



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107754** (13) **C2**
(51) МПК
C30B 29/46 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2013 11837**
(22) Дата подання заявки: **07.10.2013**
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.02.2015**
(41) Публікація відомостей про заяву: **11.08.2014, Бюл.№ 15**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.02.2015, Бюл.№ 3**

(72) Винахідник(и):
**Чекайло Микола Володимирович (UA),
Українець Валентин Остапович (UA),
Ільчук Григорій Архипович (UA),
Українець Наталія Андріївна (UA),
Петрусь Роман Юрійович (UA)**

(73) Власник(и):
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА",
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013 (UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
Р.А. Бендориус, А.С. Киндурис, Е.В. Цветкова, А.Ю. Шилейка Край поглосшення соединений Ag_8MIVSe_6 при гидростатических давлениях // Неорганические материалы. - 1976, - Т. 12. - № 10. - С.1745-1748
М.В. Чекайло, В.В. Українець, Г.А. Ільчук, Ю.П. Павловський, Н.А. Українець Фазові перетворення в шихті при синтезі сполук сімейства аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) // Фізика і хімія тв. тіла. - 2011. - Т.12, №1. - С.191-196
Чекайло, М. В. Модифікація структури та властивостей аргіродитів Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnSe_6 для електроніки: автореферат... канд. техн. наук, спец.: 01.04.07 - фізика твердого тіла / М. В. Чекайло. — Львів : МОН, молоді та спорту Укр. Нац. ун-т "Львівська політехніка", 2013. — 20 с.
L.D. Gulay, I.D. Oleksceyk and O.V. Parrasyuk. Crystal structure of $P-Ag_8SnSe_6$ // Journal of Alloys and Compounds. - 2002. - 339 (1-2). - P.113-117
O. Gorochov Les composes Ag_8MX_6 ($M = Si, Ge, Sn$ et $X = S, Se, Te$) // Bulletin de la societe chimique de France. - 1968. - № 6. - P. 2263-2275

UA 107754 C2

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КРИСТАЛІЧНОГО АРГІРОДИТУ Ag_8SnSe_6

(57) Реферат:

Винахід стосується технології отримання напівпровідникових матеріалів із змішаною електронно-іонною провідністю, зокрема до способу синтезу полікристалічного Ag_8SnSe_6 . Заявлено спосіб отримання, згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонент срібла, олова, селену напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску $(0,9-1,2) \cdot 10^{-4}$ тор та нагрівають. Нагрівання

здійснюють так, що при досягненні температури протікання хімічних реакцій зв'язування селену і синтезування бінарних сполук Ag_2Se і SnSe_2 , створюють умови для такого реагування. Наступним нагрівання досягають температури початку реагування між бінарними сполуками Ag_2Se і SnSe_2 та синтезування аргіродиту Ag_8SnSe_6 і створюють умови для такого реагування. Запропонований спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 дозволяє суттєво зменшити його енергозатратність та гарантує одержання сполуки стехіометричного складу.

Винахід належить до технології отримання напівпровідникових матеріалів із змішаною електронно-іонною провідністю, зокрема до способу синтезу полікристалічного Ag_8SnSe_6 , який може бути використаний в електронному приладобудуванні, зокрема в цифровій мікроелектроніці для формування елементів резистивного перемикання.

Відомий спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 із шихти елементарних компонентів срібла, олова, селену напівпровідникової (більше 99,99 вагових % основної речовини) чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, завантажують в кварцову ампулу, вакуумують та відпаюють, після чого нагрівають до температури 1073 K (швидкість нагріву не вказана). Тривалість синтезу при цій температурі становила 4 год. з використанням неперервного вібраційного перемішування. В подальшому ампулу охолоджують із швидкістю 10 K/год. до температури 670 K і витримують при цій температурі 250 год. Потім охолоджують із швидкістю 10 K/год. до температури 470 K. При цій температурі вимикають піч і ампула охолоджується до кімнатної температури [L.D. Gulay, I.D. Oleksceyk and O.V. Parrasyuk. Crystal structure of $\text{P-Ag}_8\text{SnSe}_6$. Journal of Alloys and Compounds.-2002.-339 (1-2). - P. 113-117].

Отже, цей спосіб отримання кристалічних зразків аргіродиту Ag_8SnSe_6 характеризується відсутністю контролю процесів синтезу та зв'язування селену (контейнер "чорна скринька"), не забезпечує умов стехіометричності і є суттєво енергозатратним.

Найбільш близьким до пропонованого способу отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 , згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонентів срібла, олова, селену напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску 10^{-2} тор та повільно (близько 3 діб) нагрівають до температури, яка перевищувала температуру ліквідуса Ag_8SnSe_6 на 50 °C (тобто до $T \approx 1058$ K) [Gorochov O. Les composes Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). Bulletin de la societe chimique de France.-1968. - № 6. - P. 2263-2275].

Але, цей спосіб отримання кристалічних зразків аргіродиту Ag_8SnSe_6 характеризується відсутністю контролю процесів синтезу (контейнер - "чорна скринька"), та високою енергозатратністю, оскільки використовується повільне (протягом 72 годин) нагрівання.

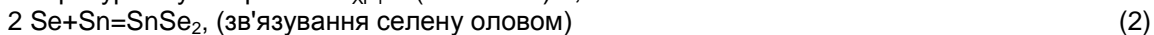
В основу винаходу поставлена задача створити спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 , в якому би за рахунок нових дій та операцій можна було б отримати сполуки гарантованого стехіометричного складу і мінімізувати час процесу синтезу та його енергозатратність.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання кристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 , згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонентів срібла, олова, селену напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску $(0,9-1,2) \cdot 10^{-4}$ тор та нагрівають, згідно винаходу, при нагріванні проводять першу витримку при температурі в діапазоні $\Delta T_{\text{ВІТ1}} = 493 \text{ K} \div 570 \text{ K}$ до проходження ХР зв'язування селену шляхом синтезування бінарних сполук Ag_2Se і SnSe_2 , після подальшого нагрівання проводять другу витримку при температурі в діапазоні $\Delta T_{\text{ВІТ2}} = 700 \text{ K} \div 720 \text{ K}$ до синтезування аргіродиту Ag_8SnSe_6 із бінарних сполук Ag_2Se і SnSe_2 , та третю температурну витримку при температурі в діапазоні температур $\Delta T_{\text{ВІТ3}} = 1020 \text{ K} \div 1070 \text{ K}$ до досягнення гомогенізації розплаву і охолоджують.

Запропонований спосіб отримання аргіродиту Ag_8SnSe_6 ґрунтується на експериментально встановленому факті поетапності синтезу, який полягає в тому, що спочатку в температурному інтервалі $\Delta T_{\text{ВІТ1}}$ синтезуються бінарні сполуки Ag_2Se і SnSe_2 , а в подальшому - в температурному інтервалі $\Delta T_{\text{ВІТ2}}$ синтезується аргіродит Ag_8SnSe_6 ; встановленні факту низькотемпературного зв'язування селену (виключення небезпеки вибуху); та можливості збільшення швидкості нагрівання (скорочення часу процесу та мінімізація енергозатратності) і описується наступними реакціями:



в температурному інтервалі $\Delta T_{\text{ХР1}} = (577 \div 630) \text{ K}$;



в температурному інтервалі $\Delta T_{\text{ХР2}} = (577 \div 700) \text{ K}$;



в температурному інтервалі $\Delta T_{\text{ХР3}} = (700 \div 720) \text{ K}$.

При досягненні температур початку інтервалу протікання ХР створюємо умови для реагування - часові витримки, що призводить до зв'язування селену і забезпечують стехіометричність складу утворюваних сполук Ag_2Se , SnSe_2 та аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 здійснюється так.

Спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 , згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонент срібла, олова, селену напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску ($0,9 \div 1,2$) 10^{-4} тор та нагрівають. При нагріванні проводять першу витримку при температурі в діапазоні $\Delta T_{\text{вит1}} = 493 \text{ K} \div 570 \text{ K}$ до проходження хімічних реакцій синтезування бінарних сполук Ag_2Se і SnSe_2 і, отже, зв'язування селену. Після подальшого нагрівання проводять другу витримку при температурі в діапазоні $\Delta T_{\text{вит2}} = 700 \text{ K} \div 720 \text{ K}$ до синтезування аргіродиту Ag_8SnSe_6 із бінарних сполук Ag_2Se і SnSe_2 . При подальшому нагріванні проводять третю витримку при температурі в діапазоні температур $\Delta T_{\text{вит3}} = 1020 \text{ K} \div 1070 \text{ K}$ до досягнення гомогенізації розплаву. Після цього ампулу охолоджують. В результаті одержуємо сполуку гарантованого стехіометричного складу з мінімізацією часу синтезу і енергозатратності.

Приклад: Для приготування шихти використані матеріали: гранульований аморфний селен; срібло металеве, листове; олово металеве, кускове.

При масі заважки $m_{\text{шихти}} = 1,5 \text{ г.}$, швидкості нагрівання $\beta_{\text{нар}} = 7 \text{ K/хв.}$, у температурних інтервалах протікання хімічних реакцій, в яких проводяться витримки $\Delta T_{\text{вит}}$, використані такі часові витримки Δt і їх температури $T_{\text{вит}}$, як показано в табл. 1.

Таблиця 1

Технологічні параметри (температури витримок і їх тривалість) синтезу аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Витримки	$\Delta T_{\text{вит}}, \text{ K}$	$T_{\text{вит}}, \text{ K}$	$\Delta t, \text{ хв}$
Перша	$493 \div 570$	500	≈ 60
Друга	$700 \div 720$	720	≈ 40
Третя	$1020 \div 1070$	1050	≈ 50

Як видно з табл.1, загальний час синтезу сполуки з врахуванням температурних витримок становить 4,35 години проти 72 годин у прототипу, що у 17 разів менше.

Після закінчення синтезу ампулу охолоджували протягом двох годин зі швидкістю $\beta_{\text{охол}} = 7 \text{ K/хв.}$ з утворенням полікристалічного зливку сполуки аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 , згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонент срібла, олова, селену напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску ($0,9 \div 1,2$) 10^{-4} тор та нагрівають, який **відрізняється** тим, що при нагріванні проводять першу температурну витримку при температурі в діапазоні $\Delta T_{\text{вит1}} = 493 \div 570 \text{ K}$ до проходження хімічних реакцій зв'язування селену шляхом синтезування бінарних сполук Ag_2Se і SnSe_2 , після подальшого нагрівання проводять другу температурну витримку при температурі в діапазоні $\Delta T_{\text{вит2}} = 700 \div 720 \text{ K}$ до синтезування аргіродиту Ag_8SnSe_6 із бінарних сполук Ag_2Se і SnSe_2 , та третю температурну витримку при температурі в діапазоні температур $\Delta T_{\text{вит3}} = 1020 \div 1070 \text{ K}$ до досягнення гомогенізації розплаву і охолоджують.

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601