



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107755** (13) **C2**  
(51) МПК  
**C30B 29/46** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: <b>а 2013 12278</b>	(72) Винахідник(и): <b>Чекайло Микола Володимирович (UA), Українець Валентин Остапович (UA), Ільчук Григорій Архипович (UA), Українець Наталія Андріївна (UA), Гончар Федір Михайлович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>21.10.2013</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>10.02.2015</b>	
(41) Публікація відомостей про заяву: <b>25.07.2014, Бюл.№ 14</b>	(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79013 (UA)</b>
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.02.2015, Бюл.№ 3</b>	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Бендюрис Р.А., Киндурис А.С., Цветкова Е.В., Шилейка А.Ю. Край поглощения соединений $\text{Ag}_8\text{MIVSe}_6$ при гидростатических давлениях // Неорганические материалы. - 1976, - Т. 12. - № 10. - С.1745-1748 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 М.В. Чекайло, В.В. Українець, Г.А. Ільчук, Ю.П. Павловський, Н.А. Українець Фазові перетворення в шихті при синтезі сполук сімейства аргіродитів $\text{Ag}_8\text{XSe}_6$ (X = Si, Ge, Sn) // Фізика і хімія тв. тіла. - 2011. - Т.12, №1. - С.191-196 P.D. Carre, R.O. Trault-Fichet, J. Flahaut. Structure ?'- $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ // Acta. Cryst. - 1980. - B 36. - P.245 Gorochov O. Les composes $\text{Ag}_8\text{MX}_6$ (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) // Bulletin de la societie chimique de France. - 1968. - № 6. - P. 2263-2275

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КРИСТАЛІЧНОГО АРГІРОДИТУ $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$

### (57) Реферат:

Винахід стосується технології отримання напівпровідникових матеріалів, зокрема полікристалічного аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . Заявлено спосіб, згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонент срібла, германію, селену напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску  $(0,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$  тор, відпаюють та нагрівають. Нагрівання здійснюють так, щоб синтезувати бінарні сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$  і  $\text{GeSe}_2$ . Наступним нагрівання досягають температури початку реагування між бінарними сполуками  $\text{Ag}_2\text{Se}$  і  $\text{GeSe}_2$  та синтезування аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  і створюють умови

UA 107755 C2

для такого реагування. Спосіб дозволяє суттєво зменшити його енергозатратність та гарантує одержання сполуки стехіометричного складу.

Винахід стосується до технології отримання напівпровідникових матеріалів із змішаною електронно-іонною провідністю, зокрема до способу синтезу полікристалічного  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , який може бути використаний в цифровій мікроелектроніці для формування елементів резистивного перемикачання.

Відомий спосіб отримання кристалічного аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  із шихти елементарних компонентів срібла, германію, селену, взятих у стехіометричному співвідношенні, завантажують в кварцову ампулу, вакуумують та відпаюють, після чого нагрівають до температури 1273 K (швидкість нагріву не вказана). Тривалість синтезу при цій температурі становила 72 год. В подальшому ампулу охолоджують до температури 873 K і тиждень витримують при цій температурі. [P.D. Carre, R.O. Trault-Fichet, J. Flahaut. Structure  $\beta'$ - $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . Acta. Cryst. - 1980. - В 36. - Р. 245-249].

Отже, описаний спосіб отримання кристалічних зразків аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  характеризується відсутністю контролю процесів синтезу (контейнер є "чорною скринькою"), зв'язування селену, та стехіометричності і є суттєво енергозатратним.

Найбільш близьким до пропонованого способу отримання кристалічного аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонентів (срібла, германію, селену) напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску  $10^{-2}$  Тор, відпаюють та повільно (близько 3 діб) нагрівають до температури, яка перевищувала температуру ліквідуса  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  на 50 °C (тобто до  $T \approx 1225$  K) [Gorochov O. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  (M = Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). Bulletin de la société chimique de France. - 1968. - № 6. - Р. 2263-2275].

Але, цей метод отримання кристалічних зразків аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  характеризується відсутністю контролю процесів синтезу (як і в попередньому випадку контейнер є "чорною скринькою") зв'язування селену, та високою енергозатратністю, оскільки використовується повільне (протягом 72 годин) нагрівання.

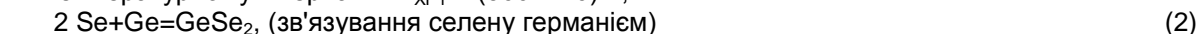
В основу винаходу поставлена задача створити спосіб отримання кристалічного аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , в якому би за рахунок нових дій та операцій можна було б отримати сполуки гарантовано стехіометричного складу і мінімізувати час процесу синтезу та його енергозатратність.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання кристалічного аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонентів срібла, германію, селену напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску  $(0,9 \div 1,2) \cdot 10^{-4}$  тор відпаюють та нагрівають, згідно винаходу, при нагріванні проводять першу витримку при температурі в діапазоні  $\Delta T_{\text{ВІТ1}} = (560 \div 740)$  K до проходження ХР зв'язування селену шляхом синтезування бінарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , після подальшого нагрівання проводять другу витримку при температурі в діапазоні  $\Delta T_{\text{ВІТ2}} = (860 \div 920)$  K до синтезування бінарної сполуки  $\text{GeSe}_2$  та аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , та третю температурну витримку при температурі в діапазоні температур  $\Delta T_{\text{ВІТ3}} = (1190 \text{ K} \div 1240) \text{ K}$  до досягнення гомогенізації розплаву і охолоджують.

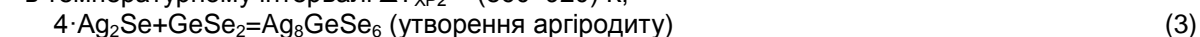
Запропонований спосіб отримання кристалічного аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  ґрунтується на експериментальному встановленні температурних інтервалів протікання хімічних реакцій та факту поетапності процесів синтезу (спочатку в температурному інтервалі  $\Delta T_{\text{ВІТ1}}$  синтезується бінарна сполука  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , а в подальшому - в температурному інтервалі  $\Delta T_{\text{ВІТ2}}$  синтезується спочатку бінарна сполука  $\text{GeSe}_2$  а також аргіродит  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ); 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  $\Delta T_{\text{ХР1}} = (560 \div 740) \text{ K}$ ;



- в температурному інтервалі  $\Delta T_{\text{ХР2}} = (860 \div 920) \text{ K}$ ;



- в температурному інтервалі  $\Delta T_{\text{ХР3}} = (860 \div 920) \text{ K}$ .

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  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}_2$  та аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ .

Спосіб отримання кристалічного аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  здійснюється так. Кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонентів (срібла, германію, селену) напівпровідникової

чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску  $1 \cdot 10^{-4}$  тор, відпаюють та нагрівають. При нагріванні проводять температурні витримки:

першу - при температурі в діапазоні  $\Delta T_{\text{вит1}} = 570 \div 740$  К до проходження хімічної реакції зв'язування селену шляхом синтезування бінарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ;

другу (після подальшого нагрівання) - при температурі в діапазоні  $\Delta T_{\text{вит2}} = (860 \div 920)$  К до синтезування бінарної сполуки  $\text{GeSe}_2$  та аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  із бінарних сполук  $\text{Ag}_2\text{Se}$  і  $\text{GeSe}_2$ ;

та третю - при температурі в діапазоні  $\Delta T_{\text{вит3}} = (1190 \div 1240)$  К до досягнення гомогенізації розплаву. При наступному охолодженні одержуємо сполуку гарантовано стехіометричного складу, одержану з мінімізацією часу синтезу і енергозатратності.

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

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

Таблиця 1

Технологічні параметри  
(температури витримок  $T_{\text{вит}}$  і їх тривалість  $\Delta t$ ) синтезу аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ .

Номер витримки	$\Delta T_{\text{вит}}, \text{ К}$	Температури витримок $T_{\text{вит}}, \text{ К}$	Тривалість витримок $\Delta t, \text{ хв.}$	Процеси
Перша	$560 \div 740$	620	$\approx 60$	синтезування $\text{Ag}_2\text{Se}$
Друга	$860 \div 920$	890	$\approx 40$	синтезування $\text{GeSe}_2$ і $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$
Третя	$1190 \div 1240$	1240	$\approx 50$	гомогенізація розплаву

Як видно з таблиці загальний час витримок становить 2,5 години. Загальний час синтезування з врахуванням нагрівання та витримок становить 4,8 години (проти 72 годин у найближчому аналозі), що у 15 разів менше ніж у прототипу.

Після закінчення синтезу ампулу охолоджували протягом 2,3 годин зі швидкістю  $\beta_{\text{охол}} = 7$  К/хв. з утворенням полікристалічного зливку сполуки аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  з гарантованим стехіометричним складом.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання кристалічного аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонент срібла, германію, селену напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску  $(0,9-1,2) \cdot 10^{-4}$  тор та нагрівають, який **відрізняється** тим, що при нагріванні проводять першу температурну витримку при температурі в діапазоні  $\Delta T_{\text{вит1}} = 560-740$  К до проходження першої хімічної реакції зв'язування селену шляхом синтезування бінарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , після подальшого нагрівання проводять другу температурну витримку при температурі в діапазоні  $\Delta T_{\text{вит2}} = 860-920$  К до проходження другої хімічної реакції зв'язування селену шляхом синтезування бінарної сполуки  $\text{GeSe}_2$  та синтезування аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  із бінарних сполук  $\text{Ag}_2\text{Se}$  і  $\text{GeSe}_2$ , та третю температурну витримку при температурі в діапазоні температур  $\Delta T_{\text{вит3}} = 1190-1240$  К 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