



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100201** (13) **C2**
(51) МПК
C30B 11/14 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2011 10937**
(22) Дата подання заявки: **12.09.2011**
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **26.11.2012**
(41) Публікація відомостей про заявку: **10.01.2012, Бюл.№ 1**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **26.11.2012, Бюл.№ 22**

(72) Винахідник(и):
Студеняк Ігор Петрович (UA),
Кохан Олександр Павлович (UA),
Пономарьов Вадим Євгенович (UA),
Панько Василь Васильович (UA),
Погодін Артем Ігорович (UA)

(73) Власник(и):
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ
ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ",
вул. Підгірна, буд. 46, м. Ужгород, 88000
(UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
UA 63599 C2, 15.02.2006
UA 69690 C2, 15.11.2006
UA 54730 U, 25.11.2010
I.P. Studeniyak et al. Temperature behaviour of optical absorption edge and phase transitions in Cu₆PS₅IO₈Cl_{0,2} superionic mixed crystals // Lithuanian Journal of Physics . – Vol.49, N.2. – P.209-214
Панько В.В. та інш. Влияние условий получения на свойства кристаллов Cu₆PS₅Hal // Неорг. материалы. - 1988. - Т.24, №1. - С.120-123
Studeniyak I. P., Kranjcec M., Mykailo O. A., Bilanchuk V. V., Panko V. V., Tovt V. V. Crystal growth, structural and optical parameters of Cu₆PS₅(Br_{1-x}I_x) superionic conductors // J. Optoelectron. Adv. Mater. - 2001. - Vol.3, № 4. -P. 879-884
A. Gagor et al. Structural phase transitions and conduction properties of superionic, ferroelastic Cu₆PS₅Br_{1-x}I_x single crystals (x = 1, 0.75, 0.5, 0.25) // J. Phys.: Condens. Matter. -2006. - Vol. 18.

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ КУПРУМ ХЛОРИДУ-БРОМІДУ ПЕНТАТІОФОСФАТУ Cu₆PS₅Cl_{0,5}Br_{0,5} ЗА ДОПОМОГОЮ ХІМІЧНИХ ТРАНСПОРТНИХ РЕАКЦІЙ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі неорганічної хімії. Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум хлориду-броміду пентатіофосфату Cu₆PS₅Cl_{0,5}Br_{0,5} 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. Як вихідні компоненти для синтезу використовують елементарні мідь, фосфор і сірку та бінарні хлорид міді CuCl та бромід міді CuBr, при цьому максимальна температура

UA 100201 C2

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. Запропонований спосіб дозволяє одержувати монокристали за більш спрощеною технологією.

Винахід 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].

Задачею винаходу є поєднання синтезу вихідної шихти твердого розчину галогенхалькогенідів купруму та вирощування монокристалів за допомогою хімічних транспортних реакцій.

Поставлена задача досягається таким чином, що спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум хлориду-броміду пентатіофосфату $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ 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 запропонованого способу 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 $\text{CuCl}/0,5$ 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 К/год. до 673 К , витримка при цій температурі 24 год.; потім - з швидкістю 50 К/год. до 773 К , витримували 36 год.; далі - з швидкістю 50 К/год. до 943 К , і витримували при цій температурі 24 год. Під час синтезу температуру у зоні, де знаходиться вільний кінець ампули, підтримували на $30-40 \text{ К}$ 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 $40-50 \text{ К}$ нижчою за температуру в зоні синтезу. Оптимальними умовами вирощування виявились температура $923-943 \text{ К}$ в зоні випаровування та $893-903 \text{ К}$ 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 $F\bar{4}3m$, $a = 9,716(2) \text{ Å}$, $Z = 4$. 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 .

Винахід може бути використаний 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., - № u2010044591; Заявлено 19.04.2010; Опубл. 25.11.2010, Бюл. № 22.

5 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.

10

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум хлориду-броміду пентатіофосфату $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ 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 ± 5 К, а вирощування проводиться з використанням як транспортуючого агента стехіометричної суміші CuCl/CuBr з розрахунку 20 мг/см^3 вільного об'єму ампули.

15

20

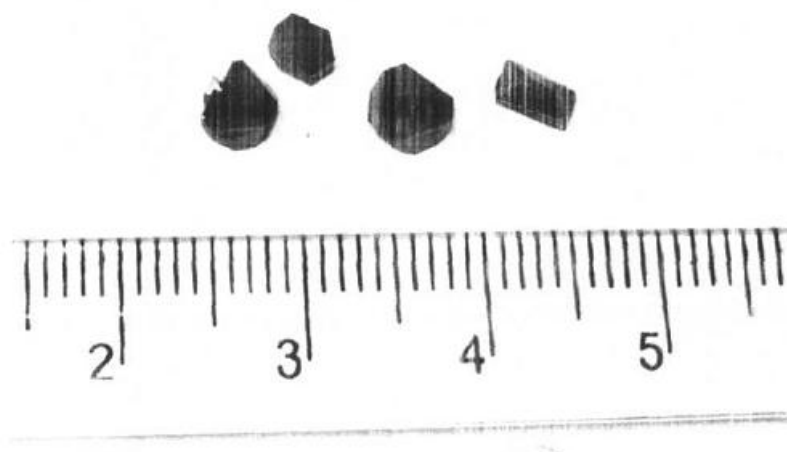
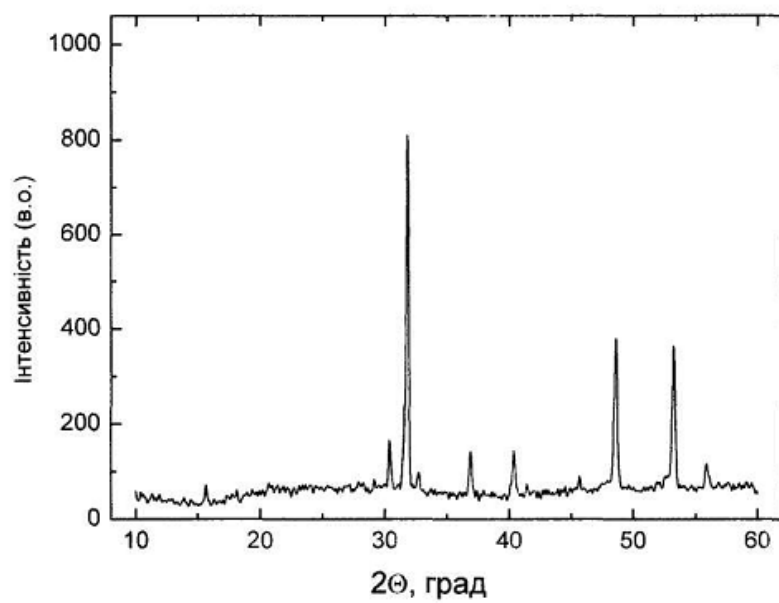


Fig. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

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