



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131036** (13) **C2**

(51) МПК (2026.01)

**C03C 3/21** (2006.01)

**C03C 4/00**

**C03C 4/04** (2006.01)

**C03B 19/12** (2006.01)

**C03B 19/09** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ  
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2025 01092**

(22) Дата подання заявки: **13.03.2025**

(24) Дата, з якої є чинними  
права інтелектуальної  
власності: **16.07.2026**

(41) Публікація відомостей  
про заявку: **26.11.2025, Бюл.№ 48**

(46) Публікація відомостей  
про державну  
реєстрацію: **15.07.2026, Бюл.№ 28**

(72) Винахідник(и):

**Теребіленко Катерина Володимирівна**  
**(UA),**

**Пашинський Єгор Володимирович (UA)**

(73) Володілець (володільці):

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ**  
**УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА**  
**ШЕВЧЕНКА,**

вул. Володимирська, 60, м. Київ, 01033 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:

HOPPE U. et al Structure of GeO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
glasses studied by x-ray and neutron  
diffraction // Journal of Physics. Condensed  
Matter. 2006. Vol. 18. № 6. P. 1847-1860

HOPPE U. et al Structural Model of K<sub>2</sub>O-  
GeO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses Based on Diffraction  
Results // Advanced Materials Research. April  
2008. 39-40:69-72

HOPPE U. et al Structure of Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>-  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses by X-ray and neutron diffraction  
// J. Non-Cryst. Solids. 2014. Vol. 390. P. 59-  
69

UA 59870 A, 15.09.2003

US 2008032879 A1, 07.02.2008

WO 2010/074211 A1, 01.07.2010

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАЛІЄВО-ФОСФАТНО-ГЕРМАНАТНОГО СКЛА ДЛЯ ПОТРЕБ ОПТОЕЛЕКТРОНІКИ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі хімії, оптики та матеріалознавства. Спосіб одержання калієво-фосфатно-германатного скла, що містить оксид молібдену як модифікатор. Спосіб включає підготовку шихти з калію карбонату, германію оксиду, амонію дигідрофосфату та молібдену оксиду у кількості від 5 до 30 % мол. Спосіб передбачає прогрів суміші спочатку до 700 °С для повного припинення виділення газоподібних продуктів, а потім до 1000 °С з наступною гомогенізацією протягом 1 год, а одержане скло швидко охолоджують на мідному листі. Спосіб дозволяє знизити температуру гомогенізації на 300 °С та отримувати гомогенні стекла, що мають ізотропні властивості без домішок кристалічних фаз.

UA 131036 C2



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 на 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в платиновому тиглі при  $1400^\circ\text{C}$  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 характеризується високою термічною стабільністю, де температура склування тим вища, чим більший вміст  $\text{GeO}_2$ . Однак, наведене у роботі [1] скло має низьку розчинність щодо модифікатора  $\text{GeO}_2$  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  $700^\circ\text{C}$ , потім гомогенізацією при  $1300^\circ\text{C}$  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  $\text{MoO}_3$ , додавання якого дозволить: 1) знизити температуру гомогенізації на  $300^\circ\text{C}$ ; 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  $700^\circ\text{C}$ , 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  $\text{MoO}_3$  у кількості від 5 до 30 % мол, при цьому гомогенізацію виконують за температури  $1000^\circ\text{C}$  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  $\text{MoO}_3$ , досягається швидка розчинність  $\text{GeO}_2$  з формуванням ізотропного фосфатно-германатного скла, що містить ланцюжки  $\text{PO}_4^{3-}-\text{GeO}_6^{8-}-\text{MoO}_4^{2-}$  при цьому  $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  вбудовується у фосфатні сітки у вигляді тетраєдрів  $\text{MoO}_4^{2-}$  та знижує густину отриманого розплаву. Варто відмітити, що у присутності  $\text{MoO}_3$ , 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  $\text{MoO}_3$  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  $1000^\circ\text{C}$  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.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 30,0-45,0 % мол.  $\text{K}_2\text{O}$ , 0-30,0 %  $\text{MoO}_3$  та фіксований вміст 10 %  $\text{GeO}_2$ . Вказані кількісні параметри обумовлені такими факторами: 1) Оксид  $\text{P}_2\text{O}_5$  є склотвірним оксидом у наведеній системі, і відповідає за формування мереживних сіток та ізотропність отриманого рентгеноаморфного матеріалу. При концентрації  $\text{P}_2\text{O}_5$  більше 45,0 % мол. стекла мають високу гідрофільність і приріст маси за 1 місяць зберігання при кімнатній температурі перевищує 7 % мол. 2) Вміст  $\text{K}_2\text{O}$  у наведеній системі кількісно відповідає вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5$ , що визначається стехіометрією використаних. 3) Вміст  $\text{MoO}_3$  як умовно склотвірного оксиду зумовлений оптичною прозорістю отриманого матеріалу. Варто підкреслити, що у присутності 30 % мол.  $\text{MoO}_3$  розчинність  $\text{GeO}_2$  досягає 60 % мол при витримці розплаву у платиновому тиглі при  $1000^\circ\text{C}$  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  $\text{MoO}_3$  для потреб оптоелектроніки.

Будову отриманих стекел досліджували ІФ-спектроскопією. Так, для усіх досліджених стекел 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  $1100\text{ см}^{-1}$  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  $1275\text{ см}^{-1}$ , що відповідає за  $\nu_{as}(\text{PO}_3^-)$  в метафосфатних стеклах змішується в низькочастотну область при збільшенні вмісту  $\text{MoO}_3$ . Її положення  $1265$  (5 % моль),  $1255\text{ см}^{-1}$  (10 % мол) до  $1220\text{ см}^{-1}$  (30 % мол.  $\text{MoO}_3$ ) вказує на деполімеризуючу роль модифікатора  $\text{MoO}_3$  у фосфатно-германатних стеклах. Про зниження гідрофільності одержаних стекел свідчить зміна інтенсивності смуг адсорбованої води. Так, смуга поглинання при  $1635\text{ см}^{-1}$ , 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 дигідрофосфат поміщають у платиновий тигель, нагрівають спершу до  $700^\circ\text{C}$  до повного припинення виділення газоподібних продуктів, далі температуру піднімають при  $1000^\circ\text{C}$  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  $5,87\text{ г K}_2\text{CO}_3$ ,  $0,72\text{ г MoO}_3$ ,  $3,61\text{ г (NH}_4)_2\text{HPO}_4$  та  $1,05\text{ г GeO}_2$  нагрівають спершу до  $700^\circ\text{C}$  до повного видалення газуватих продуктів, потім нагрівають до  $1000^\circ\text{C}$  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  $5,17\text{ г K}_2\text{CO}_3$ ,  $2,16\text{ г MoO}_3$ ,  $9,90\text{ г (NH}_4)_2\text{HPO}_4$  та  $1,05\text{ г GeO}_2$  нагрівають спершу до  $700^\circ\text{C}$  до повного видалення газуватих продуктів, потім температуру піднімають до  $1000^\circ\text{C}$  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  $4,14\text{ г K}_2\text{CO}_3$ ,  $4,32\text{ г MoO}_3$ ,  $7,92\text{ г (NH}_4)_2\text{HPO}_4$  та  $1,05\text{ г GeO}_2$  нагрівають у платиновому тиглі спершу до  $700^\circ\text{C}$  до повного видалення газуватих продуктів, потім нагрівають до  $1000^\circ\text{C}$ , 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 стекел. Оптимальним вмістом  $\text{MoO}_3$  є значення, що не перевищують 30 % мол. Подальше збільшення вмісту оксиду молібдену є недоцільним, оскільки високий вміст відповідає за суттєве зниження прозорості отриманих стекел у видимому діапазоні стекел.

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  $1000^\circ\text{C}$

| № зразка | Склад скла, % мол.     |                      |                |                | Співвідношення |       |
|----------|------------------------|----------------------|----------------|----------------|----------------|-------|
|          | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{MoO}_3$ | $\text{GeO}_2$ | 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  |

Склад скла  $(45-0,5x)P_2O_5-xMoO_3-10,0GeO_2-(45-0,5x)K_2O$  ( $x=0,0-30,0$ ), отриманого при 1000 °C

|   |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|
| 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 |

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб одержання калієво-фосфатно-германатного скла для потреб оптоелектроніки, що включає підготовку шихти з калію карбонату, германію оксиду та амонію дигідрогенфосфату з попереднім прогрівом суміші за температури 700 °C, потім гомогенізацією протягом 1 год з наступним швидким охолодженням на мідному листі, який **відрізняється** тим, що 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.

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.
- 15 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.
- 20 3. Abbas, L., Bih, L., Nadiri, A., El Amraoui, Y., Khemakhem, H., & Mezzane, D. (2007). Chemical durability of  $MoO_3-P_2O_5$  and  $K_2O-MoO_3-P_2O_5$  glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(2), 453-458. doi:10.1007/s10973-006-7673-4