

Винахід належить до галузі неорганічної хімії та неорганічного матеріалознавства, зокрема стосується технології вирощування монокристалів тернарних сульфідів, окремі представники з яких є перспективними суперіонними матеріалами з високою катіонною провідністю у твердому стані.

Найближчим аналогом до запропонованого винаходу є спосіб вирощування твердих розчинів складу $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{S}_6$ методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину [1]. Однак, температурний режим, використаний для вирощування $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{S}_6$ значно відрізняється від температурного режиму, який використовується для вирощування $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{S}_6$. Це обумовлено як різними температурами плавлення $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{S}_6$, так і різним характером їх кристалізації.

Задача винаходу полягає в одержанні нового суперіонного матеріалу з високою катіонною провідністю у твердому стані.

Поставлена задача вирішується таким чином, що запропоновано спосіб вирощування твердого розчину складу $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{S}_6$ методом спрямованої кристалізації з розплаву - розчину, що включає ступінчасте нагрівання вакуумованих кварцових ампул, які містять попередньо синтезовані тернарні сульфідів Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 , взяті у стехіометричному співвідношенні, зі швидкістю 100 К/год. до 1250 К та витримку при цій температурі протягом 72 год. для гомогенізації розплаву одержаної шихти та вирощування монокристалів зі швидкістю 0,4-0,5 мм/год., в якому згідно з винаходу, здійснюють подальше вирощування монокристалів у вакуумованих кварцових ампулах методом спрямованої кристалізації з розплаву - розчину при температурі зони розплаву 1250 К протягом 48 год. та зони відпалу 875 К із подальшим відпалом протягом 72 год., після чого охолоджують монокристал до кімнатної температури зі швидкістю 5 К/год.

Спосіб здійснюють наступним чином:

Синтез твердого розчину складу $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{S}_6$ для одержання монокристалів проводили з попередньо синтезованих тернарних халькогенідів Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 взятих у стехіометричних співвідношеннях у вакуумованих кварцових ампулах.

Режим синтезу включав у себе ступінчасте нагрівання зі швидкістю 100 К/год. до 1250 К та витримку при цій температурі протягом 72 год. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі.

Вирощування монокристалів твердого розчину складу $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{S}_6$ кристалізацією з розчину-розплаву проводили у вертикальній двозонній трубчатій печі опору з використанням кварцової ампули. Температура зони розплаву складала 1250 К, зони відпалу - 875 К. З метою гомогенізації розплаву проводилась 48-годинна витримка ампули у зоні розплаву. Вирощування монокристалу складається з формування зародку в нижній конусоподібній частині ампули методом збірної рекристалізації протягом 48 год. та нарощування кристалу на сформованому зародку. Оптимальна швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0,4-0,5 мм/год., швидкість охолодження до кімнатної температури - 5 К/год. За такою методикою були одержані монокристали $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{S}_6$ темно-сірого кольору з металевим блиском довжиною 30-40 мм і діаметром 12 мм.

Методом рентгенофазового аналізу (кресл.), за допомогою програми EXPO 2014 та DICVOL 04 [2, 3], проведено дослідження порошків одержаного монокристала та встановлено, що твердий розчин складу $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{S}_6$ кристалізується в орторомбічній сингонії, просторова група $\text{Pna}2_1$, розраховано відповідні значення параметрів ґратки: $a=15,0064$ Å, $b=7,4303$ Å, $c=10,5234$ Å, $Z=4$. Густина, визначена методом гідростатичного зважування становить 5991 кг/м^3 .

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

Джерела інформації:

1. Патент України на корисну модель № 152265 "Спосіб вирощування твердих розчинів складу $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{S}_6$ методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину" МПК С30В 9/00, С30В 13/00, С30В 13/04. № u202201118; заявл. 04.04.2022.; опубл. 11.01.2023., Бюл. № 2. Погодін А.І., Кохан О.П., Філеп М.Й., Васько Ю.Ю. - Найближчий аналог.

2. Louer D. Indexing with the successive dichotomy method, DICVOL04 // Materials Structure. 2004. Vol. 11(2), 79.

3. A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data // J. Appl. Crystallogr. 2013. Vol. 46. P. 1231-1235.

