



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **108169** (13) **C2**
(51) МПК
C30B 29/46 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2014 00029**
(22) Дата подання заявки: **08.01.2014**
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **25.03.2015**
(41) Публікація відомостей про заявку: **11.08.2014, Бюл.№ 15**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.03.2015, Бюл.№ 6**

(72) Винахідник(и):
**Чекайло Микола Володимирович (UA),
Українець Валентин Остапович (UA),
Ільчук Григорій Архипович (UA),
Лопатинський Іван Євстахійович (UA),
Українець Наталія Андріївна (UA),
Кусьнеж Віктор Вацлавович (UA)**

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

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
Чекайло М.В. Диференціальний термічний аналіз шихти Si–Se, Ag–Si–Se в процесі її нагрівання та синтезу сполук SiSe₂, Ag₈SiSe₆. / М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, Ю.П. Павловський // Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". - 2009. - № 646. - С. 29-37
L.D. Gulay, I.D. Oleksceyk and O.V. Parrasyuk. Crystal structure of P-Ag₈SnSe₆ // Journal of Alloys and Compounds. - 2002. - 339 (1-2). - P.113-117
O.V. Parasyuk, L.D. Gulay, Ya.E. Romanyuk, I.D. Olekseyuk The Ag₂Se–HgSe–SiSe₂ system in the 0–60 mol.% SiSe₂ region // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. - Vol. 348, Is. 1–2. - Abstract
Бендоряс Р.А., Киндурис А.С., Цветкова Е.В., Шилейка А.Ю. Край поглощения соединений Ag₈MIVSe₆ при гидростатических давлениях // Неорганические материалы. - 1976, - Т. 12. - № 10. - С.1745-1748
Gorochoy O. Les composes Ag₈MX₆ (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) // Bulletin de la societe chimique de France. - 1968. - № 6. - P. 2263-2275

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КРИСТАЛІЧНОГО АРГІРОДИТУ Ag₈SiSe₆

(57) Реферат:

Винахід стосується технології отримання напівпровідникових матеріалів, зокрема полікристалічного Ag₈SiSe₆. Спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag₈SiSe₆, згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонент срібла, кремнію, селену напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску $(0,9-1,2) \cdot 10^{-4}$ тор, відпаюють та нагрівають. Нагрівання здійснюють так, щоб синтезувати бінарні сполуки Ag₂Se і SiSe₂. Наступним нагріванням досягають температури

UA 108169 C2

початку реагування між бінарними сполуками Ag_2Se і SiSe_2 та синтезування аргіродиту Ag_8SiSe_6 і створюють умови для такого реагування. Спосіб 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_8SiSe_6 , який може бути використаний в цифровій мікроелектроніці для формування елементів резистивного перемикачання.

Відомий спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SiSe_6 сплавленням елементів високої ступені чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні в запаяних в кварцових ампулах при максимальній температурі процесу 1200°C (швидкість нагріву не вказана) з тривалістю синтезу 50 год. Крупнокристалічні зразки одержані повільним охолодженням розплаву. [Бендюрис Р.А., Киндурис А.С., Цветкова Е.В., Шилейка А.Ю. Край поглощения соединений $\text{Ag}_8\text{M}^{\text{IV}}\text{Se}_6$ при гидростатических давлениях. Неорганические материалы. - 1976, - Т. 12, - № 10, - С.1745-1748]

Отже, описаний спосіб отримання кристалічних зразків аргіродиту Ag_8SiSe_6 характеризується відсутністю контролю процесів синтезу (контейнер є "чорною скринькою"), зв'язування селену та стехіометричності і є суттєво енергозатратним.

Найбільш близьким до запропонованого способу отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SiSe_6 , згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонентів (срібла, кремнію, 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 Ag_8GeSe_6 на 50°C (тобто до $T \approx 1253\text{ K}$) [Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te). Bulletin de la société chimique de France. 1968. - № 6. - P. 2263-2275].

Але, цей метод отримання кристалічних зразків аргіродиту Ag_8SiSe_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 Ag_8SiSe_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 Ag_8SiSe_6 , згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонентів срібла, кремнію, селену напівпровідникової чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні, вакуумують до залишкового тиску $(0,9\div 1,2) \cdot 10^{-4}$ тор, відпаюють та нагрівають. Згідно з винаходом, при нагріванні проводять першу витримку при температурі в діапазоні $\Delta T_{\text{вит1}} = (500\div 720)\text{ K}$ до проходження хімічних реакцій (ХР) зв'язування селену шляхом одночасного синтезування бінарних сполук Ag_2Se та SiSe_2 , після подальшого нагрівання проводять другу витримку при температурі в діапазоні $\Delta T_{\text{вит2}} = (1150\div 1165)\text{ K}$ до синтезування із бінарних компонентів Ag_2Se та SiSe_2 , аргіродиту Ag_8SiSe_6 , та третю температурну витримку при температурі в діапазоні температур $\Delta T_{\text{вит3}} = (1262\div 1300)\text{ K}$ до досягнення гомогенізації розплаву і охолоджують.

Запропонований спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SiSe_6 ґрунтується на експериментальному встановленні температурних інтервалів протікання хімічних реакцій та факту поетапності проходження процесів синтезу (спочатку в температурному інтервалі $\Delta T_{\text{вит1}}$ синтезуються бінарні сполуки Ag_2Se та SiSe_2 , а в подальшому - в температурному інтервалі $\Delta T_{\text{вит2}}$ синтезується аргіродит Ag_8SiSe_6); встановленні факту низькотемпературного зв'язування селену (виключення небезпеки вибуху) та можливості збільшення швидкості нагрівання, що впливає на скорочення часу процесу синтезу, мінімізує енергозатратність а також гарантує стехіометричність сполуки і описується наступними реакціями:

$\text{Sc} + 2\cdot\text{Ag} = \alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$, (зв'язування селену сріблом) (1)

$2\text{ Se} + \text{Si} = \text{SiSe}_2$, (зв'язування селену кремнієм) (2)

в температурному інтервалі $\Delta T_{\text{ХР1}} = (500\div 720)\text{ K}$;

$4\cdot\text{Ag}_2\text{Se} + \text{SiSe}_2 = \text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ (утворення аргіродиту) (3)

в температурному інтервалі $\Delta T_{\text{ХР3}} = (1150\div 1160)\text{ K}$.

При досягненні температур початку інтервалу протікання ХР створюємо умови для реагування - часові витримки, що призводять до зв'язування селену і забезпечують стехіометричність складу утворюваних сполук Ag_2Se , SiSe_2 та аргіродиту Ag_8SiSe_6 .

Спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SiSe_6 здійснюється так. Кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонентів (срібла, кремнію, 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 з діапазону $\Delta T_{\text{вир1}} = (500 \div 720)$ К до проходження хімічних реакцій зв'язування селену шляхом синтезування бінарних сполук Ag_2Se та SiSe_2 ; другу (після подальшого нагрівання) - при температурі з діапазону $\Delta T_{\text{вир2}} = (1150 \div 1160)$ К до синтезування аргіродиту Ag_8SiSe_6 із бінарних сполук Ag_2Se і SiSe_2 ;

- 5 та третю - при температурі з діапазону $\Delta T_{\text{вир3}} = (1262 \div 1300)$ К до досягнення гомогенізації розплаву. При наступному охолодженні одержуємо кристалічну сполуку гарантовано стехіометричного складу, одержану з мінімізацією часу синтезу і енергозатратності.

Приклад

- 10 Для приготування шихти використані матеріали: гранульований аморфний селен; срібло металеве, листове; кремній кристалічний.

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

Таблиця

Технологічні параметри (температури витримок $T_{\text{вир}}$ і їх тривалість Δt) синтезу аргіродиту Ag_8SiSe_6 .

Номер витримки	$\Delta T_{\text{вир}}, \text{K}$	Температури витримок $T_{\text{вир}}, \text{K}$	Тривалість витримок $\Delta t, \text{хв.}$	Процеси
Перша	500÷720	500	≈ 60	синтезування Ag_2Se , SiSe_2
Друга	1150÷1165	1160	≈ 20	синтезування Ag_8SiSe_6
Третя	1262÷1300	1290	≈ 50	гомогенізація розплаву

15

Як видно з таблиці, загальний час витримок становить 2,2 години. Для нагрівання ампули з шихтою до найвищої температури, при швидкості нагріву 7 К/хв, необхідно 2,4 год. Отже, загальний час синтезування з врахуванням нагрівання та витримок становить 5 години (проти 72 годин у прототипу), що у 14,4 разу менше, ніж у прототипу.

20

Після закінчення синтезу ампулу охолоджували протягом 2,4 годин зі швидкістю $\beta_{\text{охол}} = 7$ К/хв. з утворенням полікристалічного зливку сполуки аргіродиту Ag_8GeSe_6 з гарантованим стехіометричним складом.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

25

Спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag_8SiSe_6 , згідно з яким кварцову ампулу, завантажену шихтою елементарних компонент срібла, кремнію і 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 з діапазону $\Delta T_{\text{вир1}} = 500-720$ К до проходження хімічної реакції зв'язування селену шляхом синтезування бінарних сполук Ag_2Se та SiSe_2 , після подальшого нагрівання проводять другу температурну витримку при температурі з діапазону $\Delta T_{\text{вир2}} = 1150-1165$ К до проходження хімічної реакції синтезування аргіродиту Ag_8SiSe_6 із бінарних сполук Ag_2Se і SiSe_2 , третю температурну витримку проводять при температурі з діапазону $\Delta T_{\text{вир3}} = 1262-1300$ К до досягнення гомогенізації розплаву і охолоджують.

35

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

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