



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131080** (13) **C2**
(51) МПК
C30B 11/04 (2006.01)
C30B 29/46 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2024 02889	(72) Винахідник(и): Погодін Артем Ігорович (UA), Філеп Михайло Йосипович (UA), Кохан Олександр Павлович (UA), Малаховська Тетяна Олександрівна (UA), Шендер Ірина Олександрівна (UA), Скубенич Катерина Василівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 30.05.2024	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 30.07.2026	
(41) Публікація відомостей про заявку: 30.07.2025, Бюл.№ 31	(73) Володілець (володільці): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 29.07.2026, Бюл.№ 30	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 152265 U, 11.01.2023 UA 1310137 U, 10.01.2019 UA 119623 C2, 10.07.2019 UA a202201117, 04.10.2023 ПОГОДІН А. І. та ін. Особливості вирощування монокристалів твердих розчинів в системах Ag ₆ PS ₅ I–Ag ₇ GeS ₅ I та Ag ₇ SiS ₅ I–Ag ₇ GeS ₅ I // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія : Хімія. 2021. Вип. 1. С. 29-34 МАЛАХОВСЬКА Т.О. та ін. Оптичні властивості твердих розчинів системи Ag ₇ SiS ₅ I–Ag ₇ GeS ₅ I // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). 2022. № 1 (47). С. 46-52 PENG H. et al. High Ag ₂ S-containing amorphous materials in the system Ag ₂ S–SiS ₂ and their electrical properties // Electrochimica Acta. 2003. P. 48. No. 13. P. 1893-1897 LAQIBI M. et al. New silver superionic conductors Ag ₇ XY ₅ Z (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I) - synthesis and electrical studies // Solid State Ionics, 1987. Vol. 23. Is. 1-2. P. 21-26

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СКЛАДУ $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{S}_6$ МЕТОДОМ СПРЯМОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ З РОЗПЛАВУ-РОЗЧИНУ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі неорганічної хімії та неорганічного матеріалознавства, зокрема стосується технології вирощування твердого розчину складу $\text{Ag}_{7,75}\text{P}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{S}_6$. Спосіб 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

UA 131080 C2

K/год до 1250 K та витримку при цій температурі протягом 72 год для гомогенізації розплаву одержаної шихти та вирощування монокристалів зі швидкістю 0,4-0,5 мм/год. Подальше вирощування монокристалів здійснюють у вакуумованих кварцових ампулах методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину при температурі зони розплаву 1250 K протягом 48 год та зони відпалу 875 K із подальшим відпалом протягом 72 год. Охолоджують монокристал до кімнатної температури зі швидкістю 5 K/год. Пропонований спосіб є зручним, швидким і може бути виконаним на стандартному устаткуванні.

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 сульфідні Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 , взяті у стехіометричному співвідношенні, зі швидкістю 100 K/год. до 1250 K 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 винаходом, здійснюють подальше вирощування монокристалів у вакуумованих кварцових ампулах методом спрямованої кристалізації з розплаву - розчину при температурі зони розплаву 1250 K протягом 48 год. та зони відпалу 875 K із подальшим відпалом протягом 72 год., після чого охолоджують монокристал до кімнатної температури зі швидкістю 5 K/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 K/год. до 1250 K 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 K, зони відпалу - 875 K. 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 K/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: $a=15,0064 \text{ \AA}$, $b=7,4303 \text{ \AA}$, $c=10,5234 \text{ \AA}$, $Z=4$. 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.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

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 сульфіди Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 , взяті у стехіометричному співвідношенні, зі швидкістю 100 К/год до температури 1250 К, витримку при цій температурі протягом 72 год для гомогенізації розплаву одержаної шихти та вирощування монокристалів зі швидкістю 0,4-0,5 мм/год, який **відрізняється** тим, що 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.

