



УКРАЇНА

(19) UA (11) 22724 (13) A(51) C 03 C 3/32ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДБез проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769-XII від 23 XII 1993 рПублікується  
в редакції заявника

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СКЛАДНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ

1

(21) 97041781  
(22) 15.04.97  
(24) 07.04.98  
(46) 30.06.98. Бюл. № 3  
(47) 07.04.98(72) Зінченко Віктор Федосійович  
(73) Фізико-хімічний Інститут ім.О.В.Богатського НАН України  
(57) Способ получения сложных халькогенидов общей формулы  $MM^1_2X_4$ , где  $M - Zn, Cd$ ;

2

 $M^1 - In, Ga$ ;  $X - S, Se$ , включающий смешивание бинарных халькогенидов при их стехиометрическом соотношении и последующую термодинамическую обработку, отличающийся тем, что к смеси бинарных халькогенидов добавляют хлористый калий при массовом соотношении смеси халькогенидов и хлористого калия, равном 1:1, а термическую обработку осуществляют путем нагревания смеси до  $780-820^\circ C$  и выдержки при этой температуре в течение 1-4 часа.Изобретение относится к оптической промышленности, в частности к технологии получения сложных халькогенидов формулы  $MM^1_2X_4$ ,где  $M - Zn, Cd$ ;  
 $M^1 - In, Ga$ ;  
 $X - S, Se$ .

Эти материалы применяются для получения полупроводников (фоторезисторы и т.п.), в оптоэлектронике (люминесцентные приборы, волоконная оптика, лазерная техника), а также в инфракрасной оптике (оптические элементы, тонкопленочные покрытия).

Известен способ получения сложного халькогенида формулы [Касьяк Р. и Коппел Х., О системе  $In_2S_3-CdS$ . Известия Академии наук Эстонской ССР, Серия химическая, геология, 1973, т.22, № 1, с 42-45]. В соответствии с этим способом, смешивают  $Cd, In$  и $S$ , а затем прокаливают указанную смесь при  $1100^\circ C$  в течение 8 час.

Однако процесс ведут при высокой температуре в течение длительного времени (8 час). Кроме того, этот способ опасен, т.к. при указанной температуре могут проходить неконтролируемые процессы, зачастую приводящие к взрывам.

Наиболее близким из известных заявителю является способ получения сложного халькогенида формулы  $CdIn_2S_4$  путем сплавления бинарных халькогенидов  $CdS$  и  $In_2S_3$  в запаянных ампулах.  $CdS$  и  $In_2S_3$  берут в стехиометрическом соотношении, сплавление ведут при  $1200-1250^\circ C$  [Ларионкина Л.С., Наз Р.Х. О некоторых физических свойствах  $CdIn_2S_4$ . - В кн "Тройные полупроводники и их применение". Кишинев, Изд-во "Штиинца", 1976, с.154-156].

Данный способ выбран в качестве прототипа.

(19) UA (11) 22724 (13) A

Общим у прототипа и заявляемого способа является сплавление (взаимодействие) бинарных халькогенидов, взятых в стехиометрическом соотношении при повышенной температуре. Однако способ по прототипу сложный. Это объясняется тем, что сплавление бинарных халькогенидов ведут в запаянных ампулах при 1200–1250°C.

В основу изобретения поставлена задача получения сложных халькогенидов путем смешивания бинарных халькогенидов с солью калия и термической обработки полученной смеси с целью обеспечить ускорение и упрощение процесса за счет обработки без ампулирования при более низкой температуре.

Поставленная задача решается в способе получения сложных халькогенидов, общей формулы



где M – Zn, Cd;

M<sup>I</sup> – In, Cd;

X – S, Se,

включающем смешивание бинарных халькогенидов при их стехиометрическом соотношении и последующую термическую обработку тем, что к смеси бинарных халькогенидов добавляют хлористый калий при массовом соотношении смеси халькогенидов и хлористого калия, равном 1:1, а термическую обработку осуществляют путем нагревания смеси до 780–820°C и выдержки при этой температуре в течение 1–4 часа.

Новым в заявляемом изобретении является:

добавление к смеси бинарных халькогенидов хлористого калия;

массовое соотношение смеси бинарных халькогенидов и хлористого калия;

режим термической обработки и выдержки.

Причинно-следственную связь между совокупностью заявляемых признаков и достаточным результатом можно объяснить следующим.

При получении сложных оксидов из простых оксидов, имеющих высокие температуры плавления, в качестве реакционной среды используются расплавленные соли (как галогенидные, так и кислородсодержащие). Резкое ускорение процесса в расплавленных солях обусловлено тем, что процесс идет не в твердой фазе, а в расплаве между растворенными в нем реагентами, а коэффициенты диффузии в расплаве ( $10^{-5} - 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с) значительно выше, чем в твердом состоянии ( $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с). Нами обнаружена и подтверждена довольно значительная (до нескольких процентов) растворимость простых сульфидов в солевых расплавах. Пред-

почтительнее галогениды металлов т.к. в случае кислородсодержащих солей (сульфаты, нитраты, карбонаты) происходят необратимые изменения (разрушение) исходных бинарных халькогенидов. Желательно использовать малогигроскопичные и в то же время достаточно доступные галогенидные соли (хлорид натрия имеет довольно высокую гигроскопичность); кроме того они должны иметь не очень высокие температуры плавления и хорошо растворяться (без гидролиза) в воде (для последующего отмывания продукта синтеза). Таким условиям в наибольшей степени отвечает хлорид калия. Кстати, указанный галогенид в химии расплавленных солей принят в качестве стандартного вещества за постоянство его свойств (плотность, электропроводность и т.д.). Помимо этого, растворимость бинарных халькогенидов в расплаве KCl заметно выше, чем, например, в расплаве NaCl, что способствует интенсификации синтеза.

Массовое соотношение смеси бинарных халькогенидов и хлористого калия подобрано экспериментально и объясняется следующим. При большом избытке хлористого калия продукт синтеза по химическому составу не соответствует составу соединения, а именно, уменьшается содержание M (Zn, Cd) и увеличивается содержание M<sup>I</sup> (In, Ga) и X (S, Se). При меньшем содержании хлористого калия из-за плохого смачивания шихты расплавом хлористого калия и просачивания расплава сквозь промежутки между зернами шихты верхняя часть шихты остается без расплава ("сухой"), из-за чего процесс взаимодействия между компонентами практически не происходит (реакционная среда отсутствует) в то время как в данной, т.е. нижней части шихта оказывается погруженной в некоторый избыток хлористого калия. Все это приводит к градиенту фазового и химического состава по высоте продукта реакции и как следствие – его неоднородности и снижению качества.

Способ осуществляется следующим образом.

В специальной емкости (например агатовой ступке) смешивают между собой в стехиометрическом соотношении шихту бинарных халькогенидов формулы MX,

где M = Zn, Cd;

X = S, Se

(с шихтой бинарных халькогенидов формулы



где M<sup>I</sup> = In, Ga;

X = S, Se.

К полученной смеси добавляют хлористый калий, при этом смесь шихты бинарных халькогенидов и хлористый калий берут при массовом соотношении 1:1.

Компоненты смеси тщательно перемешивают, помещают в печь, нагревают до 780–820°C, после чего выдерживают при этой температуре в течение 1–4 часов. По истечении указанного времени полученный продукт охлаждается, извлекается из емкости, измельчается и к измельченной массе добавляется вода. Водную суспензию тщательно перемешивают и фильтруют. Полученный осадок отделяют и сушат при 80°C. Полученный сухой порошок является целевым продуктом.

**Пример 1.** Получение халькогенида формулы  $CdIn_2S_4$ .

Взяли 20 г шихты бинарных сульфидов (6,14 г  $CdS$  и 13,86 г  $In_2S_3$ ) и 20 г хлорида калия ( $KCl$ ). Компоненты шихты и хлорид калия предварительно растирались в агатовой ступке, а затем все компоненты тщательно перемешивались. Смесь загружалась в стакан из кварцевого стекла, который, в свою очередь, помещался в реактор из кварцевого стекла. Реактор вакуумировался с помощью форвакуумного насоса и заполнялся инертным газом (гелием). Реактор помещался в вертикальную (шахтную) электропечь. Нагрев до температуры 800°C осуществлялся в течение 2 часов, после чего указанная температура в реакционной зоне поддерживалась в течение 4 час. Контроль температуры осуществлялся с помощью платина-платинородиевой термопары и электронного вольтметра. После синтеза и

охлаждения реактора продукт извлекали из стакана, растирали в ступке, добавляли воду и переносили в химический стакан, фильтровали через бумажный фильтр и высушивали осадок в сушильном шкафу при 80°C. Материал идентифицируют методом рентгенофазового анализа. Выход продукта около 19 г.

**Примеры 2–8.** Иллюстрируют получение заявленных сложных халькогенидов различного качественного состава. Результаты указаны в таблице.

**Примеры 9,10.** Иллюстрируют попытку получения заявленных сложных халькогенидов, но при выходе за пределы заявляемого массового соотношения смеси бинарных халькогенидов и хлористого калия.

Результаты указаны в таблице.

Как видно из таблицы, при массовом соотношении хлористого калия и смеси шихты 1:1 бинарных халькогенидов образуются вещества, соответствующие и по химическому и по фазовому составу сложным халькогенидам  $MM'_2X_4$ . При соотношении  $KCl$ :шихта = 9:1 и химический, и фазовый состав продукта отличается от заданного состава, это связано с протеканием обменных реакций между исходными реагентами и расплавом  $KCl$  при значительном избытке  $KCl$ . Кроме того, перерасход  $KCl$ . При соотношении  $KCl$ :шихта = 1:9 в реакцию вступает небольшая часть реагентов, поэтому основными фазами продукта являются исходные вещества.

Влияние соотношения смеси бинарных халькогенидов и хлористого калия на качественный состав

№№ п/п при- мера	Заданный состав	Качественный и количественный состав исходных веществ			Характеристика по- лученного вещества
		$MX$	$M'_2X_3$	Хлористый калий, г	
1	$CdIn_2S_4$	$CdS$ 6,14	$In_2S_3$ 13,86	20,0	Химический состав: $CdIn_2S_4$ Фазовый состав: $CdIn_2S_4$ кубической структуры

Продолжение таблицы

№№ п/п при- мера	Заданный состав	Качественный и количественный состав исходных веществ			Характеристика по- лученного вещества
		MX	M <sup>I</sup> <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	Хлористый калий, г	
2	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	ZnS 11,5	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 38,5	50,0	Химический состав: ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Фазовый состав: ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> гексагональной струк- туры
3	CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	CdS 15,3	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 34,7	50,0	Химический состав: CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Фазовый состав: CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> кубической структуры
4	ZnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	ZnSe 13,9	Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 36,1	50,0	Химический состав: ZnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> Фазовый состав: твердой (кубической структуры) раствор
5	CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	CdS 3,1	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 6,9	90,0	Химический состав: CdIn <sub>1,9</sub> S <sub>3,7</sub> Фазовый состав: CdS CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , примеси других фаз
6	CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	CdS 27,6	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 62,4	10,0	Химический состав: CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Фазовый состав: CdS, In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> примеси CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> и других фаз

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор О. Кравцова

Замовлення 4502

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна 101