

# КЛАССИФИКАЦИЯ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЦИНКЕ, КАДМИИ И ТЕЛЛУРЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ

*Г. П. Ковтун, А. П. Щербань, О. А. Даценко*

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий  
Национального научного центра "Харьковский физико-технический институт"  
61108, Харьков, ул. Академическая, 1, Украина*

Представлена классификация поведения примесей в цинке, кадмии и теллуре при направленной кристаллизации в соответствии с расположением их в периодической системе элементов на основе анализа диаграмм состояния и имеющихся расчетных и экспериментальных данных по закономерному распределению примесей в процессе кристаллизационной очистки.

Высокоочищенные кадмий, цинк и теллур широко используются для синтеза полупроводниковых соединений типа  $A^{\text{IV}}B^{\text{IV}}$  и тройных твердых растворов на их основе – важнейших материалов для электронной техники. Достижение высоких электрофизических параметров для таких приборов как СВЧ – устройства, детекторы ядерных излучений, фотоприемники и др., вообще является проблематичным без использования высокоочищенных исходных материалов.

Одним из способов глубокой очистки выше перечисленных элементов, особенно на завершающем этапе, является направленная кристаллизация (НК) [1–4]. Из анализа этих и других работ следует, что НК для Cd, Zn и Te следует рассматривать в свете ставшего обязательным – принцип комбинированного применения методов в схемах современных процессов рафинирования этих элементов.

Важным параметром, характеризующим поведение примеси при очистке направленной кристаллизацией, является коэффициент распределения примеси (КР). По известным значениям КР примесей можно заранее планировать процесс очистки и контроля чистоты определенного вещества. Кроме того, ввиду выхода методов НК из лабораторных в заводские и крупномасштабные технологические процессы, стоит задача оптимизации процессов очистки с целью получения максимальной чистоты с минимальными затратами, а все методы кристаллизационной очистки для выбора оптимального режима используют в качестве исходных данных значения коэффициентов распределения примесей.

Целью данной работы является классификация поведения примесей в цинке, кадмии и теллуре в соответствии с расположением их в периодической системе элементов на основе анализа известных диаграмм состояния основа-примесь, а также имеющихся расчетных и экспериментальных данных по закономерному распределению примесей в процессе кристаллизационной очистки.

Первоначальную информацию о качественной оценке целенаправленного использования рафинирующего действия направленной кристаллизации дает анализ диаграмм состояния (ДС).

**Цинк.** Из изученных более чем 50 двойных систем различных элементов с цинком частично построены только 33 диаграммы [5, 6]. Цинк в жидком

состоянии неограниченно растворяет, за некоторым исключением (K, Na, Pb, Bi, U), почти все элементы периодической системы.

В твердом состоянии растворимость затруднена. Это можно объяснить неблагоприятным значением объемного фактора, а также различием кристаллических структур. Значительную растворимость имеют химические аналоги цинка – Cd и Hg и ближайшие соседи по периодической таблице Менделеева – Cu, Ag, Au, Li, Mg, Al. Однако неограниченных твердых растворов с химическими элементами цинк не образует. Растворимость всех остальных химических элементов в твердом состоянии оказывается ничтожно малой и не поддается экспериментальному определению.

Элементы незначительно растворимые в твердом состоянии имеют, как правило, КР значительно меньше единицы, и поэтому следует ожидать, что эти примеси будут эффективно оттесняться в жидкую фазу, и очистка от этих примесей будет эффективной [4].

Ряд примесей имеют КР, близкий к единице и, следовательно, очистка цинка от этих примесей будет затруднена. К этой группе относятся элементы, обладающие значительной растворимостью в твердом состоянии.

Из анализа диаграмм состояния следует, что в цинке присутствуют примеси с  $k_{\text{ОВ}} > 1$  и  $k_{\text{ОВ}} < 1$ . В цинке примесями с  $k_{\text{ОВ}} > 1$ , повышающими температуру плавления, являются Cu, Ag и Au. Хотя значения  $k_{\text{ОВ}}$  этих примесей немного отличаются от единицы, при выборе метода направленной кристаллизации необходимо учитывать их перераспределение в противоположном направлении относительно примесей с  $k_{\text{ОВ}} < 1$ .

**Кадмий.** Для кадмия изучено 48 двойных систем химических элементов, из которых только для 26 частично построены ДС [5, 6].

Поведение примесей в кадмии имеет много общего с поведением соответствующих примесей в цинке. Это, по-видимому, объясняется близостью физико-химических свойств цинка и кадмия. Оба элемента принадлежат к одной группе периодической системы, имеют одинаковую кристаллическую структуру, атомные радиусы различаются у них незначительно. Но при этом существуют и определенные различия в поведении примесей.

В жидком состоянии кадмий, как и цинк, растворяет большинство химических элементов, за исключением Al, Ga, Ca, Se, Ni, которые растворяются в цинке в жидком состоянии, а в кадмии этого не наблюдается. В кадмии из изученных систем основа-примесь единственной примесью, образующей при затвердевании непрерывный ряд твердых растворов, является магний.

В твердом состоянии значительную растворимость в кадмии имеют те же самые элементы, что и в цинке, за исключением некоторых элементов. В кадмии примесями с  $k_{0B} > 1$  являются Li, Ag и Mg.

**Теллур.** В настоящее время экспериментально изучено более 50 двойных систем различных элементов с теллуром, среди которых только для 23 систем частично строились диаграммы состояния. Указаний на ограниченную растворимость каких-либо элементов в теллуре в жидком состоянии не имеется.

В твердом состоянии растворимость для большинства элементов настолько мала, что экспериментально не могла быть точно установлена. Однако для некоторых элементов растворимость в теллуре известна: Se обладает неограниченной растворимостью; S, As, Pb обладают ограниченной растворимостью.

Обращает на себя внимание отсутствие в теллуре примесей, имеющих коэффициенты распределения  $k_{0B} > 1$ , которые представляют существенное затруднение при их удалении кристаллизационными методами очистки. Большинство примесей, обладая ничтожно малой растворимостью в теллуре, должны иметь  $k_{0B} \ll 1$ , и от этих примесей очистка должна идти очень эффективно.

В данной работе систематизируются физико-химические особенности поведения примесей цинка, кадмия и теллура на основе анализа ДС основа-примесь и имеющихся расчетных и экспериментальных данных по закономерному распределению примесей в процессе кристаллизационной очистки. На основе такого анализа ниже представлена классификация примесей в цинке, кадмии и теллуре по значениям их коэффициентов распределения при направленной кристаллизации.

Для расчетов равновесных  $k_{0B}$  и предельных  $k_{0 \text{ limB}}$  КР использовались следующие выражения. Для систем, обладающих взаимной растворимостью в жидком состоянии, а при затвердевании образующих непрерывный ряд твердых растворов [7]:

$$k_{0B} = \exp[\Delta H_{MB} \cdot (T_{MB} - T_{MA}) / R \cdot T_{MA} \cdot T_{MB}], \quad (1)$$

где  $\Delta H_{MA}$  – энтальпия плавления основного вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_{MA}$ ,  $T_{MB}$  – температуры плавления основного А и примесного компонента В.

В кадмии из изученных систем основа-примесь единственной примесью обладающей взаимной растворимостью в жидком состоянии, а при затвердевании образующей непрерывный ряд твердых растворов, является магний, а в теллуре – селен [5, 6]. Для этих систем определенное из (1) значение

$k_{0}$  для магния в кадмии равно  $k_{0Mg}^{Cd} = 1,9$ , а для селена в теллуре  $-k_{0Se}^{Te} = 0,6$  ( $R = 8,31$  кДж · кмоль<sup>-1</sup> · град<sup>-1</sup>;  $\Delta H_{MMg} = 9,0$  кДж · моль<sup>-1</sup>;  $T_{MMg} = 923$  К;  $\Delta H_{MSe} = 5,8$  кДж · моль<sup>-1</sup>;  $T_{MSe} = 493$  К) [7].

Для систем с идеальным поведением только в диапазоне очень низких концентраций ( $x_B \ll x_A$ ) [7]

$$k_{0B} = 1 - \Delta H_{MA} \cdot (T_{MA} - T) / R \cdot T_{MA} \cdot T \cdot x_{LB}, \quad (2)$$

где  $T$  – температура отклонения от  $T_{MA}$ , К;  $x_{LB}$  – растворимость примеси в жидкой фазе, мол. доли, соответствующая температуре  $T$ .

Для определения  $k_{0B}$  использовались следующие термодинамические параметры:  $\Delta H_{MCd} = 6,2$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $T_{MCd} = 594$  К;  $\Delta H_{MZn} = 7,33$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $T_{MZn} = 693$  К;  $\Delta H_{MTe} = 17,5$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $T_{MTe} = 723$  К [7] и взятые из ДС значения  $\Delta T = T_{MA} - T$  и соответствующие им значения  $x_{LB}$ .

Предельные значения КР примесей  $k_{0 \text{ limB}}$  для систем с известной растворимостью в твердом состоянии определялись методом Кухаржа и др. [7, 8]. Метод заключается в представлении линий солидуса и ликвидуса ДС в виде полиномов второго порядка как функций концентрации примеси и нахождении методом наименьших квадратов явного вида аппроксимирующих уравнений этих функций. Полученные зависимости в предельном случае дают выражение для  $k_{0 \text{ limB}}$ :

$$k_{0 \text{ limB}} = \frac{q_{LB}}{q_{SB}}, \quad (3)$$

где  $q_{SB}$ ,  $q_{LB}$  – коэффициенты регрессии аппроксимирующих уравнений.

Однако известный способ определения  $k_{0 \text{ limB}}$  в металлах методом математического анализа ДС применительно к Zn, Cd, и Te и другим веществам ограничен в своем применении типом ДС, поскольку эти металлы со многими элементами обладают ничтожно малой растворимостью в твердом состоянии. В связи с этим авторами этой работы предложен упрощенный расчетный метод, который заключается в математическом анализе только линии ликвидуса известных ДС в предельной точке при температуре плавления чистого компонента  $T_{MA}$ , т.е. при  $x_{LB}^* \rightarrow 0$  и использовании теоретических расчетов определения  $k_{0 \text{ limB}}$  по термодинамическим параметрам [9, 10]. В результате такого анализа получено следующее выражение:

$$k_{0 \text{ limB}} = 1 + \frac{100 \cdot q_{LB} \cdot \Delta H_{MA}}{R \cdot T_{MA}^2}, \quad (4)$$

где  $q_{LB}$ ,  $\Delta H_{MA}$ ,  $R$ ,  $T_{MA}$  – те же параметры, что и в выражениях (1 - 3).

На рис. 1, 2, 3 приведена расширенная классификация поведения примесей в цинке, кадмии и теллуре в соответствии с расположением их в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Под символами элементов, взаимодействие которых с цинком, кадмием и теллуром изучалось, приведены значения КР, вычисленные, где это было возможным,

Примеси

Эффективная очистка цинка от данных примесей

Затруднена очистка цинка от данных примесей

Ц е р н к о д ы	2	Li 0,2 0,35''	Be 0,1''	$k \leq 0,2$							$0,2 < k < 1$ $k \geq 1$						
	3	Na	Mg 0,12 0,12''								Al 0,1 0,25''						
	4	K	Ca	Ti 0,2''	V 0,2*	Cr 0,15''	Fe 0,2''	Co 0,1''	Ga 0,19 0,2''	As	Mn 0,63' 0,5''	Ni 0,45' 0,18''	Cu 1,5' 1,6''	Zn	Ge 0,33 << 1''		
	5	Rb		Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	In 0,06' 0,02''	Sn 0,07 << 1''		Tc	Pd > 1''	Ag 2,1' 2,5''	Cd 0,25' 0,18''	Sb 0,3' 0,048''	
	6	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Os	Ir	Tl 0,2'		Bi 0,06'	Re	Pt	Au 1,43'	Hg << 1''	Pb 0,75' 0,02''	
	Группы	Ia	IIa	IVa	Va	VIa	VIII	VIII	IIIb	IVb	Vb	VIIa	VIII	Ib	IIb	IVb	Vb

Без пометок – значения предельных коэффициентов распределения примесей –  $k_{0,lim}$  (3, 4)

\* – равновесные значения коэффициентов распределения примесей –  $k_{0в}$  (1, 2)

\*\* – литературные данные равновесных и эффективных значений КР, полученных экспериментальным путем [4, 11]

Рис. 1. Классификация поведения примесей в цинке при кристаллизационной очистке [13]

Примеси

Эффективная очистка кадмия от данных примесей

Затруднена очистка кадмия от данных примесей

Ц е р н к о д ы	2	$k \leq 0,2$					$0,2 < k < 1$ $k \geq 1$						
	3	Al << 1''						Li 1,74' 1,5''	Na 0,57' 0,4''	Mg 1,9 2''			
	4	Ga 0,09'' 0,03''	Ge 0,008'' 0,03''		Se	Ni 0,04'' 0,84''	Co < 0,1''	K	Ca 0,57' 0,8''	Cr	Cu 0,3' 0,12''	Zn 0,35 0,4''	As 0,53' < 0,1''
	5	In 0,081'' 0,12''	Sn 0,1 0,13''		Te	Pd < 0,1''	Rh	Rb	Sr	Mo	Ag 2,73' 2,52''	Cd	Sb 0,6 0,6''
	6	Tl 0,05 0,06''	Pb 0,19 0,053''	Bi 0,12* 0,056''	Po	Pt 0,35' < 1''	Ir	Cs	Ba	W	Au 0,67' 0,55''	Hg 0,44 0,41''	
	Группы	IIIb	IIIb	Vb	VIb	VIII	VIII	Ia	IIa	VIa	Ib	IIb	Vb

Без пометок – значения предельных коэффициентов распределения примесей –  $k_{0,lim}$  (3, 4)

\* – равновесные значения коэффициентов распределения примесей –  $k_{0в}$  (1, 2)

\*\* – литературные данные равновесных и эффективных значений КР, полученных экспериментальным путем [4, 8, 11]

Рис.2. Классификация поведения примесей в кадмии при кристаллизационной очистке

$k \leq 0,2$

$0,2 < k < 1$   
 $k \geq 1$

П р и м е с и	2											Be			
	3	Na 0,13 0,25''	Mg < 0,1' 0,05''								Al 0,08 0,85''	Si < 0,1'' 0,8''	P		
	4	K	Ca 0,01 << 1''	Mn << 1''	Fe < 0,1 0,08''	Co << 1''	Ni < 0,1'' << 1''	Cu 0,05 0,03''	Zn < 0,1 0,03''	Ga 0,4	Ge 0,02 << 1''	As 0,006 << 1''	Cr < 1 0,3''	Se 0,6 0,5''	
	5	Rb	Sr	Te	Ru	Rh	Pd	Ag 0,2' 0,04''	Cd << 1''	In 0,3 << 1''	Sn 0,17 0,65''	Sb 0,03 0,5''	Mo	Te	
6	Cs	Ba	Re	Os	Ir	Pt	Au 0,2' 0,1''	Hg 0,11 0,1''	Tl < 0,1'' 0,02''	Pb 0,12 0,2''	Bi 0,6' 0,02''	W	Po		
Группы	Ia	IIa	VIIa	VIII	VIII	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIa	VIb		

без пометок – значения предельных коэффициентов распределения примесей –  $K_{D,lim}$  (3, 4)

\* – равновесные значения коэффициентов распределения примесей –  $K_{D,eq}$  (1, 2)

\*\* – литературные данные равновесных и эффективных значений КР, полученных экспериментальным путем [8, 11, 12].

Рис. 3. Классификация поведения примесей в теллуре при кристаллизационной очистке

расчетными методами или полученные экспериментальным путем [4, 8 – 13]. Экспериментальные данные являются обобщением опубликованных работ. Эффективность очистки Zn, Cd, и Te от элементов в группах, для которых не известны КР, может быть качественно оценена по данным значениям КР соседних элементов. В соответствии с выполненной классификацией примеси условно разделены на две группы: эффективно удаляемые, расчетные и экспериментальные значения КР которых  $k \leq 0,2$ , и примеси, очистка от которых будет малоэффективна ( $0,2 < k < 1$ ) и затруднена ( $k \geq 1$ ).

Анализ ДС и расчет КР показывают, что от большинства имеющихся в цинке, кадмии и теллуре примесей при направленной кристаллизации очистка будет весьма эффективной. Хуже должны удаляться элементы, являющиеся ближайшими соседями цинка, кадмия и теллура в периодической системе элементов. Расхождение расчетных значений КР с экспериментальными данными по закономерному распределению примесей в процессе кристаллизационной очистки для Zn – Ni, Pb, Ge, Sb, для Cd – Ni, Pb, As, Bi и для Te – Al, In, Si, Sn, Sb, Bi должно указывать на сопровождающие очистку от этих примесей вторичные процессы, которые могут способствовать или препятствовать очистке.

Дальнейшие исследования позволяют дополнить представленную классификацию, а также более детально установить физико-химические особенности поведения отдельных примесей в процессе кристаллизационной очистки цинка, кадмия и теллура.

Приведенная классификация поведения примесей в цинке, кадмии и теллуре позволяет оценить

возможности кристаллизационной очистки, планировать химический контроль распределения примесей в процессах направленной кристаллизации и рассчитывать оптимальные условия ведения процесса направленной кристаллизации, реализующие эффективную очистку.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Н. Александров, Б.И. Веркин. Очистка электролитически чистого кадмия методом зонной перекристаллизации и вакуумной дистилляции // *ФММ*. 1960, т. 96, № 3, с. 32 - 36.
2. В.Н. Черняев, В.Г. Зернов, Поведская Л.Г., С.А. Ершова, И.И. Клофач. Исследование глубокой очистки кадмия и цинка ректификацией и зонной перекристаллизацией // *ЖПХ*. 1966, Т. 39, № 6, с. 1259 - 1265.
3. Б.И. Александров. Оценка возможности очистки Sn, Cu, In, Pb, Bi, Li, Zn и Cd от примесей методами вакуумной дистилляции (или вакуумным прогревом) и зонной плавки // *Получение и исследование свойств чистых металлов*. В 2-х томах. Харьков: ХФТИ. 1970, Т. 1, с. 26 - 34.
4. В.Н. Вигдорович, А.А. Селин. О поведении примесей при очистке цинка и кадмия кристаллизационными методами // *Сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники*. Вып. 11. Хим. серия. М.: Московский институт электронной техники. 1972, с. 54 - 73.

5. М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов*. Т. 1 2. – М.: Металлургиздат, 1962, 140 с.
6. А.Е. Вол, И.К. Каган. *Строение и свойства двойных металлических систем*. Т. IV: Справочник. М.: «Наука», 1979, 576 с.
7. И. Бартел, Э. Буринг, К. Хайн, Л. Кухарж. *Кристаллизация из расплавов*: Справ. изд. / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1987, 320 с.
8. L. Kuchař, J. Drápalá, J. Luňáček. Purification methods of Cd, Te and CdTe and periodicity of segregation coefficients of admixtures // *Journal of Crystal Growth*. 1969, 161, p. 94 – 103.
9. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, О.А. Даценко, А.И. Кондрик. Определение предельных коэффициентов распределения примесей в металлах при направленной кристаллизации // *Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы и сплавы*. Харьков: ИПЦ «Контраст», 2003, с. 62-67.
10. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, О.А. Даценко. Расчетный метод определения предельных коэффициентов распределения примесей  $K_0 \text{ limv}$  при направленной кристаллизации металлов // *ВАНТ. Серия: “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”*. 2003, № 5, с. 3 - 6.
11. Л.А. Нисельсон, А.Г. Ярошевский. *Межфазовые коэффициенты распределения*. М.: «Наука», 1992, 399 с.
12. Г.И. Шулешко, В.Н. Вигдорович. К вопросу очистки теллура кристаллизационными методами // *Цветные металлы*. № 12, 1968, с. 64 - 67.
13. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, В.Д. Вирич. Получение цинка высокой чистоты сочетанием дистилляционного и кристаллизационного методов очистки // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Сер. фізична “Ядра, частинки, поля”*. 2004, № 619, в.1 /23/, с. 95 – 105

## **КЛАСИФІКАЦІЯ ПОВЕДІНКИ ДОМІШОК У ЦИНКУ, КАДМІЇ І ТЕЛУРІ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЙНІЙ ОЧИСТЦІ**

*Г.П. Ковтун, О.П. Щербань, О.А. Даценко*

Подана класифікація поведінки домішок у цинку, кадмії і телурі при направленій кристалізації у відповідності до розташування їх у періодичній системі елементів на основі аналізу діаграм стану і відомих розрахункових і експериментальних даних по закономірному розподілу домішок у процесі кристалізаційної очистки.

## **THE CLASSIFICATION BEHAVIOUR OF IMPURITIES IN ZINC, CADMIUM AND TELLURIUM UNDER PURIFICATION BY CRYSTALLIZATION**

*G.P. Kovtun, A.P. Shcherban, O.A .Datsenko*

The classification behaviour of impurities in zinc, cadmium and tellurium under directed crystallization in conformity with arrangement them in the periodic system has been presented. It is based on analysis of diagram states and existing of rated and experimental data according to law-governed distribution of impurities in the process of purification by crystallization.