено спектри поглинання та флуоресценції плівок перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних плівок на основі перовськіту з додаванням поліметинового барвника N1Cl різної концентрації. Органо-неорганічний перовськіт характеризується широкою неструктурованою смугою поглинання, що простягається від УФ до 790–800 нм (останні 30–40 нм – довгохвильовий край, спад інтенсивності) та має кілька невиразних «максимумів» між 430 та 620 нм. Для композиційних плівок із барвником N1Cl різної концентрації не спостерігаємо посилення поглинання, про що могло б свідчити збільшення інтенсивності смуги в діапазоні 430–620 нм (відмінності між спектрами поглинання на рис. 4 зумовлені незначними варіаціями товщини отриманих плівок).

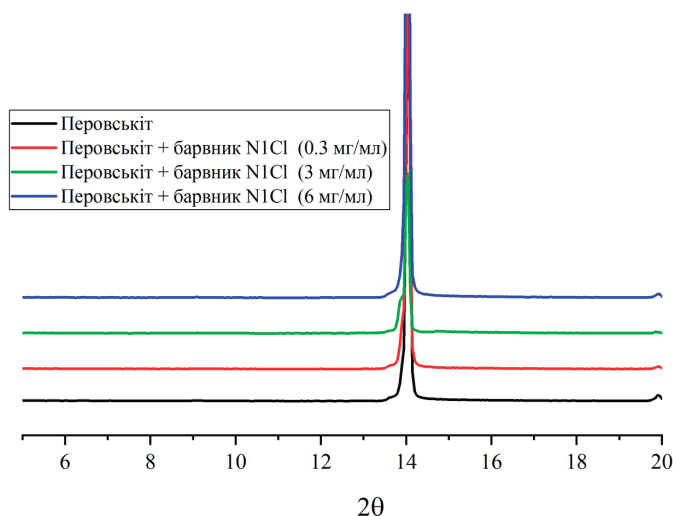


Рис. 3. Рентгенограми плівок перовськиту, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – 1:2 у розчиннику DMSO та плівок перовськиту з барвником N1Cl різної концентрації. (Синтез за присутності барвника)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of perovskite films obtained with a ratio of starting reagents PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – 1:2 in DMSO solvent, and perovskite films with N1Cl dye of different concentrations. (Synthesis in the presence of dye).

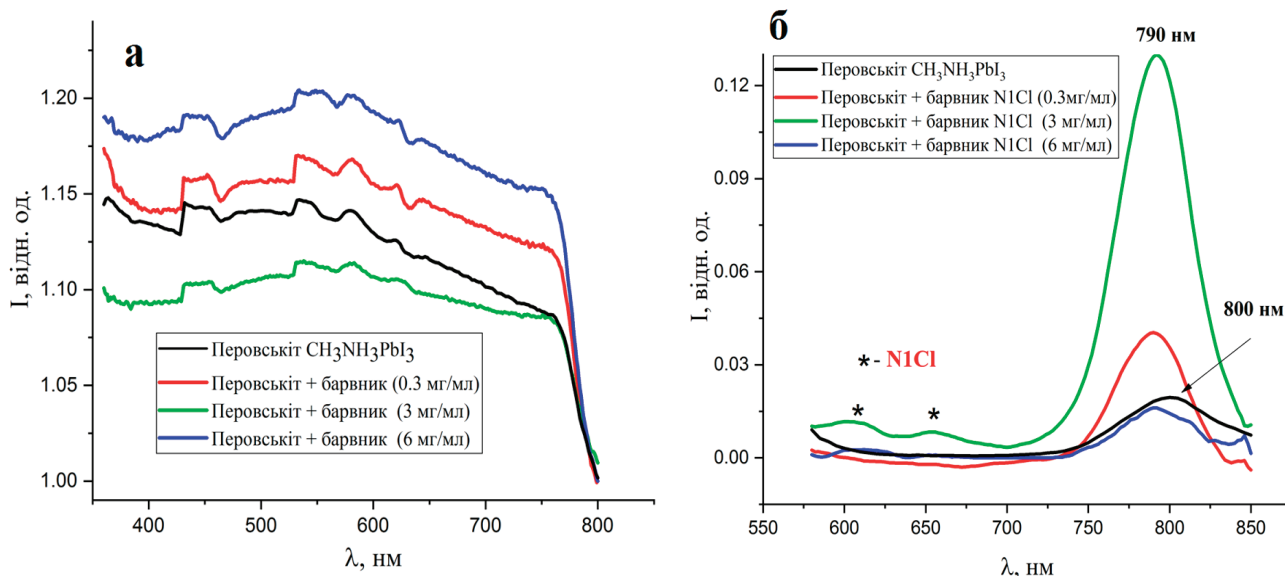


Рис. 4. Спектри поглинання та флуоресценції плівок перовськиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та плівок перовськиту з поліметиновим барвником N1Cl різної концентрації

Fig. 4. Absorption and fluorescence spectra of perovskite films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and perovskite films with polymethine dye N1Cl of different concentrations.

Спектри флуоресценції плівок органо-неорганічного перовськіту та плівок перовськіт/барвник (із різною концентрацією барвника) показують значний вплив добавок поліметинового барвника на випромінювальні властивості перовськітних плівок. Смуга флуоресценції чистого перовськіту є порівняно вузькою і неструктурованою, за формою вона нагадує криву нормального розподілу Пуассона чи Гаусса, а її максимум знаходиться в області 795–800 нм. Для плівок перовськіту з барвником положення максимуму смуги флуоресценції зміщується гіпсохромно і становить 785–790 нм. Крім цього, у короткохвильовій області спектра (600–660 нм) простежуються смуги власного випромінювання

барвника N1Cl. Найбільшу інтенсивність флуоресценції спостерігали для композиційної плівки, отриманої із вихідного розчину з концентрацією барвника 3 мг/мл. Подальше збільшення концентрації барвника у розчині до 6 мг/мл призводить до зниження інтенсивності флуоресценції отриманих плівок, що, ймовірно, пов'язано з посиленням міжмолекулярної взаємодії молекул барвника та утворенням агрегатів у плівці.

На рис. 5 представлено залежність інтенсивності флуоресценції від часу опромінення для плівок чистого перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних плівок із додаванням барвника N1Cl різної концентрації.

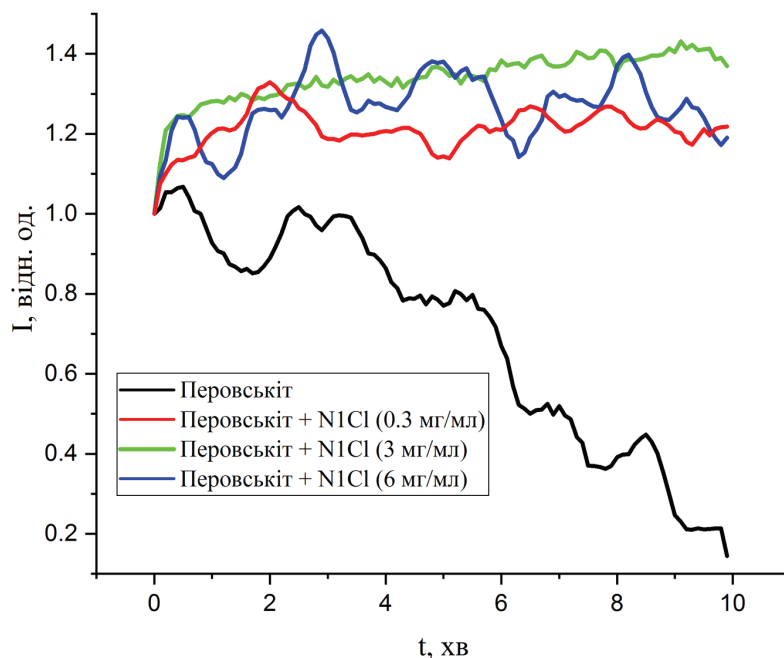


Рис. 5. Залежності інтенсивності флуоресценції на довжині хвилі 790 нм від часу опромінення плівок органо-неорганічного перовськіту без та з додаванням різної кількості N1Cl

Fig. 5. Dependence of fluorescence intensity at a wavelength of 790 nm on the irradiation time of organic-inorganic perovskite films without and with the addition of different amounts of N1Cl.

Залежність інтенсивності флуоресценції від часу опромінення (кінетика флуоресценції) дозволяє оцінити фотостабільність досліджуваних плівок. Як видно з рис. 5, інтенсивність флуоресценції плівки чистого перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ суттєво зменшується з часом при опроміненні. Уже протягом перших хвилин експерименту спостерігається деградація сигналу, що свідчить про фотохімічну нестабільність перовскітної структури навіть під дією видимого світла (470 нм). Це може бути пов'язано з утворенням дефектів у кристалічній ґратці, а також із процесами розкладання перовськіту з утворенням йодиду свинцю та інших продуктів деградації. На відміну від чистого перовськіту, композиційні плівки, що містять поліметиновий барвник N1Cl, продемонстрували значно вищу стабільність сигналу під час опромінення. Для зразків, отриманих із вихідного розчину з концентраціями барвника 0,3; 3,0 та 6,0 мг/мл інтенсивність сигналу протягом усього часу експерименту змінювалася незначно (рис. 5). Максимальну стабільність інтенсивності сигналу спостерігали для композиційних плівок, отриманих із вихідного розчину з концентрацією барвника 3 мг/мл, що свідчить про суттєве підвищення фотостійкості матеріалу.

Підвищення стабільності отриманих композиційних плівок можна пояснити кількома факторами. По-перше, молекули поліметинового барвника здатні ефективно поглинати світло у видимій області спектра, зменшуючи інтенсивність випромінювання, що безпосередньо взаємодіє з перовскітною матрицею. По-друге, барвник може брати участь у процесах переносу енергії та заряду, що знижує ймовірність

утворення дефектів і безвипромінювальних центрів рекомбінації. Крім цього, присутність органічних молекул у структурі композиційної плівки може сприяти частковій пасивації поверхневих дефектів і стабілізації перовскітної фази.

Таким чином, отримані результати свідчать, що введення поліметинового барвника N1Cl до складу перовскітних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ сприяє зменшенню деградації матеріалу під час тривалого опромінення. Встановлено, що оптимальна концентрація поліметинового барвника у розчині прекурсорів перовськіту, з якого отримували композиційні плівки, становить 3 мг/мл, за якої спостерігаються найкращі спектральні характеристики, зокрема висока інтенсивність флуоресценції та підвищена стійкість до опромінення. Для композиційних органо-неорганічних плівок, отриманих при синтезі перовськіту за присутності барвника N1Cl, не спостерігається посилення поглинання та розширення спектрального діапазону чутливості до сонячного випромінювання. У зв'язку з цим було проведено синтез композиційних матеріалів за нижчих температур (100 °C).

Порівняльний аналіз спектрів поглинання плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних плівок перовскіт/барвник (3 мг/мл), відпалених за 100 та 190 °C, показав, що введення поліметинового барвника не призводить до посилення поглинання у видимій області спектра (рис. 6а). З метою підтвердження присутності поліметинового барвника у складі композиційних плівок було проведено додатковий експеримент. Плівку перовськіту з барвником, отриману за температури 100 °C, занурювали в розчинник, у якому барвник N1Cl добре розчиняється,

а плівка перовськіту нерозчинна. Після витримання плівки у розчиннику було зареєстровано спектр поглинання отрима-

ного розчину. У спектрі виявлено слабко-інтенсивну смугу поглинання, характерну для поліметинового барвника (рис. 6б).

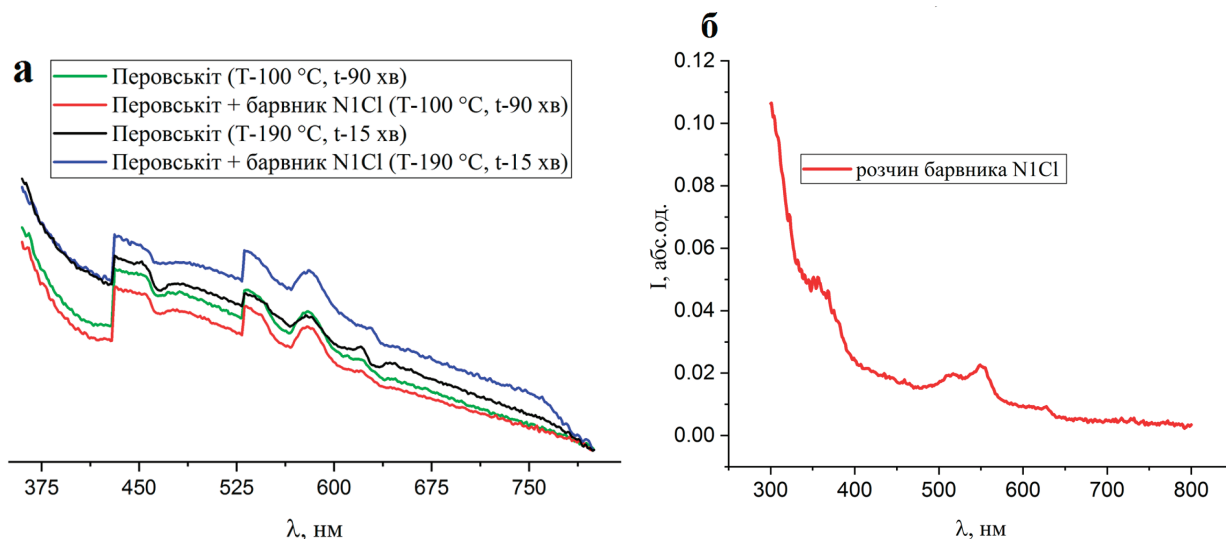


Рис. 6. Спектри поглинання плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних плівок перовськіт/N1Cl, сформованих за різних умов термічного оброблення (а), і спектр поглинання розчину, отриманого після екстракції барвника з плівки, отриманої за температурі 100 °C та час відпау 90 хв, у дихлорометан (б)

Fig. 6. Absorption spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films and perovskite/N1Cl composite films formed under different thermal treatment conditions (a), and the absorption spectrum of the solution obtained after dye extraction from the film obtained at a temperature of 100 °C and an annealing time of 90 min, in dichloromethane (b)

Отже, встановлено, що при отриманні плівок органо-неорганічних перовськітів у присутності поліметинового барвника за різних температур у спектрах поглинання плівок не спостерігається посилення поглинання, зумовленого внеском барвника. Водночас після вилучення (витягування) барвника з твердої плівки за допомогою дихлорометану в отриманому розчині реєструються смуги поглинання барвника N1Cl, що підтверджує його присутність у плівці, однак у дуже низькій концентрації

або у формі, яка не проявляється у спектрах поглинання композиційних плівок, але виявляється в спектрах флуоресценції.

Нанесення барвника на плівку органо-неорганічного перовськіту. На рис. 7. наведено рентгенівські дифрактограми плівок перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних плівок перовськіт/N1Cl, отриманих після нанесення поліметинового барвника та подальшого відпау за різних температур і тривалості термічного оброблення. Для чистої перовськітної плівки спостерігаються

характерні дифракційні піки, що відповідають кристалічній фазі $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, зокрема інтенсивні рефлекси (110), (002), (220) та інші, які добре узгоджуються з літератур-

ними даними для тетрагональної структури перовськіту. Це підтверджує формування кристалічної перовськітної фази у синтезованих плівках.

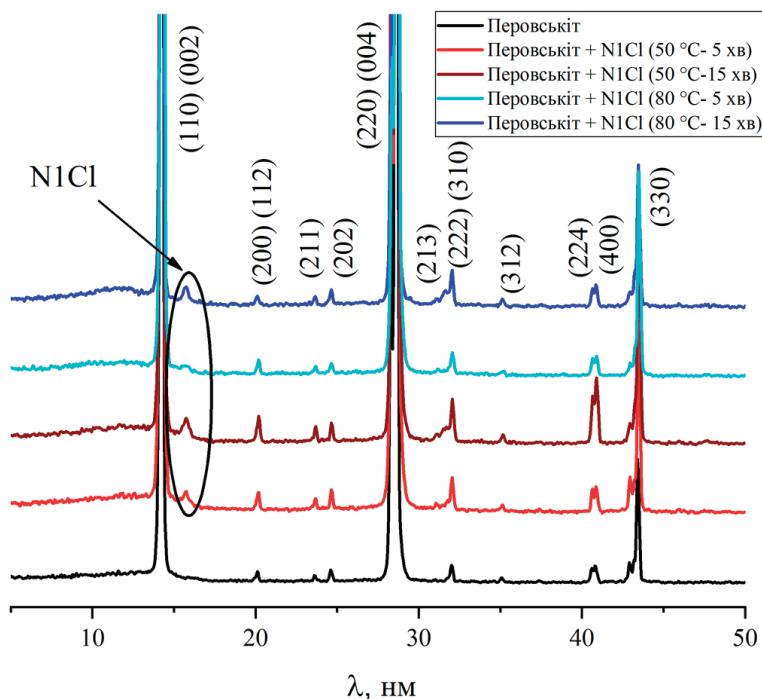


Рис. 7. Рентгенограми плівок перовськіту, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – 1:2 у розчиннику DMSO, та плівок перовськіту з барвником N1Cl, отриманих за різних температур та часу відпалу (нанесення барвника на перовськіт)

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of perovskite films obtained with a ratio of starting reagents PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – 1:2 in DMSO solvent, and perovskite films with N1Cl dye obtained at different temperatures and annealing times. (Dye deposition on perovskite).

Після нанесення поліметинового барвника N1Cl у дифрактограмах композиційних зразків зберігаються всі основні піки перовськітної фази, що свідчить про те, що введення барвника не призводить до руйнування або істотної перебудови кристалічної структури перовськіту. Водночас у низькокутовій області дифрактограм з'являються додаткові малоінтенсивні піки, які можна пов'язати з присутністю барвника N1Cl у

композиційних плівках. Зміна умов термічного оброблення (температура 50–80 °C та час відпалу 5–15 хв) не призводить до появи нових кристалічних фаз, а положення основних дифракційних максимумів залишається практично незмінним. Це свідчить про збереження однофазної перовськітної структури та стабільність кристалічної ґратки після модифікації поверхні барвником. Таким чином, результати рентге-

нофазового аналізу підтверджують, що нанесення поліметинового барвника N1Cl на поверхню перовськітних плівок призводить до формування композиційної систе-

ми без порушення кристалічної структури перовськіту, а барвник присутній у зразках у вигляді додаткової фази або поверхневого шару.

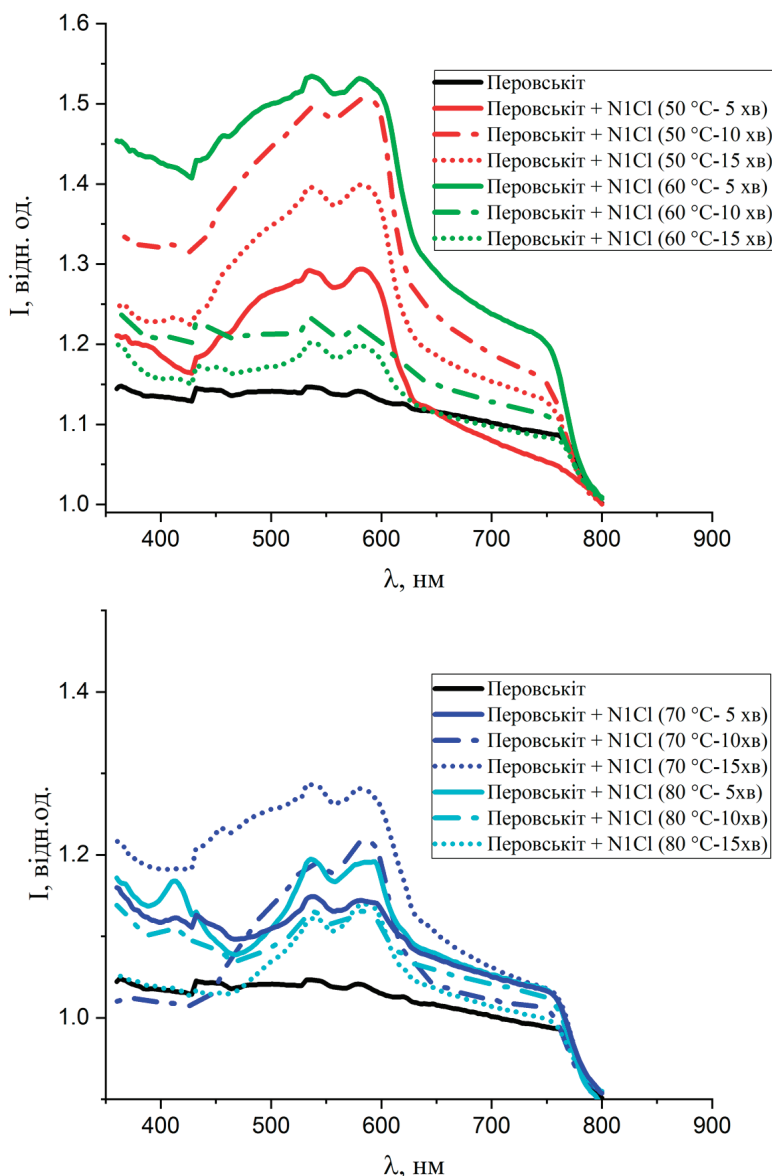


Рис. 8. Спектри поглинання плівок перовськіту (1:2) та перовськіт/барвник N1Cl, отриманих за різних температур та часу відпалу

Fig. 8. Absorption spectra of perovskite (1:2) and perovskite/N1Cl dye films obtained at different annealing temperatures and times.

Для композиційних плівок перовськіт/барвник N1Cl, отриманих за різних температур (50–80 °C) та часу відпалу (5–15 хв) досліджено спектри поглинання та флуоресценції. При нанесенні барвника на поверхню плівки перовськіту, незалежно від температури та часу відпалу, у спектрі поглинання спостерігаємо посилення поглинання в області 400–650 нм (рис. 8), із максимумами близько 530 та 580 нм, яке, вочевидь, відповідає поглинанню індокарбоціаніну (рис. 9). У середньо- й сильнополярних ор-

ганічних розчинниках довгохвильова смуга поглинання індокарбоціаніну є вузькою, а її максимум знаходиться в межах 540–555 нм. Тому батохромне зміщення й розширення смуги слід пояснити взаємодією хромофорів у тонкій плівці. Батохромне зміщення смуги поглинання N1Cl дає підстави стверджувати, що сусідні хромофори барвника в плівці зміщені один відносно одного (тобто не утворюються так звані *сандвіч-димери* або ж *H-агрегати*, для яких слід було б очікувати гіпсохромного зсуву смуги поглинання).

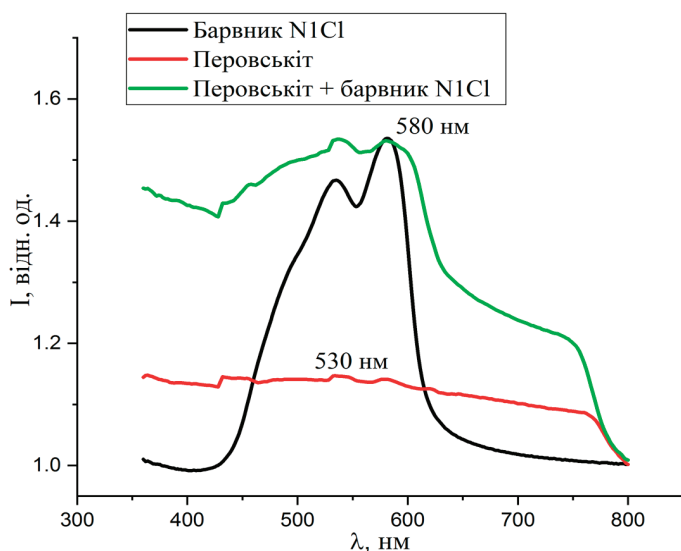


Рис. 9. Спектри поглинання плівок перовськіту (1:2), барвника N1Cl та перовськіт/барвник N1Cl

Fig. 9. Absorption spectra of perovskite (1:2), N1Cl dye, and perovskite/N1Cl dye films.

Смуга флуоресценції перовськіту є порівняно вузькою, неструктурованою, за формою нагадує криву нормального розподілу Гаусса, а її максимум знаходиться в області 795–800 нм (рис. 10). Смуга флуоресценції перовськіту у композитних плівках із нанесеним барвником N1Cl зберігається, але її інтенсивність переважно зростає та спостерігається зміщення її на 10–20 нм у короткохвильову область спектра. У спектрах флуоресценції композиційних плівок простежується поява смуги флуоресцен-

ції індокарбоціаніну з максимумом близько 610 нм та «плечем» близько 660 нм. Флуоресценція барвника N1Cl виявляє нелінійну залежність від температури й часу відпалу: відносна інтенсивність цієї смуги зростає при збільшенні температури відпалу від 50 до 60 чи 70 °C, а далі зменшується до 80 °C. Для композиційних плівок перовськіт / N1Cl інтенсивність смуги флуоресценції перовськіту переважно зростає зі збільшенням часу відпалу.

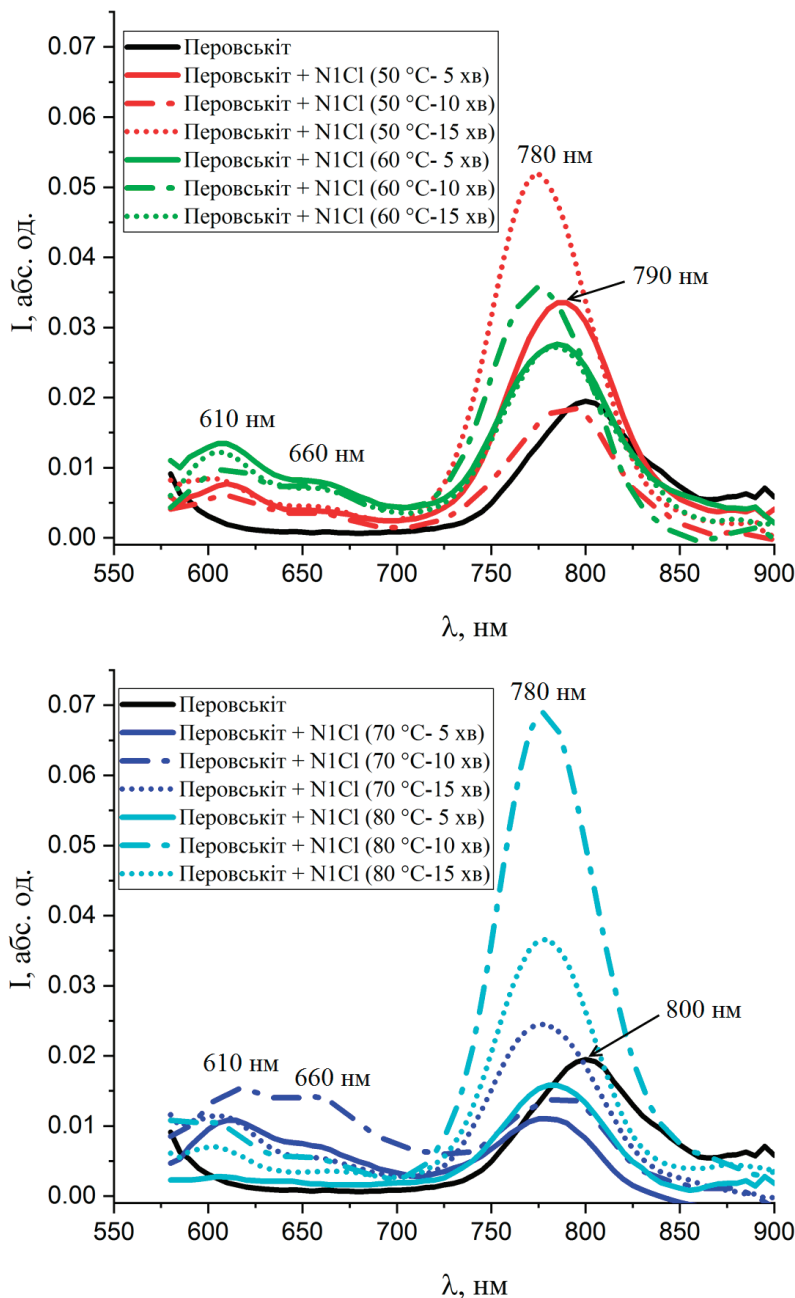


Рис. 10. Спектри флуоресценції плівок перовськіту (1:2) та перовськіт/барвник N1Cl, отриманих за різних температур та часу відпалу

Fig. 10. Fluorescence spectra of perovskite (1:2) and perovskite/N1Cl dye films obtained at different annealing temperatures and times.

Загалом, наявність порівняно інтенсивної смуги флуоресценції для тонкої плівки поліметинового барвника (не в полімерній матриці) є нетиповим результатом, оскільки зазвичай має місце гасіння флуоресценції за таких умов унаслідок посилення внутрішньої конверсії за рахунок сильних міжмолекулярних взаємодій. У цьому випадку реєстрація флуоресценції барвників узгоджується з висновком, зробленим на основі положення й форми відповідної смуги поглинання, про те, що сусідні хромофори зміщені один відносно одного.

ВИСНОВКИ. Розроблено композиційні плівки на основі орґано-неорґанічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та поліметинового барвника N1Cl, отримані двома способами: синтезом перовськіту за присутності барвника та нанесенням барвника на поверхню перовськітних плівок.

Досліджено вплив концентрації барвника на структурні та оптичні властивості плівок, отриманих першим способом. Методом РФА встановлено, що при синтезі за присутності барвника плівки є однофазними та зберігають перовськітну структуру $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Введення барвника N1Cl не призводить до змін кристалічної структури перовськіту. Спектральні дослідження орґано-неорґанічних плівок показали, що додавання барвника не викликає помітного посилення поглинання у видимій області, однак впливає на флуоресцентні властивості плівок перовськіту. Найбільшу інтенсивність флуоресценції зареєстровано для композиційної плівки, отриманої із вихідного розчину з концентрацією барвника 3 мг/мл. Дослідження стійкості до опромінення (кінетики флуоресценції) показали, що композиційні плівки з добавкою N1Cl характеризуються підвищеною стійкістю порівняно

з чистим перовськітом. Найвищу стійкість до опромінення продемонстрували плівки, отримані з розчину з концентрацією барвника 3 мг/мл.

При отриманні композиційних плівок шляхом нанесення барвника на перовськіт після нанесення барвника та подальшого термічного оброблення за 50–80 °С кристалічна структура перовськіту залишається незмінною. Водночас у низькокутовій області дифрактограм (15,75°) з'являються слабкі додаткові сигнали, які можна пов'язати з присутністю молекул барвника на поверхні плівок.

Встановлено, що нанесення поліметинового барвника на поверхню перовськітних плівок призводить до посилення поглинання у діапазоні 400–650 нм та появи максимумів поглинання індокарбоціаніну, зміщених у довгохвильову область спектра (при 530 та 580 нм) порівняно зі спектрами N1Cl у розчинах. У спектрах флуоресценції композиційних плівок зберігається характерна смуга флуоресценції перовськіту, проте спостерігається збільшення її інтенсивності та незначне зміщення максимуму на 10–20 нм у короткохвильову область спектра. Крім того, у спектрах реєструється смуга флуоресценції поліметинового барвника N1Cl із максимумом близько 610 нм і плечем у ділянці 660 нм. Встановлено, що інтенсивність випромінювання барвника залежить від умов термічного оброблення та досягає максимуму за температур відпалу 60–70 °С, тоді як подальше підвищення температури до 80 °С приводить до її зменшення. Для композиційних плівок перовськіт/ N1Cl інтенсивність смуги флуоресценції перовськіту переважно зростає зі збільшенням збільшення часу відпалу.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВЦІ РУКОПІСУ. Автори роботи зробили рівнозначний внесок у розроблення концепції та дизайну дослідження, збір, систематизацію, аналіз та інтерпретацію отриманих даних. Автори брали участь у підготовці, редагуванні та доопрацюванні статті. Усі автори ознайомилися з результатами дослідження та схвалили остаточну версію статті.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.



ПОДЯКА. Роботу виконано за підтримки НАН України в рамках науково-дослідної роботи відомчого замовлення Відділення хімії НАН України «Синтез, будова і властивості нових композиційних систем на основі оксидних структур для систем безпроводного зв'язку (5G), генерування і зберігання енергії, медицини»/«Synthesis, structure, and properties of new composite systems based on oxide structures for wireless communication systems (5G), energy generation and storage, medicine», реєстраційний номер № 0123U100493.

FUNCTIONAL COMPOSITE MATERIALS BASED ON PEROVSKITES AND POLYMETHINE DYES FOR SOLAR ENERGY.

**P.V. Torchyniuk^{*1}, A.V. Kulnich²,
O.I. V'yunov¹, A.G. Belous¹**

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladina ave., 03142 Kyiv, Ukraine*

²*Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Akademika Kukharya str., 02094 Kyiv, Ukraine*

^{*} *e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com*

The structural and optical properties of composite films based on organic-inorganic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and polymethine dye N1Cl (indocarbocyanine chloride) were investigated. Composite materials were obtained by two approaches: synthesis of perovskite in the presence of a dye in a precursor solution and modification of preformed perovskite films by

applying a dye to their surface.

The structure of the obtained materials was investigated using X-ray diffraction analysis. It was found that the addition of a polymethine dye does not lead to a change in the crystal structure of perovskite. The addition of a polymethine dye directly to the initial solution of perovskite precursors does not increase the absorption in the visible spectrum for composite films. The optimal concentration of the dye in the initial solution, at which the maximum fluorescence intensity and photostability of the films are achieved, is 3 mg/ml.

In contrast, the application of the dye to the surface of the perovskite films led to an increase in absorption in the range from 400 to 650 nm, with peaks around 530 nm and 580 nm, which corresponds to the spectral characteristics of indocarbocyanine. In addition, the fluorescence spectra of the composite films showed a shift of the perovskite fluorescence maximum from approximately 800 nm to 780–790 nm. The dye fluorescence bands appeared in the range of 600–660 nm. It was found that the composite films are characterized by signifi-

cantly higher photostability compared to pure perovskite. It was shown that the fluorescence intensity of the dye depends on the heat treatment conditions: its maximum values are observed at annealing temperatures of 60–70 °C, while a further increase in temperature to 80 °C leads to a decrease in the emission intensity. In addition, for perovskite/NiCl composite films, the fluorescence intensity of perovskite usually increases with annealing time.

Keywords: organic-inorganic perovskite, polymethine dyes, composite materials, optical properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Barman A., Kar-Narayan S., Mukherjee D. Caloric effects in perovskite oxides. *Adv. Mater. Interfaces*. 2019. **6**(15). 1900291. <https://doi.org/10.1002/admi.201900291>.
2. Ning S., Liu H., Wu J., Luo F. Challenges and opportunities for spintronics based on spin orbit torque. *Fundamental Research*. 2022. **2** (4). P. 535–538. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.05.013>.
3. Kumar A., Sharma A., Kumar R., Vaish R. Finite element study on acoustic energy harvesting using lead-free piezoelectric ceramics. *J. Electron. Mater.* 2018. **47**. P. 1447–1458. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5918-6>.
4. Min H., Lee D. Y., Kim J., Kim G., Lee K. S., Kim J., Paik M. J., Kim Y. K., Kim K. S., Kim M. G., Shin T. J., Seok S. I. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nature*. 2021. **598**. P. 444–450. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8>.
5. Kim J. S., Heo J.-M., Park G.-S., Woo S.-J., Kim D.-H., Yun H. J., Park S.-H., Yoo E., Park J., Cho C., Greenham N. C., Lee S.-C., Lee T.-W. Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes. *Nature*. 2022. **611**. P. 688–694. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05304-w>.
6. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency>.
7. Ali M. U., Mo H., Rehman A. U., Leung T. L., Djurišić A. B. Metal halide perovskites: stability under illumination and bias. *Trends in Chemistry*. 2024. **6** (5). P. 248–259. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2024.03.009>.
8. Fan L., Pei Z., Wang P., Zheng Z. Research progress on the stability of organic-inorganic halide perovskite photodetectors in a humid environment through the modification of perovskite layers. *J. Electron. Mater.* 2022. **51**. P. 2801–2818. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09548-0>.
9. Ishchenko A. A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russ. Chem. Rev.* 1991. **60**. P. 865–884. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n08ABEH001116>.
10. Bricks J. L., Kachkovskii A. D., Slominskii Y. L., Gerasov A. O., Popov S. V. Molecular design of near infrared polymethine dyes: a review. *Dyes Pigm.* 2015. **121**. P. 238–255. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.016>.
11. Mishra A., Behera R. K., Behera P. K., Mishra B. K., Behera G. B. Cyanines during the 1990s: a review. *Chem. Rev.* 2000. **100**. P. 1973–2012. <https://doi.org/10.1021/cr990402t>.
12. Gieseke R. L., Mukhopadhyay S., Risko C., Marder S. R., Brédas J. L. Design of polymethine dyes for all-optical switching applications: guidance from theoretical and computational studies. *Adv. Mater.* 2014. **26**. P. 68–84. <https://doi.org/10.1002/adma.201302676>.
13. Ibrayev N., Ishchenko A., Afanasyev D., Zhumabay N. Active laser medium for near-infrared spectral range based on electron-unsymmetrical polymethine dye and silver nanoparticles. *Appl. Phys. B*. 2019. **125**. P.182.
14. Wu J., Li Z., Luo J., Jen A. K. Y. High-performance organic second- and third-order

- nonlinear optical materials for ultrafast information processing. *J. Mater. Chem. C*. 2020. **8**. P. 15009–15026.
<https://doi.org/10.1039/D0TC03224G>.
15. Ishchenko A. A., Syngina A. T. Structure and photosensitizer ability of polymethine dyes in photodynamic therapy: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2023. **58**. P. 373–401.
<https://doi.org/10.1007/s11237-023-09754-9>.
 16. Wan Y., Chen W., Liu Y., Lee K. W., Gao Y., Zhang D., Li Y., Huang Z., Luo J., Lee C. S., Li S. Neutral cyanine: ultra-stable NIR-II merocyanines for highly efficient bioimaging and tumor-targeted phototheranostics. *Adv. Mater.* 2024. **36**. 2405966.
<https://doi.org/10.1002/adma.202405966>.
 17. Munan S., Chang Y. T., Samanta A. Chronological development of functional fluorophores for bio-imaging. *Chem. Commun.* 2023. **60**. P. 501–521.
<https://doi.org/10.1039/D3CC04895K>.
- ### REFERENCES
1. Barman A., Kar-Narayan S., Mukherjee D. Caloric effects in perovskite oxides. *Adv. Mater. Interfaces*. 2019. **6** (15): 1900291.
<https://doi.org/10.1002/admi.201900291>.
 2. Ning S., Liu H., Wu J., Luo F. Challenges and opportunities for spintronics based on spin orbit torque. *Fundamental Research*. 2022. **2** (4): 535–538.
<https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.05.013>.
 3. Kumar A., Sharma A., Kumar R., Vaish R. Finite element study on acoustic energy harvesting using lead-free piezoelectric ceramics. *J. Electron. Mater.* 2018. **47**: 1447–1458.
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5918-6>.
 4. Min H., Lee D. Y., Kim J., Kim G., Lee K. S., Kim J., Paik M. J., Kim Y. K., Kim K. S., Kim M. G., Shin T. J., Seok S. I. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nature*. 2021. **598**: 444–450.
<https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8>.
 5. Kim J. S., Heo J.-M., Park G.-S., Woo S.-J., Kim D.-H., Yun H. J., Park S.-H., Yoo E., Park J., Cho C., Greenham N. C., Lee S.-C., Lee T.-W. Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes. *Nature*. 2022. **611**: 688–694.
<https://doi.org/10.1038/s41586-022-05304-w>.
 6. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency>.
 7. Ali M. U., Mo H., Rehman A. U., Leung T. L., Djurišić A. B. Metal halide perovskites: stability under illumination and bias. *Trends in Chemistry*. 2024. **6** (5): 248–259.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2024.03.009>.
 8. Fan L., Pei Z., Wang P., Zheng Z. Research progress on the stability of organic-inorganic halide perovskite photodetectors in a humid environment through the modification of perovskite layers. *J. Electron. Mater.* 2022. **51**: 2801–2818.
<https://doi.org/10.1007/s11664-022-09548-0>.
 9. Ishchenko A. A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russ. Chem. Rev.* 1991. **60**: 865–884.
<https://doi.org/10.1070/RC1991v060n08ABEH001116>.
 10. Bricks J. L., Kachkovskii A. D., Slominskii Y. L., Gerasov A. O., Popov S. V. Molecular design of near infrared polymethine dyes: a review. *Dyes Pigm.* 2015. **121**: 238–255.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.016>.
 11. Mishra A., Behera R. K., Behera P. K., Mishra B. K., Behera G. B. Cyanines during the 1990s: a review. *Chem. Rev.* 2000. **100**: 1973–2012.
<https://doi.org/10.1021/cr990402t>.
 12. Gieseking R. L., Mukhopadhyay S., Risko C., Marder S. R., Brédas J. L. Design of polymethine dyes for all-optical switching applications: guidance from theoretical and computational studies. *Adv. Mater.* 2014. **26**: 68–84.
<https://doi.org/10.1002/adma.201302676>.
 13. Ibrayev N., Ishchenko A., Afanasyev D., Zhumabay N. Active laser medium for near-infrared

- spectral range based on electron-unsymmetrical polymethine dye and silver nanoparticles. *Appl. Phys. B*. 2019. **125**: 182.
14. Wu J., Li Z., Luo J., Jen A. K. Y. High-performance organic second- and third-order nonlinear optical materials for ultrafast information processing. *J. Mater. Chem. C*. 2020. **8**: 15009–15026.
<https://doi.org/10.1039/D0TC03224G>.
15. Ishchenko A. A., Syntugina A. T. Structure and photosensitizer ability of polymethine dyes in photodynamic therapy: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2023. **58**: 373–401.
<https://doi.org/10.1007/s11237-023-09754-9>.
16. Wan Y., Chen W., Liu Y., Lee K. W., Gao Y., Zhang D., Li Y., Huang Z., Luo J., Lee C. S., Li S. Neutral cyanine: ultra-stable NIR-II merocyanines for highly efficient bioimaging and tumor-targeted phototheranostics. *Adv. Mater.* 2024. **36**: 2405966.
<https://doi.org/10.1002/adma.202405966>.
17. Munan S., Chang Y. T., Samanta A. Chronological development of functional fluorophores for bio-imaging. *Chem. Commun.* 2023. **60**: 501–521.
<https://doi.org/10.1039/D3CC04895K>.

Стаття надійшла 12.01.2026.