



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 51312

(13) A

(51) 6 C30B27/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ЗМІШАНИХ ФОСФАТНИХ МОЛІБДЕН-ВОЛЬФРАМОВИХ БРОНЗ

1

2

(21) 2002021384

(22) 19 02 2002

(24) 15 11 2002

(46) 15 11 2002, Бюл. №11, 2002 р.

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

(73) ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ В.М. БАКУЛЯ НАН УКРАЇНИ, Лісняк Владислав Владиславович

(57) 1 Спосіб отримання монокристалів змішаних фосфатних молібден-вольфрамових бронз, а саме представника $\text{Na}_{0,2}\text{Li}_{1,8}(\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_3)_8(\text{PO}_4)_4$, який передбачає змішування порошків вихідних компонентів карбонату лужного металу, дигідроортофосфату амонію, триоксиду вольфраму, триоксиду молібдену та металічного молібдену, їх нагрівання при високих температурах, який відрізняється тим, що як карбонат лужного металу використовують карбонат літію, у суміш додають йодид або бромід натрію, анагрівання здійснюють у середовищі розплаву мольного складу $\text{Li}_2\text{CO}_3(1,78-2,1 \text{ моль})/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(5,45 - 5,7 \text{ моль})/\text{WO}_3(5,0 - 5,6 \text{ моль})/\text{MoO}_3(4,0 - 4,35 \text{ моль})/\text{Mo}(0,21 - 0,22 \text{ моль})/\text{NaI}(0,1 - 0,27 \text{ моль})$ або $\text{NaBr}(0,18 - 0,27 \text{ моль})$ при температурі 1073 - 1293K протягом 17 - 21 год.2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що розплав складу $\text{Li}_2\text{CO}_3(1,78 - 2,1 \text{ моль})/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(5,45 - 5,7 \text{ моль})/\text{WO}_3(5,0 - 5,6 \text{ моль})/\text{MoO}_3(4,0 - 4,35 \text{ моль})/\text{Mo}(0,21 - 0,22 \text{ моль})/\text{NaI}(0,1 - 0,27 \text{ моль})$ або $\text{NaBr}(0,18 - 0,27 \text{ моль})$ отримують із шихти компонентного складу карбонат літію (Li_2CO_3) (1,78 - 2,1 моль), дигідроортофосфат амонію ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) (5,45 - 5,7 моль), триоксид вольфраму (WO_3) (5,0 - 5,6 моль), триоксид молібдену (MoO_3) (4,0 - 4,35 моль), металічний молібден (0,21 - 0,22 моль), йодид (NaI) (0,1 - 0,27 моль) або бромід натрію (NaBr) (0,18 - 0,27 моль) при нагріванні до температури 1000 - 1100K у відкритих умовах протягом 2 - 3 годин.Винахід відноситься до області хімічної технології та стосується отримання значних за розмірами монокристалів змішаних фосфатних молібден-вольфрамових бронз загального складу $\text{Na}_y\text{Li}_4-y(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3)_{2m}(\text{PO}_4)_4$ де $0,07 \leq y \leq 0,324$, $0,025 \leq x \leq 0,472$, $m = 2 - 10$, а саме представника $\text{Na}_{0,2}\text{Li}_{1,8}(\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_3)_8(\text{PO}_4)_4$, які можуть використовуватись як напівпровідникові матеріали.Найбільш близький за технічною суттю до винаходу спосіб отримання монокристалів змішаних фосфатних молібден-вольфрамових бронз /Leclaire A, Borel M M, Chardon J, Raveau B A mixed - valent molybdenotungsten monophosphate with a tunnel structure $\text{Na}_x(\text{Mo}_1\text{W})_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ // Journal of Solid State Chemistry 120 (1995) 353 - 357 /, який передбачає змішування порошків вихідних компонентів карбонату лужного металу, дигідрофосфату амонію ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), триоксиду вольфраму (WO_3) триоксиду молібдену (MoO_3) та металічного молібдену, нагрівання їх при високих температурах, причому як карбонат лужного металу використано карбонат натрію, а нагрівання

здійснюють в анаеробних умовах (вакуумовані кварцові ампули) в 2 стадії: на першій при температурі до 673K, на другій - при температурі 853K з додаванням у суміш металічного молібдену на протязі 2 діб.

Основними недоліками наведеного способу отримання монокристалів змішаних фосфатних молібден-вольфрамових бронз лужних металів є необхідність створення вакуумного середовища та низька технологічність процесу. Як правило, за таким способом отримують переважно поодинокі кристали лише натрійвмісних бронз, низької якості з невеликими лінійними розмірами до 0,1 - 1,0 мм.

Використання вищенаведеного способу отримання натрійвмісних монокристалів вольфрамових бронз також ускладнюється процесами нерівноважної кристалізації при взаємодії вихідних компонентів, що призводять до утворення декількох фаз та труднощами з розділенням утворених агрегатів, які виявляють значну хімічну інертність: не розчиняються в концентрованих розчинах кислот та лугів. Тому цей спосіб не технологічний, потребує значних енерговитрат і не може забезпечити

(13) A

(11) 51312

(19) UA

отримання якісних монокристалів з лінійними розмірами більше, ніж 0,1 - 1,0 мм. Крім того значно підвищено вихід кристалічних продуктів до 40 - 45%, що на порядок більше від зазначеного в прототипі.

В основу винаходу поставлено завдання тако-го удосконалення способу отримання монокристалів змішаних фосфатних молібден-вольфрамових бронз складу $\text{Na}_y\text{Li}_x(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ де $0,07 \leq y \leq 0,324$, $0,025 \leq x \leq 0,472$, $m = 2 - 10$, а саме представника $\text{Na}_{0,2}\text{Li}_{3,8}(\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$, при якому за рахунок здійснення процесу в середовищі розплаву мольного складу $\text{Li}_2\text{CO}_3(1,78 - 2,1\text{моль})/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(5,45 - 5,7\text{моль})/\text{WO}_3(5,0 - 5,6\text{моль})/\text{MoO}_3(4,0 - 4,35\text{моль})/\text{Mo}(0,21 - 0,22\text{моль})/\text{NaJ}(0,1 - 0,27\text{моль})$ або $\text{NaBr}(0,18 - 0,27\text{моль})$ при значному зниженні температурних границь та часу взаємодії, виключення використання вакуумного обладнання, забезпечується можливість отримання нового матеріалу, а саме напівпровідникової бронзи $\text{Na}_{0,2}\text{Li}_{3,8}(\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ із значними розмірами монокристалів (2,5 x 2,9 x 1,0 мм), поліпшення технологічності, підвищення продуктивності процесу і зменшення енерговитрат.

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі отримання монокристалів, змішаних фосфатних молібден - вольфрамових бронз, а саме представника $\text{Na}_{0,2}\text{Li}_{3,8}(\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$, який передбачає змішування вихідних порошкоподібних компонентів карбонату лужного металу, дигідроортофосфату амонію ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), триоксиду вольфраму (WO_3) та триоксиду молібдену (MoO_3), металічного молібдену (Mo), згідно винаходу як карбонат лужного металу використовують карбонат літію, у суміш додають йодид або бромід натрію, нагрівання здійснюють у середовищі розплаву мольного складу $\text{Li}_2\text{CO}_3(1,78 - 2,1\text{моль})/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(5,45 - 5,7\text{моль})/\text{WO}_3(5,0 - 5,6\text{моль})/\text{MoO}_3(4,0 - 4,35\text{моль})/\text{Mo}(0,21 - 0,22\text{моль})/(\text{NaJ})(0,1 - 0,27\text{моль})$ або $(\text{NaBr})(0,18 - 0,27\text{моль})$ на протязі 17 - 21 год при температурі 1073 - 1293 К. При цьому оптимальним є, коли запропонований розплав отримують із шихти компонентного складу карбонат літію (Li_2CO_3)(1,78 - 2,1 моль), дигідроортофосфату амонію ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)(5,45 - 5,7 моль), триоксиду вольфраму (WO_3)(5,0 - 5,6 моль), триоксиду молібдену (MoO_3)(4,0 - 4,35 моль), металічного молібдену (0,21 - 0,22 моль), йодиду (NaJ)(0,1 - 0,27 моль) або бромиду натрію (NaBr)(0,18 - 0,27 моль), при температурі 1000 - 1100 К у відкритих умовах протягом 2 - 3 годин.

У запропонованому способі завдяки використанню нового складу середовища для отримання монокристалів змішаних фосфатних молібден - вольфрамових бронз, а саме представника ряду $\text{Na}_{0,2}\text{Li}_{3,8}(\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ з'являється можливість отримувати новий напівпровідниковий матеріал із значними розмірами монокристалів за невеликі проміжки часу без використання вакуумного

обладнання. Значне поліпшення технологічних умов синтезу пов'язано з особливостями фізико-хімічних процесів, які мають місце у високотемпературних багатокомпонентних розплавах, що містять молібден. Застосування відкритої системи дозволяє прискорити процес окиснення металу в пропонованому розплаві, знижує температуру взаємодії та завдяки кристалізації з розплаву дозволяє вирощувати якісні кристали змішаних фосфатних молібден - вольфрамових бронз з високим виходом 45 - 52%.

Приклад 1

Змішували вихідні компоненти карбонату літію (Li_2CO_3)(1,9 моль), дигідроортофосфату амонію ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)(5,25 моль), триоксиду вольфраму (WO_3)(5,3 моль), триоксиду молібдену (MoO_3)(4,21 моль), йодиду натрію (NaJ)(0,21 моль), та металічного молібдену (0,22 моль) з розмірами часток 3 - 5 мкм. Потім виготовляли середовище для нагрівання - розплав шляхом змішування компонентів шихти (Li_2CO_3)(1,9 моль), дигідроортофосфату амонію ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)(5,25 моль), триоксиду вольфраму (WO_3)(5,3 моль), триоксиду молібдену (MoO_3)(4,21 моль) металічного молібдену (0,21 моль) та йодиду натрію (NaJ)(0,20 моль) нагрівання отриманої суміші до температури 1050 К на протязі 2,5 год. Отримували розплав, в який при перемішуванні вносили суміш вихідних компонентів. В подальшому здійснювали нагрівання при температурі 1100 К на протязі 19 год. Після чого розплав декантували, а отримані монокристали натрій - літєвої фосфатної молібден - вольфрамової бронзи складу $\text{Na}_{0,2}\text{Li}_{3,8}(\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ відмивали концентрованими водними розчинами пугів. Значна частина отриманих в такий спосіб кристалів має лінійні розміри 2,5 x 2,9 x 1,0 мм. Загальний вихід кристалів $\text{Na}_{0,2}\text{Li}_{3,8}(\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ по відношенню до кристалоутворюючих компонентів складає 40 - 45%.

Отримання монокристалів $\text{Na}_{0,2}\text{Li}_{3,8}(\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ було здійснено також при граничних значеннях режимів (п 2 - 3) та при виході за їх межі (п 4 - 7), а також отримано монокристали змішаних фосфатних молібден - вольфрамових бронз при тих самих умовах за прототипом (п 8). При виборі мольного складу компонентів вихідної суміші за межами запропонованих інтервалів не вдається отримати монокристали бронзи саме зазначеного складу, значно знижується вихід, зростає доля побічних продуктів.

Дані представлено в таблиці (додається).

Як видно з таблиці, саме при запропонованих режимах відбувається отримання якісних монокристалів змішаних натрій - літєвих фосфатних молібден - вольфрамових бронз розмірами до 2,5 x 2,9 x 1,0 мм при зменшенні часу протікання процесу, щонайменше в 2 рази без використання вакуумного обладнання.

Таблиця

ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ	№ ТЕМПЕРАТУРА, °С	Загальна привалясть, світлості год.	СКЛАД ІНХТІ МОЛЬ КОНВЕРСІТУ							зміни розмірів мембранних мм	атмосфера світлості	ІНДИКАТОРИ
			1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*			
ПРОНО- ВАНІЙ СНОСІВ	1	1100	1,9	5,6	5,3	4,2	0,21	-	0,21	2,5x2,9x1,0	вакуум	-
	2	1073	2,1	5,45	5,6	4,0	0,22	0,18	-	2,4x2,7x1,0	вакуум	-
	3	1293	1,78	5,47	5,00	4,35	0,22	0,27	-	2,4x2,9x1,0	вакуум	-
	4	1100	1,78	5,45	5,21	4,0	0,21	-	0,27	2,0x1,8x0,88	вакуум	Зниження напруги та можливість утворення лобчастих продуктів
	5	1100	1,77	5,7	5,0	4,35	0,22	0,18	-	2,05x1,0x0,85	вакуум	Зниження напруги та ймовірність утворення лобчастих продуктів
	6	1060	1,8	5,6	5,6	4,25	0,22	0,25	-	-	вакуум	Зниження напруги та ймовірність утворення лобчастих продуктів
	7	1300	1,9	5,6	5,6	4,25	0,22	-	0,1	0,05x0,4x0,1	вакуум	Зниження напруги та ймовірність утворення лобчастих продуктів
СПОСІБ ЗА ПРОТОТИПОМ	8	700-853	3,0	12,0	7,92	0,08	4,0	-	-	0,1x1,0x0,5	вакуум	Зниження напруги та ймовірність утворення лобчастих продуктів

- 1.* Карбонат літію; Li₂CO₃
 2.* Дигідрофосфат амонію; NH₄H₂PO₄
 3.* Триоксид вольфраму; WO₃
 4.* Триоксид молибдену; MoO₃
 5.* Металічний молибден; Mo
 6.* Бромід натрію; NaBr
 7.* Йодид натрію; NaI

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