



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130962** (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 ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2024 02879 (22) Дата подання заявки: 30.05.2024 (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 25.06.2026 (41) Публікація відомостей про заявку: 30.07.2025, Бюл.№ 31 (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 24.06.2026, Бюл.№ 25	(72) Винахідник(и): Погодін Артем Ігорович (UA), Філеп Михайло Йосипович (UA), Кохан Олександр Павлович (UA), Малаховська Тетяна Олександрівна (UA), Біланіч Віталій Степанович (UA) (73) Володілець (володільці): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA) (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 152264 U, 11.01.2023 UA 109136 C2, 27.07.2015 HEEP B. K. et al. High Electron Mobility and Disorder Induced by Silver Ion Migration Lead to Good Thermoelectric Performance in the Argyrodite Ag₈SiSe₆ // Chem. Mater. 2017. Vol. 29. P. 4833-4839 PENG H. et al. Preparation of superionic conducting amorphous materials with high concentration of silver ions // Wuji Cailiao Xuebao / Journal of Inorganic Materials. 2003. Vol. 18. Is. 6. P. 1245 -1249 CHAROENPHAKDEE A. et. al. Ag₈SiTe₆: A New Thermoelectric Material with Low Thermal Conductivity // Japanese Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 48. P. 011603-(1-3) GAO L. et. al. Metal-cation substitutions induced the enhancement of second harmonic generation in A₈BS₆ (A = Cu, and Ag; B = Si, Ge, and Sn) // New J. Chem. 2019. Vol. 43. P. 3719-3724 PENG H. et al. High Ag₂S-containing amorphous materials in the system Ag₂S-SiS₂ and their electrical properties // Electrochimica Acta. 2003. P. 48. No. 13. P. 1893-1897 JIANG Q. et al. Ecofriendly Highly Robust Ag₈SiSe₆-Based Thermoelectric Composites with Excellent Performance Near Room Temperature // ACS Appl. Mater. & Interfaces. 2020. Vol. 12. No. 49. P. 54653-54661
---	--

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ Ag₈SiSe₆ МЕТОДОМ СПРЯМОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ З РОЗПЛАВУ

(57) Реферат:

UA 130962 C2

Винахід належить до галузі неорганічної хімії та неорганічного матеріалознавства, зокрема стосується технології вирощування монокристалів Ag_8SiS_6 . Спосіб здійснюють методом спрямованої кристалізації з розплаву, що включає ступінчасте нагрівання вакуумованих кварцових ампул, що містять вихідні компоненти: срібло, силіцій та сірку, взяті у необхідному стехіометричному співвідношенні, зі швидкістю 100 K/год до 723 K та витримку при цій температурі протягом 48 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 при температурі зони розплаву 1290 K протягом 48 год та зони відпалу 920 K із подальшим відпалом протягом 72 год, після чого охолоджують монокристал до кімнатної температури зі швидкістю 5 K/год. Пропонований спосіб зручний, швидкий і може бути виконаний 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 монокристалів Ag_8GeS_6 методом спрямованої кристалізації з розплаву [1]. Однак, температурний режим, використаний для вирощування Ag_8GeS_6 відрізняється від температурного режиму, який використовується для вирощування Ag_8SiS_6 . Це обумовлено як різними температурами плавлення Ag_8SiS_6 та Ag_8GeS_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 Ag_8SiS_6 методом спрямованої кристалізації з розплаву, що включає ступінчасте нагрівання вакуумованих кварцових ампул, що містять вихідні компоненти: срібло, силіцій та сірку, взяті у необхідному стехіометричному співвідношенні, зі швидкістю 100 К/год до 723 К та витримку при цій температурі протягом 48 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 при температурі зони розплаву 1290 К протягом 48 год та зони відпалу 920 К із подальшим відпалом протягом 72 год, після чого охолоджують монокристал до кімнатної температури зі швидкістю 5 К/год.

Спосіб здійснювали наступним чином:

Синтез Ag_8SiS_6 для одержання монокристалів проводили з елементарних компонентів срібла (99,999 %), силіцію (99,9999 %) та сірки (99,9999 %) у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах. Режим синтезу включав у себе ступінчасте нагрівання зі швидкістю 100 К/год до 723 К та витримку при цій температурі протягом 48 год, подальше підвищення температури до 1290 К зі швидкістю 50 К/год та 72-годинну витримку при цій температурі. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі.

Вирощування монокристалів Ag_8SiS_6 кристалізацією з розплаву проводили у двозонній трубчатій печі опору з використанням кварцової ампули. Температура зони розплаву складала 1290 К, зони відпалу - 920 К. Для гомогенізації розплаву проводилась 48-годинна витримка ампули в зоні розплаву. Вирощування монокристала складається з формування зародка в нижній конусоподібній частині ампули методом збірної рекристалізації протягом 48 год та нарощування кристала на сформованому зародку. Оптимальна швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0,4-0,5 мм/год, температура відпалу складала 920 К з витримкою при цій температурі 72 год, швидкість охолодження до кімнатної температури - 5 К/год. За такою методикою одержані монокристали довжиною 30-40 мм і діаметром 12 мм.

Для одержання 10 г Ag_8SiS_6 брали 7,965 г Ag, 1,776 г S та 0,259 г Si і завантажували у кварцову ампулу довжиною 140-160 мм та діаметром 16-18 мм. Ампулу відкачували до залишкового тиску 0,13 Па і проводили синтез.

Однофазність одержаних монокристалів досліджено за допомогою рентгенофазового аналізу (кресл.) [2, 3]. Встановлено, що сполука Ag_8SiS_6 кристалізується в орторомбічній сингонії, просторова група $\text{Pna}2_1$ $a=15,0646$ Å; $b=7,4384$; $c=10,5444$; $Z=4$.

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

Джерела інформації:

1. Патент України на корисну модель № 152264 "Спосіб вирощування Ag_8GeS_6 методом спрямованої кристалізації з розплаву" МПК С30В 9/00, С30В 13/00, С30В 13/04. № u202201091; заявл. 01.04.2022.; опубл. 11.01.2023., Бюл. №2. Погодін А.І., Кохан О.П., Філеп М.Й., Студеняк В.І. - Найближчий аналог.

2. D. Louer, A. Boulitif. Indexing with the successive dichotomy method, DICVOL04 // Materials Structure. 2004. Vol. 11. P.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 Ag_8SiS_6 методом спрямованої кристалізації з розплаву, що включає ступінчасте нагрівання вакуумованих кварцових ампул, що містять вихідні компоненти: срібло,

- силіцій та сірку, взяті у необхідному стехіометричному співвідношенні, зі швидкістю 100 K/год до температури 723 K, та витримку при цій температурі протягом 48 год для гомогенізації розплаву одержаної шихти та вирощування монокристалів зі швидкістю 0,4-0,5 мм/год, який **відрізняється** тим, що подальше вирощування монокристалів здійснюють у вакуумованих кварцових ампулах методом спрямованої кристалізації з розплаву при температурі зони розплаву 1290 K протягом 48 год та зони відпалу 920 K із подальшим відпалом протягом 72 год, після чого охолоджують монокристал до кімнатної температури зі швидкістю 5 K/год.

