

区域熔炼法制备高纯碲

高远¹, 吴昊, 陈少纯

(广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东广州 510650)

摘要: 本文主要论述了以还原性氢气气氛作为保护, 在普通室内环境条件下, 用区域熔炼技术制备高纯碲的过程。采用本单位全新自行设计的区熔设备, 检测杂质元素包括Fe Mg Al Bi Cu Pb Na Si S As含量均下降, 材料纯度由4N5提高到5N5的水平, 同时在氢气气氛条件下的区熔过程中, 碲与氢气会生成H₂Se气体随着氢气气流被带出, 碲中硒的含量更是降到检测限以下。适当控制区熔温度、区熔长度、区熔速度和保持一定的倾斜角等参数, 有利于提高生产效率及提纯效果。

关键词: 高纯碲, 区熔, 硒

1、概述

碲及碲的某些化合物是人们熟知的半导体材料, 广泛应用于红外探测材料、射线探测材料和致冷材料^[1]等。如碲汞镉化合物(Cd_xHg_(1-x)Te)和铅锡碲化合物(Pb_xSn_(1-x)Te)是用于红外辐射探测器的主要原料; 碲化镉(CdTe)是制造发光二极管、辐射探测器和太阳能电池的低成本基础原料; 碲铋硒锑(TeBiSeSb)合金是制造半导体致冷片的材料。碲的纯度是直接影响上述材料性能的重要因素。特别是近20年来热成像和夜视相机技术的进一步开发应用, 就需要制作不同波段的红外探测器, 碲的纯度越高, 图像越清晰, 作用距离越远, 如用于碲汞镉化合物(MCT)碲的纯度要在5N5或以上, 高纯碲在光电设备领域发展很快。因此, 高纯碲的制备及其杂质含量分析检测^[2, 3], 成为新材料研制过程重要的组成部分。

区熔提纯^[4, 5]是1952年蒲凡(W. G. Pfann)提出的一种物理提纯方法。它是利用含杂质的晶态物质熔化后再结晶时, 杂质在结晶的固体和未结晶的液体中浓度是不同的这种现象, 将物料局部熔化形成狭窄的熔区, 并令其沿锭长从一端缓慢地移动到另一端, 重复多次使杂质尽量被集中在尾部或头部, 进而达到提纯材料的目的, 是制备超纯半导体材料、高纯金属的重要方法。由于碲中大部分杂质的有效分凝系数远小于1, 适合采用该方法进行提纯, 在实际区熔提纯材料时, 既要考虑材料提纯的程度, 又要从经济效益方面考虑工艺的可行性, 本文利用自行设计的区熔设备, 从熔区长度、熔区移动速度、区熔次数等方面, 对影响区熔提纯的主要因素进行了探讨。

2、实验部分

区熔原料为经蒸馏获得的4N碲。

区熔设备为我单位自行设计, 采用微电脑控制体系, 每台可多管并行作业, 双排电热加热圈。

¹ 第一作者: 高远, 男, 汉, 1970年生, 工程师, 硕士, Tel:020-61086365, E-mail: energygao@126.com。

还原性气氛部分由石英管和高纯石英料舟及密封法兰组成，石英管管长1000mm，直径55mm，高纯石英料舟长500mm，直径25mm，高20mm，壁厚2mm。料舟中装入300g碲，放入水平炉中，在氢气气氛条件下熔化成棒状后，装入区熔炉中，保持倾斜角约 2° ，以避免质量迁移。控制温度 $480^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ ，熔区长度 $3 \sim 7\text{mm}$ ，区熔速度 3cm/h ，通氢气保护，氢气流量控制在 160ml/min ，连续以不同熔区长度区域熔炼15次取下，所得碲锭分三部分，头部（约75mm）中部（约350mm）尾部（约75mm），进行采样分析。

3、检测分析

沿碲锭不同长度位置取样，每次取2克并研成粉末。

实验用水为超纯水，硝酸和盐酸为优级纯；国家标准物质中心研制的单元素标准溶液（ $1000 \mu\text{g/mL}$ ）。用国家标准物质中心单元素标准溶液逐级稀释，配制系列混合标准溶液。

样品处理：称取 0.5000g 高纯碲样品于 100mL 石英三角瓶中，加入 15mL 王水(1+1)，盖上小漏斗，在电热板上低温加热，至溶液澄清取下冷却，转移到 100mL 容量瓶中，用 $6\%\text{HCl}$ 定容，摇匀后转入聚乙烯塑料瓶中，待测。

分析仪器为美国Leeman Labs公司PS 1000AT型电感耦合等离子体发射光谱仪

4、结果与讨论

碲区熔提纯是只把碲锭的一小部分熔化成熔区，并使熔区从锭条的一端移到另一端，见图1。

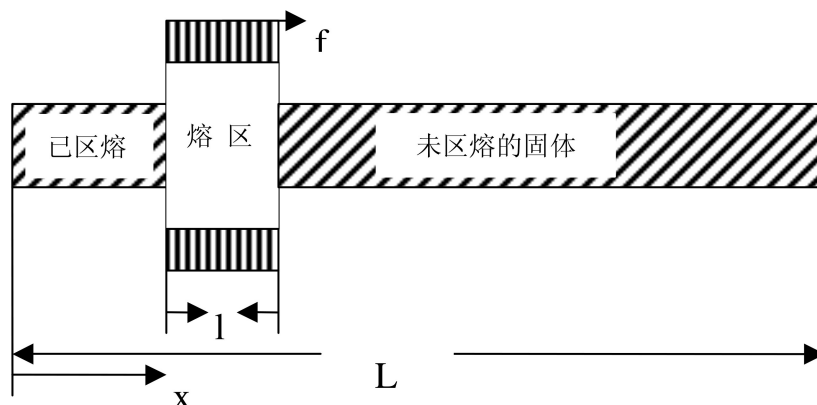


图1 区熔提纯示意图

Fig.1 Schematic representation of a zone refining process

杂质浓度沿锭长分布可由下式^[5]给出：
$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - (1 - K)e^{-\frac{Kx}{l}}$$
，式中K为分凝系数，l为熔区宽度，

C_s 为固相中杂质浓度， C_0 为初始杂质浓度， x 为凝固界面与始端间的距离。因为每次熔化的仅是锭条的一小部分，参见上公式，对 $K < 1$ 的杂质，当熔区第二次在锭首时，由于杂质浓度较高的尾部没被熔化，所以熔区中的杂质浓度一定比原来锭的杂质浓度要小，熔区移动后，新凝固出的固相中的杂质浓度要比第一次提纯

的要小，这样当熔区一次通过锭条时，材料就逐渐被提纯。检测结果见表1：

表1 区熔碲的ICP-AES检测数据表 (ppm)

Table1 ICP-AES data for zone refined tellurium (ppm)

杂质元素	起始杂质含量	碲锭首端	碲锭中端	碲锭尾端
Cu	7.6	1.2	0.8	45.2
Pb	10.4	2.5	0.5	54.5
Al	2.6	0.7	0.3	14.4
Bi	5.2	0.5	0.4	24.8
Fe	3.7	0.5	0.5	18.5
Na	12	1.3	0.7	60.2
Si	5.2	0.8	1.1	6.5
S	5.4	0.1	-	0.1
Se	15.2	0.2	-	0.8
As	12.2	0.02	0.01	2.1
Mg	4.5	1	0.06	34.5
杂质总和	84.0	8.82	4.37	261.1

注：“-”表示低于检测限。

表1区熔碲的ICP-AES检测数据表明，经一次区熔后中段产品达到5N5碲质量要求，料锭首端杂质富集甚微，而在尾端杂质明显富集：Bi24.8ppm；Cu45.2ppm；Pb54.5ppm；Al14.4ppm；Na \geq 60ppm。硒杂质得到了深度净化，降到检测限以下，原因^[2]在于硒Se与氢气H₂生成H₂Se并呈气态被气流带走。产品直收率大于72%。

4.1、熔区长度 l

从一次区熔杂质分布公式，可以看出， \rightarrow 大， \leftarrow 小，提纯效果好。实际实验结果也证明了这一点，如图 2，当选择熔区长度 $l=20\%L$ 时，经过 3~5 次区熔，杂质浓度降至 35ppm 以下，若选择 $l=5\%L$ ，只降到 55ppm左右，由此考虑，熔区长度 l 越大越好。同时从图 2 也可以看到，但随着区熔次数的增加，选择熔区长度 $l=20\%L$ ，杂质浓度不再降低，这是由于当体系处于接近极限分布状态时，熔区 l 大，会造成杂质倒流严重，这是不利于提高纯度的。可见，实际区熔时，最初几次应该用大熔区，后几次用小熔区的工艺条件。

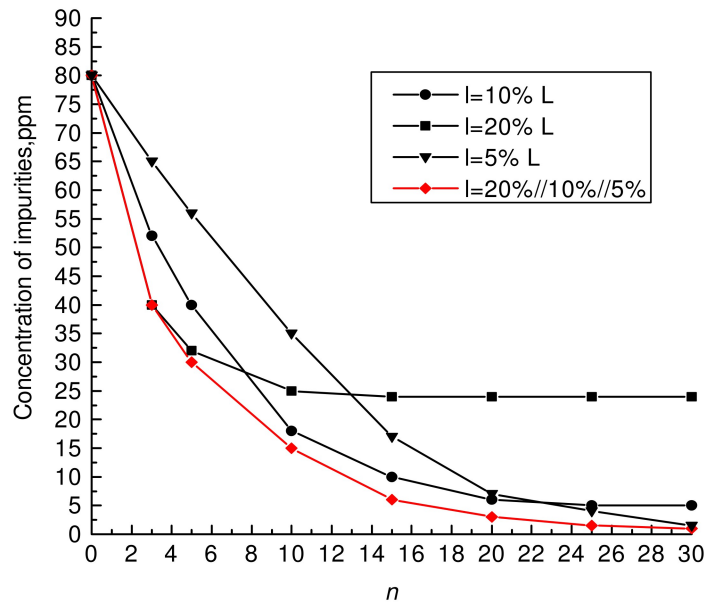


图2 杂质浓度与区熔次数及熔区长度的关系

Fig2 Concentration distribution of impurities as a function of the number of passes and zone length

4. 2、区熔次数的选择

经过一定次数区熔之后,锭中的杂质浓度已接近极限分布,再区熔已无提纯效果或效果甚微,只能造成浪费。常用半经验公式^[5] $n = \frac{(1 \sim 1.5)L}{l}$, 式中n为区熔次数, L为锭长, l为熔区长度, 用常用条件 $\frac{L}{l} = 10$ 计算, n最大为 15。实际工艺实践中, 采用先以熔区长度l=20%L区熔3次, 再以l=10%L区熔3~6次, 最后以l=5%L区熔6~10次, 取得了良好的效果。

4. 3、熔区移动速度 f

有效分凝系数 K_{eff} 与熔区移动速度的关系^[5], $K_{eff} = \frac{K_0}{(1 - K_0)e^{-\frac{f\delta}{D}} + K_0}$, 式中D为杂质在熔

体中的扩散系数; K_0 是平衡分凝系数; f为固液界面移动速度; δ 为扩散层厚度。在 K_0 为常数, δ 、D变化不大的情况下, K_{eff} 主要取决于f的大小。小的f值可使 $K_{eff} \rightarrow K_0$, 有利于杂质分凝与提纯, 但区熔速度过慢会降低生产效率。因此, 要想在最短的时间内, 最有效地提纯材料, 必须同时考虑区熔次数n和区熔速度f, 并使n/f比值最小。一般区熔时可按 $\frac{f\delta}{D} \approx 1$ 的条件近似计算f。

碲中杂质的常用参考 $\delta = 0.1$ (一般搅拌) 0.01 (剧烈搅拌) 碲中杂质的扩散系数常取 $D = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, 一般搅拌条件 $\delta = 0.1$, 推得 $f = \frac{D}{\delta} = 3.6 \text{ cm/h}$, 本实验熔区速度取 3cm/h。

4.4、质量输运

区熔时,物质会从一端缓慢地移向另一端,这种现象叫做质量输运或质量迁移。质量输运的结果,会使水平区熔的材料纵向截面变成锥形,甚至引起材料外溢,为避免这种现象的产生,水平区熔时,可将锭料容器倾斜一个角度 θ ,用重力作用消除质量输运效应。其倾斜

角 θ 为: $\theta = \arctan \frac{2h_0(1-\alpha)}{l}$,式中 θ 为倾斜角度, h_0 为锭的原始高度, α 为材料固态密

度与其液态密度^[6]的比值, l 为熔区长度。本工艺实践中 $h_0=12\text{mm}$, $l=40\text{mm}$, $\alpha=6.15/5.8=1.060$,由此计算得 $\theta=\arctan 0.036 \approx 2^\circ$ 。

5、结论

采用本单位设计的区熔设备,在氢气氛条件下(氢气流速 160ml/min),以下述工艺条件,熔区长度 $=30\sim 80\text{cm}$;区熔速度 $=3\text{cm/h}$;区熔次数 $n=15$ 次;倾斜角 $=2^\circ$,可将4N碲提纯到5N5的纯度水平。产品直收率大于72%。

采用先以熔区长度 $l=20\%L$ 区熔3次,再以 $l=10\%L$ 区熔5次,最后以 $l=5\%L$ 区熔7次。

碲中杂质硒Se与氢气 H_2 生成 H_2Se 并呈气态被气流带走,得到深度净化。

参考文献

- 1 高远 李杏英 蒋玉思 广东有色金属学报 Vol.13 No.1 2003,1(1).34-36
- 2 杨卫东 四川有色金属 1998年第4期, 27-29
- 3 J.A.Spim Jr.,M.J.S.Bernadon,A.Garcia Journal of Alloys and Compounds 298(2000) 299-305
- 4 N R Munirathnam D S Prasad Bull.Mater.Sci.,Vol 25,No.2,April 2002 79-83
- 5 杨树人 王宗昌 王兢编著 半导体材料(第二期)科学出版社 19-33
- 6 周令治 稀散金属手册 中南工业大学出版社 1993

Preparation of High Purity Tellurium by Zone Refining

Gao yuan, Wuhao, Chen shaochun

(Research Department of Rare Metal, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals,
Guangzhou 510650,China)

Abstract

This paper describes purification process of tellurium using zone refining technique under high purity hydrogen gas ambient in normal room environment. Experiment was executed by newly designed zone equipment. It is observed that overall impurities have gone down substantially from 4N+ to 5N5 purity with reference to Fe Mg Al Bi Pb Na Si S As and Cu. Removal of selenium is effected by hydrogen, which also serves as carrier gas during zone refining. The selenium in tellurium matrix is found to be below detection limits. The zone temperature, zone length and tilt angle maintained in the experiment are adequate to go down to high purity levels.

Keywords: high purity tellurium, zone refining, selenium