

Винахід належить до галузі хімії твердого тіла та матеріалознавства й може бути використаний для створення покриттів - конверторів ультрафіолетового випромінювання у видиме світло для збільшення ефективності кремнієвих сонячних панелей, і полягає в розробці способу одержання калієво-фосфатно-германатного скла для потреб оптоелектроніки.

Відомий спосіб одержання фосфато-германатного скла, що має високу термічну стійкість і протонну провідність $25\text{NaO}_{1/2}-(12-x)\text{LaO}_{3/2}-x\text{GeO}_2-63\text{PO}_{5/2}$, де $x=2, 4, 6, 8, 10$ та 12% мол. [1], шляхом термічної обробки суміші Na_2CO_3 , La_2O_3 , GeO_2 та H_3PO_4 в платиновому тиглі при 1400°C протягом 1-1,5 год на повітрі. Отримане скло виливали на вуглецеву підкладку та відпалювали при $420-430^\circ\text{C}$ протягом 15-30 хв. Отримані аморфні матеріали характеризуються високою термічною стабільністю, де температура склування тим вища, чим більший вміст GeO_2 . Однак, наведене у роботі [1] скло має низьку розчинність щодо модифікатора GeO_2 та не має люмінесцентних або інших оптичних властивостей.

Близьким по технічній суті до способу, що пропонується, є спосіб одержання скла $2.5\text{K}_2\text{O}-37.5\text{P}_2\text{O}_5-50.0\text{GeO}_2$ [2]. Спосіб включає підготовку шихти з калію карбонату, германію оксиду та амонію дигідрофосфату з попереднім прогрівом суміші при 700°C , потім гомогенізацією при 1300°C у корундовому тиглі протягом 1 год з наступним швидким охолодженням на мідному листі. Наведена методика [2] має недоліки, а саме: використання корундового тигля призводить до появи кристалічних фаз на основі алюмінію $11.8\text{K}_2\text{O}-35.2\text{P}_2\text{O}_5-49.8\text{GeO}_2-3.1\text{Al}_2\text{O}_3$. Значну схильність до утворення кристалічних фаз у розплавах системи $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ наведено і в роботі [3]. Наведений метод має ряд недоліків: схильність до кристалізації, порівняно високу температуру гомогенізації та домішки - продукти взаємодії з матеріалом тигля.

В основу винаходу поставлена задача створити спосіб одержання калієво-фосфатно-германатного скла для потреб оптоелектроніки, шляхом введення модифікатора MoO_3 , додавання якого дозволить: 1) знизити температуру гомогенізації на 300°C ; 2) отримувати гомогенні стекла, що мають ізотропні властивості без домішок кристалічних фаз.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання калієво-фосфатно-германатного скла для потреб оптоелектроніки, що включає підготовку шихти з калію карбонату, германію оксиду та амонію дигідрофосфату з попереднім прогрівом суміші за температури 700°C , потім гомогенізацією протягом 1 год з наступним швидким охолодженням на мідному листі, за яким, згідно з винаходом, прогрів і гомогенізацію виконують в платиновому тиглі, а шихта додатково містить модифікатор MoO_3 у кількості від 5 до 30 % мол, при цьому гомогенізацію виконують за температури 1000°C з наступною витримкою протягом щонайменше 1 год.

Запропонований спосіб, порівняно з відомим [2], дозволяє спростити технологію одержання ізотропного скла для потреб оптоелектроніки, оскільки за рахунок введення MoO_3 , досягається швидка розчинність GeO_2 з формуванням ізотропного фосфатно-германатного скла, що містить ланцюжки $\text{PO}_4^{3-}-\text{GeO}_6^{8-}-\text{MoO}_4^{2-}$ при цьому MoO_3 виступає у ролі модифікатора фосфатно-германатного скла. У запропонованому способі завдяки використанню оксиду молібдену стає можливим отримання оптично чистих стекол без областей кристалічності, про що свідчить відсутність рефлексів у рентгенограмах скла, склад якого наведено у таблиці. Значне поліпшення технологічних умов синтезу пов'язане з тим, що введений MoO_3 вбудовується у фосфатні сітки у вигляді тетраедрів MoO_4^{2-} та знижує густину отриманого розплаву. Варто відмітити, що у присутності MoO_3 , запропоноване згідно з винаходом калієво-фосфатно-германатне скло, на відміну від $2.5\text{K}_2\text{O}-37.5\text{P}_2\text{O}_5-50.0\text{GeO}_2$ [2] має забарвлення від світло-жовтого до коричневого. Вибір кількісних умов, що забезпечують одержання ізотропного фосфатно-германатного скла, є вміст MoO_3 від 5 до 30 % мол. Подальше збільшення вмісту оксиду молібдену призводить до зниження прозорості скла, відповідає зниженню пропускання скла до 50 % і вище. Вибір температурного інтервалу проведення процесу синтезу визначається тим, що гомогенізація розплавів та взаємодія в них відбувається за температури 1000°C завдяки використанню евтектики у системі $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ [3].

Отримані стекла, склад яких наведено в Таблиці, містять 30,0-45,0 % мол. P_2O_5 , 30,0-45,0 % мол. K_2O , 0-30,0 % MoO_3 та фіксований вміст 10 % GeO_2 . Вказані кількісні параметри обумовлені такими факторами: 1) Оксид P_2O_5 є склотвірним оксидом у наведеній системі, і відповідає за формування мереживних сіток та ізотропність отриманого рентгеноаморфного матеріалу. При концентрації P_2O_5 більше 45,0 % мол. стекла мають високу гідрофільність і приріст маси за 1 місяць зберігання при кімнатній температурі перевищує 7 % мол. 2) Вміст K_2O у наведеній системі кількісно відповідає вмісту P_2O_5 , що визначається стехіометрією використаних. 3) Вміст MoO_3 як умовно склотвірного оксиду зумовлений оптичною прозорістю отриманого матеріалу. Варто підкреслити, що у присутності 30 % мол. MoO_3 розчинність GeO_2 досягає 60 % мол при витримці розплаву у платиновому тиглі при 1000°C протягом щонайменше 1 год. Введення цього оксиду понижує температуру склування для системи і дозволяє регулювати ширину забороненої зони отриманого скла від 3,75 до 3,25 еВ. Для мінімізації домішок синтез необхідно проводити в платиновому посуді. На відміну від корунду, платина є інертною речовиною по відношенню до використаних реагентів і в межах температур, що вивчаються. Більш того, методика [2] вказує на неможливість використання корундового та

фарфорового посуду, бо у фосфатно-германатному склі відмічено домішки на основі алюмінію - складового компонента вказаного посуду. Заміна на платину є необхідною умовою успішної реалізації заявленого способу одержання ізотропного фосфатно-германатного скла, що модифіковано MoO_3 для потреб оптоелектроніки.

Будову отриманих стекол досліджували ІФ-спектроскопією. Так, для усіх досліджених стекол в області $525\text{--}550\text{ см}^{-1}$ спостерігається уширена смуга, що відповідає деформаційним коливанням $\delta(\text{PO}_4^{3-})$. Смуга низької інтенсивності при $725\text{--}775\text{ см}^{-1}$ належить до коливань $\nu_s(\text{P-O-P})$ та $\nu_s(\text{P-O-Mo})$. Інтенсивна смуга, в межах якої виділено три максимуми при 890 , 1005 та 1100 см^{-1} відносяться до коливань $\nu_s(\text{PO}_4^{3-}) + \nu_{as}(\text{PO}_4^{3-})$ у фосфатному тетраедрі з низьким ступенем полімеризації. Характеристична смуга при 1275 см^{-1} , що відповідає за $\nu_{as}(\text{PO}_3^-)$ в метафосфатних стеклах змішується в низькочастотну область при збільшенні вмісту MoO_3 . Її положення 1265 (5 % моль), 1255 см^{-1} (10 % мол) до 1220 см^{-1} (30 % мол. MoO_3) вказує на деполімеризуючу роль модифікатора MoO_3 у фосфатно-германатних стеклах. Про зниження гідрофільності одержаних стекол свідчить зміна інтенсивності смуг адсорбованої води. Так, смуга поглинання при 1635 см^{-1} , яка відноситься до деформаційних коливань адсорбованої води, та широка смуга поглинання в області $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ відповідають загальному внеску валентних коливань поверхневих гідроксильних груп і адсорбованої на поверхні води, і її інтенсивність знижується при збільшенні вмісту молібден(VI) оксиду.

Запропонований спосіб реалізується таким чином. Шихту, що містить калію карбонат, германію оксид, оксид молібдену(VI), амонію дигідрогенфосфат поміщають у платиновий тигель, нагрівають спершу до $700\text{ }^\circ\text{C}$ до повного припинення виділення газоподібних продуктів, далі температуру піднімають при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ і витримують за цієї температури протягом 1 години, а далі розплав швидко охолоджують, виливаючи на мідний лист. Зразки отримують у вигляді забарвлених у відтінки жовто-коричневого кольору крапель розміром до 20 мм при товщині $1000\text{--}5000\text{ мкм}$.

Приклад 1

Суміш $5,87\text{ г}$ K_2CO_3 , $0,72\text{ г}$ MoO_3 , $3,61\text{ г}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та $1,05\text{ г}$ GeO_2 нагрівають спершу до $700\text{ }^\circ\text{C}$ до повного видалення газуватих продуктів, потім нагрівають до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ у платиновому тиглі, витримкою щонайменше 1 год, з наступним швидким охолодженням скла з формулою $42,5\text{P}_2\text{O}_5\text{--}10\text{GeO}_2\text{--}5\text{MoO}_3\text{--}42,5\text{K}_2\text{O}$ на мідному листі.

Приклад 2

Суміш $5,17\text{ г}$ K_2CO_3 , $2,16\text{ г}$ MoO_3 , $9,90\text{ г}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та $1,05\text{ г}$ GeO_2 нагрівають спершу до $700\text{ }^\circ\text{C}$ до повного видалення газуватих продуктів, потім температуру піднімають до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ у платиновому тиглі, витримкою щонайменше 1 год, з наступним швидким охолодженням скла з формулою $37,5\text{P}_2\text{O}_5\text{--}10\text{GeO}_2\text{--}15\text{MoO}_3\text{--}37,5\text{K}_2\text{O}$ на мідному листі.

Приклад 3

Суміш $4,14\text{ г}$ K_2CO_3 , $4,32\text{ г}$ MoO_3 , $7,92\text{ г}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та $1,05\text{ г}$ GeO_2 нагрівають у платиновому тиглі спершу до $700\text{ }^\circ\text{C}$ до повного видалення газуватих продуктів, потім нагрівають до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, витримкою щонайменше 1 год, з наступним швидким охолодженням скла з формулою $30,0\text{P}_2\text{O}_5\text{--}10\text{GeO}_2\text{--}30,0\text{MoO}_3\text{--}30,0\text{K}_2\text{O}$ на мідному листі.

Таким чином, коригуючи співвідношення реагентів у склі, можна досягти контрольованого впливу на оптичну прозорість та ширину забороненої зони отриманих калій фосфатно-германатних стекол. Оптимальним вмістом MoO_3 є значення, що не перевищують 30 % мол. Подальше збільшення вмісту оксиду молібдену є недоцільним, оскільки високий вміст відповідає за суттєве зниження прозорості отриманих стекол у видимому діапазоні стекол.

Джерела інформації:

1. Omata, T., Sharma, A., Kinoshita, T., Suzuki, I., Ishiyama, T., Kohara, S.,... & Nishii, J. (2021). Investigating the role of GeO_2 in enhancing the thermal stability and proton mobility of proton-conducting phosphate glasses. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(36), 20595-20606.
2. Hoppe, U., Walter, G., Brow, R. K., Wyckoff, N.P., Schops, A., & Hannon, A.C. (2007). Structure of a potassium germanophosphate glass by x-ray and neutron diffraction. *Solid state communications*, 745(8-9), 403-407.
3. Abbas, L., Bih, L., Nadiri, A., El Amraoui, Y., Khemakhem, H., & Mezzane, D. (2007). Chemical durability of $\text{MoO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{O--MoO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(2), 453-458. doi:10.1007/s10973-006-7673-4

Таблиця

Склад скла $(45\text{--}0,5x)\text{P}_2\text{O}_5\text{--}x\text{MoO}_3\text{--}10,0\text{GeO}_2\text{--}(45\text{--}0,5x)\text{K}_2\text{O}$ ($x=0,0\text{--}30,0$), отриманого при $1000\text{ }^\circ\text{C}$

№ зразка	Склад скла, % мол.				Співвідношення	
	P_2O_5	K_2O	MoO_3	GeO_2	K/Mo	Mo/Ge
1	45,0	45,0	0,0	10,0	-	0,00
2	42,5	42,5	5,0	10,0	8,50	0,50

3	40,0	40,0	10,0	10,0	4,00	1,00
4	37,5	37,5	15,0	10,0	2,50	1,50
5	35,0	35,0	20,0	10,0	1,75	2,00
6	32,5	32,5	25,0	10,0	1,30	2,50
7	30,0	30,0	30,0	10,0	1,00	3,00