



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100628** (13) **C2**
(51) МПК
C30B 11/14 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2011 12199**
(22) Дата подання заявки: **18.10.2011**
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.01.2013**
(41) Публікація відомостей про заяву: **25.06.2012, Бюл.№ 12**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.01.2013, Бюл.№ 1**

(72) Винахідник(и):
**Кохан Олександр Павлович (UA),
Панько Василь Васильович (UA),
Погодін Артем Ігорович (UA),
Пономарьов Вадим Євгенович (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
SU 919555 A, 30.08.1983
UA 83930 C2, 26.08.2008
UA 88417 C2, 12.10.2009
A. Gagor et al. Structural phase transitions and conduction properties of superionic, ferroelastic Cu₆PS₅Br_{1-x} single crystals (x = 1, 0.75, 0.5, 0.25) // J. Phys.: Condens. Matter. -2006. - Vol. 18. – P.4489-4502
I.P. Studenyak et al. Temperature behaviour of optical absorption edge and phase transitions in Cu₆PS₅IO_{0.8}Cl_{0.2} superionic mixed crystals // Lithuanian Journal of Physics . – Vol.49, N.2. – P.209-214

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ КУПРУМ ХЛОРИД-ЙОДИДУ ПЕНТАТІОФОСФАТУ Cu₆PS₅(Cl_{0.5}I_{0.5}) ЗА ДОПОМОГОЮ ХІМІЧНИХ ТРАНСПОРТНИХ РЕАКЦІЙ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі неорганічної хімії. Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум хлорид-йодиду пентатіофосфату Cu₆PS₅(Cl_{0.5}I_{0.5}) за допомогою хімічних транспортних реакцій, який включає ступінчасте нагрівання 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 йодид міді CuI, при цьому максимальна температура синтезу становить 973±5 K, а вирощування проводиться з використанням як транспортуючого агента стехіометричної суміші CuCl/CuI з розрахунку 20 мг/см³ вільного об'єму ампули. Використання винаходу дозволяє спростити спосіб.

UA 100628 C2

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].

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 запропоновано спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум хлорид-йодиду пентатіофосфату $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5})$ за допомогою хімічних транспортних реакцій, який включає ступінчасте нагрівання 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 йодид міді CuI , при цьому максимальна температура синтезу становить $973 \pm 5 \text{ K}$, а вирощування проводиться з використанням у ролі транспортуючого агента стехіометричної суміші CuCl/CuI 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 $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5})$ брали $4,8601 \text{ г Cu}$, $0,4738 \text{ г P}$, $2,4524 \text{ г S}$, $0,7572 \text{ г CuCl}$ і $1,4566 \text{ г CuI}$ і завантажували у кварцову ампулу довжиною $160\text{--}180 \text{ мм}$ та діаметром $20\text{--}22 \text{ мм}$. Додатково у ролі транспортуючого агента в ампулу додавали стехіометричну суміш ($0,5 \text{ моль CuCl}/0,5 \text{ моль CuI}$) з розрахунку 20 мг/см^3 вільного об'єму ампули (на 100 см^3 $0,6841 \text{ г CuCl}$ та $1,3159 \text{ г CuI}$). 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 CuI [5]. Додаткову очистку CuCl та 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 K/год. до 673 K , витримували при цій температурі 24 год. ; потім нагрівали з швидкістю 50 K/год. до 773 K , витримували - $24\text{--}36 \text{ год.}$, далі нагрівали з швидкістю 50 K/год. до 973 K і витримували при цій температурі 24 год. Під час синтезу температуру у зоні, де знаходиться вільний кінець ампули, підтримували на $40\text{--}50 \text{ K}$ вищою за температуру, де знаходиться шихта для вирощування монокристалів.

Після проведення синтезу у тих самих ампулах методом хімічних транспортних реакцій вирощувалися монокристали твердого розчину $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5})$. Для цього змінювали температурний режим так, щоб температура у вільному кінці ампули (зона росту) була на $40\text{--}50 \text{ K}$ нижчою за температуру в зоні синтезу. Оптимальними умовами вирощування виявились температура $1023\text{--}988 \text{ K}$ в зоні випаровування та $973\text{--}943 \text{ K}$ в зоні кристалізації, час вирощування монокристалів складав $320\text{--}360 \text{ годин}$. При цих умовах методом газотранспортних реакцій одержано монокристали розміром до $4 \times 4,5 \times 2 \text{ мм}^3$ (фіг. 1).

Одержаний продукт досліджували методами рентгенівського фазового та денситометричного (гідростатичне зважування) аналізів. Дифрактограма твердого розчину $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5})$ (фіг. 2) проіндексована в гранецентрованій кубічній комірці. Структурні

параметри: просторова група $\overline{F}43m$, $a = 9.747(3) \text{ Å}$, $Z = 4$. Густина, визначена методом гідростатичного зважування (толуєн, 20 °C) становить $4670 \pm 10 \text{ кг/м}^3$, а розрахована за рентгенівськими даними - 4698 кг/м^3 .

Винахід може бути використаний при одержанні патенто захищеного суперіонного матеріалу з високою катіонною провідністю при кімнатній температурі.

Джерела інформації

1. Панько В.В., Студеняк И.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) C30B11/14/ Кохан О.П., Панько В.В., Мінець Ю.В., Студеняк І.П., - № у 2010044591; Заявлено 19.04.2010; Опубл. 25.11.2010, Бюл. №22.

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

15 Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум хлорид-йодиду пентатіофосфату $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5})$ за допомогою хімічних транспортних реакцій, який включає ступінчасте нагрівання вакуумованих кварцових ампул, що містять вихідні компоненти у необхідному
20 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 йодид міді CuI , при цьому максимальна температура синтезу становить 973 ± 5 K, а вирощування проводиться з використанням як транспортуючого агента стехіометричної суміші CuCl/CuI з розрахунку 20 мг/см^3 вільного об'єму ампули.

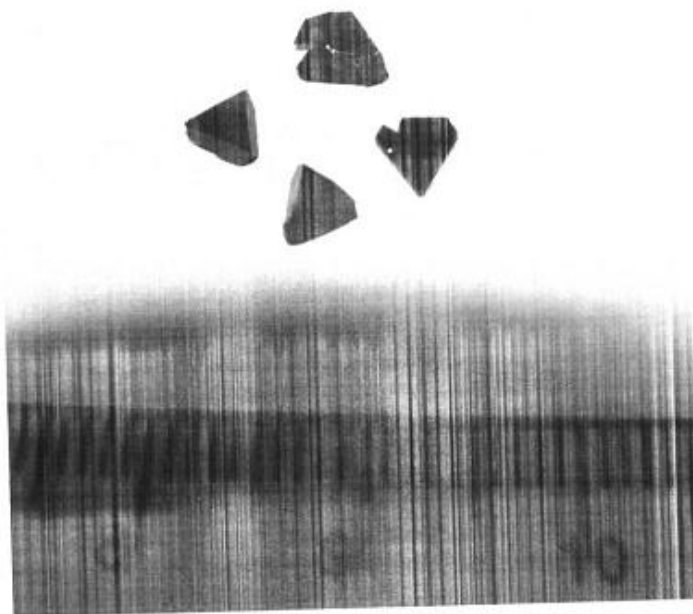
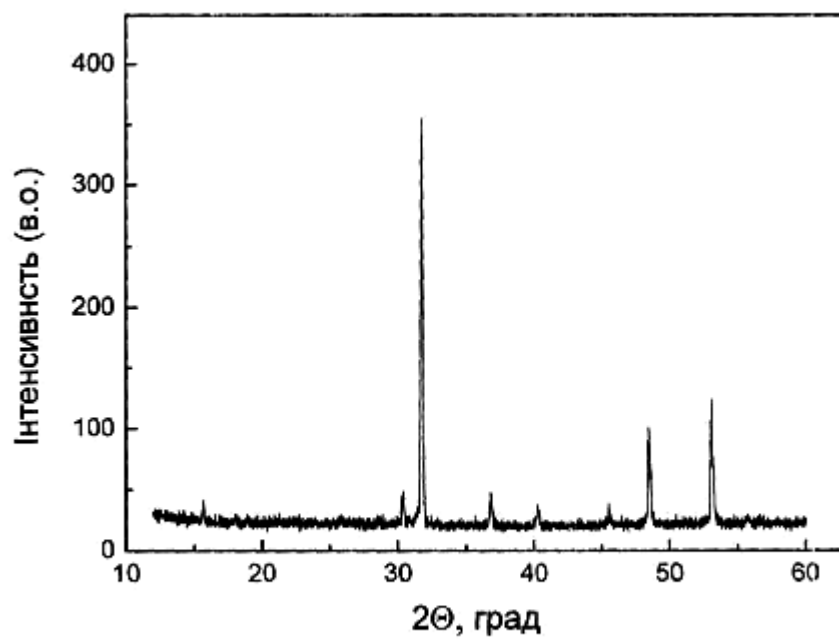


Fig. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка В. Мацело

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