

УДК 669. 054

ПОЛУЧЕНИЕ КАДМИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**Г.П. Ковтун, А.П. Щербань***Национальный Научный Центр “Харьковский физико-технический институт”,
61108, ул. Академическая 1, г. Харьков, Украина
Поступила в редакцию 24 мая 2004 г.*

В данной работе проведен анализ различных методов рафинирования кадмия. Выполнен расчет эффективности дистилляционного и кристаллизационного методов глубокой очистки кадмия. Изложены результаты расчетов равновесных K_{0B} и предельных $K_{0\lim B}$ коэффициентов распределения примесей в кадмии при направленной кристаллизации из расплава. Представлены результаты экспериментальных исследований получения высокочистого кадмия сочетанием дистилляции в вакууме и кристаллизации из расплава методом Чохральского. Показана возможность использования такого комплексного процесса для получения из первичного кадмия чистотой 3N, кадмия классификации выше 6N с высоким (80..90) % выходом продукта такой чистоты.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокочистый кадмий, эффективность очистки, коэффициенты разделения, вакуумная дистилляция, коэффициенты распределения, направленная кристаллизация, метод Чохральского, элементный анализ.

Кадмий высокой чистоты (> 99,9999 Cd) применяется для приготовления полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$, таких как арсениды кадмия (Cd_3As_2 , $CdAs_2$), антимонид ($CdSb$), теллурид ($CdTe$) кадмия и многие другие. Выращиваемые кристаллы халькогенидов Cd успешно применяются в качестве окон и линз непрерывных CO_2 – лазеров мощностью до 5 кВт при плотности мощности до 100 кВт/см^2 ; различных оптических элементов устройств в видимом и инфракрасном (ИК) диапазонах ($CdSe$, CdS , $CdTe$); поляризаторов ИК излучения ($CdSe$); ориентированных кристаллических подложек для создания гетероструктур ($CdSe$, $CdTe$); детекторов α – и γ – излучения ($CdTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с $x = 0,2 - 0,4$). Надежность и эффективность работы таких приборов в значительной мере определяется уровнем чистоты (содержание примесей не более $1 \cdot 10^{-6}$ ат. %) исходных элементов, в частности, кадмия [1, 2].

Анализ литературных данных показал, что получение высокочистых марок кадмия возможно такими методами: марки Кд 000 (массовая доля кадмия не менее 99,9998 %) – 3-х кратной дистилляцией или ректификацией, а марки Кд 0000 (99,9999 % Cd) – зонной перекристаллизацией предварительно полученной марки Кд 000 [3 - 8]. При этом необходимо отметить низкий (30 – 60) % выход годного продукта при простой дистилляции и последующей зонной перекристаллизации.

Разработанные технологии рафинирования кадмия имеют многостадийный характер и используют комплексные методы [3, 7]. В то же время, вследствие возрастания потребности в повышении чистоты используемого кадмия и расширения объемов его потребления, возрастает интерес к разработке новых технологически высокопроизводительных процессов глубокого рафинирования кадмия. При этом важной задачей является расчет эффективности этих методов и выяснение их применимости на той или иной стадии рафинирования.

Среди известных методов рафинирования кадмия продолжает оставаться малоизученным комплексный подход, а именно, сочетание дистилляционного и кристаллизационного методов рафинирования. Для кадмия является неизученной эффективностью глубокой очистки при направленной кристаллизации его из расплава методом Чохральского.

Цель работы – получение высокочистого кадмия на основе расчетов эффективности методов глубокого рафинирования, поиска путей повышения эффективности методов очистки и исследование комплексного технологического процесса получения высокочистого кадмия для микроэлектроники с высокой (сотни граммов в час) производительностью и высоким (80 - 90 %) выходом годного продукта.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для глубокой очистки кадмия использовали кадмий технической чистоты марки Кд 0А по ГОСТ 1467 – 93 с содержанием основных примесей, не более, %: Zn, As, Sb, Sn, Ni – $1 \cdot 10^{-3}$; Tl – $2 \cdot 10^{-3}$; Cu – $4 \cdot 10^{-3}$; Pb – $8 \cdot 10^{-3}$; Fe – $3 \cdot 10^{-4}$ и массовой долей кадмия не менее 99,98 %, табл. 5.

Количественное содержание примесей в исходном и рафинированном кадмии определяли методом лазерной масс-спектрометрии на промышленном масс-спектрометре ЭМАЛ-2 с применением стандартных образцов. Погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,15 – 0,30.

Для получения высокочистого кадмия применяли усовершенствованную дистилляционную очистку в вакууме с последующей кристаллизацией из расплава методом Чохральского. С этой целью предварительно выполнены расчетные оценки эффективности глубокой очистки кадмия при низком содержании примесей ($< 0,1$ масс. %), а также расчеты температурных и временных режимов этих процессов применительно к кадмию.

Расчет эффективности дистилляционного метода очистки кадмия

Для оценки эффективности и режима процесса дистилляционной очистки кадмия выполнены следующие расчеты:

- расчеты идеальных (коэффициент активности примеси принимается равным единице) коэффициентов разделения примесей при дистилляции кадмия в интервале температур от плавления до температуры кипения;
- построены зависимости эффективности очистки сплава в зависимости от изменения начальной массы расплава и степени очистки конденсата от доли перегонки;
- определено время t , необходимое для изменения исходной молярной концентрации примеси в сплаве N_0 до содержания примеси N_t в момент времени t .

Для расчетов коэффициентов разделения α_i идеального двойного сплава использовали выражение [9, с. 80], а значения давлений пара кадмия и примесных элементов для их расчетов при разных температурах брали из работы [10, с. 380 - 391]. Идеальными являются такие сплавы, у которых теплота смешения и изменение объема при сплавлении чистых компонентов равны нулю. Результаты расчетов α_i приведены в табл. 1.

Таблица 1. Расчетные значения идеальных коэффициентов разделения примесей α_i в процессе молекулярной перегонки кадмия в вакууме

Состав молекул пара	Температура, К			
	600	700	800	900
Hg	$5,1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
P ₄	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	-	-
*ΣS	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	-	-
Fr	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	-
Cs	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$
Rb	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$
K	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$
ΣSe	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
As ₄	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	-
Cd	1	1	1	1
Zn	2,7	7,6	6,9	5,2
Te	$2,2 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^1$	$1,8 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^1$
Na ₂	$2,3 \cdot 10^1$	$8,2 \cdot 10^1$	$4,7 \cdot 10^1$	$3,3 \cdot 10^1$
Mg	$7,2 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^2$	$6,4 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^1$
Li	$1,3 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^2$
Sr	$5,6 \cdot 10^3$	$7,8 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^2$
Ra	$1,7 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^4$
Ca	$4,0 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$9,3 \cdot 10^3$	$6,1 \cdot 10^3$
ΣSb	$4,0 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^2$
ΣBi	$1,0 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^1$
Ba	$1,4 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$
Tl	$1,3 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$
Pb	$7,6 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$

В табл. 1 символом * Σ обозначена сумма многоатомных молекул пара; для P, As и Na наибольший вклад в давление пара дают приведенные в таблице молекулы этих элементов.

По значениям коэффициентов разделения рассматриваемые примеси в кадмии разделяются на легколетучие ($\alpha_i < 1$) и труднолетучие ($\alpha_i > 1$). По этим расчетным данным можно заключить, что ближайшими к кадмию по значениям α_i легколетучими примесями являются As, Se и K, а ближайшей труднолетучей – Zn. Это предполагает низкую расчетную эффективность очистки кадмия от этих примесей.

Расчеты также показывают, что с ростом температуры перегонки кадмия от его температуры плавления значения α_i изменяются в сторону приближения к единице. Из этого следует, что максимальная очистка кадмия должна осуществляться при температуре ведения процесса дистилляции вблизи его температуры плавления.

Эффективность очистки кадмия оценивали по упрощенным уравнениям для расчета процесса дистилляции при низком содержании примеси [11]. В работе [12] выполнен расчет зависимости степени очистки Cd от As и Zn. В качестве примера на рис. 1а приведены расчетные зависимости эффективности очистки сплава x_1/x_0 от изменения массы G_1/G_0 : $x_1/x_0 = f(G_1/G_0)$ для K в Cd, а на рис. 1б - зависимость степени очистки конденсата x_K/x_0 от доли перегонки G_K/G_0 : $x_K/x_0 = f(G_K/G_0)$ для Na₂ в Cd. Обозначения в этих зависимостях следующие: x_0 – начальное содержание примесного компонента В в сплаве, x_1 и x_K – конечное содержание примеси в сплаве и конденсате, вес. %; G_0 – начальная масса расплава, G_1 и G_K – конечная масса остатка и конденсата. Графическое представление этих зависимостей приведено с обратным значением параметра α_i , т.е. $\beta = 1/\alpha_i$. Графики построены с помощью пакета программ ORIGIN.

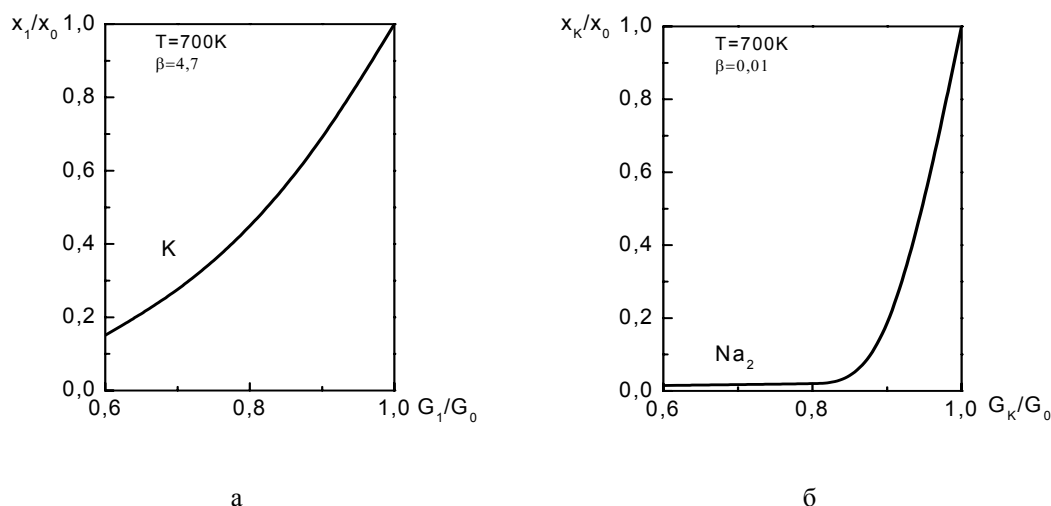


Рис. 1. Результаты расчета дистилляции кадмия
а – зависимость степени очистки расплава Cd от K от доли остатка;
б - зависимость степени очистки конденсата Cd от Na от степени перегонки.

Из рис. 1 видно, что для снижения содержания легколетучей примеси K в Cd в 6 раз (α_i незначительно отличается от единицы), необходимо испарить 40 % исходной загрузки. С уменьшением массы перегоняемого кадмия отгонка K из расплава снижается. Такая зависимость характерна и для других примесей с близкими к единице значениями α_i (As, Se, Rb), что свидетельствует о низкой эффективности очистки кадмия от этих примесей путем отгонки их из расплава. Снижение Na в Cd в 10 раз ($\alpha_i = 82$, см. табл. 1) сохраняется при перегонке в конденсат до 90 % исходной загрузки. Для других примесей с $\alpha_i \gg 1$, расположенных ниже Na₂ в табл. 1 такое десятикратное снижение будет обеспечиваться при еще большей доле перегонки кадмия в конденсат.

Для определения времени, необходимого для снижения содержания примесного компонента В от молярной концентрации N_0 до N_b , применяли выражение [9, с. 54] с учетом идеального поведения системы, т.е. когда коэффициент активности примеси γ_B принимается близким к единице. При выводе используемого выражения принималось, что основной компонент при условии молекулярного испарения не летуч, а убыль массы расплава является следствием испарения примеси.

В табл. 2 приведены оценки временной зависимости степени очистки расплава кадмия при разных температурах выдержки расплава в вакууме при значениях $G_0/F = 20$ г/см², где G_0 – начальная масса расплава; F – поверхность испарения. Очистка кадмия от легколетучих примесей сильно зависит от коэффициента разделения примесей α_i . Видно, что для удаления Cs ($\alpha_i \ll 0,1$) достаточно кратковременной выдержки при температуре на 100 °C выше температуры плавления кадмия. Для Se и As ($\alpha_i > 0,1$) такой быстрой отгонки не ожидается, т.к. значительно увеличивается расчетное время их отгонки. Увеличение времени отгонки будет приводить к заметному испарению исходного кадмия, что будет снижать эффективность очистки. Для эффективного уда-

ления примесей с $\alpha_i > 0,1$ необходимо проводить конденсацию паров кадмия на нагретый до близкой к температуре плавления кадмия конденсатор.

На практике наблюдается расхождение расчетных и экспериментальных данных по эффективному удалению примесей. Это связано со значительной активностью примесей в кадмии, которая может влиять на снижение или усиление эффекта очистки. В этом случае реальный коэффициент разделения определяется выражением [13, с. 59]:

$$\alpha = \frac{P_A^0}{\gamma_B P_B^0} \cdot \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}} = \alpha_i \cdot \frac{1}{\gamma_B}, \quad (1)$$

где γ_B – коэффициент активности примеси в сплаве, P_A^0, P_B^0 – давления насыщенных паров индивидуальных основного и примесного элементов, M_A и M_B – атомные или молекулярные массы основного компонента А и примеси В.

Коэффициент активности некоторых примесей в кадмии известен: $\gamma_{Pb} (800 \text{ К}) = 4,7$; $\gamma_{Zn} (800 \text{ К}) = 5,1$; $\gamma_{Sn} (800 \text{ К}) = 1,9$ [13, с. 53]. В этом случае в уравнениях для оценки эффективности степени очистки кадмия вместо параметра α_i используется значение реального коэффициента разделения α (1).

Таблица 2. Расчет временной зависимости степени очистки расплава Cd от As, Se и Cs в вакууме при разных температурах расплава; ($G_0/F = 20 \text{ г/см}^2$)

	Удаление As		Удаление Se		Удаление Cs	
	α_i					
Кратность очистки N_0/N_t	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$
	600 К	700 К	600 К	700 К	600 К	700 К
	время t, мин					
2	98	22	13,6	0,8	2,2	0,3
5	226	51	31,5	1,7	5,3	0,7
10	325	74	45,4	2,5	7,6	1,0
100	651	147	90,8	5	15,2	2,1

Выполненные расчеты эффективности дистилляционной очистки Cd и других металлов (Zn, Te) легли в основу разработки усовершенствованного дистилляционного устройства, позволяющего проводить поэтапную отгонку легколетучих примесей, “фильтрацию” расплава и удаление труднелетучих примесей в одном цикле рафинирования [14 - 16].

Однако, как показали исследования этой и других работ, дистилляция, в том числе и многократная, не обеспечивает получение кадмия необходимой для современной микроэлектроники чистоты [4, 5, 7, 8, 12, 15]. Для достижения более глубокой очистки кадмия в этой работе исследованы возможности кристаллизации из расплава методом Чохральского. Ниже приведены расчеты эффективности кристаллизационной очистки применительно к кадмию.

Расчет эффективности кристаллизационного метода очистки кадмия

Распределение примеси при направленной кристаллизации кадмия можно охарактеризовать аналитически выражением [17, с. 25]:

$$C = k C_0 (1 - g)^{k-1}, \quad (2)$$

где C – концентрация примеси в той части твердой фазы, где закристаллизовалась доля g исходной жидкости; g – доля кристаллизации (отношение массы кристалла к массе исходного жидкого расплава); C_0 – начальная концентрация примеси в жидкости; k – эффективный коэффициент распределения примеси.

Кривые изменения концентрации примеси в зависимости от доли затвердевшей жидкости, рассчитанные по уравнению (2) для различных значений параметра k , приведены в работе [17, с. 26]. Степень очистки определяется по наклону кривых. Чем больше величина k отличается от единицы, тем эффективность очистки выше.

В выражении (2) для более точного представления кристаллизационных кривых вместо эффективного коэффициента распределения (КР) примеси можно использовать значение как равновесного КР примеси k_{0B} , так и

значение предельного КР примеси $k_{0 \text{ limB}}$. КР примеси $k_{0 \text{ limB}}$ представляет собой предельное, не зависящее от концентрации, значение равновесного коэффициента k_{0B} при содержании примеси $< 0,01 \%$ [18, с. 57].

Таким образом, по известным значениям КР примесей из выражения (2) оценивается эффективность кристаллизационной очистки определенного металла. Ниже приведены расчеты равновесных k_{0B} и предельных КР примесей $k_{0 \text{ limB}}$ в кадмии, значения которых известны для небольшого числа элементов и часто лишь ориентировочно.

Для расчета k_{0B} отдельных примесей в кадмии использовали выражение, полученное в [18, с. 25 - 28]:

$$k_{0B} = 1 - \Delta H_{MA} (T_{MA} - T) / (R \cdot T_{MA} \cdot T \cdot x_{LB}), \quad (3)$$

где ΔH_{MA} – энтальпия плавления основного компонента; R – универсальная газовая постоянная; T_{MA} – температура плавления основного компонента; T – температура жидкого раствора, соответствующая концентрации примеси в жидкой фазе x_{LB} , мол. доли.

Для определения k_{0B} по формуле (3) из изученных диаграмм состояния (ДС) систем кадмий - примесь брали значения разности температуры плавления чистого кадмия T_{Mcd} и температуры жидкого раствора T : $\Delta T_D = T_{Mcd} - T$ и соответствующие им значения x_{LB} на линиях ликвидуса ДС [19, с. 17, 26, 210, 326, 420, 440 - 476]. Вычисленные значения k_{0B} приведены в табл. 3. Для расчетов использовали термодинамические параметры $\Delta H_{Mcd} = 6,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $T_{Mcd} = 593 \text{ К}$; $R = 8,31 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ [18, с. 206 - 207].

Таблица 3. Равновесные коэффициенты распределения примесей k_{0B} в кадмии, полученные из данных ДС и теоретических расчетов значений k_{0B} по термодинамическим параметрам

Примесь, В	Атомный номер	x_{LB} , мол. доли	T, К	ΔT_D , К	k_{0B}	$\Delta T_{th} / \Delta T_D$	δ , %
Li	3	0,02	601	-7	1,74	0,998	0,2
Na	11	0,02	590	4	0,57	1,016	1,6
Ca	20	0,025	589	5	0,57	1,016	1,6
Cu	29	0,021	587	7	0,3	0,993	0,7
		0,02	588	6	0,36	1,009	0,9
		0,05	582	12	0,48	1,025	2,5
Zn	30	0,266	539	55	0,52	1,098	9,8
		0,0045	594	1	0,53	1,0002	0,02
As	33	0,0045	594	1	0,53	1,0002	0,02
Pd	46	0,003	593,4	0,6	0,58	0,993	0,7
Ag	47	0,026	616	-22	2,73	0,967	3,3
		0,05	574	20	0,12	1,016	1,6
		0,2	528	66	0,21	0,931	6,9
Sn	50	0,67	450	144	0,4	1,320	32
		0,017	594	3	0,625	1,014	1,4
Sb	51	0,017	594	3	0,625	1,014	1,4
Pt	78	0,023	587	7	0,35	1,009	0,9
Au	79	0,079	582	12	0,67	1,027	2,7
Hg	80	0,02	589	5	0,47	1,003	0,3
		0,05	584	10	0,6	1,384	34,8
Tl	81	0,025	583	11	0,053	1,013	1,3
Pb	82	0,02	587	7	0,25	1,013	1,3
		0,05	579	15	0,35	1,025	2,5
		0,72	521	73	0,75	1,166	16,6
Bi	83	0,05	574	20	0,12	1,040	4

Расчеты показывают, что в кадмии присутствуют примеси с $k_{0B} > 1$ и $k_{0B} < 1$. В кадмии примесями с $k_{0B} > 1$ являются Li, Ag и Mg. Хотя значения k_{0B} этих примесей немного отличаются от единицы, при выборе метода направленной кристаллизации необходимо учитывать их перераспределение в кристаллизующую твердую фазу. Полученные значения k_{0B} примесей в кадмии предполагают эффективную кристаллизационную очистку его от Cu, Tl, Pb, Sn, Bi и др. (2).

В табл. 3 параметр δ является критерием отклонения равновесных значений k_{0B} от теоретически определяемых по термодинамическим параметрам предельных значений $k_{0 \text{ limB}}$. Значение параметра δ определяется из отношения $\Delta T_{th}/\Delta T_D$ (ΔT_{th} – расчетная разность температур). ΔT_{th} определяли из выражения (3) при $T \rightarrow T_{MA}$ с использованием приведенных в табл. 3 значений k_{0B} . Видно, что в области малых концентраций примесей ($x_{LB} < 0,02$ мол. долей) k_{0B} отличается от $k_{0 \text{ limB}}$ менее, чем на единицы процентов.

Расчет предельных КР примесей $k_{0 \text{ limB}}$ в кадмии выполнен авторами в работах [20, 21]. В табл. 4 приведены расчетные значения $k_{0 \text{ limB}}$ отдельных примесей в кадмии.

Таблица 4. Расчетные значения КР отдельных примесей $k_{0 \text{ limB}}$ в кадмии

Примесь	$k_{0 \text{ limB}}$ [21]	Примесь	$k_{0 \text{ limB}}$ [21]	$k_{0 \text{ limB}}$ [20]
Pb	0,19	Zn	0,35	0,35
Tl	0,05	Sn	0,1	0,096
Na	0,57	Hg	0,44	0,42
Sb	0,6			

Полученные значения КР примесей k_{0B} и $k_{0 \text{ limB}}$ использовали для оценки распределения примесей при направленной кристаллизации кадмия из расплава (2) и учитывались при постановке и проведении экспериментальных исследований.

Для рафинирования исходного кадмия использовали разработанное авторами усовершенствованное дистилляционное устройство [16]. Кадмий в количестве 2,5 кг с исходным содержанием примесей $2 \cdot 10^{-2}$ масс. % дистиллировали в устройстве, выполненном из высокочистых марок графита. Камеру установки откачивали на вакуум и в процессе рафинирования поддерживали давление в ней не выше 10^{-2} Па. На первом этапе рафинирования осуществляли очистку от легколетучих примесей (As, Se, K, Rb, Cs, S, P и др.) и легколетучих окислов, образуемых труднолетучими примесями. После замены основного конденсатора на дополнительный кадмий подвергали однократной дистилляции с долей перегонки до 95 %. При этом кадмий испаряли при 350...370 °С, а конденсировали при 280...290 °С. Труднолетучие примеси (Fe, Ni, Co, Si, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Tl, Sb, Bi, Li, Sn, Mn и др.) оставались в остатке расплава в тигле. Устройство позволяет получать до 2,3 кг дистиллята с суммарным содержанием примесей $< 2 \cdot 10^{-4}$ масс. % и производительностью 0,4 кг/ч. Такое устройство успешно применяли также для дистилляции других металлов, например, цинка и теллура [22, 23].

Дистиллированный кадмий в дальнейшем подвергали кристаллизации из расплава методом Чохральского. Процесс кристаллизации кадмия из расплава методом Чохральского проводили на установке выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений с высокой точностью ($< 0,5$ град) регулирования температуры расплава. В кварцевый тигель повышенной чистоты загружали предварительно дистиллированный кадмий. Количество загрузки составляло до 2,5 кг. В качестве заправки использовали выплавляемые в алундовых лодочках стержни из дистиллированного кадмия. Затравление и кристаллизацию кадмия проводили в атмосфере высокочистого аргона, дополнительно очищенного с применением не распыляемых геттеров, при давлении до 150 кПа [24]. Камеру установки предварительно откачивали до остаточного давления $\sim 10^{-4}$ Па. Для интенсификации процесса очистки тигель и растущий кристалл вращали в противоположных направлениях со скоростью 5 и 10 об/мин соответственно. Скорость вытягивания кристаллов составляла $< 0,2$ мм/мин. Диаметр кристаллов составлял 40...60 мм. Кристаллизующая доля g исходной жидкости составляла значение не более 0,8...0,9 с тем, чтобы исключить переход примесей из остатка расплава в кристалл (см. рис. 1б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примесный состав и чистота получаемого с помощью такого устройства кадмия, представлены в итоговой табл. 5. Из полученных результатов следует, что использование разработанного дистилляционного устройства с предварительной отгонкой легколетучих примесей позволяет при однократной дистилляции достигать такой же степени очистки кадмия, как и при простой 3-х кратной перегонке, но со значительно более высоким выходом годного высокочистого металла. Достижение более глубокой очистки кадмия от указанных в табл. 5 нормируемых примесей (по сравнению с расчетными оценками по α_i) можно объяснить значительным отклонением поведения этих примесей от закона Рауля, т.е. высокими значениями их коэффициентов активности.

В табл. 5 также приведено содержание примесей в кадмии после кристаллизации из расплава методом Чохральского. Как видно из табл. 5, представленные в ней примесные элементы после предложенного и исследованного комплексного метода глубокого рафинирования кадмия, находятся ниже предела чувствительности используемого масс-спектрального метода анализа. Содержание остальных примесей также ниже предела об-

наружения масс-спектрального анализа, указанного в скобках: Li, Be, B ($2...4 \cdot 10^{-7}$); Mg, Ge, Br, In, La, Ce, Pr ($1 \cdot 10^{-6}$); Al, Si, Ag, Ca, Sc, Ba, Ta, Au, Bi ($2 \cdot 10^{-6}$); Ti, V, Cr, Mn, Co, Ga, Mo, Te, PЗМ, Th, U ($3...6 \cdot 10^{-6}$). Суммарное содержание нормируемых металлических примесей в полученном кадмии составляет величину $< 0,2$ ppm, что удовлетворяет современным требованиям использования его для нужд микроэлектроники.

Таблица 5. Химический состав исходного и рафинированного кадмия дистилляцией в вакууме и кристаллизацией из расплава

Примесь	Марка, продукт			
	Кд 0А (ГОСТ)	Кд 0А (анализ)	дистиллят	кристалл
	примесь · 10 ⁵ %, не более			
Zn	100	20	1	< 0,2
Pb	800	440	4	< 0,1
Fe	30	20	< 0,2	< 0,2
Cu	400	420	6	< 0,2
Tl	200	180	3	< 0,3
Ni	100	200	< 0,2	< 0,2
As	100	60	< 0,5	< 0,5
Sb	100	100	2	< 0,1
Sn	100	120	3	< 0,1
Cd, не менее	99,98	99,984	> 99,9998	> 99,99998

ВЫВОДЫ

Приведены результаты расчетов эффективности процесса дистилляционной очистки кадмия в вакууме при низком ($< 0,1$ %) содержании примеси.

Выполнен расчет эффективности кристаллизационного метода глубокой очистки кадмия. Изложены результаты расчетов равновесных K_{0B} и предельных $K_{0 \text{ limB}}$ коэффициентов распределения примесей в кадмии при направленной кристаллизации из расплава.

Представлены результаты экспериментальных исследований по получению высокочистого кадмия сочетанием усовершенствованного процесса дистилляции в вакууме и кристаллизации из расплава методом Чохральского. Показана возможность использования такого комплексного метода для получения из исходного кадмия чистотой 3N, кадмия классификации выше 6N с высоким (85...90 %) выходом продукта такой чистоты. По эффективности глубокой очистки и производительности процесса предложенный комплексный метод может стать базовым для разработки промышленной технологии получения высокочистого Cd и других элементов (Ge, Zn) для микроэлектроники.

Авторы выражают благодарность Виричу В.Д. за проведение анализа примесного состава образцов кадмия. Работа выполнена при поддержке Научно – Технического Центра в Украине, проект № 1787.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Б.Г. Критически важные материалы электронной техники // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение: Тез. Докл. XII конф., Нижний Новгород, 31мая – 3 июня 2004 г. Нижний Новгород: ИХВВ РАН. – 2004. – С. 4 – 6.
2. Квит А.В., Клевков Ю.В., Медведев С.А., Багаев В.С., Плотников А.Ф. Динамика изменения спектров фотолюминесценции образцов CdTe стехиометрического состава в зависимости от чистоты исходных компонентов // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34 (1). – С. 19 – 22.
3. Александров Б.Н., Веркин Б.И. Очистка электролитически чистого кадмия методами зонной перекристаллизации и вакуумной дистилляции // ФММ. – 1960. – Т. 9. – № 3. – С. 362 – 365.
4. Александров Б.Н., Дьяков И.Г. Очистка технического кадмия методом вакуумной дистилляции с применением подогретого конденсатора // ФММ. – 1962. – Т. 14. – № 4. – С. 569 – 573.
5. Зудов В.Г., Александров Б.Н. Поведение примесей в кадмии при вакуумной дистилляции // Изв. АН СССР. Металлы. – 1974. – № 1. – С. 43 – 47
6. Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Козин К.Л. Закономерности глубокой очистки кадмия методом дистилляции // Высокочистые вещества. – 1996. – № 5. – С. 11 – 29.

7. Kuchař L., Drápala J., Luňáček J. Purification methods of Cd, Te and CdTe and periodicity of segregation coefficients of admixtures // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – V. 161. – P. 94 – 103.
8. Ali S.T., Rao J.V., Varma K.S., Prakash T.L. Purification of Cadmium up to 5N+ by Vacuum Distillation // *Bulletin of Materials Science*. – 2002. – Vol. 25, iss. 6. – P. 479 – 481.
9. Пазухин В.А., Фишер А.Я. Разделение и рафинирование металлов в вакууме. – М.: Металлургия, 1969. – 204 с.
10. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.
11. Кравченко А.И. Об уравнениях дистилляции при малом содержании примеси // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно - физические исследования (теория и эксперимент)*. – 1990. – Вып. 1(9). – С. 29 – 30.
12. Ковтун Г.П., Кравченко А.И., Щербань А.П. Получение высокочистых галлия, цинка, кадмия и теллура для микроэлектроники // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2001. – № 3. – С. 6 – 8.
13. Иванов В.Е., Папилов И.И., Тихинский Г.Ф., Амоненко В.М. Чистые и сверхчистые металлы. – М.: Металлургия, 1965. – 170 с.
14. Ковтун Г.П., Кравченко А.И., Щербань А.П. Рафинирование кадмия и теллура дистилляцией в вакууме // *Сб. инф. материалов 3 - й Межд. конф. “Благородные и редкие металлы” (БРМ-2000), 19–22 сентября. 2000. – Донецк, 2000. – С. 170.*
15. Ажажа В.М., Ковтун Г.П., Кравченко А.И., Щербань А.П. Рафинирование галлия, цинка, кадмия и теллура дистилляцией в вакууме // *Сб. докл. 7 – го Межд. симп. “Чистые металлы”*. – Харьков: ИПЦ “Контраст”, 2001. – С. 117 – 119.
16. Устройство для рафинирования металлов дистилляцией в вакууме // Ковтун Г.П., Щербань А.П. Патент на полезную модель № 1246. Украина. Заявлено 31.07.2001. Опубл. 15.05.2002. Бюл. № 5.
17. Пфанн В. Зонная плавка. – М.: Мир. 1970. – 366 с.
18. Бартел И., Буринг Э., Хайн К., Кухарж Л. Кристаллизация из расплавов. Справ. изд.: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1987. – 320 с.
19. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: В 2т. – Металлургиздат, 1962. – Т.1,2. – 1480 с.
20. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Даценко О.А. Определение предельных коэффициентов распределения примесей $k_{0 \text{ limB}}$ в кадмии и цинке // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”*. – 2002. – № 1(12). – С. 151 – 155.
21. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Даценко О.А. Расчетный метод определения предельных коэффициентов распределения примесей $k_{0 \text{ limB}}$ при направленной кристаллизации металлов // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”*. – 2003. – № 5(13). – С. 3 – 6.
22. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Вирич В.Д. Получение цинка высокой чистоты сочетанием дистилляционного и кристаллизационного методов очистки // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Сер. фізична “Ядра, частинки, поля”*. – 2004. – № 619. – Вип. 1 /23/. – С. 95 – 104.
23. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Горбенко Ю.В. Получение высокочистого теллура сочетанием дистилляции в вакууме и кристаллизации из расплава // *Труды Четвертой Международной конференции “Благородные и редкие металлы. БРМ – 2003”*, 22 – 26 сентября. 2003. – Донецк, 2003. – С. 446 – 448.
24. Ажажа В.М., Кривуля С.С., Свиначенко А.П. Исследование сорбционных характеристик не распыляемого геттера на основе сплава Zr-Fe // *Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ). Серия “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”*. – 2000. – № 5(11). – С. 19 – 22.

OBTAINING THE HIGH – PURITY CADMIUM FOR MICROELECTRONICS

G.P. Kovtun, A.P. Shcherban'

*National Science Center “Kharkov Institute of Physics and Technology”,
Academicheskaya st. 1, 61108, Kharkov, Ukraine*

In the present work analysis of different purification methods of cadmium are carried out. The calculation of effectiveness the distillation and crystallization purification methods are made. The calculation data of the equilibrium k_{0B} and the limiting $k_{0 \text{ limB}}$ segregation coefficients of admixtures in cadmium under direction crystallization from the melt are proposed. The experimental results obtaining high-purity cadmium combining the distillation in vacuum and the crystallization from the melt by Czochralski method are presented. It has shown the opportunity of use combination these methods for getting from primary cadmium cleanliness 3N the cadmium of classification more then 6N with high (80...90) % yield such purity.

KEY WORDS: high-purity cadmium, purification effectiveness, separation coefficients, vacuum distillation, distribution coefficients, directional crystallization, Chochralski method, element analysis.