



УКРАЇНА

(19) UA (11) 11188 (13) C1

(51) C 30 B 11/02, 29/48, 29/50

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІД(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІВ ХАЛЬКОГЕНИДІВ ТИПУ  $A^{II}B^{VI}$ 

1

(20) 94321756, 06.04.93

(21) 5019153/SU

(22) 24.12.91

(24) 25.12.96

(46) 25.12.96. Бюл. № 4

(56) 1. Крайнюков Н.И. и др. Очистка соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  от кислородных примесей. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 1, № 1, 1965, с. 77 (прототип).

2. Клячко-Гурвич А.Н. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. М., 1961, № 10, с. 1884 – 1886.

(72) Кобзар-Зленко Валентин Андрійович, Іванов Микола Петрович, Файнер Михайло Шаєвич, Комарь Віталій Корнійович

2

(73) Інститут монокристалів АН України (UA)

(57) Способ получения кристаллов халькогенидов типа  $A^{II}B^{VI}$ , где  $A^{II}$  – металл, а  $B^{VI}$  – халькоген, включающий термообработку исходного соединения в атмосфере дезоксидирующего газа и выращивание кристаллов направленной кристаллизацией, отличающийся тем, что в качестве дезоксидирующего используют газ, получаемый в результате взаимодействия воздуха, технического азота и/или углекислого газа с углеродом при 850 – 950°C, а термообработку ведут при температуре на 10 – 20°C выше температуры кипения металла.

Изобретение относится к области выращивания кристаллов соединений  $A^{II}B^{VI}$  и может найти применение в химической промышленности.

Изделия из кристаллов  $A^{II}B^{VI}$  широко применяются в различных областях науки и техники – приборостроении, квантовой электронике, лазерной спектроскопии. Они используются в качестве исходных окон CO<sub>2</sub>-лазеров, в телевизионных системах, видеонаблюдении, преобразователях солнечной энергии.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту и выбранному в качестве прототипа [1] является способ получения кристаллов сульфида цинка и кадмия путем предварительной обработки исходных кристаллизуемых соединений в потоке сероводорода при температуре 1050, 1200°C, соответственно, в течение 18 ч,

что снижает содержание примеси кислородных соединений.

Недостатком прототипа является то обстоятельство, что для дезоксидации халькогенидов цинка или кадмия необходимо использовать только соответствующие соединения серы или селена. Например, в случае сульфидов – сероводород, селенидов – селеноводород. А в случае теллуридов удаление примеси кислородных соединений аналогично сульфидам или селенидам неизвестно, так как теллуриды термически малопрочное соединение. Очевидно, по этой причине в доступных авторам источниках информации отсутствуют сведения о использовании теллуридов для целей дезоксидации теллуридов.

Кроме того, недостатком прототипа является токсичность образующихся соединений.

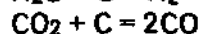
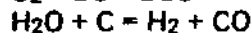
(19) UA (11) 11188 (13) C1

Сегрегационный подход к дезоксидации кристаллизующихся соединений создает большие препаративные трудности. Использование универсального соединения, пригодного одновременно для дезоксидации сульфидов, селенидов и теллуридов, существенно упрощает подготовку исходных соединений для выращивания кристаллов и повышает их качество.

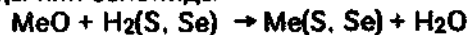
Задачей изобретения является разработка способа получения кристаллов халькогенидов типа  $A^{II}B^{VI}$  путем использования универсального газа, обеспечивающего улучшение оптических характеристик кристаллов и за счет этого происходит снижение примеси кислорода в кристаллах.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения халькогенидов типа  $A^{II}B^{VI}$ , где  $A$  — металл, а  $B$  — халькоген, включающем термообработку исходного соединения в атмосфере дезоксирующего газа и выращивание кристаллов направленной кристаллизацией, согласно изобретению, в качестве дезоксирующего используют газ, получаемый в результате взаимодействия воздуха, технического азота и/или углекислого газа с углеродом при температуре  $850 - 950^\circ\text{C}$ , а термообработку ведут при температуре на  $10 - 20^\circ\text{C}$  выше температуры кипения металла.

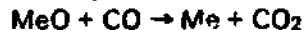
В заявляемом решении удаление кислородных примесей прежде всего из теллуридов осуществляют в среде газов, которые не содержат примеси кислорода и влаги. Дезоксидацию газа осуществляют путем пропускания его через слой графитовой крошки (отходов токарного производства графитовых деталей), разогретой до  $850 - 950^\circ\text{C}$ , где все кислородные примеси связываются углеродом с образованием диоксида углерода и теряют свои окислительные свойства.



По характеру химического взаимодействия с кислородными примесями в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  взаимодействие с диоксидом углерода отличается от известных газобразных соединений серы и селена, которые переводят оксиды соответственно, в сульфиды или селениды



а диоксид углерода восстанавливает оксиды до металла

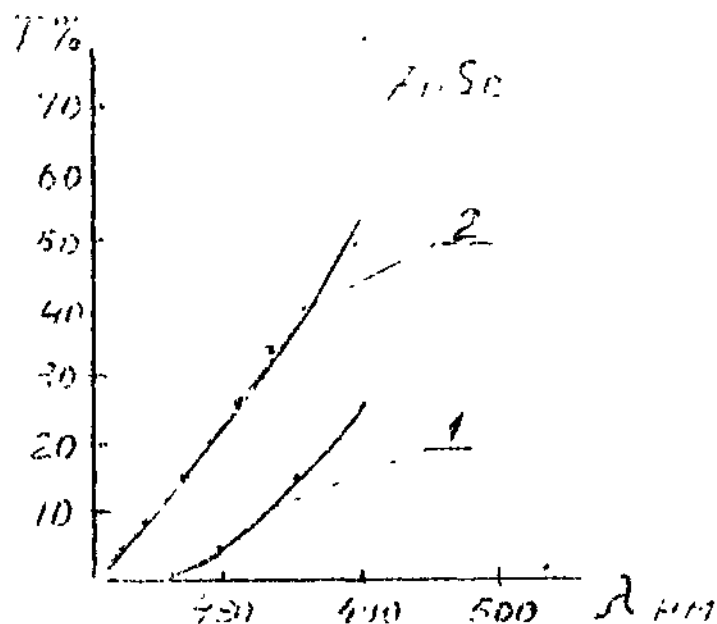


независимо от класса соединений и поэтому не вносит примеси, что позволяет использовать его для дезоксидации прежде всего теллуридов, так же как и сульфидов и селе-

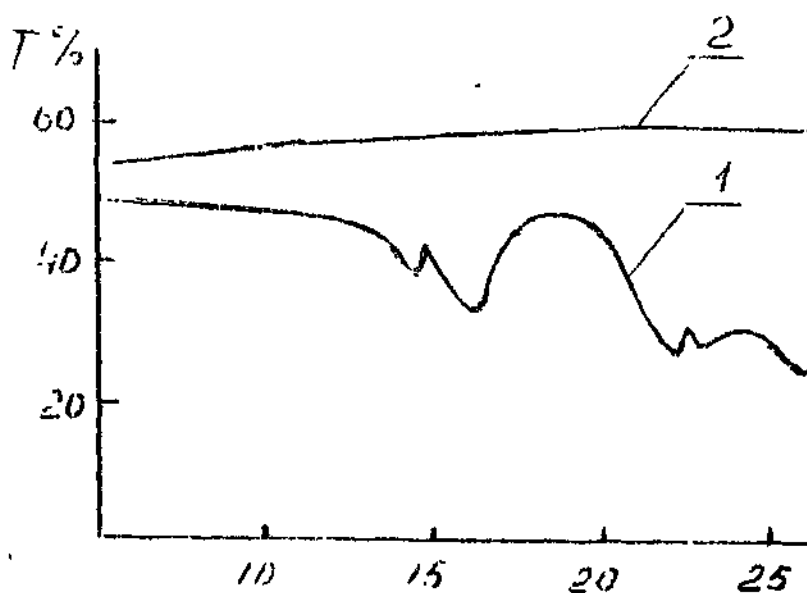
нидов. Достижимый при этом эффект очистки кристаллизующихся халькогенидов цинка и кадмия от кислородных примесей аналогичен с дезоксидацией сульфидов и селенидов соединениями серы или селена.

Восстановление оксидов металлов в сульфидах, селенидах и теллуридах цинка и кадмия происходит при температуре  $400 - 600^\circ\text{C}$ , а полученный из оксидов металл представляет собой мелкодисперсный порошок с развитой поверхностью. Известно, что такой порошок цинка на воздухе интенсивно окисляется и может самовозгораться, что приводит к повторному накоплению примеси кислорода и нарушению фазового состава. Поэтому, чтобы удалить металлическую фазу из халькогенидов цинка, процесс ведут при максимальной температуре на  $10 - 20^\circ\text{C}$  выше температуры кипения цинка  $906^\circ\text{C}$ , а халькогенидов кадмия —  $766 + (10 - 20)^\circ\text{C}$ . При этих температурах упругость пара металла несколько превышает атмосферное давление и металл испаряется из массы халькогенида, осаждаясь на холодных участках трубчатой печи, что способствует гомогенизации фазового состава халькогенида.

Использование для дезоксидации кристаллизующихся соединений  $A^{II}B^{VI}$  заявляемого технического решения сопровождается образованием жидкой фазы металла цинка или кадмия в массе дезоксируемого соединения  $A^{II}B^{VI}$ , которые, как известно, растворяются в расплаве этих металлов. Эти обстоятельства способствуют проявлению положительного эффекта, который не отмечается при использовании серо- или селеноводорода из-за различных химических процессов осуществления дезоксидации. Наличие жидкой фазы восстановленного металла увеличивает скорость диффузионных процессов между сопредельными частями порошкообразного материала, подобно флюсу, способствует спеканию — рекристаллизации, срастанию мелких частиц в более крупные. Увеличение зернистости сыпучего материала способствует уменьшению удельной поверхности материала и, соответственно, его абсорбционной способности различных газов, что увеличивает срок хранения без увеличения содержания примеси кислородных соединений. Удельная поверхность кристаллизующихся соединений измерялась по методике [2]. Газообразные соединения серы или селена переводят оксидные соединения в аналогичные с порошкообразным дезоксируемым соединением по приведенной выше реакции, что не отражается на изменении удельной поверхности.



Фиг. 3.



Фиг. 4

30–50 см<sup>3</sup> в минуту под давлением 50–водяного столба, температуру в печи шают до 920°C и выдерживают в те 8–10 часов. Дезоксидированный в условиях селенид цинка имеет удельн поверхность 0,98 м<sup>2</sup>/г и следы кислор соединений, количество которых сни до содержания менее 0,0001 мас. % ниже чувствительности метода опр ния. Результаты дезоксидации соеди A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> сведены в таблицу.

Навеску дезоксидированного сел цинка в количестве 570 г помещают в товый тигель, который устанавлива штоке механизма перемещения комп онной печи. Печь вакуумируют и зап аргоном и выращивают кристалл, пр вая через зону температурного гра, тигель с расплавом со скоростью 5 м т.е. известным методом Бриджмена.

П р и м е р 2. Навеску сульфида в количестве 470 г с удельной поверхк 17,8 м<sup>2</sup>/г, в котором содержится 2,17 кислородных примесей, в кварцевой л помещают в печь для удаления кислор примесей в потоке дезоксидированн за и нагревают до температуры 920 держаая 20 часов. При этом дости снижение удельной поверхности до 3,8 а примеси кислородных соединений держаия ниже 10<sup>-4</sup> мас. %. Далее примере 1.

П р и м е р 3. Как и в преди примерах, 370 г теллурида цинка с уд поверхность 2,1 м<sup>2</sup>/г и содерж 1,78 мас. % кислородных примесей гаю термообработке дезоксидиро газом, в результате чего удельная ность снижается до 1,27 м<sup>2</sup>/г, а п кислородных соединений ниже 10<sup>-4</sup> Далее как и в примере 1.

П р и м е р 4. Кварцевую ло, навеской сульфида кадмия в количест с удельной поверхностью 6,04 м<sup>2</sup>/г, ром содержится 0,84 мас. % кислор примесей, помещают в горизонт герметичную печь с омическим на Рабочий объем печи через гидравл затворы заполняют дезоксидирован зом, который получают, продувая лый газ из баллона через слой грак крошки с температурой 950°C. По теснения атмосферных газов из р

Упорядник

Техред М.Моргентал

Замовлення 4052

Тираж

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

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород

зокси  
эченн  
ы пр  
и при  
фиг. 1  
изи фу  
ов се  
исутст  
!) в кр  
разнс  
, в о  
работ  
о мат  
стры г  
теллу  
30 мк  
едыд  
ния и,  
дии на  
асти  
отлич  
ных  
ксида  
видно  
ах  $A^{II}$   
ний по  
ым га  
их па  
ать их  
спектр  
м обр.  
юготел  
ных пл  
инени  
диров:  
и при  
теллу  
ляемь  
рации.  
делени  
ий в  
ле путе  
м газот  
ыращ  
ена в г  
ертног  
и м е  
й селек  
ой пог  
гласнс  
%. к  
оризои  
им наг  
гидравл  
дирова  
т, прог  
ез сл  
мм пр  
ния ат  
печи.



УКРАЇНА

(19) UA (11) 11188 (13) C1

(51) C 30 B 11/02, 29/48, 29/50

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІД(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІВ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ТИПУ  $A^{II}B^{VI}$ 

1

(20) 94321756, 06.04.93

(21) 5019153/SU

(22) 24.12.91

(24) 25.12.96

(46) 25.12.96. Бюл. № 4

(56) 1. Крайнюков Н.И. и др. Очистка соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  от кислородных примесей. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 1, № 1, 1965, с. 77 (прототип)

2. Клячко-Гурвич А.Н. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. М., 1961, № 10, с. 1884 – 1886.

(72) Кобзар-Зленко Валентин Андрійович, Іванов Микола Петрович, Файнер Михайло Шаєвич, Комарь Віталій Корнійович

2

(73) Інститут монокристалів АН України (UA)

(57) Способ получения кристаллов халькогенидов типа  $A^{II}B^{VI}$ , где  $A^{II}$  – металл, а  $B^{VI}$  – халькоген, включающий термообработку исходного соединения в атмосфере дезоксидирующего газа и выращивание кристаллов направленной кристаллизацией, отличающийся тем, что в качестве дезоксидирующего используют газ, получаемый в результате взаимодействия воздуха, технического азота и/или углекислого газа с углеродом при 850 – 950°C, а термообработку ведут при температуре на 10 – 20°C выше температуры кипения металла.

Изобретение относится к области выращивания кристаллов соединений  $A^{II}B^{VI}$  и может найти применение в химической промышленности.

Изделия из кристаллов  $A^{II}B^{VI}$  широко применяются в различных областях науки и техники – приборостроении, квантовой электронике, лазерной спектроскопии. Они используются в качестве исходных окон CO<sub>2</sub>-лазеров, в телевизионных системах, видеонах, преобразователях солнечной энергии.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту и выбранному в качестве прототипа [1] является способ получения кристаллов сульфида цинка и кадмия путем предварительной обработки исходных кристаллизуемых соединений в протоке сероводорода при температуре 1050, 1200°C, соответственно, в течение 18 ч,

что снижает содержание примеси кислородных соединений.

Недостатком прототипа является то обстоятельство, что для дезоксидации халькогенидов цинка или кадмия необходимо использовать только соответствующие соединения серы или селена. Например, в случае сульфидов – сероводород, селенидов – селеноводород. А в случае теллуридов удаление примеси кислородных соединений аналогично сульфидам или селенидам неизвестно, так как теллуридоводород термически малопрочное соединение. Очевидно, по этой причине в доступных авторам источниках информации отсутствуют сведения о использовании теллуридоводорода для целей дезоксидации теллуридов.

Кроме того, недостатком прототипа является токсичность образующихся соединений.

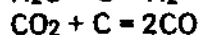
(19) UA (11) 11188 (13) C1

Сегрегационный подход к дезоксидации кристаллизуемых соединений создает большие препаративные трудности. Использование универсального соединения, пригодного одновременно для дезоксидации сульфидов, селенидов и теллуридов, существенно упрощает подготовку исходных соединений для выращивания кристаллов и повышает их качество.

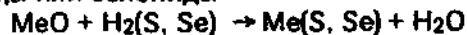
Задачей изобретения является разработка способа получения кристаллов халькогенидов типа  $A^{II}B^{VI}$  путем использования универсального газа, обеспечивающего улучшение оптических характеристик кристаллов и за счет этого происходит снижение примеси кислорода в кристаллах.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения халькогенидов типа  $A^{II}B^{VI}$ , где А – металл, а В – халькоген, включающем термообработку исходного соединения в атмосфере дезоксирующего газа и выращивание кристаллов направленной кристаллизацией, согласно изобретению, в качестве дезоксирующего используют газ, получаемый в результате взаимодействия воздуха, технического азота и/или углекислого газа с углеродом при температуре 850 – 950°C, а термообработку ведут при температуре на 10 – 20°C выше температуры кипения металла.

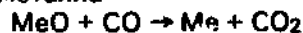
В заявляемом решении удаление кислородных примесей прежде всего из теллуридов осуществляют в среде газов, которые не содержат примеси кислорода и влаги. Дезоксидацию газа осуществляют путем пропускания его через слой графитовой крошки (отходов токарного производства графитовых деталей), разогретой до 850 – 950°C, где все кислородные примеси связываются углеродом с образованием диоксида углерода и теряют свои окислительные свойства.



По характеру химического взаимодействия с кислородными примесями в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  взаимодействие с диоксидом углерода отличается от известных газообразных соединений серы и селена, которые переводят оксиды соответственно, в сульфиды или селениды



а диоксид углерода восстанавливает оксиды до металла



независимо от класса соединений и поэтому не вносит примеси, что позволяет использовать его для дезоксидации прежде всего теллуридов, так же как и сульфидов и селе-

нидов. Достижимый при этом эффект очистки кристаллизуемых халькогенидов цинка и кадмия от кислородных примесей аналогичен с дезоксидацией сульфидов и селенидов соединениями серы или селена.

Восстановление оксидов металлов в сульфидах, селенидах и теллуридах цинка и кадмия происходит при температуре 400 – 600°C, а полученный из оксидов металл представляет собой мелкодисперсный порошок с развитой поверхностью. Известно, что такой порошок цинка на воздухе интенсивно окисляется и может самовозгораться, что приводит к повторному накоплению примеси кислорода и нарушению фазового состава. Поэтому, чтобы удалить металлическую фазу из халькогенидов цинка, процесс ведут при максимальной температуре на 10 – 20°C выше температуры кипения цинка 906°C, а халькогенидов кадмия – 766 + (10 – 20)°C. При этих температурах упругость пара металла несколько превышает атмосферное давление и металл испаряется из массы халькогенида, осаждаясь на холодных участках трубчатой печи, что способствует гомогенизации фазового состава халькогенида.

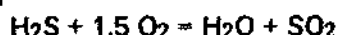
Использование для дезоксидации кристаллизуемых соединений  $A^{II}B^{VI}$  заявляемого технического решения сопровождается образованием жидкой фазы металла цинка или кадмия в массе дезоксируемого соединения  $A^{II}B^{VI}$ , которые, как известно, растворяются в расплаве этих металлов. Эти обстоятельства способствуют проявлению положительного эффекта, который не отмечается при использовании серо- или селеноводорода из-за различных химических процессов осуществления дезоксидации. Наличие жидкой фазы восстановленного металла увеличивает скорость диффузионных процессов между сопредельными частями порошкообразного материала, подобно флюсу, способствует спеканию – рекристаллизации, срастанию мелких частиц в более крупные. Увеличение зернистости сыпучего материала способствует уменьшению удельной поверхности материала и, соответственно, его абсорбционной способности различных газов, что увеличивает срок хранения без увеличения содержания примеси кислородных соединений. Удельная поверхность кристаллизуемых соединений измерялась по методике [2]. Газообразные соединения серы или селена переводят оксидные соединения в аналогичные с порошкообразным дезоксируемым соединением по приведенной выше реакции, что не отражается на изменении удельной поверхности.

Навеску диоксилируемого соединения  $A^{IV}B^{VI}$  в кварцевой лодочке помещают в трубчатую печь сопротивления и в токе дезокси-  
 5 оксидированного газа ( $CO$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ) нагревают халькогениды цинка до температуры  $906 \pm 10^\circ C$ , халькогениды кадмия до  $766 \pm 10^\circ C$ .  
 10 Повышать температуру выше указанных пределов, т.е. выше температуры кипения металла, нет необходимости, так как упругость пара соответствует атмосферному давлению и металл уходит из дезокси-  
 15 руемого соединения, конденсируясь на участке с более низкой температурой. Нагрев ниже указанных температур не гарантирует полное испарение восстановленного металла, который затем снова окисляется на воз-  
 20 духе.

Достижимое снижение содержания кислорода и снижение удельной поверхности приведено в таблице.

Инженерно-техническое обеспечение дезоксидации по заявляемому способу соответствует дезоксидации с использованием серо- или селеноводорода.

Использование дезокси-  
 25 руемого газа для очистки кристаллизуемых халькогенидов от кислородных примесей, кроме универсальности, соответствует экологически более чистому производству, так как при нейтрализации сероводорода путем сжига-  
 30 ния



образуется токсичный оксид серы, а в случае заявляемого технического решения образует-  
 35 ется обычный продукт сжигания углеродного топлива – оксид углерода (IV)



Доступность и малая стоимость материалов, необходимых для дезоксидации, в предлагаемом техническом решении, по сравнению с прототипом, делает его экономически более выгодным. Соединения  $A^{IV}B^{VI}$  после дезоксидации используют для выращивания кристаллов в графитовых тиглях под давлением инертного газа методом Бриджмена, что позволяет улучшить оптиче-  
 40 ские характеристики кристаллов.

Исследование оптического пропускания в ИК-области спектра проводилось на спектрофотометре ИКС-29, а вблизи края фундаментального поглощения на спектро-  
 45 фотометре фирмы "Hitachi". Спектры пропускания изделий из кристаллов сульфидов цинка и кадмия в области длин волн 2 – 22 мкм приведены на рис. 1 – 2. В спектрах про-  
 50 пускания кристаллов, выращенных без дезоксидации (кривая 1 на фиг. 1 – 2), наблюдаются полосы поглощения в области 3,7; 10,5; 11,5 мкм. Кристаллы, выращенные из исходных соединений после термообра-

ботки дезокси-  
 5 руемым газом, не содержат отмеченных выше полос поглощения, величины пропускания на длине волны 10,6 мкм приближаются к расчетным (кривая 2 на фиг. 1 – 2). Исследование поглощения вблизи фундаментального поглощения кристаллов селенида цинка (фиг. 3) показывает присутствие примесного поглощения (кривая 1) в кристаллах, выращенных из порошкообразного селенида цинка без дезоксидации, в отличие от кристаллов после термообработки дезокси-  
 10 руемым газом исходного материала (кривая 2, фиг. 3).

Спектры пропускания изделий из кристаллов теллурида кадмия в области длин волн 5 – 30 мкм приведены на рис. 4. Аналогично предыдущим примерам, в спектрах поглощения изделий из кристаллов без дезоксидации наблюдаются спектры поглощения в области 13; 14,8; 15,6 мкм (кривая 1 на фиг. 4) в отличие от изделий из кристаллов, выращенных из исходного соединения после дезоксидации (кривая 2 на фиг. 4).

Как видно из приведенных данных, в кристаллах  $A^{IV}B^{VI}$ , выращенных из исходных соединений после термообработки дезокси-  
 25 руемым газом, отмечается улучшение их оптических параметров, позволяющих использовать их в ИК-диапазоне и в видимой области спектра.

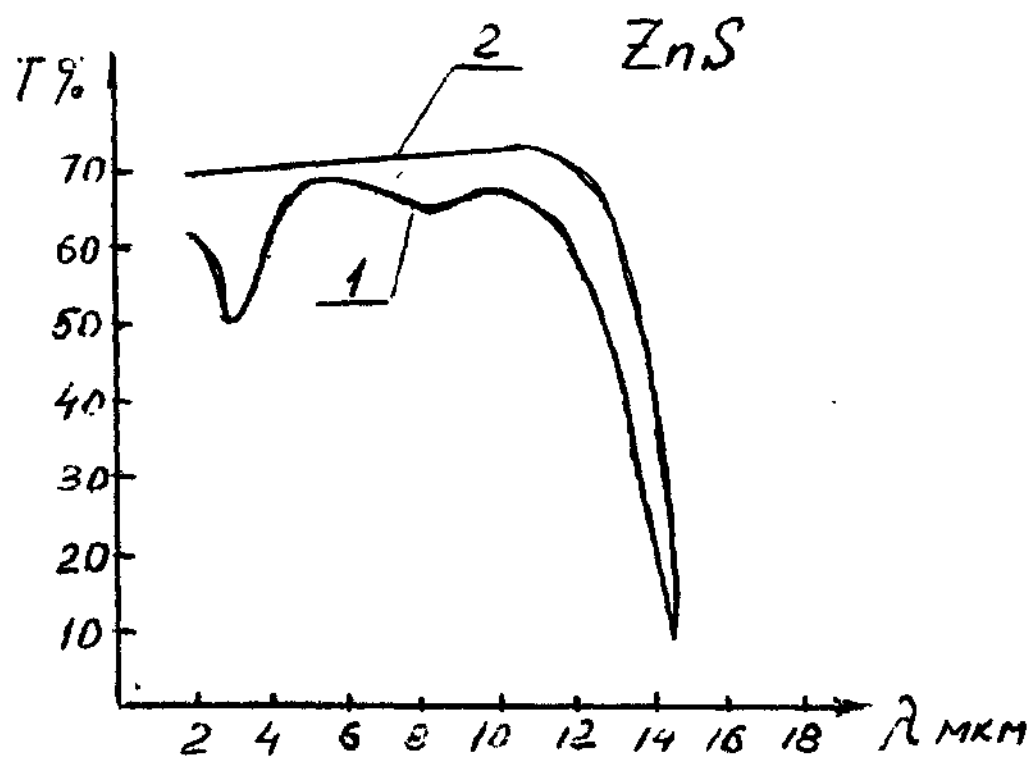
Таким образом, отличительный признак заявляемого технического решения – удаление кислородных примесей из кристаллизуемого соединения  $A^{IV}B^{VI}$  с использованием дезокси-  
 30 руемого газа является универсальным и применим для сульфидов, селенидов и теллуридов.

Заявляемый способ включает следующие операции.

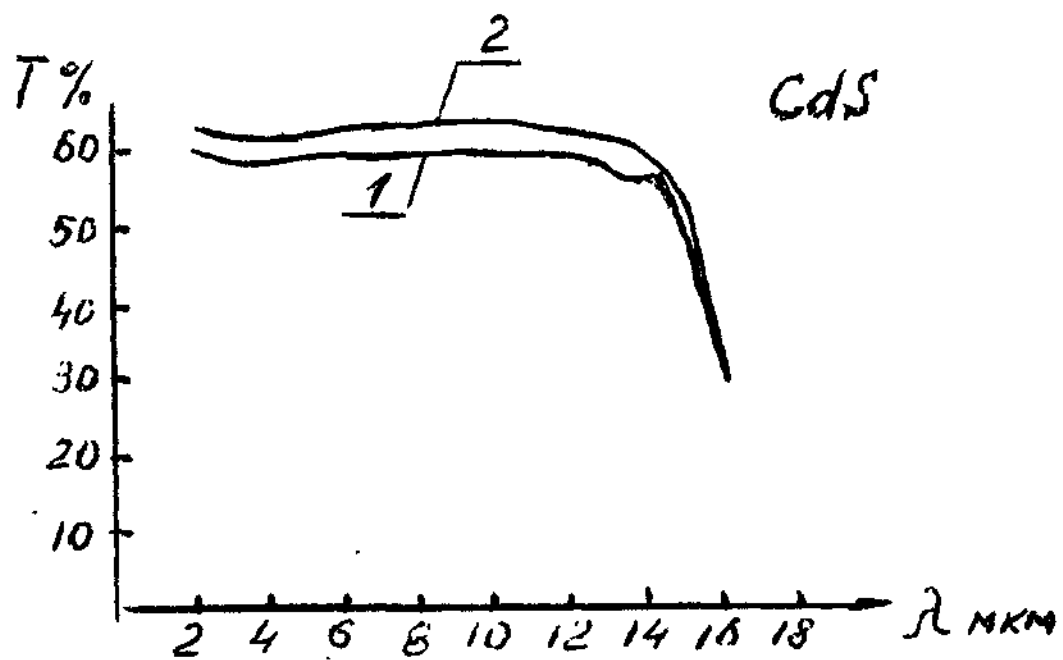
1. Удаление примеси кислородных соединений в исходном кристаллизуемом материале путем термообработки дезокси-  
 40 руемым газом.

2. Выращивание кристаллов методом Бриджмена в графитовых тиглях под давлением инертного газа.

Пример 1. Кварцевую лодочку с навеской селенида цинка в количестве 640 г с удельной поверхностью  $1,52 \text{ м}^2/\text{ч}$ , в котором согласно химанализа содержится 4,72 мас. % кислородных примесей, помещают в горизонтальную герметичную печь с омическим нагревом. Рабочий объем печи через гидравлические затворы заполняют дезокси-  
 45 руемым газом  $CO + N_2$ , который получают, пропуская сжатый воздух из баллона через слой графитовой крошки высотой 270 мм при температуре  $950^\circ C$ . После вытеснения атмосферных газов из рабочего объема печи, устанавливают проток газа

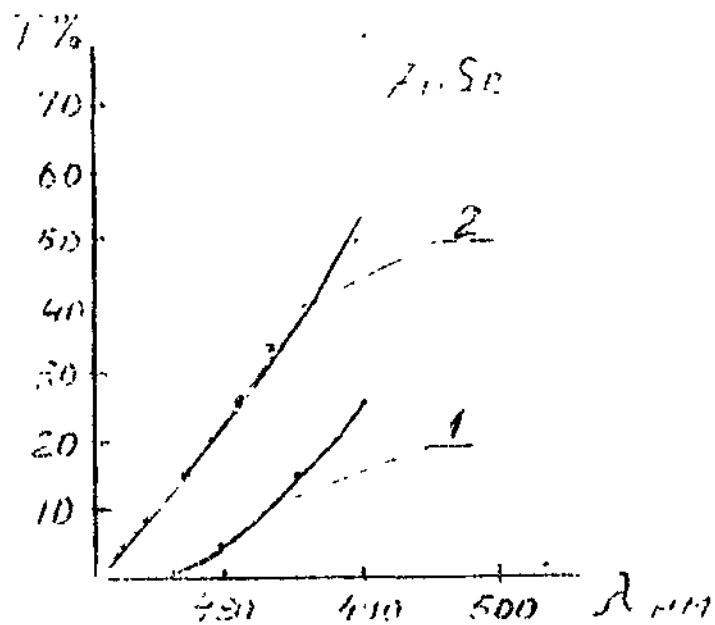


Фиг. 1

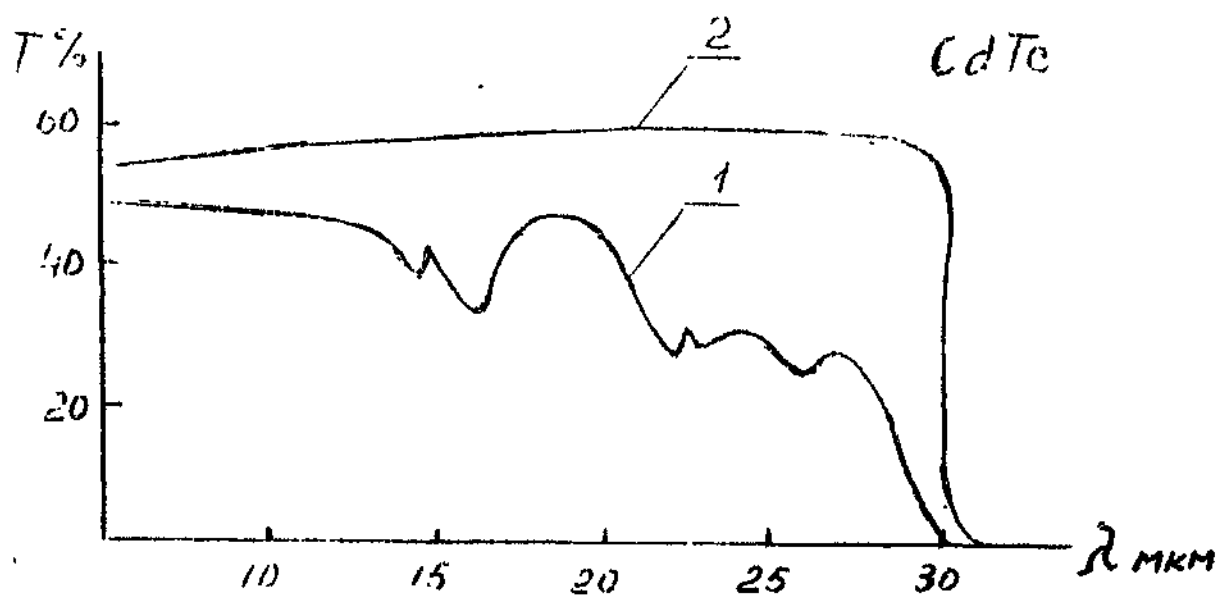


Фиг. 2





Фиг. 3.



Фиг. 4

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор Л. Філь

Замовлення 4052

Тираж

Підписне

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

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



100