

Изобретение относится к оптической промышленности, в частности к технологии получения сложных халькогенидов формулы



где $M = Zn, Cd$;
 $M^I = In, Gd$;
 $X = S, Se$.

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 [Касья 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 $CdIn$ 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.

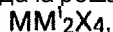
Наиболее близким из известных заявителю является способ получения сложного халькогенида формулы $CdIn_2S_4$ путем сплавления бинарных халькогенидов CdS и In_2S_3 в запаянных ампулах. CdS и In_2S_3 берут в стехиометрическом соотношении, сплавление ведут при $1200-1250^\circ C$ [Ларионкина Л.С., Наз Р.Х. 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

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 $1200-1250^\circ C$.

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 $M = Zn, Cd$;
 $M^I = In, Cd$;
 $X = S, Se$,

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 $780-820^\circ C$ 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^{-10} - 10^{-12} см²/с) значительно выше, чем в твердом состоянии (10^{-17} см²/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^I (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 зёрнами шихты верхняя часть шихты остается без расплава ("сухой"), из-за чего процесс взаимодействия между компонентами практически не проходит (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

$M^I_2X_3$,

где $M^I = In, Ga$;

$X = S, Se$.

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 $780-820^\circ C$, 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 $80^\circ C$. 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 растерли 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 $800^\circ C$ 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 $80^\circ C$. 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 $MM^I_2X_4$. 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	$M^I_2X_3$	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

№№ п/п при- мера	Заданный состав	Качественный и количественный состав исходных веществ			Характеристика по- лученного вещества
		MX	$M^I_2X_3$	Хлористый калий, г	
2	$ZnIn_2S_4$	ZnS / 11,5	In_2S_3 / 38,5	50,0	Химический состав: $ZnIn_2S_4$ Фазовый состав: $ZnIn_2S_4$ гексагональной струк- туры
3	$CdIn_2S_4$	CdS / 15,3	In_2S_3 / 34,7	50,0	Химический состав: $CdIn_2S_4$ Фазовый состав: $CdIn_2S_4$ кубической структуры
4	$ZnGa_2Se_4$	$ZnSe$ / 13,9	Ga_2Se_3 / 36,1	50,0	Химический состав: $ZnGa_2Se_4$ Фазовый состав: твёрдой (кубической структуры) раствор
5	$CdIn_2S_4$	CdS / 3,1	In_2S_3 / 6,9	90,0	Химический состав: $CdIn_{1,9}S_{3,7}$ Фазовый состав: CdS $CdIn_2S_4$, примеси других фаз
6	$CdIn_2S_4$	CdS / 27,6	In_2S_3 / 62,4	10,0	Химический состав: $CdIn_2S_4$ Фазовый состав: CdS , In_2S_3 примеси $CdIn_2S_4$ и других фаз