

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 18174

(13) С1

(46) 2014.04.30

(51) МПК

С 30В 29/46 (2006.01)

(54)

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuAl}_5\text{S}_8$

(21) Номер заявки: а 20101893

(22) 2010.12.24

(43) 2012.08.30

(71) Заявитель: Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

(72) Авторы: Корзун Борис Васильевич; Мянзелен Руслан Равильевич; Шелег Александр Устинович; Соболев Валерий Романович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

(56) ВУ 11152 С1, 2008.

KORZUN B.V. et al. J. Mat. Science: Mat. in Electronics. - 2005. - V. 16. - P. 25-28.

(57)

Способ получения соединения  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$ , при котором смешивают химические элементы в нестехиометрическом соотношении, соответствующем формуле  $\text{Cu}_{0,0417-0,0171y}\text{Al}_{0,3750+0,0102y}\text{S}_{0,5833+0,0069y}$ , где  $0 \leq y \leq 1$ , помещают в ампулу и вакуумируют ее, нагревают до температуры 1323-1400 К и проводят кристаллизацию в печи с температурным градиентом более 20 и не более 30 К/см путем охлаждения при протяжке ампулы со скоростью 0,33-5 мм/ч в нижнюю зону печи, находящуюся при температуре ниже температуры перитектической реакции образования  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$  1323 К.

Изобретение относится к области электронной промышленности, в частности к полупроводниковому материаловедению, направлено на получение гомогенного соединения  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$  и может быть использовано при производстве солнечных элементов.

Известен способ получения соединения  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$  методом химических транспортных реакций с использованием в качестве газа-транспортера смеси  $\text{AlCl}_3/\text{I}_2$  [1]. Стехиометрическое количество химических элементов вакуумировали в кварцевых ампулах внутренним диаметром 12 мм и длиной 150 мм, добавляли смесь  $\text{AlCl}_3/\text{I}_2$  из расчета 5 мг/см<sup>3</sup> на объем ампулы. Химические транспортные реакции проводили в двухзонных горизонтальных печах при температурах зон 1123 и 1023 К в течение 60 ч. Получены кристаллы размерами от 0,5 до 2 мм.

Недостатками указанного способа являются малые размеры кристаллов, а также большая длительность способа получения, приводящая к большим энергозатратам.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ получения соединения  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$ , заключающийся в смешивании химических элементов в стехиометрическом соотношении  $\text{Cu}:\text{Al}:\text{S} = 1:5:8$ , добавлении Sn в молярном соотношении  $(\text{Cu} + 5\text{Al} + 8\text{S}):\text{Sn} = 1:9$ , нагреве ампулы до температуры 1323 К и выдержке при ней в течение нескольких часов. Далее ампулу охлаждают со скоростью 4 К/ч до комнат-

ВУ 18174 С1 2014.04.30

ной температуры, полученную смесь растворяют в концентрированной кислоте HCl, при этом соединения Sn переходят в раствор, и фильтруют с получением порошка CuAl<sub>5</sub>S<sub>8</sub> [2].

Недостатками указанного способа являются небольшие размеры кристаллов, а также большая длительность способа получения, приводящая к большим энергозатратам.

Задачей настоящего изобретения является получение однородных образцов соединения CuAl<sub>5</sub>S<sub>8</sub> с большими размерами кристаллов, достигающими 4 мм, а также сокращение времени синтеза и уменьшение энергозатрат.

Поставленная задача достигается тем, что способ получения соединения CuAl<sub>5</sub>S<sub>8</sub> заключается в смешивании химических элементов Cu, Al, S, нагреве, кристаллизации и охлаждении до комнатной температуры.

Новым, по мнению авторов, является то, что кристаллизацию проводят в печи с температурным градиентом более 20 и не более 30 К/см путем охлаждения при протяжке ампулы со скоростью 0,33-5 мм/ч в нижнюю зону печи, находящуюся при температуре ниже температуры перитектической реакции образования CuAl<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 1323 К.

Примеры конкретной реализации способа получения соединения CuAl<sub>5</sub>S<sub>8</sub>.

### Пример 1.

Смешивали химические элементы медь, алюминий и серу общей массой 20 г в нестехиометрическом соотношении, соответствующем формуле Cu<sub>0,0417-0,0171y</sub>Al<sub>0,3750+0,0102y</sub>S<sub>0,5833+0,0069y</sub> с  $y = 1$ , а именно Cu<sub>0,0246</sub>Al<sub>0,3852</sub>S<sub>0,5902</sub> (атомарная доля: Cu - 0,0246; Al - 0,3852; S - 0,5902).

Навеску, состоящую из химических элементов меди, алюминия и серы, для предотвращения взаимодействия алюминия с материалом ампулы загружали в тигель из нитрида бора и помещали его в кварцевой ампуле. После загрузки ампулу вакуумировали, запаивали и размещали в вертикальную печь сопротивления, изготовленную таким образом, что на ее протяжении существует температурный градиент более 20 и не более 30 К/см. После этого с целью получения однородного расплава осуществляли нагрев ампулы до 1400 К со скоростью 5 К/мин. Кристаллизацию расплава выполняли путем охлаждения при протяжке ампулы со скоростью 0,33 мм/ч в нижнюю зону печи, находящуюся при температуре ниже температуры перитектической реакции образования CuAl<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 1323 К. По завершении кристаллизации отключали печь, и охлаждение полученных слитков происходило вместе с печью. Верхнюю часть слитка, закристаллизовавшуюся в последнюю очередь и включавшую в себя фазу, соответствующую эвтектическому составу Cu<sub>0,0246</sub>Al<sub>0,3852</sub>S<sub>0,5902</sub>, удаляли. Полученное вещество представляло собой однородный по составу слиток без включения дополнительных фаз с размерами кристаллов, достигающими 4 мм.

### Пример 2.

Смешивали химические элементы медь, алюминий и серу общей массой 20 г в нестехиометрическом соотношении, соответствующем формуле Cu<sub>0,0417-0,0171y</sub>Al<sub>0,3750+0,0102y</sub>S<sub>0,5833+0,0069y</sub> с  $y = 0,5$ , а именно, Cu<sub>0,0332</sub>Al<sub>0,3801</sub>S<sub>0,5867</sub> (атомарная доля: Cu - 0,0332; Al - 0,3801; S - 0,5867).

Навеску, состоящую из химических элементов меди, алюминия и серы, для предотвращения взаимодействия алюминия с материалом ампулы загружали в тигель из нитрида бора и помещали его в кварцевой ампуле. После загрузки ампулу вакуумировали, запаивали и размещали в вертикальную печь сопротивления, изготовленную таким образом, что на ее протяжении существует температурный градиент более 20 и не более 30 К/см. После этого с целью получения однородного расплава осуществляли нагрев ампулы до 1400 К со скоростью 5 К/мин. Кристаллизацию расплава выполняли путем охлаждения при протяжке ампулы со скоростью 5 мм/ч в нижнюю зону печи, находящуюся при температуре ниже температуры перитектической реакции образования CuAl<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 1323 К. По завершении кристаллизации отключали печь, и охлаждение полученных слитков происходило вместе с печью. Верхнюю часть слитка, закристаллизовавшуюся в последнюю очередь и включавшую в себя фазу, соответствующую эвтектическому составу Cu<sub>0,0246</sub>Al<sub>0,3852</sub>S<sub>0,5902</sub>, удаляли. Полученное вещество представляло собой однородный по составу слиток без включения дополнительных фаз с размерами кристаллов, достигающими 4 мм.

Использование способов кристаллизации для получения кристаллов из стехиометрических расплавов для соединений, образующихся по перитектическим реакциям, осложнено рядом проблем, связанных с особенностями диаграмм состояния соответствующих тройных систем. На фигуре представлена T-фазовая диаграмма квазибинарной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ . Кристаллизация стехиометрического расплава соединения  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$  (состав соответствует 0,833 молярной доли  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) также происходит по перитектической реакции, при которой первичные выпадающие при кристаллизации кристаллы имеют состав  $\text{Cu}_{0,994}\text{Al}_{1,006}\text{S}_{2,006}$ . Это означает, что для образования  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$  должна пройти реакция между твердой фазой  $\text{Cu}_{0,994}\text{Al}_{1,006}\text{S}_{2,006}$  и оставшейся жидкостью состава  $\text{Cu}_{0,20}\text{Al}_{1,80}\text{S}_{2,80}$ . Скорость такой гетерогенной реакции невелика, поэтому после затвердевания стехиометрического расплава этого соединения в слитке обнаруживаются включения посторонних фаз, что приводит к невозможности получить однородные по составу слитки. В связи с этим необходимо использование шихты соответствующего нестехиометрического состава  $\text{Cu}_{0,0417-0,0171y}\text{Al}_{0,3750+0,0102y}\text{S}_{0,5833+0,0069y}$ , где  $0 \leq y \leq 1$ .

Преимуществом заявляемого способа получения  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$  по сравнению с известными является возможность получения однородных образцов соединения  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$  с большими размерами кристаллов, достигающими 4 мм, сокращения времени синтеза и уменьшения энергозатрат.

Источники информации:

1. Maehl D., Pickardt J., Reuter B. Zuechtung und Untersuchung von Einkristallen einiger ternarer und quaternarer Kupferthiospinelle, Z. Anorg. Allg. Chem., 1982 - V. 491. - P. 203-207.
2. Plovnick R.H., Thatcher W.E. Growth and properties of cubic crystals in the systems Cu-Al-S and Cu-Ga-S // Mat. Res. Bull. - 1977. - Vol. 12. - No. 3. - P. 219-225.

