



УКРАЇНА

(19) UA (11) 9275 (13) U

(51) 7 C30B7/12, C25B3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ІОН-РАДИКАЛЬНИХ СОЛЕЙ

1

(21) u200502076

(22) 05.03.2005

(24) 15.09.2005

(46) 15.09.2005, Бюл. № 9, 2005 р.

(72) Сахненко Микола Дмитрович, Ведь Марина Віталівна, Штефан Вікторія Володимирівна, Гржимало Анастасія Геннадівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

2

(57) Спосіб вирощування монокристалів іон-радикальних солей, що включає електроліз в апротонних розчинниках, які містять похідні фульваленів та сіль акцептора, який відрізняється тим, що процес вирощування проводять в імпульсному режимі при густині струму 30-140 мкА/см², тривалості імпульсу 1·10⁻³-1·10⁻² с, тривалості паузи 1·10⁻²-1·10⁻¹ с впродовж 0,5-1,5 годин.

Корисна модель стосується електрохімічного способу електросинтезу в апротонних розчинниках органічних провідних матеріалів на основі похідних фульваленів, які можуть бути застосовані в електронній та електротехнічній промисловості при виготовленні накопичувачів і перетворювачів інформації тощо.

Відомий хімічний спосіб вирощування кристалів в апротонному розчиннику в дифузійній комірці, де в наслідок реакції іонів донора й акцептора на платиновому дроті одержують як моно-, так і полікристали [1], причому реакція може відбуватися протягом декількох місяців, особливо для речовин з низькою розчинністю. Однак, в цьому випадку необхідно проводити процес додаткового хімічного окиснення/відновлення для одержання іонів донорів/акцепторів. Це ускладнює процес та потребує додаткових реагентів.

Відомий електрохімічний спосіб вирощування кристалів органічних провідників [2], який здійснюють в двохелектродній комірці з електролітом на основі апротонного розчинника. Процес ведуть в гальваностатичному режимі при напрузі на комірці 1-3 В та силі струму 1-2 мкА на робочому електроді, температурі 20 °С протягом 30 діб. Такий спосіб дозволяє отримати велику кількість кристалів з різною провідністю та є досить тривалим.

Відомий також, обраний за прототип, електрохімічний спосіб вирощування кристалів при постійній силі струму 1-1,2 мкА в U-подібній комірці в розчині ацетонітрилу та дихлорметану або їх суміші. Протягом 3-10 діб в залежності від природи аніона-акцептора на робочому електроді отримують у великій кількості монокристали у вигляді

пластин або голок розмірами 0,30-0,40x0,15-0,20x0,03-0,04 мм [3]. Вказана сила струму зумовлює низьку швидкість окиснення так, що кристали вирощують протягом кількох діб. При надто тривалому процесі стає можливим утворення побічних продуктів у приелектродному просторі й зміна складу електроліта. Зокрема, при тривалому електролізі зменшується концентрація донора в електроліті, так що може початися утворення дикатионів, що є неприпустимим для синтезу провідних матеріалів. Крім того, недоліками цього способу є неможливість керування кількістю центрів кристалізації та розмірами монокристалів. До того ж, формування електропровідної фази (кристалів) призводить до зростання фактичної поверхні робочого електрода, внаслідок чого змінюється істинна густина струму, яка впливає на кристалічну структуру та електричну провідність кристалів.

В основу корисної моделі поставлено задачу керування кількістю та розмірами монокристалів, що мають провідність не менш 1·10⁻³-5,6·10⁻² Ом⁻¹см⁻¹ та підвищення швидкості їх росту.

Поставлена задача досягається тим, що в способі вирощування монокристалів іон-радикальних солей, що включає електроліз в апротонних розчинниках, які містять похідні фульваленів та сіль акцептора, відповідно з корисною моделлю, процес вирощування проводять в імпульсному режимі при густині струму 30-140 мкА/см², тривалістю імпульсу 1·10⁻³-1·10⁻² с, тривалістю паузи 1·10⁻²-1·10⁻¹ с впродовж 0,5-1,5 годин.

Використання імпульсного режиму при співвідношенні тривалості імпульс/пауза, що дорівнює (1·10⁻³-1·10⁻² с)/(1·10⁻²-1·10⁻¹ с), густині струму 30-

(13) U

(11) 9275

(19) UA

140 мкА/см² дає можливість регулювати кількість кристалів органічних провідників, розмір та кристалічну структуру. Крім того, імпульсний режим забезпечує прискорення процесу росту.

Запропонований спосіб здійснюють таким чином.

В комірці для електролізу, заповненій електролітом на основі апротонного розчинника, який містить донор і сіль акцептора, на робочому електроді вирощують кристали в імпульсному режимі при густині анодного струму 30-140 мкА/см² тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ с, тривалості паузи $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ с впродовж 0,5-1,5 годин за двоелектродною схемою з використанням стандартного обладнання.

Порівняння прототипу та корисної моделі, що наведені в таблиці 1, вказує, що спосіб, який заявляється, дозволяє значно підвищити швидкість росту кристалів, а використання імпульсного режиму забезпечує гнучке керування кількістю центрів кристалізації, розмірами та провідністю монокристалів.

Приклад 1 Вирощування кристалів проводили з електроліту складу:

розчинник - дихлорметан C₂H₂Cl₂,
сіль акцептора - тетрабутиламонію перхлорат (C₄H₉)₄NClO₄ - 0,01 моль/дм³,

донор - біс(етилентіо)тетрагіафульвален - 0,002 моль/дм³, Електроліз проводили в імпульсному режимі при тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-2}$ с, тривалості паузи $1 \cdot 10^{-1}$ с, густині струму 35 мкА/см² впродовж 45 хвилин з використанням стандартного обладнання. Отримали 655 монокристалів на 1 см² розміром 0,3x0,1x0,03 мм, провідністю $5,6 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹.

Приклад 2 Вирощування кристалів проводили з електроліту складу:

розчинник - дихлорметан C₂H₂Cl₂,
сіль акцептора - тетрабутиламонію перхлорат (C₄H₉)₄NClO₄ - 0,01 моль/дм³,
донор - біс(етилентіо)тетрагіафульвален - 0,002 моль/дм³.

Електроліз проводили в імпульсному режимі при тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-3}$ с, тривалості паузи $1 \cdot 10^{-2}$ с, густині струму 100 мкА/см² впродовж 60 хвилин з використанням стандартного обладнання. Отримали 603 монокристалів на 1 см² розміром 0,16x0,07x0,01 мм, провідністю 110^{-3} Ом⁻¹·см⁻¹.

В таблиці 2 наведені приклади, що ілюструють запропонований спосіб, за яким вирощування проводили впродовж 0,5-0,75 годин.

Наведені дані вказують, що спосіб, який заявляється, дозволяє керувати кількістю монокристалів, їх розмірами та провідністю і значно прискорити процес вирощування.

Таблиця 1

	Прототип	Корисна модель
Режим	гальваностатичний	імпульсний
Струм	1-1,2 мкА	30-140 мкА/см ²
Час електролізу, год	72-240	0,5-1,5
Провідність, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	невідомо	$1 \cdot 10^{-3}$ - $5,6 \cdot 10^{-2}$
Розмір кристалів, мм	0,3-0,4x0,15-0,2x0,03-0,04	1,5-2x0,2-0,25x0,03-0,04
Кількість кристалів, шт/см ²	непрогнозована	150-1000

Таблиця 2

Режим поляризації		Характеристика кристалів				Примітки
Анодний імпульс, с	Пауза, с	Густина струму, мкА/см ²	Розмір, мм	Кількість, шт/см ²	Провідність, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	
$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	35	1x0,14x0,02	1765	Діелектрики або $5,610^{-2}$	Суміш політа монокристалів
		65	0,25x0,1x0,01	830		
		130	0,1x0,05x0,01	732		
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	35	0,3x0,1x0,02	665	$5,6 \cdot 10^{-2}$	Монокристали
		65	0,2x0,1x0,02	602		
		130	0,16x0,08x0,01	364		
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	35	0,62x0,13x0,02	165	$1 \cdot 10^{-3}$	Монокристали
		65	0,2x0,1x0,01	365		
		130	0,16x0,07x0,01	670		