УДК 621.315.592

# ПОЛУЧЕНИЕ КАДМИЯ, ЦИНКА И ТЕЛЛУРА КВАЛИФИКАЦИИ 6N5 (99.99995%) КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

© 2022 г. В. Н. Абрютин<sup>1</sup>, Н. А. Потолоков<sup>1,</sup> \*, И. И. Марончук<sup>1</sup>, М. Н. Бреховских<sup>2</sup>, Т. К. Менщикова<sup>2</sup>, В. А. Федоров<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>ООО "АДВ-Инжиниринг", 1-ый Люсиновский пер., 3Б, оф. 117, Москва, 119049 Россия <sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия \*e-mail: fedorov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022 г. После доработки 15.06.2022 г. Принята к публикации 27.06.2022 г.

В работе приводится комплекс исследований по разработке основ технологии получения Cd, Zn и Те квалификации 99.99995% с применением кристаллизационных методов очистки. Проведен анализ теплофизических свойств Cd, Zn, Te и конструкционных материалов оснастки, обоснован выбор графита для изготовления тигля, определены его конструкционные особенности. Исследовано распределение примесей в Cd, Zn и Te при кристаллизационных процессах, определены эффективные технологические параметры процесса рафинирования материалов поэтапно методами горизонтальной направленной кристаллизации и зонной плавки. Получены Cd, Zn и Te чистотой 99.99995— 99.99999% по наличию 30 основных примесей при максимальном выходе годного продукта до 85%.

Ключевые слова: кадмий, цинк, теллур, коэффициент распределения, направленная кристаллизация, зонная плавка, примесный состав

DOI: 10.31857/S0002337X22090019

# введение

Растущие требования к качеству полупроводниковых соединений А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup> и твердых растворов на их основе, их электрофизическим и структурным параметрам и химическому составу стимулируют поиск путей совершенствования технологических схем получения высококачественных исходных элементов для синтеза материалов [1]. При этом необходимо не только снизить уровень содержания примесей, но и обеспечить приемлемую стоимость выводимых в коммерческий оборот компонентов для сохранения рыночной привлекательности изготавливаемых полупроводниковых компонентов и приборов.

Выбор объекта исследований обусловлен большим интересом к теллуриду кадмия и твердым растворам  $Cd_xZn_{1-x}$ Те, используемым для изготовления детекторов ядерного излучения, детекторных модулей и приборов на их основе.

Цель работы — определение условий получения высокочистых кадмия, цинка и теллура с содержанием основного компонента не менее 99.99995 мас. % и высоким выходом годного материала с применением кристаллизационных методов и предварительной очистки исходного сырья путем одно- или двухстадийной дистилляции в режиме простой перегонки.

Работа является продолжением собственных исследований и изысканий других авторов [2–8]. В качестве кристаллизационных методов выбраны:

– горизонтальная направленная кристаллизация (**HK**) как один из достаточно простых методов очистки от примесей с коэффициентами распределения ниже 0.01, который одновременно может служить способом формирования слитка для последующего зонного рафинирования;

 – горизонтальная зонная плавка (ЗП) как эффективный метод удаления примесей с коэффициентами распределения, близкими к 1.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные работы проводились на опытной установке зонной плавки (**УЗП**), включающей четыре реактора из кварцевых труб с внутренним диаметром 30 мм и длиной 1 м с системой подачи смеси высокочистых инертного газа и водорода. Каждый из реакторов оснащен тремя нагревателями с шириной корпуса 50 мм, в которые могли быть вмонтированы тепловые элементы шириной 25–45 мм для создания рас-

плавленной зоны требуемых размеров. Температура нагревателей поддерживалась постоянной с точностью 0.3-0.1 К с помощью ПИД-регуляторов ТРМ101 с тиристорным модулем питания. Нагреватели установлены на плоскости подвижной рабочей платформы длиной 430 мм с возможностью варьирования расстояния между торцами их корпусов от 0 до 140 мм. Система перемещения позволяла выбирать скорость движения нагревателей в интервале от 0.00056 до 0.0281 мм/с (от 2 до 101 мм/ч); скорость перемещения платформы в исходное положение 3-6 мм/с (180-360 мм/мин). Длина рабочего участка перемещения платформы составляла 420 мм. Использовались тигли длиной 250, диаметром 29 мм с объемом загрузки очищаемого материала 65 см<sup>3</sup>.

Известно [9-11], что эффективность оттеснения примесей в расплав фронтом кристаллизации определяется рядом параметров процесса (в т.ч. формой фронта кристаллизации, скоростью процесса, градиентом температуры на границе формирования твердой фазы), которые в свою очередь зависят от теплофизических свойств очищаемых веществ и применяемых контейнерных материалов (тиглей). В частности, для обеспечения плоского фронта теплоту кристаллизации следует отбирать по возможности исключительно через слиток [11]. Условия теплообмена определяются теплофизическими свойствами материалов для кристаллизационной очистки, а также потенциальных контейнерных материалов для изготовления тиглей — их теплоемкостью c<sub>p</sub>, теплотой испарения  $\Delta H_{nn}$  и теплопроводностью  $\lambda$ .

Из данных [12] следует, что для объектов исследования с относительно близкими температурами плавления (594, 693 и 723 К соответственно для Cd, Zn и Te) теплофизические свойства достаточно сильно отличаются друг от друга (ниже приведены отношения максимальных значений  $c_p$ ,  $\Delta H_{пл}$  и  $\lambda$  к минимальным):

 по теплоемкости, определяющей время разогрева до температуры плавления, — в 1.92 раза (цинк и теллур);

 по теплоте плавления, определяющей время достижения расплавленного состояния, — в 2.48 раза (теллур и кадмий);

 по теплопроводности, определяющей интенсивность теплоотвода вдоль слитка, — более чем в 8 раз (цинк и теллур).

При сопоставлении теплопроводности цинка, кадмия и теллура с теплопроводностью потенциальных контейнерных материалов (кварц, графит) следует обратить внимание на то, что значения существенно выше для всех элементов по отношению к кварцу (в 11–87 раз), для кадмия и цинка сопоставимы с графитом, а теплопроводность теллура более чем в 7 раз меньше по сравнению с графитом. Поэтому при использовании графитовых тиглей наибольшее искривление фронта кристаллизации будет у теллура по сравнению с цинком и кадмием. Применение кварцевых контейнеров представляется наиболее целесообразным, однако в этом случае потребуется нанесение защитного покрытия, предотвращающего прямой контакт расплава теллура с поверхностью лодочки. Наиболее простым вариантом защитного покрытия считаем нанесение слоя графита пиролизом подходящих органических соединений.

В нашем случае использование графитовых тиглей было оправдано большей технологичностью их изготовления для обеспечения различной конфигурации начальной части, определяющей характер зарождения и кристаллизации головной части слитка. Снижение отвода тепла материалом контейнера при этом достигается минимизацией толщины боковой стенки тиглей, которая составила 1.0—1.5 мм, доля отвода тепла за счет теплопроводности стенок не превысила 10%.

**НК** кадмия, цинка и теллура осуществлялась с использованием трех нагревателей реакторов, устанавливаемых с зазором между их соседними торцами в 50 мм, в результате чего формировался тепловой узел в 250 мм длиной, равный длине формирующегося слитка. Прогрев исходной загрузки и ее плавление в промежутках между нагревателями достигались за счет теплопроводности материала. Формирование слитка проводили включением перемещения рабочей платформы с нагревателями со скоростью около 0.0056 мм/с (20 мм/ч).

Для уточнения возможностей применения НК для рафинирования материалов воспользуемся соотношением, описывающим закономерность распределения примесей [9, 11]:

$$C = kC_0(1-g)^{k-1}, (1)$$

где C — концентрация примеси в той точке слитка, в которой закристаллизовалась фракция g первоначальной жидкой фазы;  $C_0$  — исходная концентрация в объеме первоначальной жидкой фазы; k — эффективный коэффициент распределения примеси в системе кристалл—расплав на ее границе.

Из источников [9–11] известно, что графики C = f(g) пересекают линию  $C = C_0$  в некоторой точке  $g_r$ , зависящей в равновесных условиях только от величины k. Из уравнения (1) следует, что в этом случае имеем соотношение

$$\lg(1 - g_r) = -\lg k / (1 - k).$$
(2)

Плоскость, проходящая через точку  $g_r$ , разделяет слиток исходной длины  $g_0 = 1$  на 2 части, в одной из которых  $C \le C_0$  (очищенная часть материала с долей  $g_r$ , соответствующей выходу годного продукта), в другой  $-C \ge C_0$  (загрязненная часть материала с долей  $g_k = 1 - g_r$ , "концентрат" примесей).

k	K <sub>max</sub>	g <sub>r</sub> , %	K <sub>r</sub>	K <sub>k</sub>	Степень очистки $K_{r(g)}$ при различных значениях $g$					
					40%	50%	60%	70%	80%	90%
0.5	2.0	75.0	1.50	2.0	1.77	1.71	1.63	1.54	1.43	1.29
0.2	5.0	86.6	2.6	50	4.10	3.84	3.57	3.26	2.89	2.39
0.1	10.0	92.3	3.3	90	8.0	7.5	6.8	6.1	5.3	4.2
0.05	20.0	95.7	6.8	200	15.8	14.7	13.3	11.9	9.0	7.4
0.01	100.0	99.0	20.0	950	75.2	66.9	57.5	52.6	46.0	36.9

**Таблица 1.** Данные расчета величин  $g_r$ ,  $K_r$ ,  $K_{r(g)}$  и  $K_k$  для различных коэффициентов распределения k

Рассчитаем некоторые характеристические параметры разделения примесей с k < 1 при НК. Средняя концентрация примеси  $C_r$  в очищенной части материала составит

$$C_r = \left(\int_0^g Cdg\right)/g_r.$$
 (3)

Степень очистки равна:

$$K_r = C_0 / C_r. (4)$$

Средняя концентрация примеси в загрязненной части материала (концентрате) составит

$$C_{k} = (g_{0}C_{0} - g_{r}C_{r})/(1 - g_{r}) = (C_{0} - g_{r}C_{r})/(1 - g_{r}).$$
 (5)

Степень концентрирования будет равна

$$K_k = C_k / C_0. ag{6}$$

Очевидно, что максимальная степень очистки, достигаемая в точке g = 0, будет определяться величиной  $K_{\text{max}} = 1/k$ . В табл. 1 представлены результаты расчетов перечисленных величин, а также возможных степеней очистки при заданных величинах выхода годного g.

Видно, что при величинах k, близких к 1, степень очистки невелика. В то же время доля слитка, в которой концентрация примесей уменьшена по сравнению с исходной, достаточно велика и тем больше, чем меньше коэффициент разделения (для случая k < 1). В частности, при k = 0.5 доля очищенного слитка составляет  $g_r = 75\%$  со степенью очистки  $K_r = 1.5$ ; при  $k = 0.1 g_r = 92.3\%$ и  $K_r = 3.3$ , а при  $k = 0.01 g_r = 99\%$  при  $K_r = 20$ . Доля слитка с концентрацией  $C \ge C_0$  при этом уменьшается с 25% до 1% с одновременным возрастанием степени концентрирования с 2 до 950. Отметим, что последний факт используется в аналитических целях, когда требуется проводить анализ содержания микропримесей на аппаратуре и методиках с низким пределом обнаружения: НК рекомендована в качестве эффективного метода концентрирования [13, 14].

Таким образом, эффективность метода НК позволяет использовать его для очистки от примесей с коэффициентами разделения существенно меньше 1 – 0.01 и менее, при этом степень очистки превышает значение 60 при выходе годного продукта не менее 50. Более высокой степени очистки удается достичь повторением кристаллизации очищенной части слитка, хотя в отдельных случаях нужная очистка достигается при однократном процессе. В промышленности такой способ в варианте НК по Чохральскому успешно применяется при получении высокочистого галлия, физико-химические свойства которого (температура плавления около 30°С) благоприятны для осуществления процесса [15].

**ЗП**, позволяющая существенно повысить степень очистки от примесей с близкими к единице коэффициентами распределения, проводилась в одинаковых для рассматриваемых материалов условиях:

 в качестве исходного материала использовались предварительно очищенные методом дистилляции кадмий, цинк и теллур, содержание основного компонента в которых составляло 99.999—99.9999 мас. %;

 – слитки для проведения процесса формировались методом НК;

- скорость перемещения нагревателей 0.0056 мм/с (20 ± 3 мм/ч);

– длина очищаемого слитка 250 мм;

ширина зоны расплава 30–45 мм для Cd и Zn, 20–30 мм для Te;

- количество проходов зоны 8 – 14.

Формирование слитка методом НК, на наш взгляд, позволяет использовать образующееся начальное распределение примесей в качестве первого этапа очистки, т.к. НК имеет преимущество по перераспределению примесей по сравнению с первым проходом зоны в методе  $3\Pi$  [10, 11] для примесей с  $k \rightarrow 1$ , в большей степени оттесняя их в конец слитка. Первая и последующие стадии  $3\Pi$  обеспечивают дополнительное оттеснение примесей, усиливая полученную при НК сегрегацию компонентов и способствуя достижению необходимой степени очистки.

Скорость перемещения расплавленной зоны выбрана на основании рекомендаций [9, 10] и собственного опыта [4]. Базовым материалом для выбора является теллур как продукт с наимень-

	-	Степень очистки			
ĸ	n	$K_0 \left(g = 0\%\right)$	$K_{80} (g = 80\%)$		
	2	67	47		
0.1	4	$2.3 \times 10^{3}$	100		
0.1	7	$2.8 \times 10^{4}$	$4.2 \times 10^{3}$		
	9	$5.9 \times 10^{6}$	$8.8 \times 10^{4}$		
	4	170	45		
0.2	7	$3.3 \times 10^{3}$	330		
	10	$6.7 \times 10^{4}$	$6.7 \times 10^{3}$		
	6	17			
	8	27			
0.5	10	50	1.0		
0.5	12	83	1.0		
	14	150			
	20	620			

**Таблица 2.** Данные расчета характеристик распределения примесей по длине слитка после 3П при различном числе проходов зоны *n* 

шей теплопроводностью, для которого скорость кристаллизации должна быть также наименьшей. Градиенты температуры на фронте кристаллизации, определенные экспериментально, составляли 75–90 К/см.

Ширина расплавленной зоны определялась конструкцией нагревателя и заданной температурой нагрева, составляя 30-45 мм для кадмия и цинка и 20–30 мм для теллура при указанной выше точности поддержания температуры в диапазоне 0.3-0.1 К. При проведении процессов очистки установлено, что по мере перемещения нагревателя наблюдалось изменение как ширины, так и расположения расплавленной зоны относительно центрального поперечного сечения нагревателя. Это обусловлено изменением тепловых условий процесса ввиду увеличения массы формирующейся очищенной части слитка и снижением количества его оставшейся нерасплавленной части, ответственных за величину отводимой теплоты в системе "нагреватель-расплавленная зона-твердая фаза".

В связи с использованием очищенных исходных материалов большое внимание уделялось начальной стадии кристаллизации как для НК, так и ЗП, поскольку образовавшийся расплав в силу склонности к переохлаждению в условиях отсутствия центров кристаллизации достаточно долго не начинал затвердевать, а при образовании зародыша скорость его роста существенно превышала скорость перемещения нагревателя (наблюдался режим неуправляемой спонтанной кристаллизации). Для предотвращения данного нежелательного явления, снижающего эффективность сегрегации примесей, использовались следующие приемы:

 – снижение скорости перемещения нагревателя на начальной стадии процесса до 0.0022– 0.0033 мм/с (8–12 мм/ч);

 применение дополнительных алюминиевых радиаторов диаметром 60 и длиной 55 мм, устанавливаемых через керамические изоляторы на боковых стенках нагревателей на расстоянии 7–8 мм от них.

Расчет количества требующихся проходов расплавленной зоны для достижения необходимой степени очистки проведен по диаграммам Пфанна [1, с. 345, 346, 348]; результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что для примесей с k = 0.1высокая степень очистки достигается уже при n = 4; для примесей с k = 0.2 требуются семь проходов зоны, а для k = 0.5 (по данным [4] к таким примесям относятся Fe, Ni, B в кадмии, Ni в теллуре) не менее 12–14 проходов. Необходимо также отметить, что для примесей с k = 0.5 их концентрация при g = 80% для любого числа проходов зоны совпадает с начальной, в результате чего степень очистки остается равной 1.

Загрузка материалов при проведении экспериментов составляла 560—565 г для кадмия, 460—465 г для цинка и 400—410 г для теллура. После выполнения процессов зонного рафинирования проводился отбор проб для характеризации качества материала. Точки отбора выбирались следующим образом:

Π	Содержание примеси, мас. %					
примесь	вCd	в Zn	в Те			
Ag	$<2 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-8}$	$< 4 \times 10^{-7}$			
Sn	$< 5 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$			
Al	$< 1 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}$			
Ti	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$			
Au	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 6 \times 10^{-7}$	$<1 \times 10^{-7}$			
Ba	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$			
Be	$< 7 \times 10^{-8}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-8}$			
Ca	$< 1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$			
Cu	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 6 \times 10^{-7}$			
Cr	$< 3 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-6}$	$< 7 \times 10^{-7}$			
Fe	$1 \times 10^{-6}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$			
In	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-8}$	$< 5 \times 10^{-7}$			
Mg	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 6 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$			
Mn	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 6 \times 10^{-8}$			
Мо	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 4 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-6}$			
Ni	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 4 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-7}$			
Pb	$5 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$			
Tl	$5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$	$< 3 \times 10^{-7}$			
Ga	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$			
Со	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 7 \times 10^{-8}$	$< 4 \times 10^{-7}$			
Sb	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-7}$			
Pd	$< 2 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-8}$	$< 2 \times 10^{-7}$			
Si	$< 2 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-7}$			
Bi	$< 2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-8}$	$<\!2 \times 10^{-7}$			
W	$< 2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-7}$			
Sc	$<2 \times 10^{-8}$	$< 2 \times 10^{-7}$	$<1 \times 10^{-7}$			
Cd	Основа	$< 3 \times 10^{-6}$	$<\!2 \times 10^{-7}$			
Zn	$< 1 \times 10^{-7}$	Основа	$< 2 \times 10^{-7}$			
As	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 4 \times 10^{-7}$	$<\!2 \times 10^{-7}$			
Se	_	_	$< 3 \times 10^{-7}$			
Итого	99.99999	99.99998	99.99999			

Таблица 3. Содержание остаточных примесей в очищенных Cd, Zn и Te

проба 1 — начало слитка; 2—4 соответственно на расстоянии 60, 120 и 180 мм от начала слитка; 5 — конец слитка.

На основании анализа содержания примесей в пробах выполняется определение марочной части слитка, для чего:

— строится график зависимости отношения концентрации примеси C к исходной  $C_0$  от длины слитка в полулогарифмических координатах;

 на графике определяется точка, в которой концентрация примесей не превышает значений, нормируемых техническими условиями;  производится отделение непригодной части слитка.

В свете крайне высокой неоднородности примесного состава по длине слитка требуется также выполнять усреднение состава, которое достигается расплавлением нескольких слитков после операции зонного рафинирования.

Следующим этапом, на наш взгляд, должно быть формирование наиболее приемлемого для потребителя вида материала для поставки. Нами предлагаются 2 варианта, один из которых — гранулирование расплава методом распыления в жидкой среде в условиях, исключающих окисление.

Вторым вариантом является проведение разливки в изложницы, в которых методом кристаллизации будут формироваться слитки цилиндрической или иной формы различного веса, что позволит потребителям компоновать загрузку для производства их продукции без необходимости механического измельчения материала. Одновременно готовятся образцы для контроля качества конечной продукции на соответствие ТУ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с проектами технических условий в рассматриваемых материалах нормируется содержание Ag, Sn, Al, Ti, Au, Ba, Be, Ca, Cu, Cr, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Ga, Co, Sb, Pd, Si, Bi, W, Sc, Cd, Zn, As, Se в сумме не более 0.00001 мас. % (0.1 ррт). Выбор элементов примесного состава определен как функциональный в соответствии с данными [1, 16–19] с целью получения монокристаллов CdTe и Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te для детекторных элементов. Анализ полученных опытных образцов проводился на масс-спектрометре JMS-01-BM2в ИАСЦ АО "Гиредмет"; случайная погрешность результатов характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0.15-0.3. Установлено, что в испытанных образцах детектируются (B ppm): B Cd – Fe (0.01), Pb (0.005), Ta (0.005); B Zn - Ag (0.0007), Sn (0.005), Al (0.04), Ca (0.01), Cr (0.03), Pb (0.005), Tl (0.01), Pd (0.0008), Si (0.07), Bi (0.0003), W (0.003); B Te – Fe (0.005), Se (0.003); содержание остальных компонентов находится вне пределов обнаружения (табл. 3).

Таким образом, комбинированная схема рафинирования, включающая дистилляцию и кристаллизацию, позволяет получить кадмий и теллур квалификации 99.99999% (7N) и цинк 99.99998% (6N8). При этом возврат отделяемых загрязненных концов слитков на стацию дистилляции (рецикл сырья) дает возможность достигать высокого выхода годного продукта (более 85%) и тем самым обеспечить приемлемые технико-экономические параметры. Испытания опытных партий Cd, Zn и Te для получения кристаллов CdTe и  $Cd_{x}Zn_{1-x}$ Те в ООО "КристалсНордс" с последующим изготовлением детекторов, работающих в токовом и счетном режиме, а также блоков детектирования и дозиметров показали большие потенциальные возможности для разработки эффективных объектно-ориентированных приборов с целью применения в рентгеновской дозиметрии.

Опыт эксплуатации УЗП позволил определить технические требования к автоматизированной опытно-промышленной установке зонной плавки для производства высокочистых материалов с перспективой организации их выпуска на площадях ООО "АДВ-Инжиниринг" для удовлетворения нужд предприятий Российской Федерации в рамках программы импортозамещения.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплекс выполненных исследований дал возможность разработать основы технологии получения высокочистых Cd и Te квалификации 7N, а также Zn квалификации 6N кристаллизационными методами с предварительной очисткой исходного сырья дистилляцией.

На основании проведенного анализа теплофизических свойств Cd, Zn, Te и конструкционных материалов оснастки обоснован выбор графита в качестве материала, используемого для изготовления тигля, определены его конструкционные особенности.

Рассмотренные особенности рафинирования Cd, Zn и Te кристаллизационными методами при очистке от примесей с различными характеристиками (коэффициентами) разделения позволили подобрать технологические параметры процесса эффективной очистки материалов методом HK кристаллизации с дальнейшей ЗП.

Проведенные эксперименты по кристаллизации Cd, Zn и Te позволили получить Cd, Te квалификации 99.99999% (7N) и Zn квалификации 99.99998% (6N8) по 30 основным примесям в качестве компонентов при выращивании монокристаллов CdTe и Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te для детекторных элементов. Выход годного продукта с учетом рецикла сырья на предыдущих стадиях очистки составил около 85%.

Полученные результаты создали научно-технический задел для разработки опытно-промышленного оборудования с целью обеспечения планируемого запуска производства для нужд предприятий радиоэлектронной промышленности РФ.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Фонда содействия инновациям (Договор (Соглашение) № 627ГРНТИС5/63431 от 05.12.2020 г.) при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кондрик А.И., Ковтун Г.П. Влияние примесей и структурных дефектов на электрофизические и детекторные свойства СТ и СZТ // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2019. № 5–6. С. 43–50.
- 2. Беляев А.И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1973. 320 с.
- 3. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Вирич В.Д. Получение цинка высокой чистоты сочетанием дистилляцион-

ного и кристаллизационного методов очистки // Вестн. Харьковского ун-та. 2004. № 619. С. 95-104.

- 4. Потолоков Н.А., Федоров В.А. Глубокая очистка теллура и кадмия методами дистилляции и кристаллизации // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 11. C. 1212–1217.
- 5. Александров Б.Н., Веркин Б.И. Очистка электролитически чистого кадмия методами зонной перекристаллизации и вакуумной дистилляции // ΦMM. 1960. T. 9. № 3. C. 362–365.
- 6. Мочалов А.М. Получение кадмия высокой чистоты методом зонной плавки // Тр. Алтайского горнометаллургического института АН Казахской ССР. 1960. T. 9. C. 233–237.
- 7. Киргинцев А.Н., Юделевич И.Г., Грязнова С.Г. Распределение некоторых примесей при направленной кристаллизации кадмия // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. № 7. Вып. 3. С. 47-50.
- 8. Черняев В.Н., Зернов В.Б., Поведская Л.Г., Ершова С.А., Клофач И.И. Исследование глубокой очистки кадмия и цинка ректификацией и зонной перекристаллизацией // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. № 6. C. 1259-1266.
- 9. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Металлургиздат, 1960. 366 c.
- 10. Киргинцев А.Н. Математическая теория процессов зонной плавки. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР. 1960. 72 c.
- 11. Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. Распределение примеси при направленной кристаллизации. Новосибирск: Наука, 1977. 256 с.
- 12. Химическая энциклопедия: в 5 томах. Т. 1–5. Гл. ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. Энциклопедия, 1988.

- 13. Киргинцев А.Н., Грязнова С.Г., Зильберфайн З.В. Повышение чувствительности определения примеси концентрированием направленной кристаллизацией в кадмии // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. Вып. 6. С. 1069-1074.
- 14. Киргинцев А.Н., Грязнова С.Г. Концентрирование примесей в кадмии методом направленной кристаллизации // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 9. C. 1725-1730.
- 15. Бельский А.А., Иванова Р.В. Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов. М.: Наука, 1970. 100 с.
- 16. Кондрик А.И., Ковтун Г.П. Исследование свойств полупроводниковых материалов для детекторов ионизирующих излучений // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2003. № 6. C. 3–6.
- 17. Zázvorka J. Photoconductivity, Photoluminescence and Charge Collection in Semiinsulating CT and CZT: Doctoral thesis. Institute of Physics of Charles University Prague. 2016. p. 49.
- 18. Zazvorka J., Hlidek P., Franc J., Pekarek J., Grill R. Photoluminescence Study of Surface Treatment Effects on Detector-Grade CTTE:In // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 250.
- 19. Павлюк М.Д., Суханова Е.А., Зыкова М.П., Волчков И.С., Каневский В.М., Субботин И.А., Подурец К.М., Павлюк Б.Ф., Иванов Ю.М. Математическое моделирование процесса выращивания монокристалла CdTe методом Обреимова-Шубникова // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 1. С. 5–10. https://doi.org/10.21883/FTT.2020.01.48722.24ks

1023