

文章编号: 1672-8785(2021)12-0026-08

分布式碲锌镉晶体制备材料 区熔提纯炉研究

罗亚南^{1,3} 陈亦忻² 李照存³ 郭关柱^{1,3*}

(1. 云南农业大学机电工程学院, 云南 昆明 650201;

2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223;

3. 昆明沃特机电设备有限公司, 云南 昆明 650204)

摘 要: 针对远红外探测器衬底制造对高品质碲锌镉单晶材料的需求, 为了满足高品质碲锌镉单晶生长对高纯度原材料的需要, 基于区熔提纯原理与工艺实现方法设计出一种由区熔炉炉体、移动加热装置、气路系统和电气控制系统等组成的分布式碲锌镉晶体制备材料区熔提纯炉。采用氢气除杂、氮气保护和伺服机构控制加热温度场移动的方法来实现区熔提纯。在区熔窄区宽度为 15 mm 和倾斜角度为 7°的条件下, 开展了碲、锌和镉等原材料的区熔提纯实验。结果表明, 当加热温度高于材料熔点 50 K 且移动速度为 0.006 mm·s⁻¹ 时, 区熔加热装置往复移动 10 次以上, 可将碲锌镉晶体制备所需的原材料纯度由 6N (99.9999%) 提高到 7N (99.99999%); 分布式碲锌镉晶体制备材料区熔提纯炉的加热温度、加热装置移动速度和移动稳定性较好。

关键词: 碲锌镉晶体制备; 材料提纯; 精馏提纯; 区熔提纯方法; 区熔提纯炉

中图分类号: TH112.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.12.005

Research on Distributed Zone Melting Purification Furnace for Material Preparation of CdZnTe Crystal

LUO Ya-nan^{1,3}, CHEN Yi-xin², LI Zhao-cun³, GUO Guan-zhu^{1,3*}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

3. Kunming WATERL Electro-Mechanical Equipment Co., Ltd., Kunming 650204, China)

Abstract: In response to the demand for high-quality CdZnTe single crystal materials in the preparation of far-infrared detector substrates, a distributed zone melting and purifying furnace composed of zone melting furnace body, moving heating device, gas circuit system and electrical control system for preparing material of CdZnTe crystals is designed based on the principle and process realization method of zone melting purification in order

收稿日期: 2021-08-06

基金项目: 国家科技型中小企业技术创新基金项目(13C26215305429); 云南省产业技术领军人才支持项目(YNWR-CYJS-2018-050)

作者简介: 罗亚南(1972-), 女, 云南昆明人, 高级工程师, 主要从事红外晶体生长设备与控制技术研究。

***通讯作者:** E-mail: guoquanzhu_616@126.com

to meet the need of high-purity raw materials for the growth of high-quality CdZnTe single crystals. The zone melting purification furnace is realized by the method of hydrogen impurity removal, nitrogen protection and servo mechanism to control the movement of the heating temperature field. The zonal purification experiments of tellurium, zinc and cadmium are carried out under the condition that the zonal narrow zone width is 15 mm and the incline angle is 7° . The results show that when the heating temperature is 50 K higher than the melting point and the moving speed is $0.006 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, the purity of the raw material for CdZnTe crystal preparation can be increased from 6N(99.9999%) to 7N(99.99999%) if the zone-melting heating device moves more than 10 times. The heating temperature, the moving speed of the heating device and the moving stability of this furnace are better.

Key words: preparation of CdZnTe crystal; material purification; distillation purification; zone melting purification method; zone melting purification furnace

0 引言

高品质碲锌镉单晶是制造红外探测器衬底的关键材料。制备高性能碲锌镉单晶需要极高纯度的碲、锌和镉等原材料。原材料中含有的其他微量成分或金属杂质会影响单晶生长质量, 导致无法获得高品质材料。因此, 提高原材料纯度是生长高品质单晶的前提条件^[1-3]。就碲、锌或镉等原材料而言, 通常利用精馏提纯方法^[4-5]将原材料纯度由 5N (99.9995%) 提高到 6N (99.9999%) 以上。为满足远红外探测器衬底用高品质碲锌镉单晶材料的制备要求, 还需将原材料纯度提高到 7N (99.99999%) 以上。

将材料提纯到 7N 的常用方法为区域熔融提纯法(简称区熔提纯法)。就碲、锌和镉三种元素而言, 熔点与沸点之间的温差较大。以碲为例, 其熔点和沸点分别为 452°C 和 1390°C , 较难提纯。而碲又是碲锌镉单晶制备的关键材料, 故本文重点围绕它来研究区熔提纯炉。早在 1952 年, Pfann W G 就提出了区熔提纯法的基本原理^[6]。1970 年, William A M 发明了一种碲金属提纯工艺, 即在水 HCl 环境中加热(温度约为 150°C 以上), 通过施加真空或者交替施加真空和通入惰性气体吹扫来提纯含有阴离子杂质的碲金属^[7]。2006 年, Zaiour A 等人通过优化温度、真空度、区熔移动速度和氢气流量等实验条件, 将碲金属的纯度提纯到 7N^[8]。

作为获取高纯度材料的重要提纯方法, 区熔提纯法利用分凝现象将物料局部熔化来形成狭窄熔区, 并沿其锭长方向按预定速度从一端缓慢地移动到另一端, 重复移动多次使杂质集中在材料锭的尾部和头部^[9]。提纯结束后, 将材料锭的尾部和头部切除并保留中间部分, 从而获得较高纯度的材料。

与其他金属相比, 碲锌镉材料的热导率较低。当温度为 300 K 时, ZnTe、CdTe 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 的热导率分别为 $18.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $7.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $100/(13.3 + 61.1x - 68.8x^2) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 比热容分别为 $0.258 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $0.211 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $0.211 + 0.047x \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。如此低的热导率, 仅为硅等材料的十分之一。

较低的热导率不利于区熔提纯。区熔提纯是利用分凝现象对被提纯材料进行窄区加热熔融且缓慢移动熔融区域来实现提纯的。想要获得好的提纯效果, 就需保证加热窄区内均处于熔融状态且移动时始终是连续的。由于热导率较低, 为保证加热窄区内均熔融, 则需采用精准的加热温度, 且有足够时间使外表加热区热量传递到内部来保持内外温度一致。这就要求被提纯材料不能太大、太厚且加热区域的移动速度足够缓慢, 大幅降低了区熔提纯效率。

在保证提纯性能的前提下, 为了提高提纯效率, 基于区熔提纯原理与方法设计出一种由区熔炉体、移动加热装置、气路系统和电气控

制系统组成的分布式碲锌镉晶体制备材料区熔提纯炉。其加热炉体包括两套以上加热装置,单套加热装置含有两个以上加热炉。较典型的炉体具有 4 套加热装置,且每套包含 3 个加热炉。该区熔提纯炉历经几代改进,技术逐渐成熟;与石英舟熏碳炉配套^[10],已广泛应用于碲锌镉晶体制备材料提纯领域^[11]。

1 区熔提纯原理与工艺实现方法

1.1 区熔提纯原理

区熔提纯利用了偏析现象,即含有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的浓度不同。某一温度下固液两相处于平衡状态时,平衡分凝系数 K_0 由固液平衡体系中杂质的分配关系决定^[6]:

$$K_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (1)$$

式中, C_S 为杂质在固相中的浓度; C_L 为杂质在液相中的浓度。

通过初步分析可知,如果材料中含有使其熔点下降的杂质,则 $K_0 < 1$ 。局部熔融且固液两相达到平衡时,液相中的杂质浓度比固相中杂质浓度大。熔融再凝固成晶体时,杂质向尾部集中。若材料中含有使其熔点上升的杂质,则 $K_0 > 1$,提纯时杂质向头部集中。

根据伯顿-普里-斯利奇特公式^[6],如果固液界面移动速度很快而杂质在熔体中的扩散速度较慢,有效分凝系数接近 1,则达不到利用分凝效应使杂质向一边集中的目的,也就起不到提纯效果。为了产生显著的分凝效应,应使凝固速度小于 $0.01 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

基于上述分析,区熔加热温度、区熔装置移动速度和平稳性对区熔提纯起到关键作用。就区熔提纯而言,描述蒸发和化学提取的参数 g_{eff} 与液固界面移动速度 v 成反比^[8],即

$$g_{\text{eff}} = \frac{K_p [H]^2 S_m}{lv} \quad (2)$$

式中, K_p 为反应动力学常数; $[H]$ 为熔融液体区域内的氢浓度; l 为熔融液体区域的长度; S_m 为熔融区的表面积。

为了避免材料变质,提纯材料锭相对于水平面的有效倾斜角度 θ_{eff} 为^[12]

$$\theta_{\text{eff}} = \tan^{-1} \left[2h_0 \frac{1-\gamma}{l} \right] \quad (3)$$

式中, h_0 为区熔提纯前材料的半圆锭高度; $\gamma = h/h_0$,且 $\gamma < 1$; h 为区熔提纯后材料的半圆锭高度。

1.2 区熔提纯工艺的实现方法

在实现区熔提纯工艺时,需解决真空环境抽取、残余气体去除、加热温度场调整与平稳移动控制等问题。首先将装有待提纯原材料的石英舟放置到石英管内,并对石英管内腔抽取真空,再通入氢气排出内腔残余气体,最后通入氮气将氢气排走。在区熔提纯时,控制包括三段加热单元的单套区熔加热装置,并按照设定的加热温度和移动速度在石英管外围缓慢移动材料。往复移动 1 次就完成 1 次区熔提纯。区熔提纯工艺的实现原理如图 1 所示。

图 1 中包含了质量流量控制器(Mass Flow Controller, MFC)、电接点开关压力表(Electric Contact Switch Pressure Gauge, ECSPG)、Y 形抽真空阀(Y-shaped Vacuum Valve, YVV)以及 4 个回路的移动加热电阻。其中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 为 1 回路的移动加热电阻; R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 为 2 回路的移动加热电阻; R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 为 3 回路的移动加热电阻; R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 为 4 回路的移动加热电阻。

通过控制 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 的加热电流来调整加热温度,以获得不同的加热温区,从而实现材料区熔。控制 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 所实现加热温区的往复移动速度,并往复移动加热多次,从而实现对石英管内待提纯原材料的区熔提纯。

2 分布式区熔提纯炉设计

2.1 总体设计

材料提纯用区熔炉利用分凝现象对材料进行提纯。它主要包括区熔炉炉体部分、移动加热装置、气路系统和电气控制系统等。区熔提纯炉总体结构(见图 2)主要包括支架、滑道、

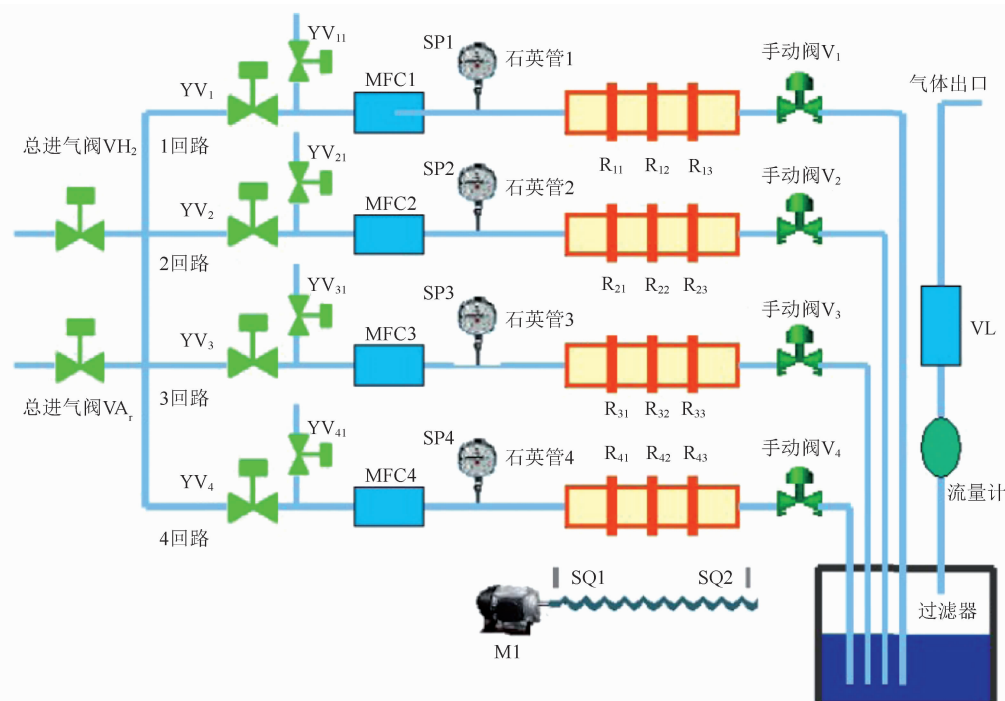


图 1 区熔提纯工艺的原理图

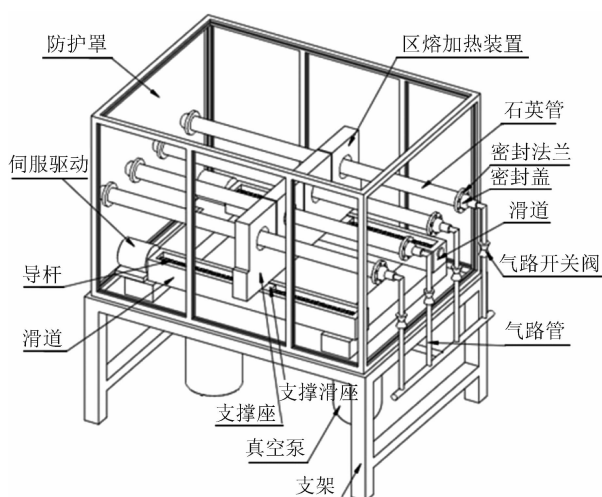


图 2 分布式区熔提纯炉总体结构的原理图

导杆、伺服驱动、防护罩、区熔加热装置、石英管、密封法兰、密封盖、气路管、支撑滑座和支撑座等。

图 2 中, 支架顶部安装有两套平行的滑道, 两个滑道内分别装有一根导杆, 导杆上装有一个支撑滑座, 支撑座安装在两个支撑滑座上。支撑座的底部与装在支架顶部的伺服驱动装置连接, 顶部安装了移动式区熔加热装置(中部开设一个加热孔)。支架的顶部有一个防护罩, 其两侧壁上安装了正对每套移动式区熔

加热装置的成对密封法兰。成对密封法兰的中心孔与相应移动式区熔加热装置上的加热孔在一条直线上。石英管穿过相应加热孔后, 其两端固定在密封法兰盘上。石英管的开口端设置有密封盖, 密封盖上设置有气路管, 气路管设置有气路开关阀且与真空泵连接。

根据实际需要, 分布式碲锌镉晶体制备材料区熔提纯炉包括 1 排、2 排甚至 3 排以及 2 列、4 列等。本文的区熔炉为 1 排 4 列, 且每套区熔提纯炉包括 1 套区熔加热装置(见图 3)。它是分布式碲锌镉晶体制备材料区熔提纯炉的关键部件, 主要包括左/中/右保温层、热电偶、加热装置、热电极, 支架, 导轨和移动丝杆导轨等。

图 3 中, 左、右加热装置到中间加热装置的距离 L_1 、 L_2 均设计为 150 mm。选用外径为 110 mm 的耐高温石英管。加热装置所用加热炉丝的直径取 2 mm, 且每个加热装置配 1 个加热单元。加热窄区宽度为 15 mm, 单个加热单元的最大加热功率为 1.0 kW, 加热控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。考虑不同提纯材料的反应动力学常数、熔融液体氢浓度、区熔提纯材料的形状变化和区熔提纯往复次数等参数, 设计区熔提

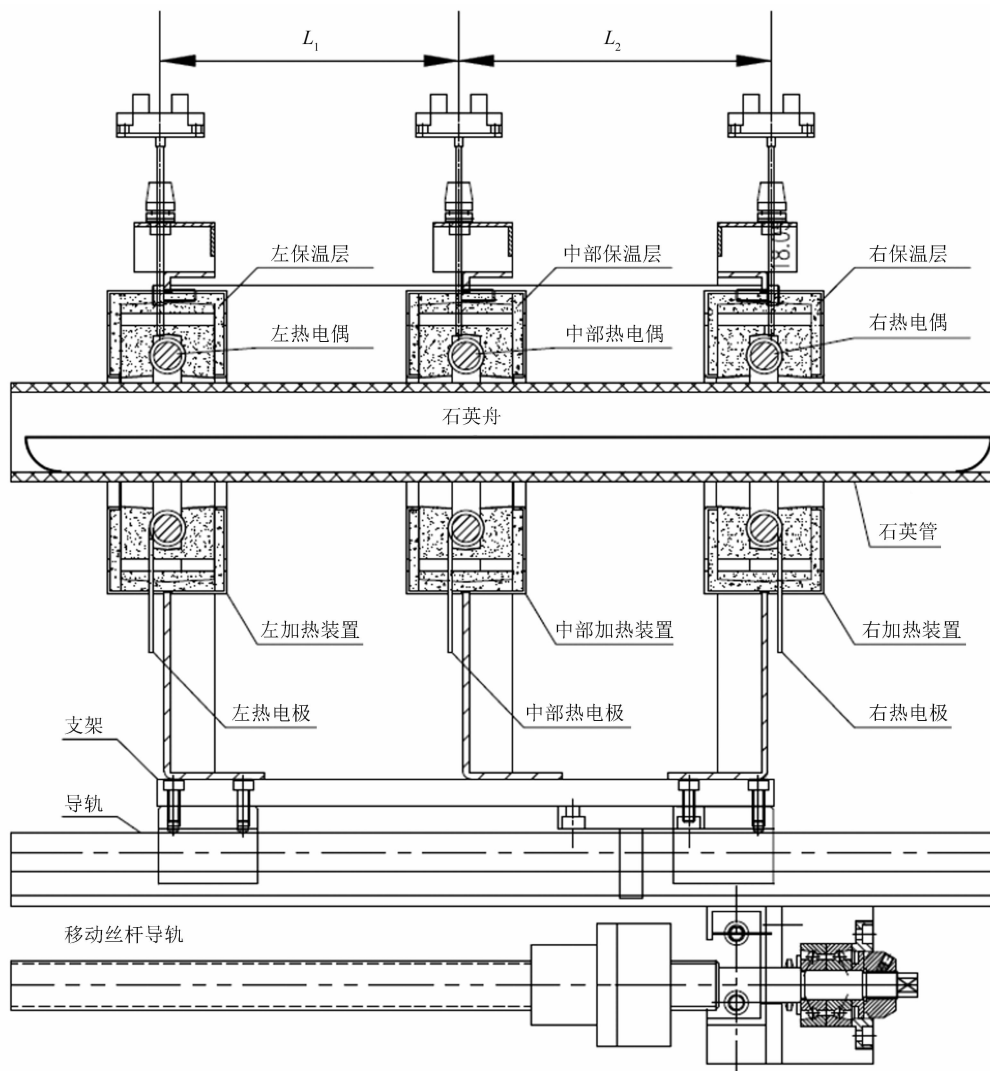


图3 区熔加热装置的结构原理图

纯加热装置的移动长度为 900 mm，移动速度范围为 $0.00028 \sim 0.138 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

设计出的区熔加热装置实物如图 4 所示。加热装置通过伺服电机旋转驱动丝杆旋转来控制区熔加热装置移动速度和距离等。加热装置的倾斜角度为 7° 。选取丝杆导程为 5 mm，伺服电机的最高转速为 3000 rounds/min。

3.2 气路系统设计

气路系统(见图 5)包括进气回路和排气回路。其中，进气回路由氢气源、压缩空气源、氮气源、减压阀、气控阀、真空阀、二位三通气阀、压力表、手动阀和质量流量计等组成。排气回路由过滤桶、吸附阱、旋片泵、真空阀和二位三通气阀等组成。

压缩空气由二位三通气阀控制，用于提供

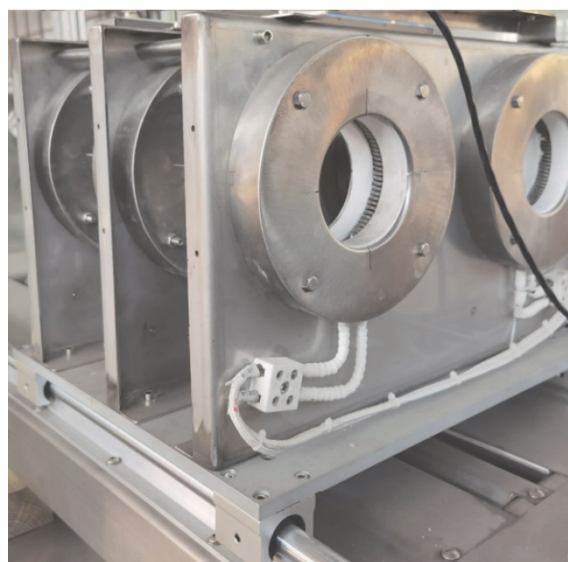


图4 区熔加热装置的实物图

开启和关闭真空管阀的动力。氢气和氮气进出石英管时通过真空阀、质量流量计和手动阀来控制。

3.3 电气系统设计

电气控制系统(见图 6)主要包括电源、PLC 控制器、触摸屏、伺服驱动器、伺服电机、电磁阀 1~4、可控硅 1~16、加热炉 1~16、电接点压力表 1~4、电缆及接口等。

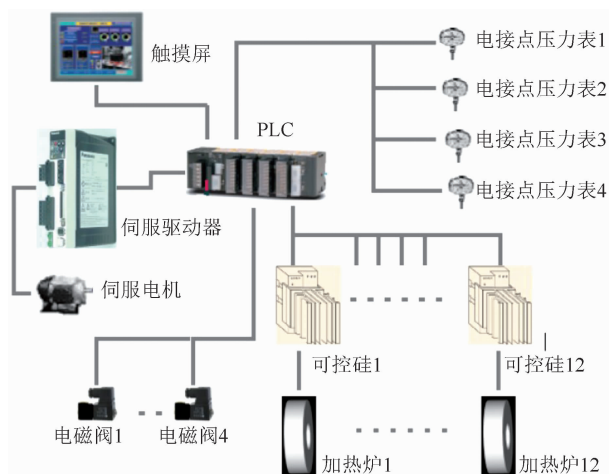


图 6 电气控制系统的组成示意图

图 6 中, PLC 控制器起核心控制作用, 进行所有数据的采集和运算。触摸屏用于编写工艺程序、控制操作被控设备以及显示设备运行状态。伺服驱动器接收 PLC 发出的脉冲指令来驱动伺服电机, 从而完成加热装置的移动控制。

氢气浓度报警控制系统由位于气体柜左侧的 SST-9801A 型气体报警控制装置以及位于设备顶部排气口和气体柜内部的两个氢气气体探头组成。当氢气浓度达到报警浓度时, 控制装置报警并将信号反馈给欧姆龙 PLC。PLC 根据该信号关闭氢气阀及氮气阀以阻止气体进入设备, 同时发出声光报警(触摸屏上显示氢气报警信息)。

通过三个温度控制模块采集相应加热单元上方的 K 型热偶温度, 并将其与用户设定的目标温度值进行对比。采用模糊 PID 控制算法和控制策略, 并依据 PID 运算结果来调整和控制加热温度。通过 PLC 的模拟量模块输出 4~20 mA 的控制信号到相应的功率调

节器, 调节相应加热单元的加热功率, 最终使得加热温度达到用户的设定值。

对于设定的加热功率或加热温度, 经 PLC 计算后将 4~20 mA 的控制信号通过模拟量模块输出到相应的功率调节器进行调节。12 个加热单元也可进行功率或温度控制。电接点压力表起到对 4 根石英管道内压力的高限报警以及开启排气阀的压力提示作用。设备包括 4 根石英管。其中每根石英管的表面都包裹着螺旋状的扁平加热丝, 其外围还并列着 3 个加热单元。

本设备共有 12 个加热单元, 单个加热单元的加热功率为 1.0 kW。12 个加热单元经丝杆带动同时向左或向右移动。平行于丝杆的槽型铝材上方安装有 3 个接近开关, 其信号接入 PLC 的输入端供后者采集。位于左侧、右侧和中部的接近开关分别用于确定 12 个加热单元的左移限位、右移限位和初始位置。

3 实验与结论

图 7 为本文设计的分布式碲锌镉晶体制备材料区熔提纯炉的实物图。在区熔提纯前打开密封盖, 将装有原材料的石英舟放置在区熔炉内的石英管相应位置上。启动真空泵对石英管内腔抽取真空, 使石英管内的真空压强低于 0.4 Pa。然后结束抽真空, 并控制压缩空气驱动关闭真空阀。向石英管内先通入氢气, 再通入氮气排走氢气。当氮气压力高于大气压 0.02 MPa 时, 开启连接过滤桶的真空阀。

区熔提纯中, 为保证石英管在内腔真空时不会因加热温度过高而软化变形^[13], 需限定加热单元的最高加热温度。根据工艺参数, 设定每根石英管的区熔加热装置的中间及两侧加热单元的加热温度高于材料熔点 50 K, 区熔加热装置的运动速度为 $0.006 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 加热装置往复移动次数通常不低于 10 次。启动 PLC 按工艺参数控制实施区熔提纯。对碲、锌和镉等晶体制备材料进行区熔提纯实验测试。结果表明, 这种分布式碲锌镉晶体制备材料区

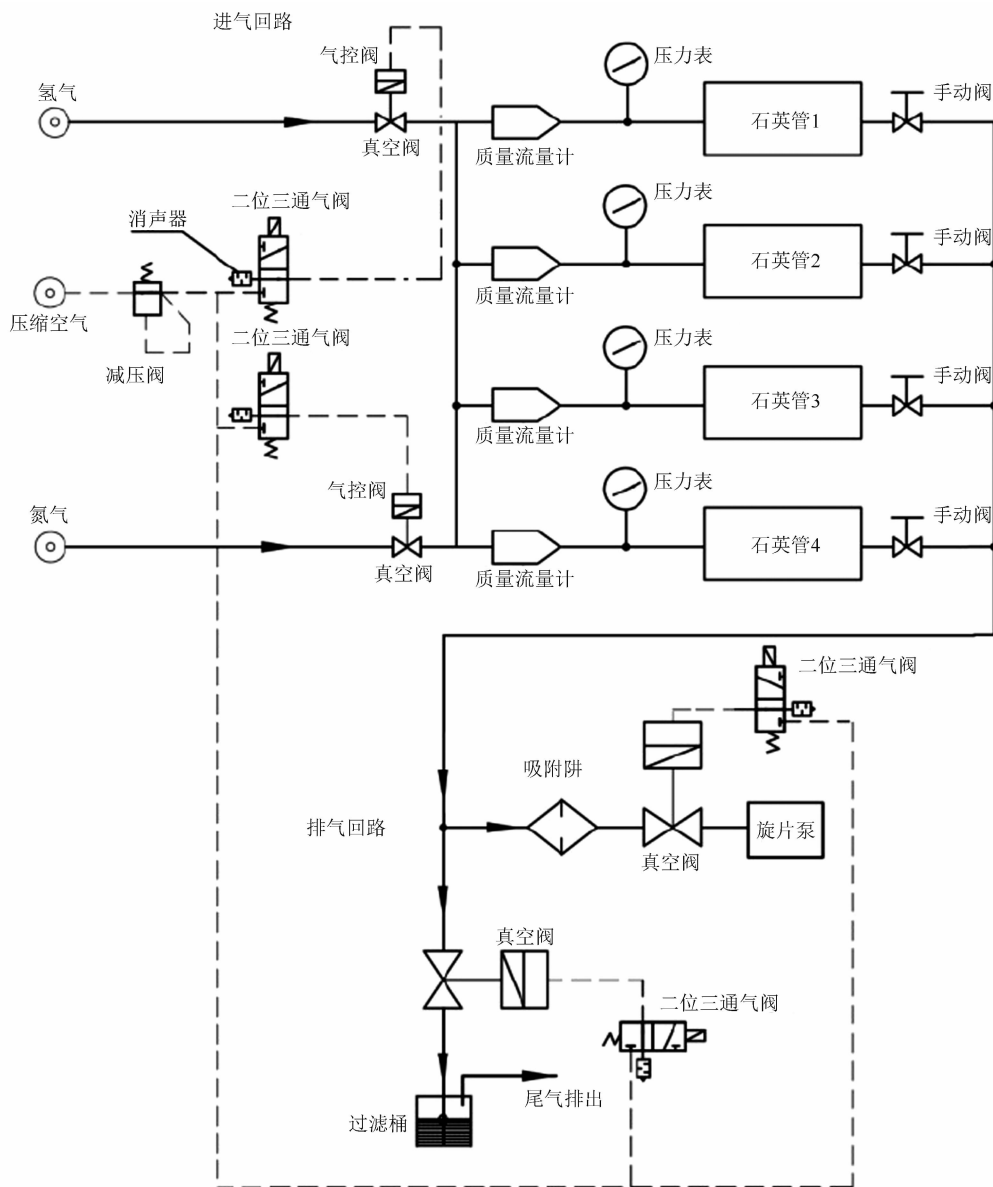


图5 气路系统原理图

熔提纯炉能将碲锌镉等原材料的纯度由6N提高到7N，提纯时的加热温度稳定且加热装置的移动速度平稳。

经多家红外晶体制备单位使用反馈，本文中的分布式碲锌镉晶体材料区熔提纯炉在长期使用过程中的区熔加热温度、区熔装置移动速度平稳性较好，且对碲、锌和镉等原材料的提纯效果较好。与晶体生长炉配合^[14]，该区熔提纯炉设备已广泛应用于红外探测器制造领域。下一步的研究重点是大尺寸碲锌镉区熔加热温度场分布及温度场移动速度对杂质扩散速率的影响。



图7 分布式区熔提纯炉的实物图

参考文献

- [1] Peter C, James G. Mercury Cadmium Telluride (Growth, Properties and Applications) [M]. New York: Wiley, 2010.
- [2] Asahi T, Oda O, Taniguchi Y, et al. Growth and Characterization of 100 mm Diameter CdZnTe Single Crystals by the Vertical Gradient Freezing Method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, **161**: 20-27.
- [3] Komar V, Gektin A, Nalinaiko D, et al. Characterization of CdZnTe Crystals Grown by HPB Method [J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 2001, **458**: 113-122.
- [4] Wedlock B D. Purification of Tellurium by Distillation [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1962, **109**(4): 318-322.
- [5] Ali S T, Prasad D S, Munirathnam N R, et al. Purification of Tellurium by Single-run Multiple Vacuum Distillation Technique [J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, **43**(3): 263-267.
- [6] Pfann W G. Principle of Zone-Melting [J]. *Transaction of AIME*, 1952, **194**(4): 747-753.
- [7] William A M. Purification of Tellurium: US-3494739 [P]. 1970-02-10.
- [8] Zaiour A, Zahraman K, Roumie M, et al. Purification of Tellurium to Nearly 7N Purity [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2006, **131**: 54-61.
- [9] 李文良, 罗远辉. 区域熔炼制备高纯金属的综述 [J]. *矿冶*, 2010, **19**(2): 57-62.
- [10] 郭关柱, 罗亚南. 一种石英安瓿壁面熏碳装置: CN202011567959.5 [P]. 2020-11-30.
- [11] 郭关柱, 罗亚南. 一种晶体材料区熔提纯装置: CN202011620409.5 [P]. 2020-11-30.
- [12] Pfann W G. Zone-Melting [J]. *Metallurgical Reviews*, 1957, **2**(1): 29-76.
- [13] 何书平, 胡先志, 郑多淇. 石英玻璃管的高温软化性能研究 [J]. *光通信研究*, 1993, **68**(4): 39-43.
- [14] 李照存. 一种可有效防止炉内污染的提拉法晶体生长炉: CN106757311A [P]. 2017-05-10.