

УДК 546.3+549.7

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).4)

Катерина ТЕРЕБІЛЕНКО¹, д-р хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0003-2403-4347
e-mail: kateryna_terebilenko@knu.ua

Лілія САЄНКО¹, студ.
ORCID ID: 0009-0007-6613-7463
e-mail: saenko_liliya@ukr.net

Валерія ЗОЗУЛЯ¹, д-р філософії з хімії, пров.інж.
ORCID ID: 0000-0002-8930-681X
e-mail: zozuliauniv@gmail.com

Микола СЛОБОДЯНИК¹, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України
ORCID ID: 0000-0003-2684-9806
e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ, БУДОВА Й ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛА НА ОСНОВІ ФОСФАТО-БОРАТІВ НАТРІЮ, МОДИФІКОВАНИХ ОКСИДОМ МОЛІБДЕНУ(VI) ТА ОКСИДОМ ЄВРОПІЮ(III)

Вступ. Дизайн нових люмінесцентних матеріалів на основі ізотропних оксидних систем є одним із ключових завдань для оптимізації оптичних властивостей сучасних світлодіодних джерел освітлення. Особливої уваги заслуговує скло на основі фосфато-боратів, до складу якого введено модифікатори оптичних властивостей. Серед них оксид європію(III) відповідає за люмінесцентні властивості, а оксид молибдену(VI) є частково склотвірним і сенсibilізуючим агентом.

Методи. Використано метод швидкого охолодження сольового розплаву для одержання фосфатно-боратного скла з подальшим гартуванням одержаних зразків на мідному листі. Скло схарактеризовано методами ІЧ і люмінесцентної спектроскопії, спектроскопією дифузного відбиття та рентгенофазовим аналізом.

Результати. Встановлено закономірності одержання фосфатно-боратного скла, що модифіковано оксидом молибдену(VI), наведеного складу: $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20,0-60,0$) і показано, що збільшення концентрації B_2O_3 від 45 до 60 % мол. супроводжується збільшенням гігроскопічності отриманих аморфних матеріалів і зниженням розчинності щодо Eu_2O_3 під час ізотермічної витримки за 1000 °C протягом 2 год. Уперше показано вплив B_2O_3 на будову оксидного скла на основі фосфато-молибдатів, а саме під час досягнення $x = 45$ % мол B_2O_3 густина скла збільшується з $\rho = 2,20$ г/см³ до $\rho = 2,45-2,50$ г/см³, що відповідає формуванню додаткових ланцюгів завдяки більшій координаційній ємності боратних тетраєдрів порівняно із фосфатними.

Висновки. Показано, що найбільш перспективним для моделювання червоних люмінофорів є скло $34,95P_2O_5-20,0B_2O_3-10,00MoO_3-34,95Na_2O-0,1Eu_2O_3$, яке ефективно збуджується УФ випромінюванням. Ширина забороненої зони для отриманого люмінесцентного скла встановлена як 3,65 еВ.

Ключові слова: оксидне скло; розплавний метод; оксид бору; люмінесценція; європій.

Вступ

Натепер розробка нових оксидних ізотропних матеріалів є актуальною, зокрема, під час створення сучасних люмінесцентних покриттів, що мають високу термічну та хімічну стійкість у комбінації з порівняно невисоким вмістом люмінофорів і низьким енергоспоживанням (Awang et al., 2023). Як аморфний матеріал у таких системах можуть використовуватись різноманітні склотвірні оксиди (Hu et al., 2023), що є основою для дизайну комбінованих оксидних стекл (B_2O_3 , P_2O_5 , MoO_3 , WO_3), серед яких, завдяки своїй хімічній стійкості, найбільш популярним залишається SiO_2 (Deng et al., 2024; Ravi Teja et al., 2024; Zhang et al., 2023).

У зв'язку з енергетичною кризою, що стала особливо гострою в Україні останній рік, стався якісний стрибок у застосуванні додаткових люмінесцентних покриттів для полікристалічних кремнієвих сонячних панелей (Maуavan, 2024). Роль таких покриттів полягає у використанні змішаних стекл як аморфної основи й часточок люмінофорів як конверторів ультрафіолетового світла до видимого діапазону. Таким чином вдається підвищити ККД полікристалічних кремнієвих сонячних панелей на 2–4 % (Roh et al., 2018).

Підвищення ККД напівпровідникових панелей на основі силіцію досягається введенням люмінофорів, які ефективно збуджуються в ділянці, ультрафіолетового світла, і випромінюють у видимому діапазоні. Уведення комплексів європію(III) у полімерні покриття виявилось

малоефективним завдяки значній фотодеградації отриманого композитного покриття (González-Pérez et al., 2015; Brito-Santos et al. 2023), тому вектор сучасних досліджень зосередився на вивченні саме оксидних систем складу люмінофор – скло, композити такого складу в літературі часто згадуються як "Phosphor-in-Glass" (Satpute et al., 2022).

Серед ефективних систем – конверторів УФ світла у видиме світло визначальну роль прийнято віддавати власне часточкам люмінофору, водночас очевидним є зниження ефективності конвертування світла отриманого покриття у зв'язку з "розбавленням" активного компонента в аморфній матриці. Розглядається можливість виготовлення скла, склад якого модифіковано оксидом молибдену як можливого сенсibilізатора люмінесценції для іонів європію(III).

Мета роботи – синтезувати методом високотемпературного розплавного методу фосфатно-боратні стекла, модифіковані оксидом молибдену(VI) і дослідити їх як матеріали для створення покриттів – конверторів УФ у видиме світло.

Методи

Скло $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20,0-60,0$) отримували методом плавлення високотемпературного розплаву з подальшим швидким його охолодженням на мідному листі для загартування. Як вихідні речовини використовували NaH_2PO_4 (х.ч.), MoO_3 (о.с.ч.), B_2O_3 (х.ч.) та Eu_2O_3 (х.ч.). Синтез нелегова-

ного фосфатно-боратного скла відбувся за такою схемою: вихідні речовини поміщалися у платиновий тигель і витримувалися у плавильній печі за 1000 °C протягом 45 хв до повного виділення вологи та гомогенізації розплаву. Далі отриманий розплав виливали на мідний лист та аналізували. Скло $(44,95-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(44,95-0.5x)Na_2O-0,1Eu_2O_3$ ($x = 20,0-60,0$) отримували за аналогічною схемою, однак час гомогенізації був збільшений із 45-хв до 2 год.

Густину (ρ) зразків скла визначено методом Архімеда з точністю $\rho = 0,2$ г/см⁻³. Аморфність отриманих матеріалів підтверджували на основі дифрактограм, отриманих на дифрактометрі LabX XRD-6000, Shimadzu (Японія) (випромінювання $CuK\alpha$) у дискретному режимі (крок $0,02^\circ$, діапазон кутів $2\theta = 5,0-60,0$). Інфрачервоні спектри зразків записували на спектрофотометрі Perkin-Elmer BX (США). Спектри дифузного відбиття реєстрували для подрібнених до стану порошоків стекол на спектрофотометрах UV-2600i SHIMADZU. Спектри фотолюмінесценції записано на спектрофлуориметрі SHIMADZU RF-6000.

Результати

На першому етапі дослідження визначали ділянку існування гомогенного скла у системі $(44,5-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(44,5-0.5x)Na_2O$, а введення активатора проводили для вузького діапазону стабільних стекол із найнижчою гідрофільністю. Вибір компонентів для одержання скла обумовлений такими чинниками:

1) P_2O_5 та B_2O_3 є відомими склотвірними оксидами, водночас поодинокі вони характеризуються значною гідрофільністю та високими температурами склування.

2) MoO_3 – модифікатор, який, за літературними даними, знижує температуру склоутворення, підвищує механічну стійкість і стійкість до вологи.

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

Для модифікування оптичних властивостей скла до його складу вводилося 10 % мол. оксиду молібдену(VI), оскільки за більшого вмісту цього модифікатора ймовірним є окисно-відновні процеси $Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$ із втратою прозорості отриманого скла (Poirier et al., 2008). Вміст оксиду бору в дослідженні варіювався від 20 до 60 % мол. (табл. 1), а характер взаємодії в аморфній системі вивчали ІЧ спектроскопією (рис. 1а). Так, для усіх досліджених стекол в ділянці 510–540 см⁻¹ спостерігається розширена смуга, що відповідає деформаційним коливанням $\delta(PO_4^{3-})$. Смуга низької інтенсивності за 740–760 см⁻¹ належить до коливань $\nu_s(P-O-P)$. Інтенсивна смуга, у межах якої виділено три максимуми за 902, 1012 і 1260 см⁻¹ належать до коливань $\nu_s(PO_4^{3-}) + \nu_{as}(PO_4^{3-})$ у фосфатному тетраедрі з низьким ступенем полімеризації. Характеристична смуга за 1385 см⁻¹, що відповідає за $\nu_{as}(BO_3^{3-})$, характеризується поступовим збільшенням інтенсивності зі зростанням вмісту оксиду бору до 40 % мол. Такий розподіл смуг в ІЧ-спектрі має місце у випадку $x = 20,0-40,0$ % мол. B_2O_3 і свідчить на користь того, що оксид бору в цьому концентраційному проміжку вбудовується в існуючі фосфатні ланцюги та не створює додаткових сіток. Роль оксиду бору змінюється із досягненням значень $x = 45-60$ % мол. B_2O_3 . Про утворення додаткової щільної мережної сітки на основі оксиду бору як склотвірного агента свідчить поява смуг за 1440 см⁻¹, що відповідають $\nu_{as}(B-O-B)$ у боратних тетраедрах (Hidi et al., 2013). Зміна ролі оксиду бору у складі скла відбувається стрибкоподібно за 45 % мол. B_2O_3 і для цієї точки відмічено суттєву гідрофільність отриманого скла. Так, смуга поглинання за 1632 см⁻¹, яка належить до деформаційних коливань адсорбованої води та широка смуга поглинання в ділянці 3000–3600 см⁻¹ відповідають загальному внеску валентних коливань поверхневих гідроксильних груп і адсорбованої на поверхні води.

Таблиця 1

Склад скла $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20,0-60,0$), отриманого за 1000°C

Код зразку	Склад скла, % мол.				Співвідношення	
	P_2O_5	Na_2O	B_2O_3	MoO_3	Na/B	B/Mo
SA1	35,00	35,00	20,00	10,00	1,75	2,00
SA2	30,00	30,00	30,00	10,00	1,00	3,00
SA3	27,50	27,50	35,00	10,00	0,79	3,50
SA4	25,00	25,00	40,00	10,00	0,63	4,00
SA5	22,50	22,50	45,00	10,00	0,50	4,50
SA6	20,00	20,00	50,00	10,00	0,40	5,00
SA7	17,50	17,50	55,00	10,00	0,32	5,50
SA8	15,00	15,00	60,00	10,00	0,25	6,00

Про вплив оксиду бору на будову скла $(44,5-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(44,5-0.5x)Na_2O$ також вказує значення густини отриманих стекол (рис.1б): за $x = 20-40$ % мол. значення залишаються в межах $\rho = 2,22-2,23$ г/см⁻³, а із досягненням $x = 45$ % мол. B_2O_3 густина стрімко досягає значень $\rho = 2,45-2,50$ г/см⁻³, що відповідає за формування додаткових ланцюгів у склі завдяки більшій координаційній емоності боратних тетраедрів порівняно із фосфатними (Hidi et al., 2013).

З метою дизайну люмінесцентних покриттів, що ефективно поглинають в УФ ділянці спектру до складу стекол $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ було введено активатор 0,1 % мол. Eu_2O_3 за умови $x = 20-40$ % мол. Таке обмеження за кількістю оксиду бору обумовлено тим, що скла з високим вмістом B_2O_3 мають підвищену гіроскопічність. Унаслідок дослідження

встановлено, що за умови витримки розплавів складу $(44,95-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(44,95-0.5x)Na_2O-0,1Eu_2O_3$ ($x = 20,0-60,0$) розчинність оксиду европію знижується зі збільшенням вмісту B_2O_3 . Оптично прозоре скло вдалося отримати для системи складу $34,95P_2O_5-20,0B_2O_3-10,00MoO_3-34,95Na_2O-0,1Eu_2O_3$. Спектр дифузного відбиття та спектр люмінесценції якого наведено на рис. 2.

Спектр дифузного відбиття легованого скла наведено на рис. 2а. Варто зазначити, що навіть за незначного вмісту Eu_2O_3 у спектрі присутня смуга низької інтенсивності за 464 нм, що належить до ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ електронного переходу. Ширина забороненої зони для скла оцінювалася на основі спектрів дифузного відбиття, які перераховано у спектрі поглинання згідно з перетворенням Кубелки – Мунка. На вставці до рис. 2а

наведено залежності $(\alpha h\nu)1/r=f(h\nu)$, де α – показник поглинання, а r – константа, яка залежить від характеристик поглинального переходу й електронної будови напівпровідника, $h\nu$ – енергія фотона, що поглинається. Під час розрахунку було взято значення r до прямозонних напівпровідників із дозволеними поглинальними переходами.

Ширина забороненої зони для отриманого люмінесцентного скла встановлена як 3,65 еВ.

Рентгенограми отриманих стекел характеризуються відсутністю рефлексів від кристалічних компонентів в ділянці 5,0–60,0 кутів 2 θ . Характеристичне для фосфатно-боратних стекел гало розміщується в ділянці 25–35° 2 θ .

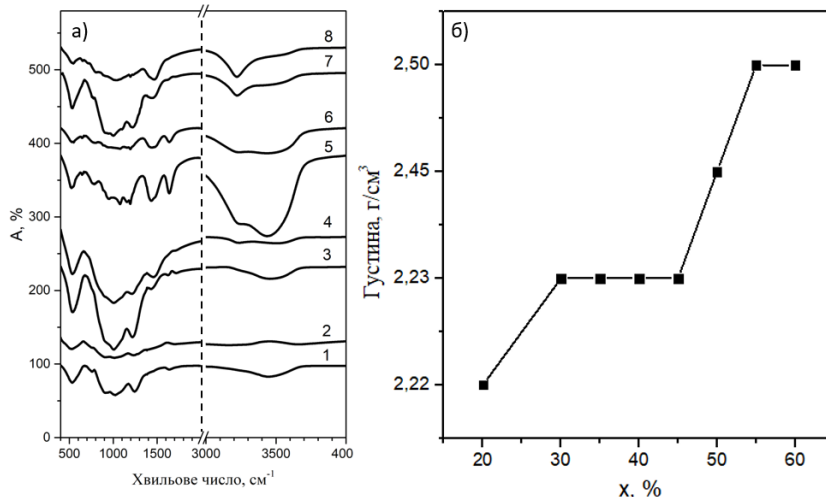


Рис. 1. ІЧ спектри стекел $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20,0-60,0$), де номер кривої відповідає коду зразка (1– SA1) (а); (б) вплив концентрації оксиду бору x на густину отриманих аморфних матеріалів

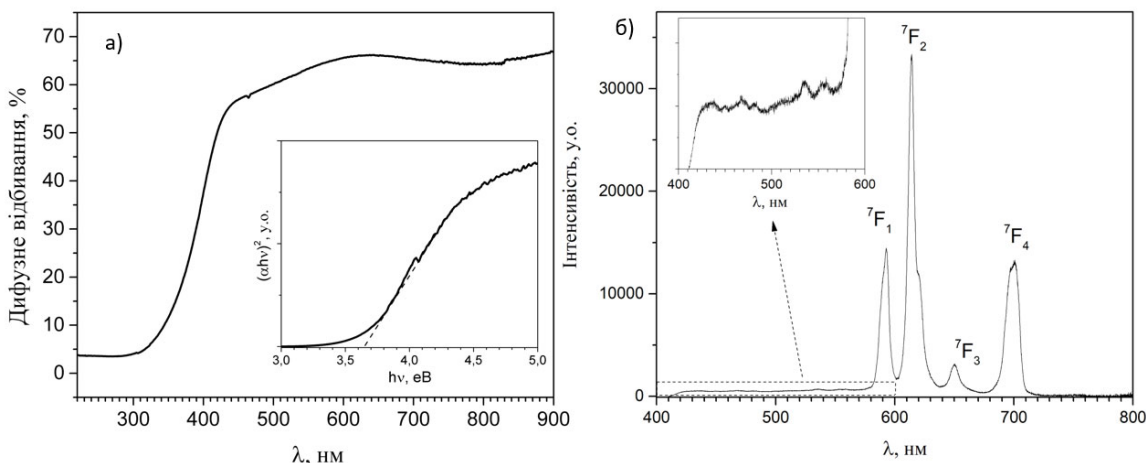


Рис. 2. Спектр дифузного відбиття (а) і спектр люмінесценції за $\lambda_{zb} = 395$ нм і $T = 300$ К скла $34,95P_2O_5-20,0B_2O_3-10,00MoO_3-34,95Na_2O-0,1Eu_2O_3$

У спектрі люмінесценції скла $34,95P_2O_5-20,0B_2O_3-10,00MoO_3-34,95Na_2O-0,1Eu_2O_3$, отриманого під час збудження 395 нм і кімнатної температури найбільш інтенсивними є смуги з максимумом за 593, 614, 650 і 701 нм, що належать до випромінювальних електронних переходів іона європію(III). Найвищу інтенсивність має смуга за 614 нм, що відповідає електрон-дипольного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. До магнітно-дипольного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ належить смуга 593 нм. Оскільки електрон-дипольний електронний перехід є чутливим

до найближчого координаційного оточення центру світіння, співвідношення інтегральної інтенсивності $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ до $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ прийнято вважати кількісним параметром, який показує ступінь асиметрії кисневого оточення у матриці, у якій іон європію(III) розташований (Deng et al., 2021). У випадку дослідженого скла величина $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ визначена як 2,4. Це значення близьке до таких, що визначались для боратних стекел складу $89.5B_2O_3-10Li_2O_3-0.5Eu_2O_3$ (Reisfeld et al., 2004).

Таблиця 2

Аналіз спектру люмінесценції скла $34,95P_2O_5-20,0B_2O_3-10,00MoO_3-34,95Na_2O-0,1Eu_2O_3$				
Електронний перехід	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
Положення максимуму емісії, нм	593	614	650	701
Область інтегрування, нм	580–600	605–630	640–660	685–710
Нормована інтегральна інтенсивність, в.о.	100	240	25	135

Дискусія і висновки

Серед спектральних особливостей отриманого люмінесцентного скла варто відзначити такі особливості:

- в ділянці 500–600 нм (вставка на рис. 2б) демонструє низькоінтенсивні смуги електронних переходів $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (530 нм) і $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (555 нм), прояв яких є нетиповим для боратного скла;
- смуги електронних переходів $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ і $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ характеризуються значною асиметрією в будові.
- відсутність штарківського розщеплення відповідних електронних переходів у діапазоні 550–750 нм є типовим для спектрів люмінесценції європію(III) в аморфних матрицях.
- максимум випромінювання отриманого скла лежить в ділянці 614 нм, що вказує на перспективу застосування отриманих стекел у складі червоних люмінофорів.

Отже, на основі встановлених закономірностей одержання фосфатно-боратного скла що модифіковано оксидом молібдену(VI) $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20,0-60,0$) показано, що збільшення концентрації B_2O_3 від 45 до 60 % мол призводить до збільшення густини отриманого скла від 2,2 до 2,5 г/см³, збільшення гігроскопічності отриманих аморфних матеріалів і зниження розчинності щодо Eu_2O_3 під час ізотермічної витримки 1000 °С. Показано, що найбільш перспективним для моделювання червоних люмінофорів є скло $34,95P_2O_5-20,0B_2O_3-10,00MoO_3-34,95Na_2O-0,1Eu_2O_3$, який ефективно збуджується УФ випромінюванням. Встановлені закономірності можуть використовуватись для розробки композитних матеріалів – конверторів УФ випромінювання у видиме світло для полікристалічних сонячних батарей.

Внесок авторів: Катерина Тереміленко – концептуалізація, методологія, написання; Лілія Саєнко – синтез скла, оформлення та опис ІЧ-спектрів; Валерія Зогула – вимірювання густини скла, інтерпретація оптичних властивостей; Микола Слободяник – перегляд і редагування.

Подяки, джерела фінансування. Цю роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант 0122U001959). Автори статті вдячні канд. хім. наук О. Ю. Васильєвій і д-ру хім. наук І. О. Гуральському за допомогу у проведенні спектральних досліджень.

Список використаних джерел

- Awang, A., Ghoshal, S. K., & Samavati, A. (2023). Spectroscopic Studies of Rare-Earth-Doped Glasses for LED Applications. In *Advanced Materials for Solid State Lighting* (pp. 225–252). Singapore: Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-99-4145-2_9
- Brito-Santos, G., Gil-Hernández, B., Hernández-Rodríguez, C., González-Díaz, B., Guerrero-Lemus, R., & Sanchiz, J. (2023). Degradation analysis of highly UV-resistant down-shifting layers for silicon-based PV module applications. *Materials Science and Engineering: B*, 288, 116207. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116207>
- Deng, C. B., Zhang, M., Lan, T., Zhou, M. J., Wen, Y., Zhong, J., & Sun, X. Y. (2021). Spectroscopic investigation on Eu³⁺-doped TeO₂-Lu₂O₃-WO₃ optical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 554, 120565. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120565>
- Deng, L., Li, J., Chen, J., & He, J. (2024). Thermal reduction triggered red-orange to blue-violet color-tunable Eu doped bulk transparent nanoporous Al₂O₃-SiO₂ glass for LEDs. *Materials Science and Engineering: B*, 305, 117446. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117446>
- González-Pérez, S., Sanchiz, J., González-Díaz, B., Holinski, S., Borchert, D., Hernández-Rodríguez, C., & Guerrero-Lemus, R. (2015). Luminescent polymeric film containing an Eu (III) complex acting as UV protector and down-converter for Si-based solar cells and modules. *Surface and Coatings Technology*, 271, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.074>
- Hidi, I. J., Melinte, G., Stefan, R., Bindea, M., & Baia, L. (2013). The study of the structure and bioactivity of the B₂O₃·Na₂O·P₂O₅ system. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(8), 1187–1194. <https://doi.org/10.1002/jrs.4330>
- Hu, G., Liu, Q., Yang, Y., Yao, J., Zhou, Y., & Zeng, F. (2023). Regulation of luminescence properties of Gd₂O₃-B₂O₃-SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ glasses by

the content of Eu³⁺. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(12), 1018. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10342-9>

Mayavan, A. (2024). Comprehensive Review on Downconversion/Downshifting Silicate-Based Phosphors for Solar Cell Applications. *ACS Omega*, 9(15), 16880–16892. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08806>

Poirier, G., Ottoboni, F. S., Castro Cassanjes, F., Remonte, Á., Messaddeq, Y., & Ribeiro, S. J. L. (2008). Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(15), 4481–4487. <https://doi.org/10.1021/jp711709r>

Ravi Teja, V., Sreenivasulu, M., & Chavan, V. K. (2024). Optical Applications of Europium Ion Doped Silicate Glasses: W-LED. *Silicon*, 1–19. <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02942-9>

Reisfeld, R., Zigansky, E., & Gaft, M. (2004). Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. *Molecular Physics*, 102(11–12), 1319–1330. <https://doi.org/10.1080/00268970410001728609>

Roh, H. S., Han, G. S., Lee, S., Kim, S., Choi, S., Yoon, C., & Lee, J. K. (2018). New down-converter for UV-stable perovskite solar cells: Phosphor-in-glass. *Journal of Power Sources*, 389, 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.026>

Satpute, N. S., Mehare, C. M., Tiwari, A., Swart, H. C., & Dhoble, S. J. (2022). Synthesis and luminescence characterization of downconversion and downshifting phosphor for efficiency enhancement of solar cells: Perspectives and challenges. *ACS Applied Electronic Materials*, 4(7), 3354–3391. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00595>

Zhang, F., Liang, X., Wei, R., Guo, H., & Hu, F. (2023). Tunable luminescence of Bi³⁺/Eu³⁺-doped SiO₂-Al₂O₃-MCO₃ (M= Ca, Sr, Ba) glasses for WLED. *Journal of Rare Earths*. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.09.012>

References

- Awang, A., Ghoshal, S. K., & Samavati, A. (2023). Spectroscopic Studies of Rare-Earth-Doped Glasses for LED Applications. In *Advanced Materials for Solid State Lighting* (pp. 225–252). Singapore: Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-99-4145-2_9
- Brito-Santos, G., Gil-Hernández, B., Hernández-Rodríguez, C., González-Díaz, B., Guerrero-Lemus, R., & Sanchiz, J. (2023). Degradation analysis of highly UV-resistant down-shifting layers for silicon-based PV module applications. *Materials Science and Engineering: B*, 288, 116207. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116207>
- Deng, C. B., Zhang, M., Lan, T., Zhou, M. J., Wen, Y., Zhong, J., & Sun, X. Y. (2021). Spectroscopic investigation on Eu³⁺-doped TeO₂-Lu₂O₃-WO₃ optical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 554, 120565. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120565>
- Deng, L., Li, J., Chen, J., & He, J. (2024). Thermal reduction triggered red-orange to blue-violet color-tunable Eu doped bulk transparent nanoporous Al₂O₃-SiO₂ glass for LEDs. *Materials Science and Engineering: B*, 305, 117446. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117446>
- González-Pérez, S., Sanchiz, J., González-Díaz, B., Holinski, S., Borchert, D., Hernández-Rodríguez, C., & Guerrero-Lemus, R. (2015). Luminescent polymeric film containing an Eu (III) complex acting as UV protector and down-converter for Si-based solar cells and modules. *Surface and Coatings Technology*, 271, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.074>
- Hidi, I. J., Melinte, G., Stefan, R., Bindea, M., & Baia, L. (2013). The study of the structure and bioactivity of the B₂O₃·Na₂O·P₂O₅ system. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(8), 1187–1194. <https://doi.org/10.1002/jrs.4330>
- Hu, G., Liu, Q., Yang, Y., Yao, J., Zhou, Y., & Zeng, F. (2023). Regulation of luminescence properties of Gd₂O₃-B₂O₃-SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ glasses by the content of Eu³⁺. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(12), 1018. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10342-9>
- Mayavan, A. (2024). Comprehensive Review on Downconversion/Downshifting Silicate-Based Phosphors for Solar Cell Applications. *ACS Omega*, 9(15), 16880–16892. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08806>
- Poirier, G., Ottoboni, F. S., Castro Cassanjes, F., Remonte, Á., Messaddeq, Y., & Ribeiro, S. J. L. (2008). Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(15), 4481–4487. <https://doi.org/10.1021/jp711709r>
- Ravi Teja, V., Sreenivasulu, M., & Chavan, V. K. (2024). Optical Applications of Europium Ion Doped Silicate Glasses: W-LED. *Silicon*, 1–19. <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02942-9>
- Reisfeld, R., Zigansky, E., & Gaft, M. (2004). Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. *Molecular Physics*, 102(11–12), 1319–1330. <https://doi.org/10.1080/00268970410001728609>
- Roh, H. S., Han, G. S., Lee, S., Kim, S., Choi, S., Yoon, C., & Lee, J. K. (2018). New down-converter for UV-stable perovskite solar cells: Phosphor-in-glass. *Journal of Power Sources*, 389, 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.026>
- Satpute, N. S., Mehare, C. M., Tiwari, A., Swart, H. C., & Dhoble, S. J. (2022). Synthesis and luminescence characterization of downconversion and downshifting phosphor for efficiency enhancement of solar cells: Perspectives and challenges. *ACS Applied Electronic Materials*, 4(7), 3354–3391. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00595>
- Zhang, F., Liang, X., Wei, R., Guo, H., & Hu, F. (2023). Tunable luminescence of Bi³⁺/Eu³⁺-doped SiO₂-Al₂O₃-MCO₃ (M= Ca, Sr, Ba) glasses for WLED. *Journal of Rare Earths*. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.09.012>

Отримано редакцією журналу / Received: 01.05.24
 Прорецензовано / Revised: 10.05.24
 Схвалено до друку / Accepted: 17.05.24

Kateryna TEREBILENKO¹, DSc (Chem), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0003-2403-4347
e-mail: kateryna_terebilenko@knu.ua

Liliia SAIENKO¹, Student
ORCID ID: 0009-0007-6613-7463
e-mail: saenko_liliya@ukr.net

Valeriia ZOZULIA¹, PhD (Chem)
ORCID ID: 0000-0002-8930-681X
e-mail: zozuliauniv@gmail.com

Mykola SLOBODYANIK¹, DSc (Chem), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine
ORCID ID: 0000-0003-2684-9806
e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS, STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF GLASSES BASED ON SODIUM PHOSPHATE-BORATES MODIFIED WITH MOLYBDENUM(VI) OXIDE AND EUROPIUM(III) OXIDE

Background. The design of new luminescent materials based on isotropic oxide glasses is one of the key tasks for optimizing the optical properties of modern LED lighting sources. Particularly noteworthy are glasses based on phosphate – borate system, which contain modifiers of optical properties. Among them, europium(III) oxide is responsible for luminescent properties, and molybdenum(VI) oxide is a partial glass-forming and sensitizing agent.

Methods. In this work, a method of rapid cooling of a salt melt was used to obtain phosphate-borate glasses, followed by quenching of the obtained samples on a copper sheet. The glasses were characterized by infrared and luminescence spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, and X-ray diffraction analysis

Results. The peculiarities of obtaining phosphate-borate glass modified with molybdenum(VI) oxide of the following composition have been established: $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10.0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20.0-60.0$) and it is shown that an increase in the concentration of B_2O_3 from 45 to 60 % mol is accompanied by an increase in the hygroscopicity of the obtained amorphous materials and a decrease in solubility relative to Eu_2O_3 at an isothermal holding of 1000 °C. For the first time, the influence of B_2O_3 on the structure of glasses is shown, namely, when $x = 45$ % mol B_2O_3 is reached, the density of glasses increases from $\rho = 2.20$ g/cm⁻³ to $\rho = 2.45-2.50$ g/cm⁻³, which is responsible for the formation of additional chains in glass due to the greater coordination capacity of borate tetrahedra compared to phosphate ones.

Conclusions. It has been shown that the most promising for modeling red phosphors is the glass $34.95P_2O_5 - 20.0B_2O_3 - 10.00MoO_3 - 34.95Na_2O - 0.1Eu_2O_3$, which is effectively excited by UV radiation. The band gap for the resulting luminescent glass is estimated as 3.65 eV.

Keywords: oxide glass, melt synthesis, boron oxide, luminescence, europium.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.