

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 патентозахищеного 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 C30B 9/00, C30B 13/00, C30B 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. Boultif. 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.

