

УДК 546.683+543.7+54-484

ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЧИСТОГО ТАЛІЮ

Риган М.Ю., Шпирко Г.М., Гасинець С.М.

Ужгородський науково-технічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації

Інституту проблем реєстрації інформації НАН України

88000, Ужгород, Замкові сходи, 4-а

Талій широко застосовується в народному господарстві як в елементарному, так і у вигляді сполук і сплавів. В напівпровідниковій науці і техніці найбільше застосування знаходять TlS, Tl₂S, TlSe, Tl₂Se, TlTe, Tl₂Te, TlCl, TlBr, TlI, TlGaS₂, TlGaSe₂, TlInS₂, TlInSe₂, Tl₃VS₄, Tl₃VSe₄, Tl₃TaS₄, Tl₃TaSe₄ і ін. [1-5].

Вивчення істинних властивостей напівпровідникових сполук на основі талію затримувалось із-за відсутності металу високої чистоти. Очевидно, тут основну роль відіграла його висока токсичність і значний вміст домішок.

Домішки в талії існують у вигляді двох типів: попутних йому в природних мінералах і набутих в процесах добування і очистки.

Із природних мінералів талію з іншими слід відмітити лорандит – Tl₃AsS₂, хатчин – AgPbAs₂S₅, рейит – Pb₈(Ag,Tl)₂Sb₆S₂₁, врбайт – Tl(As,Sb)₃S₅, гутчинсоїт – (Tl,Pb)₂As₅S₉, крукезит – (Tl,Cu,Ag)₂S, авіценіт – Tl₂O₅, пієротит – Tl₂(Sb,As)₁₀S₁₇, парап'єротит – TlSb₅S₈ і ін. [6].

В залежності від походження природних речовин талій має здатність зв'язуватися з певними елементами. Так, в магматичних, пегматитових, пневматолітових покладах талій зв'язаний з ліофільними елементами K, Rb і Cs, що мають близькі до них іонні радіуси. В гідротермальних покладах талій проявляє властивість халькофільного елемента і асоціюється з Cu, Ag, Zn, Hg, Mn, Te, Pb, P, As, Sb, O, S і Se.

Основною сировиною для добування металічного талію служать відходи і напівпродукти свинцево-цинкових, мідеплавильних і сірчано-кислих заводів – агломераційний пил і пил, що утворюється

внаслідок випалювання, возгони плавильних печей, мідно-кадмієві коки, що одержуються при очистці цинкового електролізу, хлоридні дроси від рафінування кадмію, шлами і ін.

Вихідні речовини розчиняють в кислотах, а потім з одержаних солей проводять цементацію на цинку або електроліз [7].

Добування талію здійснюють і шляхом переводу його солей в алкільні сполуки з наступним їх хімічним або електрохімічним розкладом [8]. Відомий також амальгамний метод добування талію [9].

Підвищення чистоти талію проводять кристалізаційними методами [10, 11].

В процесах очистки в талій попадають із реактивів і апаратури Zn, Cu, Hg, Al, Fe, Cr, Ca, Ti, Si, Na, C, O, S і ін.

Згідно [12] домішки в талії мають як значну, так і дуже малу розчинність в твердому стані. До першого типу відносяться Ls, Na, Mg, Ca, Cd, In, Sn, Sb, Pb і Bi з коефіцієнтом розподілу в талії, меншим 1. До другого – Al, Si, P, S, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Te, Ag, Au і Pt.

Для деяких елементів повні діаграми стану з талієм не побудовані. Хоча багато металів розчинні в талії, однак жоден з них не утворює неперервних твердих розчинів.

Специфічно ведуть себе в розплавленому талії тугоплавкі метали IV-VI груп і Ru, Rh та Ir, які не розчиняються в ньому. В той же час Pt і Pd утворюють з талієм сполуки. Інтерметалічні сполуки талію характерні і для Pb, Bi, лужних, лужно-земельних і рідкоземельних металів. На відміну від Ga і In талій не утворює сполук з Cu, Ag і Au.

В дослідах використовувався талій марки В 3, що містив у якості домішок In в

кількості $1 \cdot 10^{-4}$, Mn - $3 \cdot 10^{-4}$, Sn - $9 \cdot 10^{-5}$, Zn - $5 \cdot 10^{-5}$, Hg - $4 \cdot 10^{-5}$, Ag і Pb кожного по $5 \cdot 10^{-6}$ мас. %. Згідно хімічного та хіміко-спектраль-

ного аналізів в талії даної марки, крім наведених вище домішок, є ще інші домішки (табл.).

Таблиця. Результати визначення домішок у вихідному талії марки В3 після очистки кислотним травленням (1) і високотемпературними обробками без перемішування (2) і з вібраційним перемішуванням (3) та зонної плавки при швидкості 3 мм/год (4)

Домішки	Вміст домішок, мас. %					
	До очистки		Після очистки			
	Паспортні дані	Результати визначення	1	2	3	4
Індій	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Марганець	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Олово	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Цинк	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Ртуть	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	-	-
Срібло	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Свинець	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Нікель	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Залізо	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Кадмій	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-
Мідь	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Хром	-	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Титан	-	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
Вісмут	-	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Миш'як	-	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Германій	-	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Кремній	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Алюміній	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$

Висока хімічна активність талію призводить до того, що на повітрі в присутності вологи і кисню він покривається оксидною плівкою. Крім того, встановлено [12], що талій хемосорбує на своїй поверхні кисень. Тому нами проведені дослідження по видаленню оксидного покриття і зв'язаного кисню.

Попередніми дослідженнями встановлено, що талій на поверхні покривається сумішшю оксидів Tl_2O і Tl_2O_3 .

Покритий оксидами талій при дії води не звільнюється від Tl_2O , хоча останній і розчинний в ній. Це пояснюється складною взаємодією на поверхні Tl_2O і Tl_2O_3 .

Найкращим розчинником оксидного покриття талію виявилась суміш HNO_3 і H_2O_2 в співвідношенні 1:2. Використання різних сумішей на основі H_2SO_4 і HCl затруднено із-за утворення важкорозчинних сполук – сульфатів і хлоридів.

Розподіл мікродомішок при очистці талію проводили по методиці, описаній в [13].

Результати мікроструктурних досліджень показали, що травлення талію проходить нерівномірно. Це пов'язано з домішками, швидкість травлення яких значно вища від швидкості травлення самого талію. Так, в травильному розчині, при розчиненні оксидного шару виявлені Na , Fe , Cr , Mg , Zn , Cd , Cu , Ag , In , Mn на рівні 10^{-2} - 10^{-3} мас. %. Після зняття оксидного шару вміст вказаних домішок при травленні практично не змінюється і відповідає вихідній концентрації. Таким чином, оксидне покриття талію є концентратором домішок, що існують у вигляді сполук з талієм, наприклад, $NaTl$, $CaTl$ і ін., а також з киснем, сіркою і ін.

Результати досліджень високотемпературної обробки талію, яка проводилась в інтервалі температур 30 - 1200°C, вакуумі 0,1-0,01 Па, протягом 4-8 год в кварцовому реакторі показали, що кислотна обробка не є ідеальним варіантом у відділенні оксидного шару. Значна частина оксидного шару знаходиться у внутрішніх шарах талію, покриваючи окремі зерна і утворюючи частини оксидів, домішок, які є фактично мікроскопічними

вкрапленнями другої фази. Тому для їх виділення застосовували механічне і вібраційне перемішування розплаву.

Однак, необхідно відмітити, що і застосовувана технологія не дає можливості повністю видалити оксиди. Високотемпературна обробка ефективна у видаленні із талію Ag , Cu , Cd , Zn , Hg , As , S , Mg , Fe , Al і кисню (табл.). За леткістю елементарні Ag , Cu , Fe і Al відносяться до малолетких. Вакуумною термообробкою вони відділяються від талію і осаджуються на градієнтному конденсаторі.

Це відбувається тому, що названі метали випаровуються не у елементарному стані, а у вигляді бінарних Ag_2O , Cu_2O , потрійних $TlAsO_2$, $TlSbS_2$ і ін. сполук або складних розчинів. За даними хімічного аналізу сумарний вміст кисню у вихідному талії становить $4 \cdot 10^{-3}$, сірки - $3 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Після високотемпературної обробки з вібраційним перемішуванням у талії вище названі елементи не виявлені.

Подальшим етапом очистки талію була вертикальна і горизонтальна направлена кристалізація, що проводилась при швидкостях кристалізації 1-15 мм/год. Маса завантаженого талію становила 0,2-0,8 кг.

Процес очистки талію вертикальною кристалізацією проводився при швидкостях кристалізації 1, 3, 6, 10 і 15 мм/год. Найкращі результати одержані при швидкостях 1 і 3 мм/год. Вертикальною кристалізацією талій очищається в значній мірі від In , Mn , Cd , Ti , Bi , Ge , Si і Al (табл.). В меншій мірі відділяються Ag , Sn , Hg , Ni , Fe , Cr , As .

Горизонтальною кристалізацією талій очищається від домішок незначно. Це пояснюється тим, що даним способом у більшості випадків одержуються полікристалічні або блочні злитки талію.

Зонну очистку талію проводили при швидкості руху розплавленої зони 3 мм/год. Результати очистки талію зонною плавкою показали, що пониження швидкості руху розплавленої зони приводить до одержання якісного монокристалу і більш ефективної очистки його від домішок [14].

Одержаний монокристалічний зразок талію використаний для синтезу потрійних халькогенідів.

Література

1. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. Новоселовой и др. - М.: Наука, 1979. - 339 с.
2. Акустические кристаллы. Справочник. Под ред. Шаскольской М.П. - М.: Наука, 1982. - 632 с.
3. Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C. et. al. High-Pressure Raman Study of the Ternary Chalcogenides $TlGaS_2$, $TlGaSe_2$, $TlInS_2$ and $TlInSe_2$ //Phys. Rev. - 1982. - Vol.26. - P.3211-3221.
4. Алекперов О.З., Наджафов А.И. Аномалии диэлектрической проницаемости в политипах моноклинной модификации $TlInS_2$ //Неорган. материалы. - 2004. - Т.40, №12. - С.1423-1426.
5. Годжаев Э.М., Алахяров Э.А. О некоторых особенностях электрофизических свойств соединений $TlLnX_2$ и $TlInLnX_4$, где Ln - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; X - S, Se, Te //Неорган. материалы. - 1996. - Т.32, №11. - С.1138-1139.
6. Ворошилов Ю.В., Евстегнеева Т.Л., Некрасов И.Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. - М.: Наука, 1989. - 225 с.
7. Григорович А.Н. Таллий и его промышленное получение. - Алма-ата: Изд-во АН Каз. ССР, 1960. - 173 с.
8. Wade K., Banister A.J. Thallium //Comprehens. Inorg. Chem. - 1973. - Vol.1. - P.993-1172.
9. Ким Ен Хен, Ли Ун Сен. Исследование процесса получения высококачественных индия и таллия амальгамным методом //Журн. химии и химич. пром-сти. - 1961. - Т.5, №1. - С.1-15.
10. Дарвойд Т.Н., Вигдорович В.Н. Об очистке таллия кристаллизационными методами //Изв. АН СССР. Отд. техн. Металлургия и топливо. - 1961. - № 3. - С.55-62.
11. Вигдорович В.Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. - М.: Металлургия, 1969. - 296 с.
12. Константы взаимодействия металлов с газами. Справочник. Под ред. Колачева Б.А. и Левинского Ю.В. - М.: Металлургия, 1987. - 368 с.
13. Риган М.Ю., Стасюк Н.П. Получение высокочистой меди //Высокочистые вещества. - 1990. - №1. - С.133-137.
14. Риган М.Ю., Стасюк Н.П. Получение высокочистого таллия //Тез. докл. XIII Украинской конференции по неорганической химии. - Ужгород, 1992. - Т.2. - С.215.

THE GROWTH OF THE HIGH PURITY TALLIUM

Rigan M.Yu., Shpyrko G.M., Gasinets S.M.

The high purity thallium have been obtained by specially established technological regimes. The methods of lead-acid etching and hyperthermal treatings possible to increased purity of thallium with $8,3 \cdot 10^{-3}$ to $2,5 \cdot 10^{-5}$ mass. %.