

УДК 546.23:54.482

ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЧИСТОГО СЕЛЕНУ

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

Ужгородський науково-технічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації

Інституту проблем реєстрації інформації НАН України,

88000, Ужгород, Замкові сходи, 4-а

Високочистий селен – один із основних компонентів напівпровідникових матеріалів. Він використовується як в елементарному вигляді, так і входить до складу бінарних – Cu_2Se , Ag_2Se , ZnSe , CdSe , HgSe , потрійних – CuGaSe_2 , AgInSe_2 , ZnGa_2Se_4 , CdGa_2Se_4 , Ti_3AsSe_3 та більш складних фаз – CuAsGaSe_4 , $\text{CuZn}_2\text{InSe}_4$, $\text{AgCd}_2\text{InSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ [1-3].

В природі селен існує переважно у вигляді бінарних селенідів Pb , Hg , Bi , Ag , Cu , Ca , Fe , Ni , Zn , Cd , а також потрійних сполук Ag_4SeS , CuAgSe і складних фаз $(\text{Cu}_2\text{TeAg}_2)\text{Se}$ та ін. Крім названих речовин селен знаходиться і у відходах сірчано-кислого виробництва, і в вигляді анодних шламів електролітичного рафінування міді. Анодні шлами поряд з Se містять сполуки Cu , Ag , Pb , Zn , Cd , Fe , Ni , Co , Sb , Ga , Au , Si , S , Te і ін. речовини.

В залежності від складу сировини для переробки і застосування технологічної схеми добування в кінцевому матеріалі може бути різноманітний вміст домішок. Це будуть як попутні селену домішки, так і набуті з реактивів, апаратів і навколишнього середовища [4].

Рафінуванню селену присвячені роботи [5, 6]. Селен можна добути каталітичним розкладанням селеноводню на активованому вугіллі розчиненням сірого селену у водному розчині $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а також термічним методом [7].

В зв'язку із розвитком напівпровідникової техніки і зростаючими вимогами до вихідних продуктів особлива увага приділяється добуванню селену високої чистоти, про що свідчать роботи [8-15].

Дистиляцією термічного продукту при нормальному тиску в струмені азоту, очищеному від кисню (процес можна проводити і у вакуумі), добуто селен з вмістом основного продукту 99,7 % [8]. Селен високої чистоти можна добути термічним методом [16].

Одним із методів очистки селену від Fe , Si , Cu , Bi , Ag , Pb є кристалізаційний метод. Названим методом очищали селен в роботі [17] при підвищеному тиску. В цьому випадку час існування аморфної фази дуже малий, швидкість утворення кристалів велика, що приводить до сприятливих умов для перекристалізації селену.

Досліди по зонній очистці селену, проведені в Інституті чистих реактивів [18], показали, що незважаючи на велику кількість проходів зони (40 разів) при 270°C і швидкості переміщення розплавленої зони 6 см/год, видалення із селену більшості домішок не досягається. Крім того, вихід очищеного селену незначний.

В літературі [19] відомі також дані по визначенню ефективного коефіцієнта розподілу Sn і Se методом зонної перекристалізації, який при швидкості руху зони 2,5 мм/год і її ширині 40 мм рівний 0,9.

В роботі [20] вказується, що добування і очистка селену ґрунтується на використанні високої пружності пари елементарного селену і його оксиду та розчинності H_2SeO_3 і H_2SeO_4 у кислотах і воді.

Виходячи із [21-22], селен високої чистоти можна одержати, застосувавши для видалення домішок дистиляцію, кристалізацію, хімічні і комбіновані методи очистки. Автори наводять численні результати досліджень по кожному способу очистки, використовуючи

при цьому і свої досягнення. Найбільших успіхів вони досягли при добуванні селену високої чистоти із селеноводню. Вміст більшості домішок знаходиться на рівні $10^6 - 10^7$ мас. %, а сумарний вміст 27 домішок в добутому селені становить $1,5 \cdot 10^4$ мас. %.

Очистку селену від домішок розглянемо на прикладі марки ОСЧ 17-4, що містить за паспортними даними Ag, Sn, Ga, Co, Cd кожного елемента не більше $1 \cdot 10^{-6}$, Cu, P - $2 \cdot 10^{-6}$, Ni, Sb, Mn - $3 \cdot 10^{-6}$, В, Cr, Те, Вi, Тl - $1 \cdot 10^{-5}$, Hg - $3 \cdot 10^{-5}$, Al - $4 \cdot 10^{-5}$, галогени (F, Cl, Br, I) - $7 \cdot 10^{-5}$ і S - $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Експериментальне визначення домішок в селені марки ОСЧ 17-4 показало, що є певні розбіжності в їх концентраціях, а також виявлені домішки, не наведені в паспорті [23, 24]. Найбільша розбіжність у вмісті домішок припадає на Pb, P, В, Al, S (табл.).

В даній марці селену виявлені також Zn, Ti, Na, In, Mg, Si, As, С, О і H₂O. Особливо необхідно зупинитися на вмісті в селені кисню. З літературних даних відомо, що кисень в селені знаходиться у вигляді сполук SeO₂ і H₂SeO₃ та оксидів тих металів, які мають велику спорідненість до кисню. Це Cu, Ag, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, Si, Pb, Fe, Co, Ni, As, Sb, Sn і Cr.

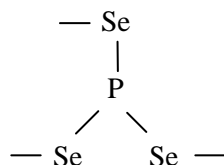
Таблиця. Результати визначення домішок в селені ОСЧ 17-4 вихідному, після кислотного травлення (1) і вакуумної дистиляції (2)

Домішки	Вміст домішок, мас. %			
	Паспортні дані	Результати визначень	1	2
Срібло	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Олово	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Галій	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Кобальт	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Кадмій	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
Мідь	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Фосфор	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Нікель	$3 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Сурма	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Свинець	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Марганець	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Бор	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Хром	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Телур	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Вісмут	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Галій	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ртуть	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Алюміній	$7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Галогени	$7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Сірка	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Натрій	-	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Титан	-	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Цинк	-	$2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
Індій	-	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Магній	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Кремній	-	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Залізо	-	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Миш'як	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Вуглець (бітуми)	-	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$

На першому етапі селен очищали від кисневмісних речовин SeO_2 , H_2SeO_3 і H_2O за допомогою концентрованої і розведеної (у співвідношенні 1:1 - 5) азотної кислоти.

Концентрована азотна кислота очищає селен від оксидних речовин на холоді, а розведена – тільки при нагріванні. В процесі кислотної обробки селену зменшується вміст більшості домішок. Це підтверджує той факт, що домішки в селені існують здебільшого у вигляді селенідів (Cu_2Se , Ag_2Se_3 , Na_2Se і ін.).

Не виявлено зміни концентрацій P, Pb, B, Te, S, In, Mg, As і галогенів. Отже, названі елементи розподілені в селені рівномірно. Елементи As, P, Sb і B служать ніби зшиваючим матеріалом окремих ланцюгів, внаслідок чого очистка селену від них затруднена. Схему утворення сітчастої структури селену з вищенаведеними елементами можна зобразити на прикладі фосфору:



Із збільшенням в селені вмісту As, P, Sb, B хімічна стійкість його по відношенню до кислот і ін. розчинників падає. Це відбувається внаслідок того, що селеніди названих елементів є реакційноздатнішими, ніж елементарний селен.

Помічено, що на початковому етапі очистки селену азотною кислотою в розчин переходить більша кількість деяких домішок, ніж на наступних. Так, при вихідній концентрації Fe, Si, Al $6 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$ і $4 \cdot 10^{-5}$ мас. % в розчині виявлено відповідно $6 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$ і $9 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Це свідчить про велику реакційну здатність селенідів. Поверхня елементарного селену, що підлягає травленню, неоднорідна, з виїмками, які є нагромадженнями селенідів. Особливо багато в поверхневому шарі знаходиться SeO_2 , більш активного, ніж селен. Наступне розчинення селену в азотній кислоті змінює концентрацію домішок по лінійному закону. Це підтверджує припущення про те, що домішки розподілені в селені рівномірно і переходять в розчин тільки після розчинення подальшого шару селену.

Сумарна кількість домішок в селені після кислотної обробки становить $6,1 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Наступним етапом очистки селену була вакуумна дистиляція, що проводилась при тиску 0,1-0,01 Па в кварцовому реакторі довжиною 0,8-1 і діаметром 0,03 м в інтервалі температур 250 - 550°C із застосуванням градієнтного конденсатора.

Експериментальні результати показали, що селен ефективно очищається від домішок, одна частина яких концентрується в залишку: Zn, Cd, Cr, Mn, Ti, Ni, Pb, Ga, In, Si і галогени, а друга – на градієнтному конденсаторі: Sn, P, Te, Hg, As і Bi.

Особливо ведуть себе в селені Al, Cr, Fe, As, Sb, In і Ga, вміст яких в залишку або на градієнтному конденсаторі залежить від наявності тих чи інших домішок. Концентрація названих домішок в залишку свідчить про присутність в селені значної кількості кисню, з якими Al, Cr, Fe, Sb і Bi утворюють термодинамічно стійкі сполуки, а також про наявність Zn, Cd, Pb, Mn, Ti, Ni і ін., які утворюють стійкі потрійні сполуки, наприклад, ZnGa_2O_4 , ZnGa_2S_4 , ZnGa_2Se_4 та ін. Агрегації в залишку оксидів сприяє відсутність активних металів Na, Cu, Ag і Mg, які з оксидами названих металів утворюють потрійні леткі сполуки, наприклад, NaAlO_2 , CuSbO_2 , AgCrO_2 , MgIn_2O_4 та ін. Хіміко - спектральний аналіз залишку дійсно засвідчив відсутність в ньому Na, Ag, Cu та Mg і наявність Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Ti і Mn.

Вміст фосфору і сурми в процесі дистиляції залишився сталим.

Сумарна кількість домішок в селені після очистки вакуумною дистиляцією становить $5,4 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Вертикальною кристалізацією селен очищається від Ag, Ga, Co, Ni, Cu, P, Sb і ін. в межах одного порядку і менше. В процесі очистки концентрація Sn, As, Sb і Bi не змінюється.

Очистка селену вертикальною кристалізацією проводилась при швидкості кристалізації 1,2 мм/год.

Зонна очистка селену застосовувалася на заключній стадії. Із-за протиріч літературних даних [16], більшість яких містить негативні результати, метод зонної плавки селену не дістав належного поширення.

Експериментально встановлено, що очистка селену від домішок зонною плавкою

відбувається при русі розплавленої зони нижче 10 мм/год. Підвищення швидкості кристалізації призводить до одержання недосконалої структури селену, яка полягає у вмісті алотропів. Так, докладне визначення будови поверхні селену показало наявність двох фаз, мікротвердість яких складає 5,6 і $31 \cdot 10^3$ кг/м².

Перетворення селену із склоподібного стану в кристалічний відбувається ефективно при швидкостях руху розплавленої зони менше 6 мм/год. Причому виявлено, що вміст домішок

металів, металоїдів і газових вкраплень із зменшенням швидкостей руху зони зростає в кінці злитка. Найвищий ступінь чистоти досягнутий при використанні руху розплавленої зони 1,2 і 0,4 мм/год.

Направленою кристалізацією і зонною плавкою одержано високочистий монокристалічний зразок селену, який кристалізується в гексагональній структурі. Він є найбільш термодинамічно стійкою модифікацією селену, яка володіє напівпровідниковими властивостями.

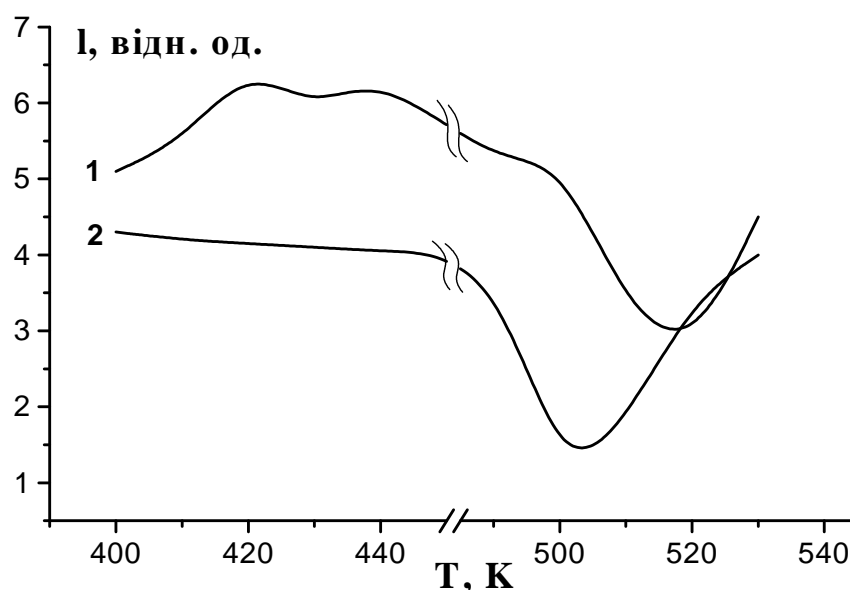


Рис. Термограми селену:
1 – вихідного склоподібного;
2 – очищеного кристалічного

На рис. наведені термограми аморфного та гексагонального селену, які характеризують його склоподібний та кристалічний стани.

Сумарна кількість домішок в монокристалі селену після очистки його направленою кристалізацією становить $2,3 \cdot 10^{-4}$, а зонної плавки – $4,7 \cdot 10^{-5}$ мас. %.

Література

1. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. Новоселовой А.В. и др. - Изд-во: Наука, 1979. - 339 с.
2. Риган М.Ю., Качер І.Е., Дурдинець Л.М. Дослідження хімічної взаємодії елементів при синтезі високочистих тіо- і селеноалюмініатів кадмію //Тез. доп. X науково-технічної конференції. “Складні оксиди, халькогеніди та галогеніди для функціональної електроніки”, 26-29 вересня 2000 р., Ужгород. - С.78.
3. Парасюк О.В., Юрченко О.М., Піскач Л.В., Панкевич В.З. Вирощування монокристалів $CdGa_2Se_4$ //Тез. доп. XVI Української конференції з неорганічної хімії за участю закор-

- донних учених, 20-24 вересня 2004 р., Ужгород. – С.153.
4. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. - М.: Металлургия, 1968. - 229 с.
 5. Козьмин Ю.А. Новый способ рафинирования селена //Сб. научн. тр. Всес. горнометаллург. ин-та цвет. мет. - 1960. - № 6. - С.363-371.
 6. Шапов Р.А., Нестеров В.Н. и др. Опытные промышленные испытания вакуумного рафинирования селена в аппарате непрерывного действия //Тр. Ин-та металлург. и обогащ. АН Каз. ССР - 1967. - Т.26. - С.13-21.
 7. Ивашенцев Н.И. Получение высокочистого селена термическим способом //Труды Томского ун-та. 1972. - № 170. - С.143-145.
 8. Плетнева Н.Б. Способ получения селена высокой чистоты // Цвет. металлы - 1961. - № 1. - С.55-60.
 9. Невский О.Б., Румянцев Ю.В., Вигдорович Е.И. Получение селена высокой чистоты //Ж. прикл. химии - 1971. - № 10. - С. 2198-2202.
 10. Чурбанов М.Ф., Николаев Л.И., Улеватый В.Б., Скрипачев И.В. Глубокая очистка серы и селена термическим методом //Получение и анализ чистых веществ - 1977. - № 2. - С.36-39.
 11. Сафонов В.В., Киндяков П.С. Получение селена высокой чистоты из технического селена методом хлорирования его в солянокислой среде газообразным хлором //Изв. высш. уч. завед. Цветная металлургия - 1961. - № 2. - С.88-91.
 12. Плотников В.И. Очистка селена от некоторых примесей с использованием гидроокиси железа //Хим. наука и промышленность - 1959. - № 5. - С.676-677.
 13. Almassy G., Kotsis E., Kotsis T. Herstellung von reinselen Mittelseiner Ionenaustauschmethode //Acta scient hung. - 1962. - V.33, № 2. - P.187-195.
 14. Badensha S., Monzka P., Smith S. Chalcogenide esters reactive intermediates in Selenium and Tellurium purifications //Can.J.Chem. - 1983. - V.61. - N 29. - P.2199-2202.
 15. Чижигов Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. – М.: Наука, 1964. - 163 с.
 16. Футаков Л.И., Димитрова З., Симеонова З. Лабораторные исследования получения чистого селена //Научн. труды Пловдив.ун-та. хим. - 1984. - Т.22, №1. - С.83-97.
 17. Козырев П.Г. Выращивание кристаллов гексагонального селена //Ж. техн. физики - 1958. - Т.28, № 3. - С.1176-1178.
 18. Плетнева Н.В. Способы получения селена высокой чистоты //Цветные металлы - 1961. - № 1. - С.37-39.
 19. Чижигов Д.И., Эдельштейн В.М. О коэффициенте распределения олова в селене //ФТТ - 1960. - Т.11, №5. - С.961-962.
 20. Кудрявцев А.А. Получение технического селена методом вакуумной возгонки //Изв. высш. учебн. зав. Химия и химическая технология – 1960. – Т.3, №1. - С.151-153.
 21. Чурбанов М.Ф., Скрипачев И.В. Получение высокочистого селена //Высокочистые вещества - 1988. - № 5. - С.20-31.
 22. Герасимов В.С. О переработке технического селена на чистые марки //Тез. докл. 3-го Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов, 23-26 апреля 1986 г., Караганда. - С.356.
 23. Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. – Новосибирск: Наука, 1980. – 223 с.
 24. Способ определения битумов в сере. А.с. 941892 СССР. МКИ 01 N 21/78. //Погойда И.И., Крафчик С.С., Головей М.И., Цяпечь Э.В. N 3211453. Заявлено 01.12.80. Опубликовано 23.04.82. Бюл. N 25. - 4 с.

THE GROWTH OF THE HIGH PURITY SELENIUM

Rigan M.Yu., Rubish V.M., Gasinets S.M., Shpirko G.M.

The high purity selenium have been obtained by specially established technological regimes. The methods of lead-acid etching and hyperthermal treatings possible to increased purity of selenium with $4,4 \cdot 10^{-2}$ to $4,7 \cdot 10^{-5}$ mass. %.