

УДК 546.682+543.7+54-484

ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЧИСТОГО ІНДІЮ

Риган М.Ю.

Ужгородський центр матеріалів оптичних носіїв інформації

Інституту проблем реєстрації інформації НАН України

88000, Ужгород, Замкові сходи, 4-а

Індій застосовується в напівпровідниковій технології для синтезу найважливіших, з точки зору технічного застосування, сполук InP , InAs , InSb , їх твердих розчинів, InS , InSe , InTe , CuInS_2 , CuInSe_2 , CdInS_4 , CdIn_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , ZnIn_2Se_4 та ін. [1,2].

Використання індію в радіо-, електротехніці і особливо в напівпровідниковій техніці пред'являє до нього високі вимоги по вмісту домішок, які з часом все зростають. Тому постійно розроблюються різні технологічні прийоми по видаленню домішок із індію.

В природі індій утворює 4 мінерали: індіт – FeIn_2S_4 , рокезит – CuInS_2 , джан-індіт – $\text{In}(\text{OH})_3$ і самородний індій. Із-за виняткової рідкості названі мінерали практичного застосування не мають.

Індій належить до халькофільних елементів. Він нагромаджується в сфалериті – ZnS , галеніті – RbS і халькопїриті – CuFeS_2 і ін. Найбільше індію концентрується в сульфостанатах і сульфоантимонатах цинку, свинцю і сурми, які також є мінералами. Крім цього, індій зустрічається в сполуках разом з Cd , As , Ga і Tl [3].

Таким чином, основними елементами, зв'язаними хімічно з індієм, є Cu , Fe , Pb , Sb , Zn , Cd , As , Tl , Ga , Sn , S і ін. Крім названих елементів у процесах добування і очистки індій набуває і інших домішок із реактивів, апаратури та навколишнього середовища. Так, індій, добутий з різного роду сировини і різними методами, має найрізноманітніші домішки. Вибрати метод очистки індію від

домішок легше в тому випадку, коли відомі діаграми стану його з домішками. До сьогоденішнього часу вивчено близько 50 хімічних взаємодій індію з хімічними елементами. Однак, повні діаграми стану побудовані тільки для половини з них.

Sb і As утворюють з індієм діаграми стану, які мають дистектичну точку. При цьому в даних системах утворюються сполуки InSb і InAs . В системі $\text{In} - \text{P}$ утворюється сполука InP , що має високу пружність дисоціації.

На розрізі $\text{In} - \text{S}$ виявлено чотири сульфїди: InS , In_5S_6 , In_3S_4 і In_2S_3 з боку індію утворюється область розшарування. Слід відмітити, що діаграма стану $\text{In} - \text{S}$ вивчена тільки до 60 ат. % сірки. Діаграма стану системи $\text{In} - \text{Se}$ побудована в повному концентраційному інтервалі. В ній виявлені сполуки In_2Se , InSe , In_5Se_6 і In_2Se_3 . З боку обох чистих компонентів існують вироджені евтектики. В системі $\text{In} - \text{Te}$ утворюються сполуки In_2Te , InTe , InTe_3 і In_2Te_3 .

Існують також електронні сполуки в системах $\text{In} - \text{Cu}$, $\text{In} - \text{Ag}$ і $\text{In} - \text{Au}$. Наприклад, Cu_3In , Cu_3In_4 , Ag_3In , Ag_9In_4 , Au_3In , Au_3In_4 та ін.

Численні інтерметалічні сполуки утворюються також в системах індію з Mg , Ni і рідкоземельними металами. Інтерметалічні фази бертолідного типу властиві і системам індію з Sn і Pb . Діаграми стану простого типу характерні для систем індію з Cd , Ga , Ge , Si і Bi .

З вищенаведених діаграм стану видно, що індій з хімічними елементами, які є домішками в ньому, утворює численні фази.

В літературі описані різні способи рафінування індію: послідовна цемента-

ція, хлоридний, хімічний, дистиляція, електрохімічний, амальгамний, кристало-фізична очистка [4-8].

В наших дослідженнях використовувався індій марки А 00, який по паспортних даних містить домішки в концентраціях: $\text{Cu}, \text{Cd} < 1 \cdot 10^{-5}$, $\text{Hg}, \text{Ni} < 2 \cdot 10^{-5}$, $\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zn} < 1 \cdot 10^{-4}$, $\text{Fe}, \text{Ag} < 5 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Згідно наших експериментальних досліджень в ньому виявлені, поряд з вищенаведеними, і інші домішки (табл.).

Індій є хімічно активним металом. В твердому стані активність його невелика. В твердому індію можуть розчинятися Ga, Bi, Tl, Mg, Zn, Cd, Hg, Sn і Pb. Незначну розчинність мають Al, Si, P, Ge, As, Sb, Te, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Au. З підвищенням температури реакційна здатність індію зростає. Вище температури плавлення індію розчиняє в собі більшість елементів Періодичної системи.

Таблиця. Результати хіміко-спектрального визначення домішок в індії марки ОСЧ А 00 після кислотного травлення, вакуумної плавки (1), направленої кристалізації (2) і зонної плавки (3)

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

Виходячи із фізичних і термодинамічних характеристик індію і домішок, очистку індію проводили кислотною обробкою, вакуумною плавкою і направленою кристалізацією. Індій легко розчиняється в мінеральних кислотах і тому на першій стадії очистки застосувалось кислотне травлення (HNO_3 і H_2O у співвідношенні 1:1). За допомогою травника

видалявся поверхневий шар, що містив In_2O_3 , In_2O , а також адсорбовані речовини H_2S , CO_2 та ін. Контроль за травленням зразка проводився за допомогою металографічного мікроскопа МІМ-7. Розподіл мікродомішок проводився по методиці, описаній в [9].

Наступним етапом очистки індію була вакуумна плавка (0,013-0,13 Па), яка проводилась в інтервалі 600-1100°C. В

зв'язку з низькою пружністю парів індію возгонка його відбувається при температурі вище 800°C. Леткі домішки Zn, Hg, Cd, що містяться в індії, випаровуються і конденсуються на градієнтному конденсаторі. Вище 1000°C з індію сублимує свинець. Названі домішки відділяються від індію, тому що не утворюють з ним хімічних сполук. В той же час леткі домішки S, Se, Te, As видаляються з індію в незначній мірі. Пов'язано це із значною хімічною спорідненістю цих домішок до індію (утворюються відповідні сполуки). В результаті 12-годинної вакуумної плавки в інтервалі температур 850 - 1100°C концентрації Zn, Cd, As і Pb понизили (табл.).

На заключному етапі очистки індію застосувалась направлена кристалізація, що проводилась в кварцових вакуумованих ампулах. Швидкість руху розплаву складала

1,2 мм/год. Довжина злитка індію становила 0,2-0,3 м, маса – 0,25-0,6 кг.

Експериментально встановлено, що при направленій кристалізації відбувається зменшення концентрації Cu, Ni, Fe, As, Zn в межах одного порядку. Так, концентрація міді зменшується з $2 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-6}$, нікелю – $1 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ мас. %. Очистка від Cd, Sn, Pb, Hg незначна. Необхідно відмітити, що видалення названих домішок від індію можливе тільки при застосуванні швидкостей кристалізації не вище 5 мм/год. Більш висока швидкість кристалізації понижує ефективність очистки індію від домішок.

Результати даних дослідів є підтвердженням того, що кислотне травлення, високотемпературна плавка, направлена кристалізація є ефективними методами очистки індію від домішок.

Література

1. Ворошилов В.Ю., Мотря С.Ф., Сабов М.Ю. Фізико-хімічна взаємодія в системі CuInP_2S_6 - CuCrP_2S_6 //Тези доповідей X-ої науково-технічної конференції "Складні оксиди, халькогеніди та галогеніди для функціональної електроніки", 26 - 29 вересня 2000 р., Ужгород. - С.57.
2. Материали для полупроводниковой электроники. Под ред. Радауцана С.И. и др. – Кишинев: Штиинца, 1984. – 199 с.
3. Бусев А.И. Аналитическая химия индия. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 243 с.
4. Шокол А.А., Козин Л.Ф. Очистка галлия, индия и таллия от ртути, кадмия и цинка дистилляцией примесей в вакууме при высокой температуре //УХЖ. – 1962. – Т.28. – С.699-703.
5. Muller L. Untersuchungen zur Gewinnung Von Elektrolytindium //Freiberger Forschungsh. – 1963. – Bd.90. – S.105-109.
6. Цыб П.П., Мальцев В.И. Исследование процесса очистки индия от микропримесей электролизом с ртутным электродом //ЖПХ. – 1962. – Т.35. – С.1565-1568.
7. Нижник А.Т. и др. Получение индия высокой чистоты из вторичного сырья амальгамным методом //Тр. Всес. конф. по теории процессов цветной металлургии. – Алма-Ата, 1971. – С.187.
8. Сапсин Н.П. и др. Методы получения индия, таллия, галлия и рения высокой чистоты //Труды Гиредмета, 1959. – Т.1. – С.267.
9. Юделевич И.Г. и др. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. – Новосибирск: Наука, 1980. – 223 с.

THE GROWTH OF THE HIGH PURITY INDIUM

Rigan M.Yu.

The high purity indium have been obtained by specially established technological regimes. The methods of lead-acid etching and hyperthermal treatings possible to increased purity of indium with $4,8 \cdot 10^{-3}$ to $4,7 \cdot 10^{-4}$ mass. %.