

© А.С. ВЫСОКИХ, П.В. МИОДУШЕВСКИЙ, П.О. АНДРЕЕВ

alex_582@mail.ru

УДК 544.72.02, 546.(639.2+265.13)

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ SmS ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ*

АННОТАЦИЯ. Составлены уравнения химических реакций, протекающих между Sm и S, образующимися фазами при термической обработке шихты в запаянной ампуле при 500-1370 К, в танталовом тигле при 1300-2450 К. Выделены режимы отжига для формирования образцов необходимого зернового и фазового составов. Получены изделия из SmS для напыления пленок, полупроводниковых преобразователей термогенераторов, пленки тензодатчиков.

SUMMARY. The authors worked out the equations of chemical reactions that take place between Sm and S, phases formed during thermal processing of the charge in proprietary ampoule at 500-1370 K, Crucible from tantal at 1300-2450 K. The samples of annealing modes of required grain and phase compositions are determined. The products from SmS for film spraying, termogenerators semiconductor converters, film tensotransformers are obtained.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Сульфиды самария, фазовый состав, температурные интервалы, взаимодействие фаз.

KEY WORDS. Samarium sulfides, phase composition, temperature ranges, interaction of phases.

Полупроводниковые тензочувствительные материалы на основе моносulfида самария (SmS) превосходят по своим параметрам все существующие материалы для тензорезисторных датчиков механических величин: деформации, давления, силы, момента, перемещений, ускорения, вибрации. Важнейшей характеристикой чувствительности датчиков является Н-фактор, который пропорционален отношению изменения электрического сопротивления к самому сопротивлению ($K \sim \Delta R/R$). Для металлических сенсоров Н-фактор составляет 2-3, для поликристаллической пленки SmS приблизительно 20-50 и имеет максимальное значение для монокристалла 200. Тугоплавкий вырожденный полупроводник SmS (количество электронов в зоне проводимости $n \approx 10^{19}-10^{21} \text{ см}^{-3}$ [1]) — является также перспективным материалом n-типа термоэлектродгенераторов. Высокие значения термоЭДС (α до 480 мкВ/град) и электропроводности (σ до $550 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), высокая термическая стабильность в инертной атмосфере определяют эффективность материала для высокотемпературных преобразователей энергии [2].

Практическая значимость SmS определяет необходимость совершенствования технологических режимов изготовления исходных изделий из SmS, порошка заданной дисперсности и таблеток, используемых для напыления пленок, кубиков или цилиндров для термоэлектрических генераторов, пленок тензопреобразователей.

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг. (ГК № 6К/143-09 (П646)).

Сведений по получению геометрических изделий из SmS в литературе не обнаружено.

Цель настоящей работы состоит в установлении зависимости фазового и зеренного состава шихты от условия ее обработки в кварцевых ампулах при 500-1450 К, в танталовых тиглях при 1500-2100 К, а также определении условий получения изделий из SmS порошка, таблеток, кубиков, пленок.

Экспериментальная часть. Получают SmS в две стадии. Реакции между Sm и S проводят в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах [1], [3], [4]. Взаимодействие элементов приводит к образованию в каждой отдельной частице слоев фаз диаграммы системы Sm-S. От центра частиц к поверхности следуют фазы Sm, SmS, Sm_3S_4 , Sm_2S_3 , SmS_2 . С повышением температуры обработки ампул фазовый состав шихты стремится к составам, заданным исходным соотношением компонентов. Высокотемпературную обработку шихты проводят при 1800-2500 К в танталовых тиглях. Выше 1900 К в заметной степени начинается протекать реакция $4\text{SmS} \rightarrow \text{Sm}_3\text{S}_4 + \text{Sm}$ [1].

В системе Sm-S моносulfид самария образует область гомогенности $(50-54) \pm 0,5$ ат. % Sm, кристаллизуется в кубической сингонии, СТ NaCl, $a = 0,596$ нм, плавится конгруэнтно при температуре 2370 К [5], [6]. Фаза Sm_3S_4 кристаллизуется в кубической сингонии (СТ Th_3P_4), плавится конгруэнтно при температуре 2350 К [5], [6]. Sm_2S_3 имеет низкотемпературную модификацию ромбической сингонии типа $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ высокотемпературной кубической сингонии типа Th_3P_4 . Формула SmS_{2-x} описывает составы, образующиеся в процессе синтеза, которые на дифрактограммах проявляются в виде рефлексов кубической сингонии [3], [6].

Исходными веществами являлись металлический самарий марки См-1 и сера «ос. ч» марки 16-3. Используемая техника проведения ампульного метода синтеза сульфидов самария, а также их высокотемпературная обработка детально описана в [1], [3], [4]. Размельчение образцов после ампульного синтеза или высокотемпературного отжига проводили в фарфоровых ступках. Фракции выделяли при просеивании на ситах. Для прессования изделий из SmS использовали специально изготовленные формы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-7 с использованием фильтрованного (Fe-фильтр) Co K_α -излучения. Идентификацию рентгенограмм проводили по стандартным методикам, используя программные комплексы Powder 2.0 и PDWin 4.0 [3]. Фазовый состав поверхностных слоев образцов и пленок SmS на глубине до 0,5-1,0 нм определяли методом оже-спектроскопии, на электронном спектро스코пе химических анализов ESCALAB 210. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили при нахождении навесок массой 0,1 г в кварцевой ампуле объемом 0,3 см³. Скорость нагрева составляет 10 К/мин.

Результаты и обсуждение. Разработана технологическая схема синтеза SmS (рис. 1), показывающая зависимость фазового состава продуктов взаимодействия самария с серой, реакцией между сульфидом самария, в зависимости от термических условий обработки шихты.

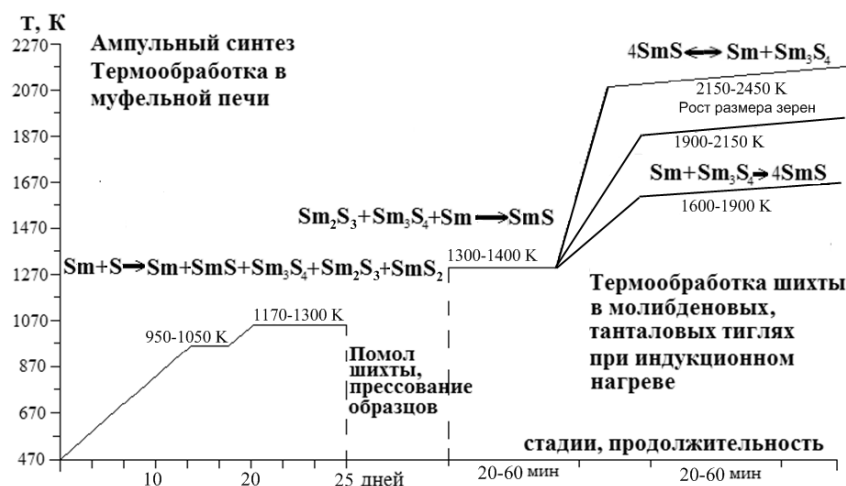
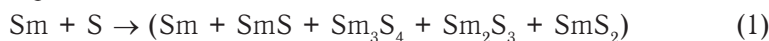


Рис. 1. Схема ампульной стадии и высокотемпературной обработки синтеза моносulfида самария.

Предложено использовать стружку Sm, получаемую технологичным способом, высверливанием массивного образца. Толщина стружки составляет 0,01-0,05 мм, удельная поверхность 1 г стружки — около 100-120 см². В стружке имеются поперечные и продольные трещины, что увеличивает площадь контакта металлического самария с газообразной серой при термообработке. По данным ДТА в процессе нагрева экзоэффект взаимодействия самария с серой, находящихся в запаянной кварцевой ампуле, начинает проявляться при 450 К, что согласуется с данными работы [4]. Для снижения взрывоопасности запаянных ампул, которая может возникнуть вследствие перегрева шихты из-за экзотермической реакции самария с серой, температуру поднимали по 50 К в сутки.

При достижении температур 770-870 К, сера вступает в реакцию с самарием с образованием фаз:



Количественное соотношение образующихся сульфидов самария зависит от дисперсности самария и условий термической обработки. Соотношение фаз в правой части уравнения 1 таково, что сохраняется атомное соотношение 1Sm : 1S. При обработке шихты до температур 800-850 К преимущественно образуется фаза SmS₂. Фаза образуется по поверхности зерен, имеет рыхлую зеренную структуру. Термическая обработка шихты при 920-970 К приводит к термическому распаду SmS₂.



В шихте увеличивается содержание Sm₂S₃. Выделившаяся газообразная сера вступает во взаимодействие преимущественно с металлическим самарием, увеличивая выход SmS. Повышение температуры обработки до 1100-1300 К приводит к увеличению выхода SmS, за счет взаимодействия фаз, спекшихся в пределах отдельных частиц.



Однако заметная часть фазы Sm₂S₃, особенно образовавшаяся в процессе термической диссоциации SmS₂, отделяется от частиц и не находится в контак-

те с оставшимся металлическим самарием, не вступает с ним в химическое взаимодействие. Впервые установлено увеличение выхода моносulfида самария в процессе отжига шихты при 1170-1370 К. Наиболее вероятно при данных температурах возрастает летучесть самария и протекает его взаимодействие с фазами Sm_3S_4 и Sm_2S_3 по реакции 3 и 5.



Недостатком обработки шихты при 1170-1370 К является образование налета на внутренней поверхности ампул. Часть металлического самария осаждается на стенках ампул, с которых уже не отделяется без следов прилипающего SiO_2 и не может быть использована в дальнейшем синтезе.

После ампульного этапа синтеза получается спеченно-порошкообразная шихта, легко размельчаемая в ступке при небольших механических воздействиях. Шихта состоит из оставшихся частиц самария с размером, от микрон до миллиметра, порошков фаз SmS (70-95%), Sm_3S_4 (10-30%). Присутствуют также следы фазы Sm_2S_3 . Методом оже-спектроскопии установлено, что шихта склонна окисляться в поверхностном слое с образованием фаз $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$, Sm_2O_3 (рис. 2 В). Перетирание шихты, прессование проводили на воздухе.

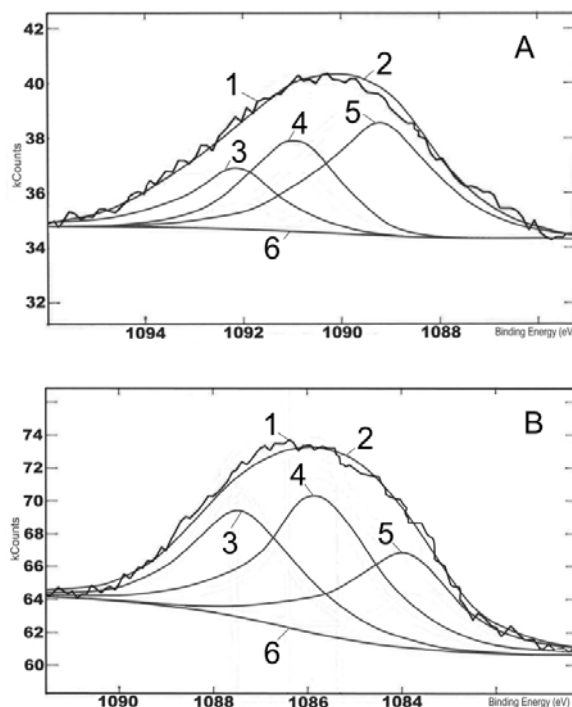


Рис. 2. Оже-спектрограммы образцов моносulfида самария:

А — после высокотемпературной обработки в танталовом тигле (1900-2100 К);

В — после ампульного этапа синтеза, исходное соотношение элементов Sm и S 1:1.

Присутствуют линии: 1 — экспериментальные линии излучений электронных переходов от атомов самария; 2 — линии суммы площадей моделируемых пиков. Моделируемые пики излучений от атомов самария в составе соединений:

3 — $(x \cdot \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (1-x) \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3)$; 4 — $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$; 5 — SmS . 6 — базовые линии

При высокотемпературной обработке шихта находится в танталовом тигле, который индукционно нагревают, реактор троекратно вакуумируют и заполняют аргоном [1], [3], [4]. Введена стадия термообработки шихты при 1300-1400 К. По данным РФА, на данной стадии до 90% фазы Sm_3S_4 вступает в реакцию. Не установлено заметного улетучивания самария за пределы тигля. Для более высоких температур разработаны три режима обработки шихты, формирующие фазовый и зеренный состав образцов. Термообработка при 1600-1900 К приводит к наибольшему смещению фазовых взаимодействий в сторону образования SmS. Образцы слабо спечены. При их размельчении высок выход (более 80%) мелкодисперсной фракции, с размерами зерен менее 60 мк. Зерна имеют овальную форму, грани слабо выражены. Характеристики порошка SmS оптимальны для формирования массивных изделий — таблеток диаметром 50, 75, 100 мм.

Образцы, обработанные при 1900-2150 К, характеризуются усадкой объема, вследствие спекания и формирования зеренной микроструктуры. Еще слабо выражен процесс термической диссоциации SmS. Фаза Sm_3S_4 обнаруживается в следовых количествах и только при анализе микроструктуры. Характеристики спеченных образцов являются подходящими для выпиливания кубиков для термогенераторов, либо прессования кубиков из помола отходов (рис. 3).



Рис. 3. Фотографии таблетки SmS и кубиков SmS для термоэлектрогенератора

Обработка шихты при 2150-2450 К приводит к получению плотноспеченных, оплавленных или литых образцов со сформированной зеренной структурой. Ввиду частичной термической диссоциации SmS в образцах присутствуют единичные примесные внедрения фазы Sm_3S_4 , находящейся между зернами SmS. При помоле образцов имеется наибольший выход фракций — 90-100 мк, 100-110 мк (\approx по 30%) масс образцов. У зерен явно выражены плоские грани скола, они слабо сцепляются при прессовании.

Порошки, полученные размельчением образцов, обработанных при высоких температурах, устойчивы к окислению. В поверхностном слое 0,5-1,0 нм содержится 60-70% SmS и около 20% $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{S}$ (рис. 2А).

Установлены закономерности процессов получения пленок SmS методом электровзрывного напыления. Напыление проводится в камере высокого вакуума не менее 10^{-6} мм. рт. ст. Порошок SmS шнеком из бункера направляется на вольфрамовый нагреватель. Образующийся пар оседает на подложку, покрытую слоем SiO (рис. 4). Метод позволяет получать пленки SmS высокого

качества. Основными параметрами, влияющими на качество покрытий, являются дисперсность моносulfида самария, температура подложки и испарителя, скорость испарения, расстояние от испарителя до подложки, природа подложки. Следует заметить, что все перечисленные параметры взаимосвязаны.

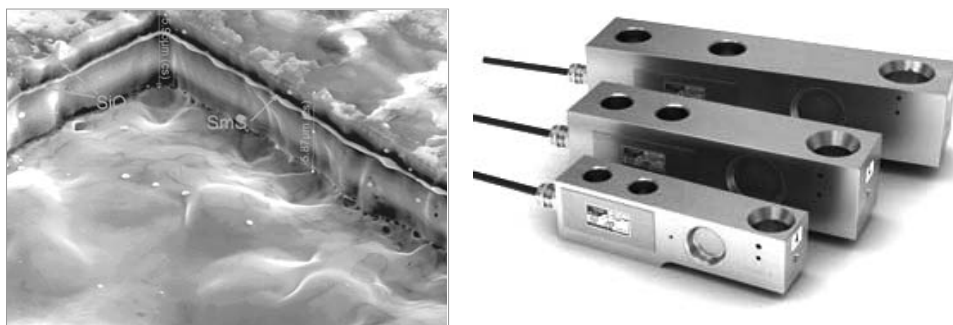


Рис. 4. Фотографии лазерного среза тензорезистора на основе SmS (толщина пленки SmS около 150 нм) и тензодатчиков давления

Оптимальная дисперсность моносulfида самария для напыления пленок электровзрывным методом подбиралась экспериментально и составляет 90-120 мк. При дисперсности менее 90 мк происходит слипание частичек вещества, что приводит к несоразмерному высыпанию порошка SmS на испаритель, и как следствие — увеличению времени напыления и загрязнению штока, подающего вещество. При дисперсности более 120 мк и постоянной скорости подачи порошка моносulfида самария вещество не успевает испаряться с поверхности испарителя, тем самым изменяя стехиометрический состав пара и напыляемой пленки.

Подложка, на которую осаждается моносulfид самария, должна быть нагрета до 570 К. Только в этом случае обеспечивается достаточно хорошая адгезия SmS с материалом подложки. Слишком низкая температура подложки препятствует равномерному распределению адсорбируемых атомов: они группируются в «островки» разной толщины, часто не связанные друг с другом. Наоборот, слишком высокая температура подложки приводит к отрыву только что осевших атомов, к их «реиспарению». Если же температура подложки недостаточно высока, то пленка SmS отслаивается.

Оптимальная температура нагревателя при испарения моносulfида самария 2770 К. При температуре ниже 2700 К и постоянной скорости подачи порошка моносulfида самария вещество не успевает испаряться с поверхности испарителя, тем самым изменяя стехиометрический состав пара и напыляемой пленки. При более высокой температуре испарителя скорость потока испарившихся частиц настолько высока, что происходит «разбрызгивание» вещества по камере. Также перегрев испарителя сокращает его срок эксплуатации.

Длительность процесса напыления моносulfида самария и качество получаемой пленки напрямую зависит от скорости напыления. При медленном испарении пленка SmS металлизирована, а при быстром — появляется заметное количество примесного сульфида Sm_3S_4 .

При электромагнитном напылении ионы аргона «бомбардируют» таблетку из SmS. Электромагнитное поле направляет выбитые заряженные частицы $(\text{SmS})_n^{-z}$ на подложку. Данный метод дает возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек. Впервые установлено, что пленка SmS толщиной 20 нм обладает фотопроводимостью. При толщине свыше 100 нм пленка SmS проявляет тензочувствительные свойства.

Выводы. Составлены уравнения химических реакций, протекающих между Sm и S и образующимися фазами при термической обработке шихты в запаянной ампуле при 500-1370 К, в танталовом тигле при 1300-2450 К. Выделены три режима отжига для формирования образцов необходимого зеренного и фазового составов. Получены изделия из SmS для напыления пленок, полупроводниковых преобразователей термогенераторов, пленки тензодатчиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков А. В., Сергеева В. М. О существовании областей гомогенности монокалькогенидов редкоземельных элементов // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 6. С. 645-653.
2. Miodushevsky, P.V. Potential application of SmS_x material in microelectronics / 2001 ICEP Proceedings. April 18-20, 2001. Tokyo, Japan. P. 336-339.
3. Андреев О.В., Высоких А.С., Миодушевский П.В. Оптимизация условий получения моносulfида самария (SmS) и реакции взаимодействия элементов и фаз / Труды Всероссийской конференции «Менделеевские чтения». Тюмень, 2005. С. 102-104.
4. Андреев О.В., Садовская О.А., Шаблина Е.Ю. Взаимодействие самария с серой // ЖНХ. 1990. Т. 35, № 3. С. 575-577.
5. Каминский В.В., Сосова Г.А., Володин Н.М. Способ изготовления полупроводниковых тензорезисторов на основе моносulfида самария. Патент № 1820790. Н 01 L 21/34.
6. Володин Н.М., Каминский В.В. Способ изготовления омических контактов к полупроводниковым резисторам на основе моносulfида самария. Патент № 2024989. Н 01 L 21/02.

© О.В. АНДРЕЕВ, А.В. РУСЕЙКИНА

andreev@utmn.ru, adeschina@mail.ru

УДК 549.31

ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ **LnCuS_2 ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$)***

АННОТАЦИЯ. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры и величины эндозффектов инконгруэнтного плавления соединений LnCuS_2 ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$), которые составляют: LaCuS_2 — 1471 K, 93 Дж/г; CeCuS_2 — 1465 K, 46 Дж/г; PrCuS_2 — 1455 K, 52 Дж/г; NdCuS_2 — 1429 K, 51 Дж/г; GdCuS_2 — 1470 K, 26 Дж/г.

SUMMARY. Differential scanning calorimetry determined the melting temperature and size of endoeffect of compounds LnCuS_2 ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$), which are: LaCuS_2 — 1471 K, 93 J/g; CeCuS_2 — 1465 K, 46 J/g; PrCuS_2 — 1455 K, 52 J/g; NdCuS_2 — 1429 K, 51 J/g; GdCuS_2 — 1470 K, 26 J/g.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Дифференциальная сканирующая калориметрия, температуры и теплоты плавления, соединения LnCuS_2 ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$).

KEY WORDS. Differential-scanning calorimetry, the temperature- and heat melting, compounds LnCuS_2 ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$).

Системы $\text{Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ [1], [2], Ce [1], [3], [4], Pr [1], [5], Nd [1], [4], [6], Sm [1], [7], [8], Gd [1]) характеризуются образованием соединения состава LnCuS_2 , кристаллизующегося в моноклинной сингонии, пр.гр. $\text{P2}_1/\text{c}$ с параметрами э.я.: для LaCuS_2 $a = 0.66186(6)$, $b = 0.73104(6)$; $c = 0.69257(6)$, $\beta = 98.736(7)^\circ$; для CeCuS_2 $a = 0.6573(1)$, $b = 0.7256(1)$, $c = 0.6875(1)$ нм, $\beta = 98.566(1)^\circ$; для PrCuS_2 $a = 0.65572(6)$, $b = 0.72249(6)$, $c = 0.68681(6)$ нм, $\beta = 98.686(7)^\circ$; для NdCuS_2 $a = 0.652$, $b = 0.7169$, $c = 0.6629$ нм, $\beta = 98.49^\circ$; для SmCuS_2 $a = 0.64$, $b = 0.680$; $c = 0.710$ нм; $\beta = 98.2^\circ$; для GdCuS_2 $a = 0.636$, $b = 0.676$; $c = 0.705$ нм; $\beta = 98.67^\circ$. На основе соединений LnCuS_2 образование твердых растворов не установлено. Плавятся соединения инконгруэнтно по схеме: $\text{LnCuS}_2 \leftrightarrow \text{ж} + \text{TP Ln}_2\text{S}_3$ (TP — твердый раствор). Балансные уравнения процессов плавления не составлялись. Энтальпии плавления, являющиеся фундаментальной характеристикой веществ, не установлены.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет с точностью 10-12% определить теплоты плавления, регистрируя пик теплового эффекта [9].

В настоящей работе установлены температуры и теплоты плавления соединений LnCuS_2 ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$), составлены балансные уравнения процессов инконгруэнтного плавления.

Экспериментальная часть. Соединение Cu_2S получено из элементарных Cu «ос.ч.» 11-4 и S «ос.ч.» 15-3 в двойных вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. Сульфиды Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) синтезированы из оксидов марок

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.» (ГК № 6К/143-09 (П 646)).