

**A method for producing high purity calcium selenide**  
**Yagubov N.<sup>1</sup>, Mamedova L.<sup>2</sup>, Bagiyeva M.<sup>3</sup> (Republic of Azerbaijan)**

**Способ получения селенида кальция высокой чистоты**  
**Ягубов Н. И.<sup>1</sup>, Мамедова Л. А.<sup>2</sup>, Багиева М. Р.<sup>3</sup> (Азербайджанская Республика)**

<sup>1</sup>Ягубов Наги Ибрагим / Yagubov Naqi - кандидат химических наук, доцент;

<sup>2</sup>Мамедова Лала Алигасан / Mamedova Lala - кандидат химических наук, доцент;

<sup>3</sup>Багиева Малахат Рустам / Bagiyeva Malahat - кандидат химических наук, доцент,  
кафедра общая и неорганическая химия, химический факультет,

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджанская Республика

**Аннотация:** кристаллы селенида кальция получены с помощью взаимодействия элементарных кальция и селена при температуре 480-500К в течение 10-12 часов и дальнейшей четырехчасовой выдержке при температуре 1100К в течение 4 часов. Затем их переносят в кварцевую ампулу с кристаллическим йодом с расчетом 5 мг/см<sup>3</sup>. Очистка проводится в режиме T<sub>1</sub>=1050К; T<sub>2</sub>=1150К с выдержкой 10-12 ч. Полученный селенид кальция содержит 99,999% основного компонента.

**Abstract:** crystals obtained interaction calcium selenite and calcium elementary selenium at a temperature of 480-500K for 10-12 hours and further aging at four-1100K temperature for 4 hours, then transferred to a quartz tube with crystalline iodine counting 5mg / sm<sup>3</sup>. Cleaning conducted at regime T<sub>1</sub> = 1050 K; T<sub>2</sub> = 1150K delayed 10-12ch. The resulting calcium selenite comprises 99.999% of the main component.

**Ключевые слова:** фотопроводимость, полупроводник, твердый раствор, микротвердость.

**Keywords:** photoconductive, semiconductor, solid solution, micro-hardness.

Халькогениды кальция, а также полученные на их основе тройные фазы относятся к перспективным веществам для разработки люминесцентных и фотоэлектрических материалов [8-9]. Халькогениды индия и твердые растворы на его основе обладают фоточувствительными свойствами [10].

Синтез и очистка селенида кальция, заключается во взаимодействии элементарных кальция и селена в вакуумированной запаянной кварцевой ампуле при 500-520К в течение 8-10 ч. дальнейшей двухчасовой выдержке при температуре 1070К в течение 2 ч. и дальнейшем переносе в кварцевую ампулу с кристаллическим йодом с расчетом 5 мг/ см<sup>3</sup> и откачивают до 1,33 Па при 290К. Очистка проводится в режиме T<sub>1</sub>= 1020 К; T<sub>2</sub>= 1120К с выдержкой 7-8 ч, неочищенный CaSe помещается в холодную зону. Полученный селенид кальция содержит 99,99% основного компонента.

Селенид кальция, как основной люминофорный материал, коэффициент полезного, действия которого близок к единице, до настоящего времени синтезируют косвенными химическими методами [1-7].

При этом полученный CaSe загрязняется побочными продуктами (CaSeO<sub>4</sub>, CaO, CaSe<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Se).

Несмотря на то, что применяется сложная технология, чистота целого продукта составляет лишь 60+97 %. Возможны также отклонения от стехиометрического состава. В отличии от вышеизложенных, предложенный способ позволяет получить 99,99% чистого селенид кальция белого цвета, в виде мелких кристаллов свободных от всяких посторонних примесей. Селенид кальция синтезирован из металлического кальция и элементарного селена. Чистота исходных компонентов составляет: кальций с содержанием примесей. 1.10<sup>-2</sup>% Mg, 1.10<sup>-3</sup>% Si, 1.10<sup>-3</sup>% Al, 1.10<sup>-3</sup>% Mn, 1.10<sup>-4</sup>% Cu.

Перед началом синтеза металлический кальций очищают от органических масел путем дистилляции в согнутый откаченной до 1,33 Па перекисной трубке при 300-370 К с последующей механической очисткой поверхности до проявления металлического блеска.

Очищенный металлический кальций и элементарный селен, взятые в стехиометрических соотношениях общей массой 15-20 г, помещают в кварцевую ампулу, которую откачивают до 1.33 Па. Синтез проводят в горизонтальной печи при 450-490К в течение 8 - 10 ч. Ампула во время синтеза регулярно вращается вокруг своей оси, тем самым поверхность металла освобождается от селенида кальция и реакция идет до конца. При этом получают мелкокристаллический рыхлый порошок, окрашенный в черный цвет, непригодный для дальнейшего использования. Загрязнение связано с тем, что при синтезе органические масла, содержащиеся на поверхности и в трещинах металлического кальция Ca при высокой температуре распадаются на свободный углерод, сажу и водород.

Сажа адсорбируется образовавшимся мелкокристаллическим CaSe, а водород взаимодействует с селеном, образуя селеноводород. Об этом свидетельствует запах селеноводорода при вскрытии ампулы.

Далее, не вскрывая ампулы, температуру печи поднимали до 1073К, поддерживая ее 2 ч. При этом CaSe частично очищается, а в присутствии определенного слоя угля создавалась восстановительная среда, которая позволяла перевести имеющиеся примеси в летучие компоненты. На втором этапе

синтезированный CaSe подвергался очистке методом химической транспортной реакции / ХТР/. Индивидуальность соединений селенида кальция исследовали методами физико-химического анализа (дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый (РФА), микроструктурный (МСА)), химического анализа, а также определением плотности и измерением микротвердости. Термограммы записывали на низкочастотном терморегистраторе Термоскан-2, со скоростью нагревания 10 град/мин. Дифрактограммы снимали на установке Д-2 PHASER (CuK $\alpha$ -излучение). Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате изучения микротвердости каждой фазы. Микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МИМ-8. Шлифы сплавов травили смесью HNO<sub>3</sub> (HCl разб.): H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1, а сплавы на основе CaSe -20% HCl. Плотность определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали гептан. CaSe переносили в новую кварцевую ампулу, куда также помещали кристаллический йод с расчетом 5 мг/см<sup>3</sup> и ампулу откачивали до 1, 33 Па. Очистку проводили в горизонтальной двух температурной печи при T<sub>1</sub>=1070 К и T<sub>2</sub>=1170Т К с выдержкой 7-8 часов. Очищаемое вещество находилось в холодной зоне, где идет глубокая очистка.

При этом йод осуществляет перенос имеющихся в сульфиде кальция примесей. Сам CaSe в этих условиях с йодом не взаимодействует. Полученный CaSe белого цвета, относительно не устойчив на воздухе, плохо растворяется в воде.

### *Литература*

1. А.С. № 122085 Канада МКИ 3НОЛЛ. Полупроводниковые халькогениды металлов, 1973. 256 с.
2. А.С. № 2078647. Аурлим. МКН CIA BIS способ получения кристаллического полупроводникового соединения элементов группы II-VI, 1982.
3. Дорфман В. Ф., Галина М. Б., Жак И. Д. Механизм диффузионного переноса при ХТР // Теоретические основы химической технологии, 1969. Т. 3. № 1. С. 49-57.
4. Лыскова Ю. Б., Вахабов А. В. О теплота плавления соединений подгруппы кальция с селеном и теллур // Изв. АН СССР. Неорган.материалы, 1973. Т. 11. № 2. С. 361-363.
5. Оболочник В. А. Селениды. М.: Металлургия, 1972. 256 с.
6. Родыгина В. В. Кальций и его соединения и сплавы. М.: Металлургия, 1967. С. 61-67.
7. Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды. М.: Наука, 1964. 320 с.
8. Jabbarov R. B. Photoluminescence of Mn<sup>2+</sup> ions in CaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> // J. Physics, 2001. V. 7. № 2. P. 6-69.
9. Smet P., Wauters D., Poelman D., Van Meirhaeghe R. L. Influence of sintering on photoluminescent emission of SrS: Cu,Ag powders and e-beam evaporated phosphor layers. Solid State Commun, 2001. № 118, P. 59-62.
10. Рустамов П. Г., Мехтиева Р. Ф., Алиев О. М. и др. Фоточувствительный материал. А.С. № 508837. Оpubл. БН. № 12, 1976.