

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ЦИНКА КАК СОСТАВЛЯЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

*Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, Д.А. Солонихин, А.П. Свиначенко, В.Д. Вирич,
Е.П. Кисиль*, Л.И. Филиппович**

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,
г. Харьков, Украина; E-mail: gkovtun@kift.kharkov.ua, факс: +38(057)335-17-39,
НТК “Институт монокристаллов”, пр. Ленина 60, г. Харьков, Украина

Представлены исследования процесса дистилляции цинка в вакууме с применением геттерных фильтров. Сформулированы требования к геттерным материалам для очистки Zn, в частности, от газовых примесей и углерода (примесей внедрения) в интервале рабочих температур дистилляции (450...550 °С). Определены технологические параметры процесса рафинирования цинка с использованием модернизированного дистилляционного устройства с геттерным фильтром. Экспериментально показана эффективность применения геттерного фильтра из сплава Zr(51)-Fe(49) мас. % для очистки Zn. Приведены результаты экспериментальных исследований по очистке Zn.

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы, связанные с переработкой и утилизацией радиоактивных отходов, которые требуют квалифицированного решения задач радиационной и экологической безопасности, сегодня занимают особое место.

Безопасность работы с радиоактивными отходами обеспечивается путем контроля их активности и изотопного состава с высокой степенью точности, что влечет за собой усложнение методик проведения измерений, а значит, и увеличение стоимости их внедрения.

Недавно были созданы сравнительно дешевые CdZnTe-детекторы для обнаружения жесткого рентгеновского и γ -излучения. Они имеют миниатюрные размеры (диаметр оболочки, окружающей детектор с преусилителем, составляет 8...10 мм) и в отличие от более дорогих Ge-детекторов не требуют дополнительного охлаждения, а значит, жидкого азота или громоздких установок электроохлаждения, обеспечивая при этом удовлетворительную эффективность и разрешающую способность. Такой спектрометрический комплекс на основе CdZnTe весит 2...3 кг, а на основе особо чистого германия – несколько десятков килограммов, различие в стоимости в 5 раз. Высокий атомный номер материалов ($Z_{Cd} = 48$, $Z_{Te} = 52$) дает высокий квантовый выход по сравнению с Si. Благодаря введению присадок Zn качество детекторных кристаллов на основе CdTe улучшается путем увеличения ширины запрещенной зоны соединения ($E = 1.5$ эВ), что позволяет использовать детектор при комнатной температуре [1, 2].

Для создания CdZnTe-детекторов с необходимыми свойствами предъявляются требования к чистоте исходных элементов до значения $> 99,9999\%$ [3, 4]. Одним из таких элементов является цинк. Потребность в сверхчистом Zn делает актуальной задачу детального изучения методов рафинирования, поиска путей повышения эффективности очистки и раз-

работки унифицированных технологических процессов для получения цинка требуемой чистоты.

Одним из основных методов получения высокочистого цинка является дистилляция в вакууме. Известен способ очистки простых веществ дистилляцией в вакууме с конденсацией в условиях температурного градиента, в котором конденсация сопровождается реиспарением конденсирующихся частиц пара [5]. Недостатком способа является его низкая технологичность, связанная с тем, что получаемый конденсат растянут по конденсатору вдоль направления температурного градиента и требуется выделение наиболее чистой части конденсата.

Более технологичен двухстадийный дистилляционный способ рафинирования цинка, реализуемый с помощью дистилляционного устройства [6]. На первом этапе производится очистка от легколетучих примесей и удаление окисной пленки с последующего процесса рафинирования. Металл, который рафинируют, нагревается до температуры плавления, после чего он стекает через отверстие пластины в тигель. При этом легколетучие примеси (Na, K, S, P, As, Se и др.) и легколетучие оксиды металлов (Cu, Ag, Pb, Tl, Sb, Bi, Li, Sn, Mn и др.) конденсируются на основной конденсатор вместе с конденсацией (~5 %) основного металла. Труднолетучие оксиды примесных металлов и шлаки остаются в виде пленки на поверхности пластины. На втором этапе, после замены основного конденсатора на дополнительный, оставшийся рафинированный материал, очищенный от легколетучих примесей, подвергается дополнительной дистилляции с долей перегонки 90...95 %. Полученный конденсат является рафинированным продуктом. Недостатком известных дистилляционных способов является их низкая эффективность очистки от примесей внедрения (N, O, C). Одним из технологических приемов удаления газовых примесей и углерода может быть применение химически активных геттерных фильтров [7, 8].

Целью данной работы является исследование процесса глубокой очистки цинка с использованием геттерного фильтра.

1. ВЫБОР ГЕТТЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Геттерные материалы для очистки Zn должны отвечать следующим требованиям:

- обладать высокой химической активностью к газовым примесям (H, N, O) и углероду (C);
- исключать взаимодействие геттерных материалов с парами Zn;
- иметь низкие значения упругости давления паров геттерных материалов $< 1 \cdot 10^{-3}$ Па;
- обладать возможностью эффективной работы геттера в интервале рабочих температур дистилляции (450...550 °C);
- при рабочих температурах дистилляции отвечать требованиям к нераспыляемым геттерам;
- иметь сравнительно невысокую температуру активации (до 900 °C) и время активации до 1 ч.

В современных технологиях сорбцию газа обычно осуществляют при помощи нелетучих геттерных (газопоглотительных) материалов (так же известных, как NEG-материалы), которые включают металлы, такие как цирконий, титан, или сплавы на основе этих металлов с одним или несколькими другими элементами, выбранными из переходных металлов или алюминия. В качестве нелетучих геттерных материалов хорошо известными являются такие металлы, как Zr, Ti, Nb, Ta, V, сплавы этих металлов или каких-либо из этих металлов и одного или нескольких других элементов, выбранных из Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Y, La и редкоземельных металлов (РЗМ). Например, можно использовать двойные сплавы Ti-V, Zr-V, Zr-Al, Zr-Fe и Zr-Ni; тройные сплавы Ti-V-Mn, Zr-Mn-Fe и Zr-V-Fe; многокомпонентные сплавы Zr-Ni-A-M или Zr-Co-A, где A является элементом, выбранным из иттрия, лантана, РЗМ или их смесей, и M определяет элемент, выбранный из кобальта, меди, железа, алюминия, олова, титана, кремния или их смесей; и, наконец, можно использовать смеси из указанных выше металлов и сплавов [9].

Сорбция газов NEG-материалами происходит в две стадии. Первая стадия представляет собой поверхностную хемосорбцию молекул газов, которая обычно сопровождается разложением этих молекул на составляющие их атомы. Атомы водорода распределяются внутри материала, даже при низких температурах, образуя сначала твёрдые растворы; с возрастанием концентрации водорода происходит образование гидридов, таких как ZrH_2 . Поэтому способность к сорбции водорода является высокой даже при низких температурах. Наоборот, сорбция таких элементов, как кислорода, азота и углеродосодержащих газообразных соединений, происходит по-другому. При сравнительно низких температурах (обычно ниже, чем 300...500 °C) в зависимости от типа материала происходит только поверхностная хемосорбция с образованием слоёв, включающих соединения оксидного, карбидного или нитридного типа. При более высоких температурах (температу-

рах активации) атомы кислорода, азота и углерода диффундируют в материале геттера, таким образом регенерируя чистую, способную к сорбции газа, поверхность [10].

В НИЦ ХФТИ исследованы сорбционные свойства ряда химически активных металлов, интерметаллических соединений и сплавов на основе циркония и гафния [11, 12]. Эти материалы имеют рабочую температуру 200...500 °C, могут быть неоднократно использованы после соответствующей химической активации.

Как следует из работы [11], высокими сорбционными свойствами обладают сплавы гафния и циркония с железом. Газы с массами 14 (N), 16 (CH₄), 28 (CO) и 32 (O₂) (основные газы, ответственные за остаточное содержание примесей внедрения в цинке) начинают поглощаться сплавом Zr(51)-Fe(49 мас. %) уже при температуре 300 °C. При температуре геттера выше 650 °C в спектре остаточных газов пики с массами 14, 16, 28 и 32 практически не обнаруживаются.

Таким образом, в силу отмеченных свойств (высокие сорбционные характеристики, простота получения и сравнительно низкая стоимость исходных металлов) этот сплав выбран в качестве нераспыляемого геттера для очистки Zn от газовых примесей и углерода.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для решения задачи по удалению примесей внедрения из Zn предложен способ рафинирования, заключающийся в том, что пары рафинируемого металла пропускаются через фильтр из геттерного материала, нагретый до температуры испарения основы. Схема способа рафинирования Zn в вакууме с применением геттерного фильтра показана на рисунке. Способ реализован путем модернизации дистилляционного устройства, описанного в патенте [6].

Материал фильтра в виде стружки, проволоки, кусочков или чешуек размещается в тигле вблизи над расплавом металла внутри квазизамкнутого дистилляционного устройства. В качестве геттерного фильтра для очистки цинка использовали кусочки из сплава Zr(51)-Fe(49) мас.%. Толщина слоя фильтра ~1 см. Выбор этого сплава в качестве геттера обусловлен тем, что, как показали предварительные исследования, в интервале температур 450...550 °C – температур процесса дистилляции цинка, этот сплав эффективно поглощает примеси всех химически активных газов. В качестве геттерного материала были также исследованы вольфрам и стружка из чистого циркония. Как показал анализ, эффективность очистки цинка от примесей внедрения с применением этих геттеров ниже, чем с геттером из сплава цирконий-железо.

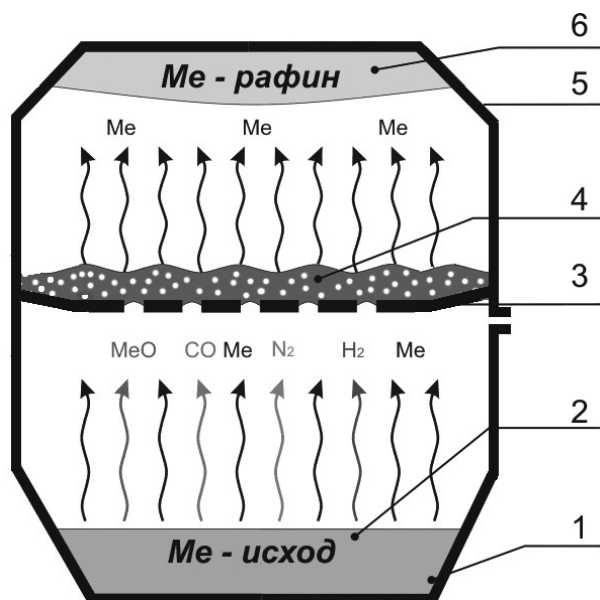


Схема способа рафинирования цинка в вакууме с применением геттерного фильтра:

1 – тигель; 2 – исходный металл; 3 – сеточная пластина; 4 – геттер; 5 – конденсатор; 6 – чистый металл

Выделяемые и образующиеся в процессе дистилляции газообразные примеси поглощаются геттером, вследствие чего их содержание в конденсате снижается. С другой стороны, в результате повышенной активности геттера к кислороду происходит также диссоциация легколетучих оксидов металлов с последующим высаживанием элементов диссоциации на поверхности геттера, что приводит также к дополнительной очистке дистиллятов от отдельных металлических примесей. В то же время фильтр не задерживает частицы пара основного компонента, поскольку нагрет в тигле до температуры испарения рафинируемого металла. Для сохранения производительности предлагаемого способа температура испарения по сравнению с обычной дистилляцией увеличена на 30...40 °С. Выход годного продукта при этом составляет до 90 % от исходной загрузки.

Содержание газообразующих примесей в цинке определяли методом времяпролетной лазерной масс-спектрометрии на тандемном лазерном масс-спектрометре по специальной методике. Контроль точности измерений проводился одновременным анализом стандартных образцов сталей серии СГ-1. Анализ выполнен в испытательном аналитико-сертификационном центре ИХВВ РАН (г. Н. Новгород). Содержание металлических примесей определяли методом лазерной масс-спектрометрии на масс-спектрометре ЭМАЛ-2 (ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ») и методом инверсионной вольтамперометрии с помощью специализированного полярографа типа ПЛС (НТК «Институт монокристаллов»). Случайные погрешности определения характеризовались значениями относительных стандартных отклонений S_r равными 0,02...0,13 для содержаний примесей $n \cdot 10^{-4}$... $m \cdot 10^{-6}$ мас. %.

Результаты экспериментов по очистке цинка приведены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 видно, что использование геттерного фильтра обеспечивает более эффективную очистку Zn от примесей внедрения по сравнению с дистилляцией без фильтра. При этом происходит дополнительная (более чем в 5 раз) очистка от основной, лимитирующей дистилляционную очистку, примеси Cd (см. табл. 2).

Таблица 1

Результаты рафинирования цинка от примесей внедрения дистилляцией в вакууме с применением геттерного фильтра из сплава Zr(51) -Fe(49) мас. %

Примеси	Содержание основных примесей, 10^5 мас. %		
	В исходном металле	В дистилляте	
		Дистилляция без геттера	Дистилляция с геттерным фильтром
C	80	20	< 1
N	20	6	< 0,1
O	25	14	< 1
* $\Sigma_{внд}$	125	40	< 2,1

* $\Sigma_{внд}$ – суммарное содержание примесей внедрения.

Таблица 2

Примесный состав образцов исходного цинка и очищенного дистилляцией в вакууме

Примесь	Способ рафинирования		
	Цинк ЦВ00 (исходн.)	Дистилляция без геттера	Дистилляция с геттером
	Содержание примеси $\cdot 10^5$ мас. %, не более		
Pb	1	0,8	0,6
Cd	130	14	2,6
Fe	3	< 0,09	< 0,09
Cu	0,6	< 0,1	< 0,1
Sn	1	< 0,6	< 0,6
As	10	< 0,1	< 0,1
Al	0,2	< 0,03	< 0,03
Bi	3	< 0,1	< 0,1
Ni	4	< 0,3	< 0,3
Sb	2	< 0,1	< 0,1
Zn, %	99,998	> 99,9998	> 99,99995

Содержание остальных примесей, не указанных в табл. 2, находится ниже пределов обнаружения, указанных в скобках используемых методов анализа: 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 ($3...6 \cdot 10^{-6}$).

Как показал анализ примесного содержания, загрязнения конденсата материалом геттерного фильтра не происходит. Производительность процесса по предлагаемому способу не ниже производительности процесса без использования геттерного фильтра.

ВЫВОДЫ

Исследованы закономерности процесса дистилляции цинка в вакууме с применением геттерных фильтров.

Экспериментально показана эффективность применения геттерного фильтра из сплава Zr(51)-Fe(49 мас. %) для очистки Zn от газовых примесей и углерода, содержание которых в получаемых дистиллятах в 5-10 раз ниже, чем в дистиллятах без применения геттера. При этом происходит дополнительная очистка от основных металлических примесей.

Получена опытная партия высокочистого цинка с содержанием основного компонента выше 6N.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, В.Е. Кутний, А.В. Рыбка и др. Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма-излучения // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2004, №3, с.3-6.
2. T. Takahashi, S. Watanabe. Recent progress in CdTe and CdZnTe detectors // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2001, v. 48, Issue 4I, August, p. 950-959.
3. Б.Г. Грибов. Критически важные материалы электронной техники // *Высокочистые вещества и материалы*. Получение, анализ, применение: Тезисы докл. XII конф., Н. Новгород, 31 мая - 3 июня 2004 г. Н. Новгород: ИХВВ РАН, 2004, с. 4-6.
4. А.В. Квит, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, В.С. Багаев, А.Ф. Плотноков. 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.
5. В.Е. Иванов, И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, В.М. Амоненко. *Чистые и сверхчистые металлы (получение методом дистилляции в вакууме)*. М.: «Металлургия», 1965, 263 с.
6. Патент № 1246. Украина. Заявлено 31.07.2001. Оpubл. 15.05.2002. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань / *Устройство для рафинирования металлов дистилляцией в вакууме* // Бюл. № 5.
7. Патент № 4703. Украина. Заявлено 25.11.2004. Оpubл. 17.01.2005. С.Ю. Ларкин, Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, А.И. Кравченко / *Способ рафинирования цинка* / Бюл. № 1.
8. Патент № 22541. Украина. Заявлено 27.11.2006. Оpubл. 25.04.2007. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, С.Ю. Ларкин / *Способ рафинирования металлов* // Бюл. № 5.
9. Патент РФ № 2118231, C1, C22C1/08. Оpubл. 27.08.1998.
10. Патент РФ № 2251173, C2, 7H01J7/18. Оpubл. 27.04.2005.
11. Р.В. Ажажа, С.С. Кривуля, А.П. Свиarenко. Исследование сорбционных характеристик нераспыляемого геттера на основе сплава Zr-Fe // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2000, № 5, с. 19-21.
12. В.М. Ажажа, М.Л. Коцарь, М.И. Борисов и др. Технология получения геттерных порошков для глубокой очистки газов // *Высокочистые вещества*. 1992, в. 4, с. 108-111.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ЦИНКУ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ ЯК СКЛАДОВОГО ЕЛЕМЕНТА ДЕТЕКТОРІВ ІОНІЗУЮЧИХ ВИПРОМІНЮВАНЬ

Г.П. Ковтун, О.П. Щербань, Д.О. Солопихін, О.П. Свиarenко, В.Д. Вірич, О.П. Кісіль, Л.І. Філіппович

Представлені дослідження процесу дистилляції цинку у вакуумі із застосуванням геттерних фільтрів. Сформульовано вимоги до геттерних матеріалів для очистки Zn, зокрема, від газових домішок і вуглецю (домішок впровадження) в інтервалі робочих температур дистилляції (450...550 °С). Визначено технологічні параметри процесу рафінування цинку з використанням модернізованого дистилляційного пристрою з геттерним фільтром. Експериментально показана ефективність застосування геттерного фільтра зі сплаву Zr(51)-Fe(49) мас. % для очистки Zn. Наведено результати експериментальних досліджень по очищенню Zn.

RESEARCH OF PROCESS OBTAINING HIGH-PURITY ZINC AS CONSTITUENT ELEMENT OF DETECTORS IONIZING RADIATIONS

G.P. Kovtun, A.P. Scherban', D.A. Solopikhin, A.P. Svinarenko, V.D. Virich, E.P. Kisil, L.I. Philippovich

In work investigations of process of vacuum distillation of zinc with application of getter filters are submitted. Requirements to getter materials for clearing Zn, in particular, from gas impurities and carbon (impurities of interstitial) in an interval of working temperatures of distillation (450...550 °C) are formulated. Technological parameters of process refinement of zinc with use modernized distillation devices with getter filter are determined. Efficiency of application getter filter from alloy Zr (51)-Fe (49) mas. % is experimentally shown for refining Zn. The results of experimental researches on clearing Zn are given.