

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

Найближчим аналогом до корисної моделі є спосіб вирощування твердих розчинів складу $\text{Ag}_{6,5}\text{P}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{S}_5\text{I}$ методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину [1]. Однак, температурний режим, використаний для вирощування $\text{Ag}_{6,25}\text{P}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_5\text{I}$ значно відрізняється від температурного режиму, який використовується для вирощування $\text{Ag}_{6,25}\text{P}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_5\text{I}$. Це обумовлено як різними температурами плавлення $\text{Ag}_{6,5}\text{P}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6,25}\text{P}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_5\text{I}$, так і різним характером їх кристалізації.

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

Поставлена задача вирішується тим, що у способі вирощування твердого розчину складу $\text{Ag}_{6,25}\text{P}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_5\text{I}$ методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину, що включає ступінчасте нагрівання вакуумованих кварцових ампул із попередньо синтезованими тетрарними йодидсульфідами, взятими у стехіометричному співвідношенні, зі швидкістю $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{год.}$ до температури, що на $50\text{ }^\circ\text{C}$ вища за температуру плавлення, та витримку при цій температурі протягом 72 год. для гомогенізації розплаву одержаної шихти та вирощування монокристалів зі швидкістю $0,4\text{--}0,5\text{ мм}/\text{год.}$, згідно з корисною моделлю, нагрівають кварцові ампули з попередньо синтезованими тетрарними йодидсульфідами $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ і $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$ до температури $865\text{ }^\circ\text{C}$ і здійснюють подальше вирощування монокристалів у вакуумованих кварцових ампулах методом спрямованої кристалізації з розплаву розчину при температурі зони розплаву $865\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 48 год. та зони відпалу $525\text{ }^\circ\text{C}$ із подальшим відпалом протягом 72 год., після чого охолоджують монокристал до кімнатної температури зі швидкістю $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{год.}$

Спосіб здійснюють наступним чином:

Синтез твердого розчину складу $\text{Ag}_{6,25}\text{P}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_5\text{I}$. Для одержання монокристалів проводили з попередньо синтезованих тетрарних йодидсульфідів $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ і $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$, взятих у стехіометричних співвідношеннях у вакуумованих кварцових ампулах.

Режим синтезу включав у себе ступінчасте нагрівання зі швидкістю $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{год.}$ до $865\text{ }^\circ\text{C}$ та витримку при цій температурі протягом 24 год. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі.

Вирощування монокристалів твердого розчину складу $\text{Ag}_{6,25}\text{P}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_5\text{I}$ кристалізацією з розчину-розплаву проводили у вертикальній двозонній трубчатій печі опору з використанням кварцової ампули. Температура зони розплаву складала $865\text{ }^\circ\text{C}$, зони відпалу - $525\text{ }^\circ\text{C}$. 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 $0,4\text{--}0,5\text{ мм}/\text{год.}$, швидкість охолодження до кімнатної температури $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{год.}$ У результаті були одержані монокристали $\text{Ag}_{6,25}\text{P}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_5\text{I}$ темно-сірого кольору з металевим блиском довжиною $30\text{--}40\text{ мм}$ і діаметром 12 мм .

Методом рентгенофазового аналізу (креслення), за допомогою програми EXPO 2014 та DICVOL 04 [2, 3], проведено дослідження порошків одержаного монокристала та встановлено, що твердий розчин складу $\text{Ag}_{6,25}\text{P}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_5\text{I}$ кристалізується в кубічній сингонії, просторова група F-43m, розраховано відповідні значення параметрів ґратки: $a=10,585\text{ \AA}$, $Z=4$. Густина, визначена методом гідростатичного зважування становить $5375\text{ кг}/\text{м}^3$.

Корисна модель може бути використана при одержанні патентозахищеного суперіонного матеріалу з високою катіонною провідністю при кімнатній температурі,

Джерела інформації:

1. Патент України на корисну модель № 126185 "Спосіб вирощування твердого розчину складу $\text{Ag}_{6,5}\text{P}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{S}_5\text{I}$ методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину" МПК С30В 9/00, С30В 13/00, С30В 13/04. № а202101039; заявл. 02.03.2021.; опубл. 25.08.2022., Бюл. №34. Погорін А.І., Кохан О.П., Філеп М.Й., Студеняк І.П. - Найближчий аналог.

2. Louër D. Indexing with the succesSive dichotomy method, DICVOL04 // Materials Structure. 2004, 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. 46 (2013) 1231-1235.

