



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **69181** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
C30B 11/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2011 10920	(72) Винахідник(и): Студеняк Ігор Петрович (UA), Кохан Олександр Павлович (UA), Пономарьов Вадим Євгенович (UA), Паньков Василь Васильович (UA), Погодін Артем Ігорович (UA)
(22) Дата подання заявки: 12.09.2011	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.04.2012	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2012, Бюл.№ 8	(73) Власник(и): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ КУПРУМ ХЛОРИДУ-БРОМІДУ ПЕНТАТІОФОСФАТУ $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)$ ЗА ДОПОМОГОЮ ХІМІЧНИХ ТРАНСПОРТНИХ РЕАКЦІЙ

(57) Реферат:

Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум хлориду-броміду пентатіофосфату $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)$ за допомогою хімічних транспортних реакцій належить до технології вирощування монокристалів, зокрема до вирощування монокристалів галогенхалькогенідів за допомогою газотранспортних реакцій.

UA 69181 U

Корисна модель належить до технології вирощування монокристалів, зокрема до вирощування монокристалів галогенхалькогенідів за допомогою газотранспортних реакцій.

Відоме використання газотранспортних реакцій для вирощування монокристалів галогенхалькогенідів купруму [1, 2]. Недоліком вказаного способу є використання як вихідної сировини попередньо синтезованого галогенхалькогеніду. Найбільш близьким до запропонованого є спосіб, описаний в [3].

Задача корисної моделі полягає у поєднанні синтезу вихідної шихти твердого розчину галогенхалькогенідів купруму та вирощування монокристалів за допомогою хімічних транспортних реакцій.

Поставлена задача вирішується таким чином, що спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум хлориду-бромиду пентатіофосфату $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)$ за допомогою хімічних транспортних реакцій, який включає ступінчастий нагрів вакуумованих кварцових ампул, що містять вихідні компоненти у необхідному стехіометричному співвідношенні, до максимальної температури і витримку при цій же температурі протягом 24 годин та подальше вирощування монокристалів, і який відрізняється тим, що як вихідні компоненти для синтезу використовують елементарні мідь, фосфор і сірку та бінарні хлорид міді CuCl та бромід міді CuBr , при цьому максимальна температура синтезу становить 943 ± 5 K, а вирощування проводиться з використанням як транспортуючого агента стехіометричної суміші CuCl/CuBr з розрахунку 20 мг/см^3 вільного об'єму ампули.

Перевагою запропонованої корисної моделі перед способом-прототипом є те, що синтез вихідної шихти твердого розчину галогенхалькогенідів купруму та вирощування монокристалів за допомогою хімічних транспортних реакцій [4] поєднуються в одному технологічному циклі.

Спосіб здійснювали наступним чином.

Приклад.

Для одержання 10 г твердого розчину $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5})$ брали 5.0413 г Cu, 0.4915 г P, 2.5439 г S, 0.7854 г CuCl і 1.1380 г CuBr і завантажували у кварцову ампулу довжиною 160-180 мм та діаметром 20-22 мм. Додатково як транспортуючий агент в ампулу додавали стехіометричну суміш (0,5 моль CuCl / 0,5 моль CuBr) з розрахунку 20 мг/см^3 вільного об'єму ампули (на 100 см^3 0.8167 г CuCl та 1.1833 г CuBr). Ампулу відкачували до залишкового тиску 10^{-3} Па і проводили синтез. Для синтезу та вирощування монокристалів використовували мідь марки М-000, фосфор В-3, сірку Ос.Ч. 15-3 та попередньо синтезовані CuCl та CuBr [5]. Додаткову очистку CuBr та CuCl проводили методом вакуумної дистиляції.

Завантажену ампулу поміщали у горизонтальну трубчасту двозонну піч опору з електронним контролем та регулюванням температури. Ампулу нагрівали з швидкістю 100 K/год. до 673 K , витримку при цій температурі 24 год.; потім - з швидкістю 50 K/год. до 773 K , витримували 36 год.; далі - з швидкістю 50 K/год. до 943 K , і витримували при цій температурі 24 год. Під час синтезу температуру у зоні, де знаходиться вільний кінець ампули, підтримували на $30-40 \text{ K}$ вищою за температуру, де знаходиться шихта для вирощування монокристалів.

Після проведення синтезу у тих самих ампулах методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) вирощувалися монокристали твердого розчину $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5})$. Для цього змінювали температурний режим так, щоб температура у вільному кінці ампули (зона росту) була на $40-50 \text{ K}$ нижчою за температуру в зоні синтезу. Оптимальними умовами вирощування виявились температура $923-943 \text{ K}$ в зоні випаровування та $893-903 \text{ K}$ в зоні кристалізації, час вирощування монокристалів складав 300-360 годин. При цих умовах методом газотранспортних реакцій одержано монокристали розміром до $4 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$ (фіг. 1).

Одержаний продукт досліджували методами рентгенівського фазового (РФА) та денситометричного (гідростатичне зважування) аналізів. Дифрактограма твердого розчину $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5})$ (фіг. 2) проіндексована в гранецентрованій кубічній комірці. Структурні параметри: просторова група

$\bar{F} 4 3m$, $a = 9,716(2) \text{ Å}$, $Z = 4$. Густина, визначена методом гідростатичного зважування, (толуен, 20°C) становить $4545 \pm 10 \text{ кг/м}^3$, а розрахована за рентгенівськими даними - 4566 кг/м^3 .

Корисна модель може бути використана при одержанні патентозахищеного суперіонного матеріалу з високою катіонною провідністю при кімнатній температурі.

Джерела інформації:

1. Панько В.В., Студеняк І.П., Дьордяй В.С., Ковач Д.Ш., Борец А.Н., Ворошилов Ю.В. Влияние условий получения на свойства кристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ // Неорг. материалы.-1988.- Т. 24, №1. - С. 120-123.

2. Studenyak I.P., Kranjcec M., Mykailo O.A., Bilanchuk V.V., Panko V.V., Tovt V.V. Crystal growth, structural and optical parameters of $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)$ superionic conductors // J. Optoelectron. Adv. Mater.-2001. - Vol.3, №4. -P.879-884

3. Спосіб вирощування монокристалів купрум йодиду-пентатіоарсенату $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ за допомогою хімічних транспортних реакцій: Патент України №54730, МПК (2006) C30B 11/14/ Кохан О.П., Панько В.В., Мінець Ю.В., Студеняк І.П., - № у 2010044591; Заявлено 19.04.2010; Опубл. 25.11.2010, Бюл. №22.

4. Gagor A., Pietraszko A., Drozd M., Polomska M., Pawlaczyk Cz., Kaynts D. Structural phase transitions and conduction properties of superionic, ferroelastic $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ single crystals ($x=1, 0.75, 0.5, 0.25$) // J. Phys.: Condens. Matter.-2006. - Vol. 18. - P. 4489-4502.

5. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. В 6-ти томах /Пер. с нем. Н.А. Добрыниной, В.Н. Постнова, С.И. Троянова. - Т.4. - М.: Мир.-1985.-392 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум хлориду-броміду пентатіофосфату $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)$ за допомогою хімічних транспортних реакцій, який включає ступінчастий нагрів вакуумованих кварцових ампул, що містять вихідні компоненти у необхідному стехіометричному співвідношенні, до максимальної температури і витримку при цій же температурі протягом 24 годин та подальше вирощування монокристалів, який **відрізняється** тим, що як вихідні компоненти для синтезу використовують елементарні мідь, фосфор і сірку та бінарні хлорид міді CuCl та бромід міді CuBr , при цьому максимальна температура синтезу становить $943 \pm 5\text{K}$, а вирощування проводиться з використанням як транспоруючого агента стехіометричної суміші CuCl/CuBr з розрахунку 20 мг/см^3 вільного об'єму ампули.

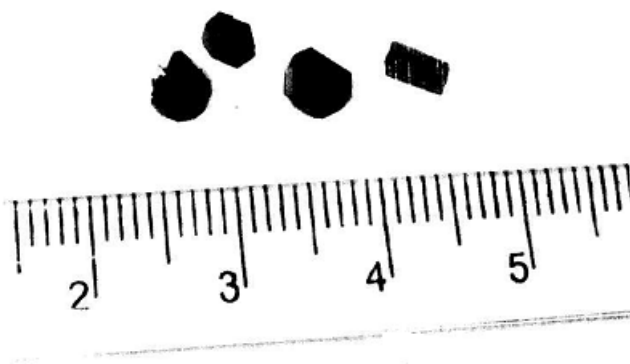


Fig. 1

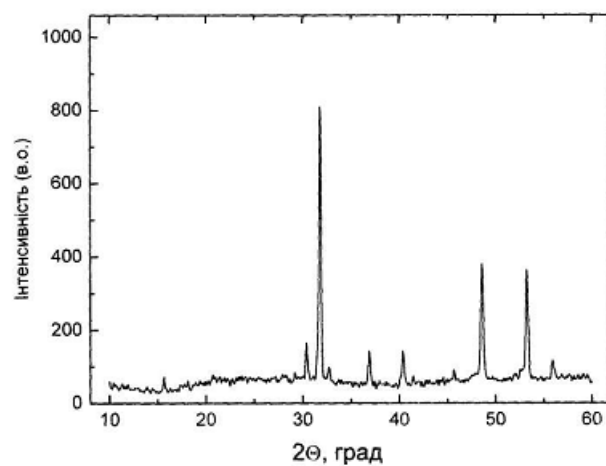


Fig. 2

Комп'ютерна верстка Л. Купенко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601