

Синтез халькогенидов свинца, мышьяка и висмута с жидкостным капсулированием

© Б.А. Таллерчик, С.Б. Бойко[¶], С.В. Штельмах

Научно-исследовательский институт „Гириконд“,
194223 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 февраля 2011 г. Принята к печати 4 марта 2011 г.)

Исследована возможность синтеза халькогенидов свинца, мышьяка и висмута с использованием метода жидкостного капсулирования. Приведены режимы, результаты синтеза PbSe, PbS, PbTe, Bi₂Te₃, As₂Te₃, а также растворов в системах PbSe–CdSe, Bi₂Te₃–Bi₂Se₃. Полученные материалы использовались для изготовления тонкопленочных фотоприемников и интерференционных фильтров инфракрасного диапазона. Даны рекомендации по выбору флюсов для жидкостного капсулирования и по температурным режимам синтеза.

1. Введение

Фотоприемники и фотолюминесцентные излучатели на ближнюю и среднюю области инфракрасного (ИК) спектра часто изготавливаются на основе поликристаллических пленок халькогенидов свинца PbS, PbSe, PbTe и их твердых растворов [1–6]. Ряд халькогенидов (Bi₂Te₃ и твердые растворы Bi₂Te₃–Bi₂Se₃, Bi₂Te₃–Sb₂Te₃) находят широкое применение в качестве термоэлектрических материалов [7]. Халькогениды PbTe и другие используются для изготовления интерференционных фильтров [8–10].

При этом материалом для напыления пленок служат поликристаллические слитки, полученные из элементов, взятых в стехиометрических соотношениях. Синтез обычно проводится в вакуумированных (10⁻⁵–10⁻⁶ Торр) кварцевых ампулах [7,11–14]. При этом получается неоднородный по структуре, частично пористый материал. Этот метод общепринят, но имеет и недостатки. Он трудоемок, нетехнологичен и малопроизводителен. Было бы интересно синтезировать эти материалы по более простой схеме — с жидкостным капсулированием на воздухе [15–18].

Применению такого способа синтеза и посвящена данная работа.

2. Техника эксперимента

Синтез проводился путем сплавления элементов, в пробирках или стаканах из кварцевого стекла. Мы использовали по возможности чистые вещества следующих марок.

1. Свинец металлический: С-0000 (ГОСТ 22861-77), С-000 (ГОСТ 3778-74).
2. Селен элементарный: ОСЧ 17-4 (ГОСТ 5455-74) и ОСЧ 22-4 (ТУ 6-09-2521-77).
3. Кадмий металлический особой чистоты, сорт 1 (БКО 028 011 ТУ).
4. Висмут металлический ОСЧ 11-4 (ЦМТУ 05-159-69).

5. Теллур специальной чистоты марки Т-сТ (ТУ 1769-096-00194429-2003).

6. Сера элементарная ОСЧ 15-3 (ТУ 6-09-2546-77).

7. Мышьяк металлический специальный высокой чистоты (99.9999%), Япония.

8. Бора (III) окись: ОСЧ 12-3 (ТУ 6-09-3558-78).

9. Калий хлористый марки ЧДА (ГОСТ 4234-77).

10. Литий хлористый безводный марки ХЧ (ТУ 6-09-3768-83).

Синтез проводился в печи КО-14 (Германия) с силиновыми стержнями–нагревателями. Температурный режим задавался и регулировался с помощью терморегулятора ТП403-30а по пропорционально-интегрально-дифференциальному (ПИД) закону. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных материалов и полученных из них вакуумным испарением слоев проводили на дифрактометре Дрон-2.0, съемка в фильтрованном $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении.

Важно выбирать температурный режим синтеза с учетом температур плавления и температурных зависимостей давления паров исходных элементов и конечного продукта.

Необходимо подобрать соответствующие материалы (флюсы), создающие эффект жидкостного капсулирования. Эти материалы должны иметь возможно более низкую температуру плавления, низкое давление паров при температурах синтеза, возможно меньше взаимодействовать с реактивами, используемыми для синтеза. Полезно, чтобы флюс имел плотность ниже, чем плотность расплавов исходных элементов и конечного продукта синтеза, и легко отделялся от полученного слитка или отмывался подходящими растворителями (водой, спиртом и др.).

В табл. 1 приведены некоторые свойства перспективных для жидкостного капсулирования материалов. Наиболее привлекательны для применения В₂О₃ и эвтектический состав KCl (40 мол %) + LiCl (60 мол %) [19,20], хотя последний состав содержит гигроскопичный хлористый литий, что создает некоторые проблемы. Кроме того, хлориды имеют довольно высокое давление паров, т.е. менее хороши для синтеза при высоких температу-

[¶] E-mail: boikoserg@yandex.ru

Таблица 1. Материалы, перспективные для жидкостного капсулирования

Материал	Температура плавления, °C	Температура, при которой $p = 10^{-2}$ Торр	Температура кипения, °C	Плотность, г/см ³	Растворимость в воде при 100°C, на 100 вес.ч. воды
B ₂ O ₃	450	1700	2000	1.844	15.7
LiCl	614	—	1360	2.07	128.4
NaCl	801	670	1413	2.16	39.2
KCl	772	635	1500	1.99	56.2
LiCl 60 мол% + KCl 40 мол% [19]	352	—	—	—	—

Таблица 2. Режимы синтеза и результаты рентгенофазового анализа синтезированных халькогенидов и пленок из них

Состав шихты (в грамм-атомах)	Номера синтезов	Результат РФА слитка	Флюс, РФА пленок, полученных из синтезированных материалов	Режим синтеза
1Pb: 1Se	2008-C	PbSe, нарост: PbSe + Se	B ₂ O ₃	Скорость нагрева до 1120°C — 12.6 град/мин. Рис. 1. Фоточувствительные пленки
1Pb: 1.05Se	2008-35	PbSe, нарост: PbSe + слабо Se	B ₂ O ₃	Скорость нагрева до 500°C — 8.3 град/мин. Рис. 2. Фоточувствительные пленки
1Pb: 1.02Se	2008-36	PbSe	B ₂ O ₃ ; пленка: PbSe, $a = 6.135 \text{ \AA}$ текстура (100)	Скорость нагрева до 500°C — 8.3 град/мин Фоточувствительные пленки
1Pb: 1.02Se	2008-37	PbSe	B ₂ O ₃ ; пленка: PbSe, $a = 6.127 \text{ \AA}$	Скорость нагрева до 500°C — 4.2 град/мин Высокая фоточувствительность пленок
1Pb: 1.05Se	2008-38	PbSe	B ₂ O ₃ ; пленка: PbSe, $a = 6.128 \text{ \AA}$ текстура (100)	Скорость нагрева до 500°C — 4.2 град/мин. Рис. 3. Высокая фоточувствительность пленок
0.96Pb: 0.04Cd: 1.04Se	2008-48	Структура PbSe	40 мол% KCl + 60 мол% LiCl	Скорость нагрева до 500°C — 4.2 град/мин Фоточувствительные пленки
2Bi: 3Te	2008-32	Bi ₂ Te ₃	B ₂ O ₃	Скорость нагрева до 300°C — 10 град/мин. Рис. 4.
2Bi: 2.58Te: 0.42Se	2008-34	Структура Bi ₂ Te ₃	B ₂ O ₃ , Bi ₂ Te ₃	Скорость нагрева до 300°C — 10 град/мин
1Pb: 1Te	2008-A	PbTe	B ₂ O ₃	Скорость нагрева до 970°C — 10.8 град/мин
1Pb: 1Te	2009-44	PbTe	B ₂ O ₃	Скорость нагрева до 970°C — 8.1 град/мин
1Pb: 1.0825Te	2009-45	PbTe, линии шире, чем у 2009-44	B ₂ O ₃	Скорость нагрева до 980°C — 8.1 град/мин
1Pb: 1Te	2009-46	PbTe	40 мол% KCl + 60 мол% LiCl	Скорость нагрева до 100°C — 8.3 град/мин
1Pb: 1Te	2009-53	PbTe	B ₂ O ₃	Скорость нагрева до 1000°C — 8.3 град/мин
1Pb + 1.1S	2009-57	PbS	B ₂ O ₃	Скорость нагрева до 500°C — 4.2 град/мин Фоточувствительные пленки

рах. В работе мы исследовали синтез халькогенидов PbS, PbSe, PbSe—CdSe, PbTe, Bi₂Te₃, Bi₂Te₃—Bi₂Se₃ и As₂Te₃.

3. Результаты и их обсуждение

Синтез проводился, как правило, с использованием элементов, давление паров которых высоко уже при довольно низких температурах. Поэтому было важно выбрать такой температурный режим, чтобы, по возможности, снизить потерю этих легколетучих элементов за счет образования соединений, имеющих более низкое давление паров. Это особенно важно при синтезе PbS, PbSe, PbSe—CdSe, As₂Te₃, так как давление паров серы, мышьяка и селена в 1 мм рт.ст. достигается уже при

температурах 189, 372 и 363°C соответственно. Для иллюстрации важности выбора режима синтеза в табл. 2 приведены результаты РФА синтезированных слитков и полученных из них слоев, а на рис. 1–4 фотографии слитков халькогенидов, изготовленных при различных условиях синтеза при использовании в качестве флюса B₂O₃ (расстояние между линиями на рис. 1–4 равно 1 см). Конечная температура синтеза халькогенидов была на 50–100°C выше температуры ликвидуса соответствующих соединений.

При сравнении слитков исходного состава от PbSe до PbSe_{1.05}, синтезированных под B₂O₃ (рис. 1–3), видно, что при быстром нагреве в начале синтеза (рис. 1, синтез 2008-C, скорость нагрева до 1120°C — 12.6 град/мин) на слитке образуется нарост, вызванный интенсивным ис-

парением селена. При РФА материала нароста (табл. 2) установлено, что он состоит из PbSe и Se. В меньшей степени наблюдается образование нароста такого же состава при снижении скорости нагрева на начальном участке до 8.3 град/мин (рис. 2) даже при сверхстехиометрическом содержании селена в шихте. При скорости

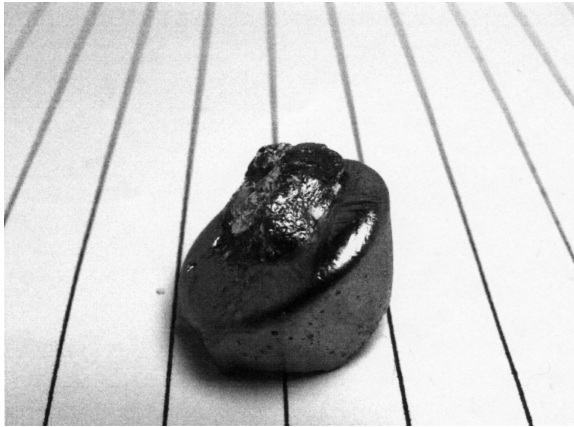


Рис. 1. Слиток PbSe, синтез 2008-С под V_2O_3 .

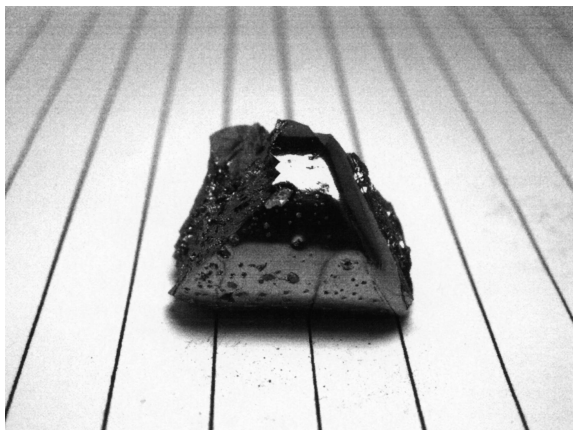


Рис. 2. Слиток PbSe, синтез 2008-35 под V_2O_3 .

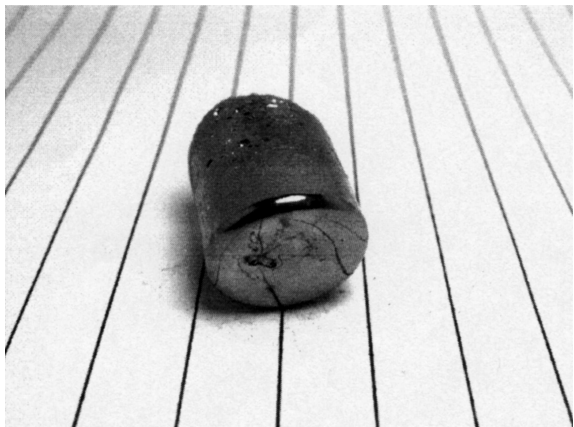


Рис. 3. Слиток PbSe, синтез 2008-38 под V_2O_3 .

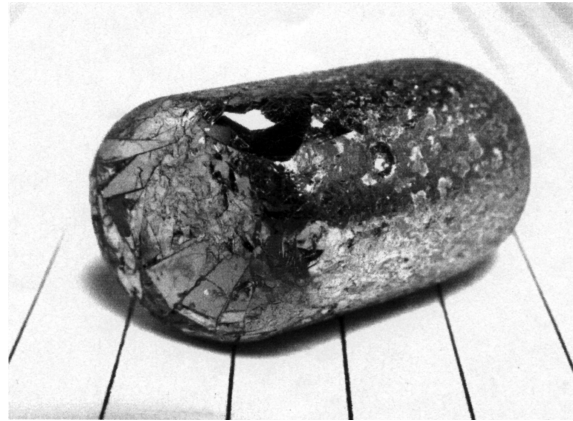


Рис. 4. Слиток Bi_2Te_3 , синтез 2008-32 под V_2O_3 .

нагрева около 4 град/мин на начальном участке уверенно получаем плотные слитки селенида свинца (рис. 3).

Пленки, полученные из таких слитков, обладающие высокой фоточувствительностью на уровне пленок из материалов, синтезированных в вакуумированных ампулах, отмечены в табл. 2.

Проблемы с испарением исходных элементов не возникают при синтезе Bi_2Te_3 (максимальная температура синтеза $700^\circ C$, скорость нагрева до $300^\circ C$ — 10 град/мин, давление паров Bi и Te — невысокое) (рис. 4) и при синтезе As_2Te_3 (максимальная температура синтеза $500^\circ C$, а скорость нагрева до $500^\circ C$ — 5.6 град/мин). Синтез PbTe под V_2O_3 (максимальная температура синтеза $970^\circ C$, скорость нагрева — 8.1 град/мин, давление паров Te при $T \approx 400^\circ C$ на 2 порядка ниже давления паров Se) проходит легко.

Было проведено сравнение халькогенидов (селенидов и сульфидов) свинца и мышьяка, синтезированных по обычной технологии в откачанных ампулах и по технологии с жидкостным капсулированием. Дифрактограммы халькогенидов, полученных двумя методами, идентичны.

4. Заключение

При синтезе PbSe под слоем V_2O_3 на воздухе получены слитки, из которых изготовлены тонкопленочные элементы для фоторезистивных приемников с высокой чувствительностью, не уступающие по характеристикам приемникам, полученным из слитков, синтезированных в вакуумированных ампулах. Под флюсом KCl–LiCl получают также однофазные слитки PbSe.

Слитки PbTe, синтезированные под слоем V_2O_3 , успешно используются для получения интерференционных длинноволновых фильтров. Синтез Bi_2Te_3 , Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 , As_2Te_3 проводился для того, чтобы исследовать оптические свойства тонких пленок, полученных вакуумным испарением этих материалов на различные подложки. Такие слои могут быть использованы в различных интерференционных фильтрах. Эта работа продолжается.

Авторы благодарят С.П. Тесленко за помощь при проведении рентгенографических исследований, а В.А. Крупенникова за помощь в экспериментальных синтезах.

Список литературы

- [1] Л. Дийков, Ф. Медведев, Ю. Шелехин и др. *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*, **6**, 26 (2000).
- [2] Н. Горбунов, С. Варфоломеев, Л. Дийков, Ф. Медведев. *Компоненты и технологии*, **6**, 46 (2004).
- [3] В.Г. Буткевич, В.Д. Бочков, Е.Р. Глобус. *Прикл. физика*, **6**, 66 (2001).
- [4] С.П. Варфоломеев, Н.Э. Мазина. *Датчики и системы*, **6**, 22 (2006).
- [5] А.Е. Гамарц, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. *ФТП*, **40** (6), 683 (2006).
- [6] Ф.Ф. Сизов. *Зарубеж. электрон. техн.*, **24**, 3 (1977).
- [7] *Материалы, используемые в полупроводниковых приборах*, под ред. К. Хогарта (М., Мир, 1968) с. 97, 209, 271, 307 [Пер. с англ.: *Materials used in semiconductor devices*, ed. by С.А. Hogarth (N.Y.–London, Sydney, 1965)].
- [8] М.А. Гисин, Р.М. Мустаев, А.Г. Учайкин. *Опт.-мех. пром-сть*, **6**, 8 (1980).
- [9] Н. Тропина, А. Тропин. *Компоненты и технологии*, **11**, 152 (2008).
- [10] Е.Н. Котликов, В.А. Иванов, В.А. Крупенников, Б.А. Таллерчик, А.Н. Тропин. *Опт. и спектр.*, **103** (6), 983 (2007).
- [11] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые соединения, их получение и свойства* (М., Наука, 1967) с. 176.
- [12] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, А.И. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS* (М., Наука, 1968) с. 19.
- [13] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}* (М., Наука, 1975) с. 196.
- [14] Ю.В. Андреев, Б.А. Таллерчик, И.В. Маркевич. *Неорг. матер.*, **22** (2), 323 (1986).
- [15] J.V. Mullin, V.W. Straughan, W.S. Brickell. *J. Phys. Chem. Sol.*, **26**, 782 (1965).
- [16] R.J. Vaughan, R.A. Lefever. *Mater. Res. Bull.*, **4** (10), 721 (1969).
- [17] А.Я. Нашельский. *Технология полупроводниковых материалов* (М., Металлургия, 1972) с. 360.
- [18] Л.Г. Перминова, Е.Б. Соколов, Г.А. Найда. *Зарубеж. электрон. техн.*, **14**, 36 (1978).
- [19] Б.В. Некрасов. *Основы общей технологии* (М., Химия, 1970) т. 3, с. 28.
- [20] В.Е. Хряпин. *Справочник паяльщика* (М., Машиностроение, 1981) с. 120.

Редактор Т.А. Полянская

Synthesis of lead, arsenic and bismuth chalcogenides with liquid encapsulation

B.A. Tallerchik, S.B. Boiko, S.V. Shtelmah

Scientific research institute „Giricond“,
194223 St. Petersburg, Russia

Abstract The possibility of synthesis of lead, arsenic and bismuth chalcogenides with liquid encapsulation have been investigated. The regimes and results of PbSe, PbS, PbTe, Bi₂Te₃, As₂Te₃ and solid solutions PbSe–CdSe, Bi₂Te₃–Bi₂Se₃ are given. The received materials were used for manufacturing thin-film photocells and interference filters infrared radiation. Recommendations for choice of liquid encapsulators and temperature regimes of synthesis are given.