



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 49563

(13) A

(51) 6 C01G41/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ВОЛЬФРАМОВИХ БРОНЗ

1

2

(21) 2001129158

(22) 28 12 2001

(24) 16 09 2002

(46) 16 09 2002, Бюл. № 9, 2002 р.

(72) Стратійчук Денис Анатолійович, Лісняк Владислав Владиславович, Слободяник Микола Семенович

(73) ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ В.М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб отримання монокристалів вольфрамових бронз, який передбачає змішування вихідних

порошкоподібних компонентів, які містять порошки вищого оксиду вольфраму та металічного вольфраму, здійснення їх синтезу при високих температурах, який відрізняється тим, що в процесі синтезу при високих температурах як флюс використовують принаймні один з евтектичних хлоридних розплавів лужних металів $\text{LiCl} - \text{K(Rb)Cl}$ в кількості не менше 10-15 % від загальної маси вихідних порошкоподібних компонентів, синтез здійснюють при температурі 900-1173 К протягом 1-5 годин

Винахід відноситься до області отримання монокристалів вольфрамових бронз, переважно $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, та ін., що можуть використовуватись як елементи в напівпровідниковій мікроелектроніці та сенсоробудуванні.

Найбільш близький за технічною суттю до винаходу та широко розповсюджений спосіб отримання монокристалів вольфрамових бронз - метод прямої взаємодії порошків вищого оксиду вольфраму і порошку металічного вольфраму (Руководство по неорганическому синтезу. Справ., под ред. Г. Брауэра. М. Мир, 1986. Т.5. С.1667), що передбачає змішування вихідних порошкоподібних компонентів, які містять порошки вищого оксиду вольфраму та металічного вольфраму, здійснення їх синтезу при високих температурах (1073 - 1173К), процес триває не менш, ніж 25 - 30 год в умовах розрідження або при наявності інертної атмосфери, як транспортний агент іноді використовують леткі йодиди вольфраму або молекулярний йод.

Основними недоліками цього способу отримання монокристалів вольфрамових бронз є довготривалість, досить високі температури синтезу, багатостадійність процесу, низька технологічність і великі енерговитрати.

Використання вище наведеного способу отримання монокристалів вольфрамових бронз також ускладнюється процесами спікання, що мають місце при високих температурах та труднощами з розділенням двійників та зростків, що утворюють-

ся за умов високих температур та неомогенності середовища синтезу, як наслідок, погіршується якість отриманих монокристалів вольфрамових бронз. Як правило, за таким способом вдається отримати переважно полікристалічні порошки.

В основу винаходу поставлено завдання такого удосконалення способу отримання монокристалів вольфрамових бронз, при якому за рахунок здійснення синтезу при використанні як флюсу одного з евтектичних хлоридних розплавів лужних металів $\text{LiCl} - \text{K(Rb)Cl}$ і значного зниження температурних границь синтезу та часу взаємодії, забезпечується у ряді випадків можливість отримання якісних монокристалів значних розмірів, поліпшення технологічності і зменшення енерговитрат.

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі отримання монокристалів вольфрамових бронз, який передбачає змішування вихідних порошкоподібних компонентів, які містять порошок вищого оксиду вольфраму, порошок металічного вольфраму, здійснення їх синтезу при високих температурах, згідно винаходу в процесі синтезу при високих температурах використовують флюс, як такий використовують принаймні один з евтектичних хлоридних розплавів лужних металів $\text{LiCl} - \text{K(Rb)Cl}$, синтез здійснюють при температурі 900 - 1173К протягом 1 - 5 год.

В запропонованому способі завдяки використанню пропонованих евтектичних хлоридних розплавів лужних металів як флюсу для синтезу мо-

(13) A

(11) 49563

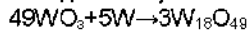
(19) UA

нокристалів вольфрамових бронз значно спрощується технологія синтезу, з'являється можливість швидко отримувати монокристали значних розмірів за невеликих проміжків часу. Значне зниження температури та часу синтезу, недоцільність використання вакуумної атмосфери, пов'язано з активіційним впливом хлоридного евтектичного розплаву на поверхню металічного вольфраму, що проявляється в видаленні з його поверхні оксидних плівок та збільшенні кількості поверхневих дефектів, а також в стабілізації реакційноактивних оксидів WO_3 , що утворюються в процесі термічної дисоціації вищого оксиду вольфраму.

На кресленні (див. Фіг.) представлена схема установки для отримання діоксидів d-елементів, яка містить муфельну піч шахтного типу 1, корундовий тигель 2, підсіпку (з SiO_2 або MgO) 3, термометр 4, кришечку з корунду (що запобігає випаровуванню флюсу та вищого оксиду вольфраму) 5, флюс 6, вихідну суміш порошків вищого оксиду вольфраму та порошку металічного вольфраму 7, вольфрамові пластини або вольфрамову проволоку 8.

Приклад 1

Змішували порошок вищого оксиду вольфраму та металічного вольфраму в мольному співвідношенні згідно наступної хімічної реакції



Під тиглем 2 розміщували підсіпку 3 з SiO_2 або MgO для зменшення температурних градієнтів та збільшення температурної інерційності системи. Вихідну суміш вищого оксиду вольфраму, порошку металічного вольфраму та флюсу 6, у кількості не менше 10 - 15% від загальної маси вносили в корундовий тигель 2. Для запобігання випаровуванню вищого оксиду вольфраму та флюсу при висо-

ких температурах тигель з реакційною сумішшю накривають корундовою кришечкою 5. Синтез здійснювали шляхом температурної обробки отриманої суміші при температурі 973K, на протязі 3 год., реакцію проводять у відкритих умовах в установці, представлений на кресленні. Нагрівання здійснювали в печі шахтного типу 1 до заданої температури 973K, контролювали останню за допомогою термометра 4. Витримку при заданих умовах здійснювали протягом 3 год. Як затравку для росту монокристалів вольфрамових бронз та збільшення поверхні дотику евтектичного розплаву - реакційна суміш використовують вольфрамові пластини або вольфрамову проволоку 8, яку звільняють від поверхневих окислів та занурюють в тигель 2 під час синтезу.

Спосіб було здійснено також при граничних значеннях режимів (п 2 - 3) і при виході за їх межі (п 4 - 5), а також при тих самих умовах за прототипом (п 6). Використання температур 900 - 973 може призводити до утворення незначних кількостей полікристалічної фази WO_2 та полікристалів вольфрамових бронз, що не впливає на якість отриманих за цих умов монокристалів вольфрамових бронз.

Дані зведено в таблицю (додається)

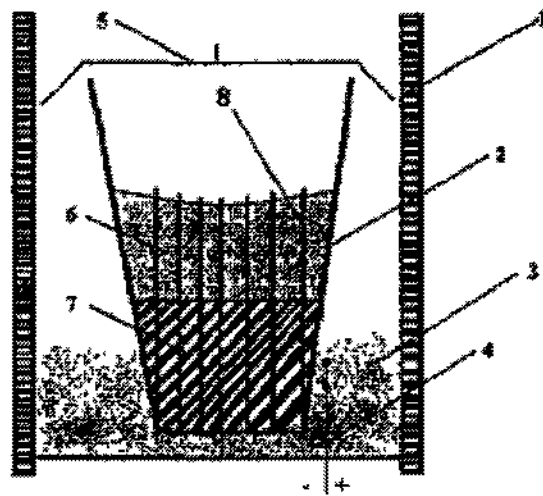
Як видно з таблиці, саме при пропонованих режимах відбувається отримання якісних монокристалів вольфрамових бронз з лінійними розмірами 0,1 - 5,0 мм протягом значного зменшення часу в 10 - 30 разів, без використання вакуумного обладнання.

Таблиця (додаток)

Спосіб отримання монокристалів вольфрамових бронз

Таблиця (додаток)

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ	№ п/п	ТЕМПЕРАТУРА СИНТЕЗУ, К	тривалість синтезу год	лінійні розміри монокристалів мм	атмосфера синтезу	ПРИМІТКИ
ПРОПОНОВАНИЙ СПОСІБ	1	973	3,0	1,0 - 3,0	відкрита система	—
	2	900	5,0	0,1 - 1,1	відкрита система	—
	3	1173	1,5	1,0 - 5,0	відкрита система	—
	4	823	-	-	відкрита система	взаємодія відсутня
	5	1373	1,0 - 1,5	1,0 - 3,0	відкрита система	випаровування вищого оксиду вольфраму та евтектичного хлоридного розплаву
СПОСІБ ЗА ПРОТОТИПОМ	6	1073 - 1173	25 - 30	0,1 - 1,0	умови розрідження, або інертний газ	утворення двійників зростків, та полікристалічного порошку



Фиг.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71