



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 107079

(13) C2

(51) МПК

C30B 11/14 (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2011 13674

(22) Дата подання заявки: 21.11.2011

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: 25.11.2014

(41) Публікація відомостей  
про заяву: 27.05.2013, Бюл.№ 10

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: 25.11.2014, Бюл.№ 22

(72) Винахідник(и):

Кохан Олександр Павлович (UA),  
Панько Василь Васильович (UA),  
Мінець Юрій Васильович (UA),  
Кайла Маріанна Іванівна (UA),  
Студеняк Ігор Петрович (UA)

(73) Власник(и):

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ  
ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ",  
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:

UA 54730 U, 25.11.2010

UA 23103 U, 10.05.2007

UA 38013 U, 25.12.2008

UA 93332 C2, 25.01.2011

Кайла М.І. та ін. Особливості структури та  
краю оптичного поглинання нових  
суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  //  
Науковий вісник Ужгородського  
університету. Серія Фізика. Випуск 26. –  
2006. – С.52-60

Studeniyak I.P et al. Crystal growth, structural  
and optical parameters of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{BrI-xI})$   
superionic conductors // J. Optoelectron. Adv.  
Mater. - 2001. - Vol.3, №4. - P.879-884

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ КУПРУМ ЙОДИДУ ПЕНТАТІОФОСФАТУ-АРСЕНАТУ  $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$  ЗА ДОПОМОГОЮ ХІМІЧНИХ ТРАНСПОРТНИХ РЕАКЦІЙ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі неорганічної хімії та неорганічного матеріалознавства. Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум йодиду пентатіофосфату-арсенату  $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$  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 з використанням як транспортуючого агента  $\text{CuI}$  з розрахунку 20  $\text{мг/см}^3$  вільного об'єму ампули, а вихідні компоненти для синтезу містять елементарні мідь, сірку та бінарний  $\text{CuI}$ . Додатково до вихідних компонентів для синтезу додають елементарні фосфор і арсен, при цьому максимальна температура синтезу становить  $943 \pm 5$  К. Запропонований спосіб зручний та швидкий.

UA 107079 C2



Винахід належить до галузі неорганічної хімії та неорганічного матеріалознавства, зокрема до технології вирощування монокристалів галогенхалькогенідів за допомогою газотранспортних реакцій, окремі представники з яких є перспективними суперіонними матеріалами з високою катіонною провідністю у твердому стані.

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 винаходу 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 йодиду пентатіофосфату-арсенату  $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$  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 з використанням як транспоруючого агента  $\text{CuI}$  з розрахунку  $20 \text{ мг/см}^3$  вільного об'єму ампули, а вихідні компоненти для синтезу містять елементарні мідь, сірку та бінарний  $\text{CuI}$ , і який відрізняється тим, що додатково до вихідних компонентів для синтезу додають елементарні фосфор і арсен, при цьому максимальна температура синтезу становить  $943 \pm 5 \text{ K}$ .

Перевагою запропонованого способу 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 купрум йодиду пентатіофосфату-арсенату складу  $\text{Cu}_6(\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5})\text{S}_5\text{I}$  брали 4,4039 г Cu, 0,2147 г P, 0,5193 г As, 2,2223 г S і 2,6398 г  $\text{CuI}$  і завантажували у кварцову ампулу довжиною 170-180 мм та діаметром 20-22 мм. Додатково у ролі транспоруючого агента в ампулу додавали  $\text{CuI}$  з розрахунку  $20 \text{ мг/см}^3$  вільного об'єму ампули (на 100 см  $2,000 \text{ г CuI}$ ). Ампулу відкачували до залишкового тиску  $10^{-3} \text{ Па}$  і проводили синтез. Для синтезу та вирощування монокристалів використовували мідь марки М-000, фосфор В-3, арсен Ос.Ч. 22-4, сірку Ос.Ч. 15-3 та попередньо синтезований за методикою [5]  $\text{CuI}$ . Додаткову очистку  $\text{CuI}$  проводили методом вакуумної дистиляції.

Завантажену ампулу поміщали у горизонтальну трубчасту двозонну піч опору з електронним контролем та регулюванням температури. Ампулу нагрівали з швидкістю  $100 \text{ K/год.}$  до  $673 \text{ K}$  і витримували при цій температурі 24 год.; потім нагрівали з швидкістю  $50 \text{ K/год.}$  до  $773 \text{ K}$  і витримували 24-36 год.; далі нагрівали з швидкістю  $50 \text{ K/год.}$  до  $943 \text{ K}$  і витримували при цій температурі 24 год. Під час синтезу температуру у зоні, де знаходиться вільний кінець ампули, підтримували на  $40-50 \text{ K}$  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  $\text{Cu}_6(\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5})\text{S}_5\text{I}$ . 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  $873-903 \text{ K}$  в зоні кристалізації, час вирощування монокристалів складав 320-360 годин. При цих умовах методом газотранспортних реакцій одержано монокристали розміром до  $3 \times 4 \times 2 \text{ мм}^3$ .

Одержаний продукт досліджували методами рентгенівського фазового (РФА) та денситометричного (гідростатичне зважування) аналізів. Дифрактограма твердого розчину  $\text{Cu}_6(\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5})\text{S}_5\text{I}$  (fig.) проіндексована в гранецентрованій кубічній комірці. Структурні параметри: просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 9,864(2) \text{ Å}$ ,  $Z=4$ . Густина, визначена методом гідростатичного зважування (толуен,  $20^\circ\text{C}$ ) становить  $5015 \pm 10 \text{ кг/м}^3$ , а розрахована за рентгенівськими даними -  $5021 \text{ кг/м}^3$ .

Пропонований спосіб зручний, швидкий, вигідно відрізняється від запропонованих раніше методів одержання монокристалів і може бути виконаний на стандартному устаткуванні.

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.

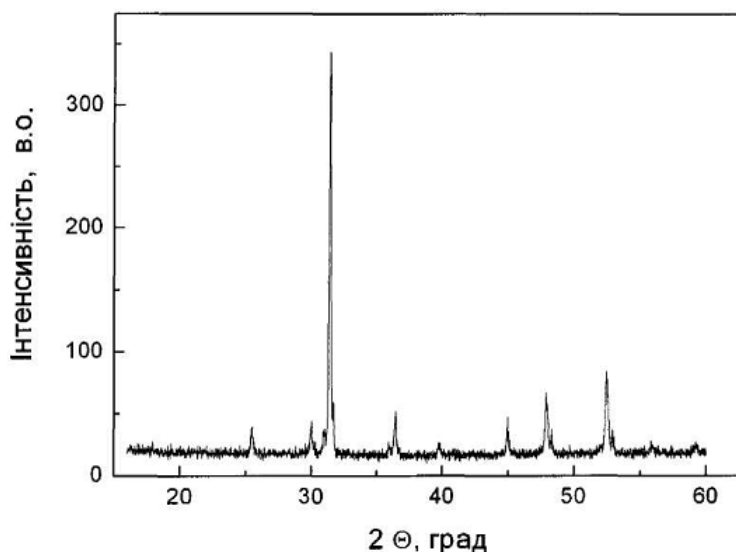
3. Спосіб вирощування монокристалів купрум йодиду-пентатіоарсенату  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  за допомогою хімічних транспортних реакцій: Патент України № 54730, МПК (2006) C30B 11/14/ Кохан О. П., Панько В. В., Мінець Ю. В., Студеняк І. П., - № u 2010044591; Заявлено 19.04.2010; Опубл. 25.11.2010,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

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 ВИНАХОДУ

Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум йодиду пентатіофосфату-арсенату  $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$  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 з використанням як транспортуючого агента  $\text{CuI}$  з розрахунку  $20 \text{ мг/см}^3$  вільного об'єму ампули, а вихідні компоненти для синтезу містять елементарні мідь, сірку та бінарний  $\text{CuI}$ , який **відрізняється** тим, що додатково до вихідних компонентів для синтезу додають елементарні фосфор і арсен, при цьому максимальна температура синтезу становить  $943 \pm 5 \text{ K}$ .




---

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

---

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