



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55850 (13) U
(51) МПК (2009)
H01J 9/02МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КЕРАМІКИ НАПІВПРОВІДНИКОВОЇ КАЛІЙ-НІОБІЙ-ФОСФАТНОЇ БРОНЗИ $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$ В УМОВАХ ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ТЕМПЕРАТУР

1

(21) u201007814

(22) 22.06.2010

(24) 27.12.2010

(46) 27.12.2010, Бюл. № 24, 2010 р.

(72) ЛІСНЯК ВЛАДИСЛАВ ВЛАДИСЛАВОВИЧ,
СТУСЬ НАТАЛІЯ ВІКТОРІВНА, СТРАТИЙЧУК ДЕНИС
АНАТОЛІЙОВИЧ, СМІРНОВА ТАМАРА ІВАНІВНА(73) ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ.
В.М. БАКУЛЯ НАН УКРАЇНИ, ЛІСНЯК ВЛАДИСЛАВ
ВЛАДИСЛАВОВИЧ(57) Спосіб отримання кераміки напівпровідникової
калій-ніобій-фосфатної бронзи $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$ в умо-
вах високих тисків та температур, який включає

2

змішування еквімолярних кількостей калій-, ніобій- та фосфоромісних компонентів з наступним двостадійним нагріванням отриманої суміші до високої температури, який **відрізняється** тим, що як калій- та фосфоромісний компонент використовують порошок метафосфату калію (KPO_3), а двостадійне нагрівання проводять таким чином: на першій стадії здійснюють нагрівання до температури 1223-1323 К на відкритому повітрі упродовж 10-15 хв., а на другій стадії до отриманої суміші додають порошок металічного ніобію в кількості 5-10 % мас. та піддають дії високого тиску величиною не менше 2 ГПа при температурі 1273 К упродовж щонайменше 10 хв.

Корисна модель відноситься до області хімічної технології та стосується отримання кераміки напівпровідникової калій ніобій фосфатної бронзи $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$ в умовах високих тисків та температур яка за рахунок своє будови здатна проявляти високі анізотропічні металічні та напівметалічні властивості і може бути використана в напівпровідникових пристроях та в якості твердого електроліту.

Найбільш близький за технічною суттю до пропонованого методу є спосіб отримання ніобій-фосфатної бронзи [M. Guerioune, J. Provost, M.M. Borel, A. Leclaire and B. Raveau. CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERISATION OF A NIOBIUM PHOSPHATE BRONZE/ Materials Research Bulletin, Vol. 29, No. 3, pp. 233-238, 1994/], який включає змішування еквімолярних кількостей калій, ніобій та фосфоромісних компонентів, з наступним двостадійним нагріванням отриманої суміші до високої температури, при цьому двостадійне нагрівання проводять таким чином: на першій стадії суміш на відкритому повітрі нагрівають до температури 673К до остаточного виділення CO_2 , NH_3 , H_2O , на другій стадії додатково додають металічний ніобій, а нагрівання здійснюють на протязі 3 год при температурі 1173К в вакуумованих (0,1-0,01Па) кварцових ампулах. Для отримання монокристалічних зразків $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$ в якості калій, ніобій та фосфоромісного компоненту використовують бронзу складу - $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$ до якої додають хлорид калію (KCl) в

кількості 1: 0,153моль, отриману суміш нагрівають до температур вище 1453К на протязі 100год с подальшим охолодженням до кімнатної температури із швидкістю 1 К/год.

Основними недоліками описаного способу отримання ніобій-фосфатної бронзи є тривалий час взаємодії (від 3 год при 1173К до 1 місяця при отриманні монокристалів), низька технологічність процесу пов'язана з необхідністю використання вакуумного обладнання та тривалих витримках при високих температурах, що призводить до великих енергозатрат, а також неможливість отримання дрібнодисперсних керамічних матеріалів у зв'язку з повільними кристалізаційними процесами в розплаві. Загальний вихід кінцевого продукту по відношенню до кристалоутворюючого компоненту (Nb_2O_5) за цією технологією як правило складає не більше 20-30%.

В основу корисної моделі покладено завдання такого удосконалення способу отримання кераміки напівпровідникової калій ніобій фосфатної бронзи $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$, при якому за рахунок використання в якості вихідного компоненту метафосфату калію (KPO_3) та більш високих температур на першій стадії, вдається отримати продукт що не містить залишкових газоподібних компонентів, а використання високого тиску, а також здійснення двостадійного нагрівання за пропонованими режимами значно знижується час взаємодії компонентів (в 100-150 разів), забезпечується виключення вико-

(13) U
(11) 55850
(19) UA

ристання вакуумного обладнання, що приведе до поліпшення технологічності процесу, а також досягається можливість отримання дрібнодисперсного та однорідного за своїми властивостями керамічного матеріалу напівпровідникової калій ніобій фосфатної бронзи $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$.

Означене завдання вирішується завдяки тому, що у способі отримання кераміки напівпровідникової калій ніобій фосфатної бронзи $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$ в умовах високих тисків та температур, який включає змішування еквімолярних кількостей калій, ніобій та фосфорвмісних компонентів з наступним двостадійним нагріванням отриманої суміші до високої температури, згідно корисної моделі, в якості калій та фосфорвмісного компоненту використовують порошок метафосфату калію (KPO_3), а двостадійне нагрівання проводять таким чином: на першій стадії здійснюють нагрівання до температури 1223-1323K на відкритому повітрі упродовж 10-15хв., а на другій стадії до отриманої суміші додають порошок металічного ніобію в кількості 5-10% мас. та піддають дії високого тиску величиною, не менше 2ГПа при температурі 1273K упродовж щонайменше 10хв.

Завдяки використанню вихідних компонентів які під час нагрівання не виділяють газоподібні продукти та більш високих температур на першій стадії, вдається отримати більш гомогенний продукт який в подальшому при спіканні під високим тиском дозволяє отримувати гомогенний керамічний матеріал. Значне поліпшення технологічних умов синтезу пов'язане з особливостями фізико-хімічних процесів, які протікають в умовах високого тиску у багатокомпонентних фосфатних системах, що містять оксиди 3-d, 4-d металів та фосфору. Процес розчинення оксидів перехідних металів, а також утворення фосфатних ніобійових бронз значно прискорюється завдяки проведенню нагрівання в умовах високого тиску. Використання високого тиску та пропонованих вихідних компонентів дозволяє отримувати напівпровідниковий матеріал із загальним виходом 85-90%, а реалізація пропонованих режимів додатково забезпечує отримання керамічного матеріалу із зрівноваженими характеристиками, в тому числі з високою напівметалічною електропровідністю та низькою пористістю (до 5%).

На кресленні (Фіг.1) представлена схема комірки високого тиску в якій було проведено експерименти з отримання кераміки калій ніобійової бронзи в умовах високих тисків та температур. Суміш вихідних компонентів була розташована в центральній частині, в якості тепло - та електроізолюючих торцевих дисків використано кераміку із ZrO_2 (1); нагрівання здійснено шляхом пропускання електричного струму крізь графітовий нагрівник (2). Для усунення контакту суміші від дії графітового нагрівника використано додаткові екрани (3) із втулки нітриду бору (hBN) та дисків із ніобію (4). Таким чином вихідна реакційна суміш була ізольована від матеріалу контейнера та в подальшому підда- на дії високого тиску та температури.

Приклади конкретної реалізації пропонованого способу.

Приклад 1.

Еквімолярну суміш метафосфату калію – KPO_3 , та оксиду ніобію Nb_2O_5 для отримання бронзи складу - $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$, ретельно перемішують в агатовій ступці, двостадійне нагрівання отриманої гомогенної суміші проводять таким чином: на першій стадії здійснюють нагрівання до температури 1223K на відкритому повітрі упродовж 15хв, а на другій стадії до отриманої суміші додають порошок металічного ніобію в кількості 5% мас. та піддають дії високого тиску величиною 2ГПа при температурі 1273K упродовж 10хв.

В результаті проведеного експерименту отримано добре сформовані керамічні зразки напівпровідникової калій ніобій фосфатної бронзи $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$, яка може бути використана в якості напівпровідникових елементів в електроніці. Загальний вихід керамічного напівпровідникового матеріалу по відношенню до кристалічного компонента (Nb_2O_5) складає 95%.

Приклад 2.

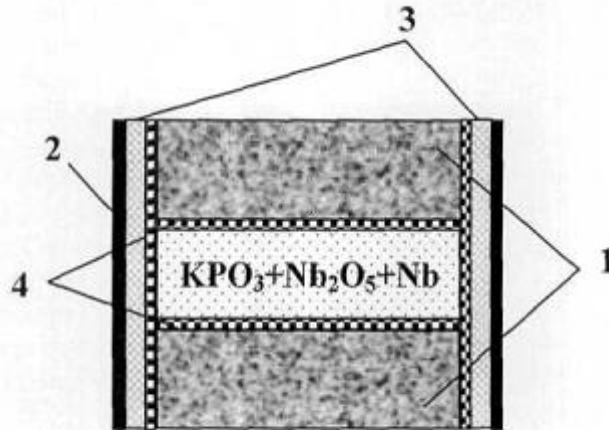
Еквімолярну суміш метафосфату калію – KPO_3 , та оксиду ніобію Nb_2O_5 для отримання бронзи складу - $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$, ретельно перемішують в агатовій ступці, двостадійне нагрівання отриманої гомогенної суміші проводять таким чином: на першій стадії здійснюють нагрівання до температури 1323K на відкритому повітрі упродовж 10хв, а на другій стадії до отриманої суміші додають порошок металічного ніобію в кількості 10% мас. та піддають дії високого тиску величиною 5ГПа при температурі 1273K упродовж 12хв.

Всі зазначені приклади дозволяють отримувати кераміку напівпровідникової калій ніобій фосфатної бронзи складу $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$.

Як показали проведені нами експериментальні дослідження, використання низьких тисків - менше 2,0ГПа призводить до значного збільшення часу взаємодії та отримання напівпродуктів реакції в багатокомпонентній системі $K_2O-Nb_2O_5-Nb-P_2O_5$. Проведені твердофазні реакції між вихідними компонентами відбуваються шляхом 2-х сторонньої дифузії метафосфат-іонів, катіонів лужноземельних та іонів перехідних металів. Використання високого тиску сприяє більш тісному контакту між полікристалічними зернами вихідних компонентів та дозволяє отримувати компактний матеріал із високим виходом. Значне зниження часу взаємодії та використання високого тиску також дозволяє отримувати практично беспористий однорідний продукт, що дуже важливо для напівпровідникових матеріалів. Температурний режим 1223-1323K на відкритому повітрі та 1273K при тиску не менше 2ГПа підібрано експериментально виходячи із оптимальних співвідношень - час взаємодії/загальний вихід матеріалу. Більш низькі температури призводять то отримання напівпродуктів реакції, а більш високі - до процесів рекристалізації та неможливості отримання дрібнодисперсного продукту, а також призводять до взаємодії із стінками апарату високого тиску. Використання тиску більше 5ГПа є економічно недоцільним оскільки потребує використання високовартісного пресового устаткування при однаковій якості отриманого продукту.

Таким чином, при використанні запропонованого способу відбувається отримання кераміки напівпровідникової калій ніобій фосфатної бронзи $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$ яка проявляє високі анізотропічні металічні та напівметалічні властивості і може бути використана в напівпровідникових пристроях та в

якості твердого електроліту. Технологічний цикл отримання матеріалу виключає використання вакуумного високотемпературного обладнання і головне значно скорочує час отримання кінцевого продукту.



Фиг. 1