

# 一个新的提炼超纯金属镓的区域熔化法\*

刘 民 治

(中国科学院物理研究所)

## 提 要

本文描述了一个提炼超高纯镓的新的区域熔化方法。把镓装在一个塑料管中,做成螺旋蜿蜒形式,一边提高温度到镓的熔点之上,于是在这螺旋蜿蜒线上就有许多个熔区。当螺旋蜿蜒转动的时候,熔区则往复前进。估计如此装置的区域熔化方法比通常的效率要高。

利用熔融体中的杂质在熔融体缓缓凝固时出现的偏析现象,进行部分熔化法来提纯物质,早在1940年为R. S. Jessup所提出<sup>[1]</sup>,并用此法来提纯苯甲酸。1944年F. W. Schwab和E. Wickers<sup>[2]</sup>又用这个方法提纯苯甲酸和乙醚苯胺。1952年W. G. Pfann<sup>[3]</sup>利用这个方法获得了超高纯金属。现在这个方法称为区域熔化法。到目前为止,有很多金属都能用这个方法来进行提纯,有的元素,例如锗可使其中的杂质减少到 $10^{-10}$ 。

在区域熔化法的技术方面,有很多人提出了各种不同的实验方法。据我们现在所知道的有:最常用的直线式区域熔化法<sup>[3]</sup>,圆环式区域熔化法<sup>[3,4]</sup>,漂浮区域熔化法<sup>[5]</sup>,鸟笼式区域熔化法<sup>[6]</sup>,电子轰击漂浮区域熔化法<sup>[7]</sup>,磁场悬浮区域熔化法<sup>[8]</sup>等。由于金属的性质不同,提纯时需要采用不同的方法。

至于镓的提纯,D. P. Detwiler和W. M. Fox<sup>[9]</sup>曾用直的玻璃管盛镓料,以电阻加热器作熔区;熔区之间又以循环冰水冷却造成凝固区,象这样来进行区域熔化提纯。J. L. Richards<sup>[10]</sup>把不纯的镓先用氯化合成三氯化镓,然后将三氯化镓进行区域熔化提纯,最后将三氯化镓用氢气还原得到高纯镓。可是,前者的仪器装置较繁,提纯效率不高,镓粘染在玻璃管上,损失甚大;而后者操作过程的手续麻烦,花费的时间和人力很多。

一般在直线形金属样品上进行区域熔化,可以采用多设几个熔区,分段往返熔化的方式进行提纯<sup>[11]</sup>,以节省提纯时间。(样品总长度为 $L$ ,熔区数为 $n$ ,当每个熔区移动一段距离 $d=L/n$ 后,又返回到原来位置,重新移动。)一般说来,用这种方式提纯,比用单熔区提纯要快 $n$ 倍。但这种熔区与加热器互相改变的方式,会使互换处的熔区由于电炉暂时的移开,而使熔区两端有少许的凝固。等前节电炉回返至此熔区后又重新移动。但不能熔化样品始端一侧的凝固层。因此,几个互换熔区处的杂质含量比邻近两侧的要高些。特别是愈靠近杂质集中的这一端更为显著。换言之,若不计较时间而仅以熔区通过相等的次数所得的效果来作比较,那么,多熔区法比单熔区法的效果要坏一些。有的把样品做成环形,于是熔区的运行可以周而复始,毋须象在直线样品上的往返移动,因此免去了上述由于熔区互换处不善而导致的缺点,但环形样品槽很难做规则,每用一次要打破一个

\* 1959年3月7日收到。

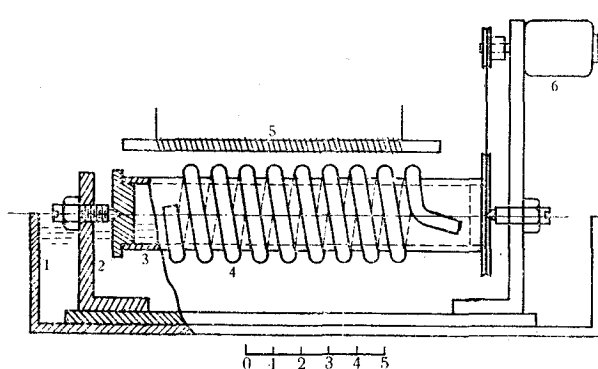


图1 螺旋式区域熔化装置略图

1—冷却水槽； 2—支架； 3—玻璃管；  
4—盛镓塑料管； 5—电阻加热器； 6—同步电机马达

而没有熔区交接不完善的情况，故使提纯效果和单熔区提纯的完全一样，而效率又比单熔区确实快  $n$  倍（没有返回所需要的时间）。

镓的熔点很低，为  $29.8^{\circ}\text{C}$ ，但它的沸点很高，为  $1983^{\circ}\text{C}$ 。我们所用的国产镓其中含有少量杂质 Zn、Pb、Cu、Fe。在  $1000^{\circ}\text{C}$  时，它们的蒸汽压分别为 Ga:  $8 \times 10^{-8}$ ，Zn:  $4 \times 10^4$ ，Pb: 1.8，Cu:  $5 \times 10^{-4}$ ，Fe:  $8 \times 10^{-5}$  mmHg。为了除去镓中所含的 Zn、Pb，我们先将欲提纯的镓装入直径约为 2.5 厘米、长为 15 厘米的透明石英管中（盛半管为限），在温度约为  $1000^{\circ}\text{C}$  下的真空中（约为  $10^{-2}$  mmHg）蒸馏 4—6 小时，如图 2，这样就可使 Zn、Pb 及其他较易挥发的杂质除去。然后用小的石英或塑料漏斗（因镓易粘在玻璃上）在温度  $30-40^{\circ}\text{C}$  下将镓装入内径为 4—8 毫米的无色透明塑料管中；为了避免管中的镓料上留存气泡，管的两端用棉线拧紧。趁镓凝固之前，把这塑料管绕在装在架上可转动的玻璃管（直径约为 3 厘米）上，如图 1 中的 3，两端也用线捆紧在玻璃管上。玻璃管须打几个直径为 5 毫米的小孔，以备冷却水由此进入玻璃管内，使内壁冷却与外部一致。塑料管绕成螺旋形的旋距保持在 3—5 毫米之间。螺旋距不能太小的原因，是以防冷却水沿着狭小螺旋间距的隙缝而上升，这会使靠近玻璃管的镓熔化不完全。

采用塑料管来盛镓，既可以防止镓在熔化前或凝固时的体积膨胀导致胀破管子，又便于绕成螺旋形，也不发生污染管内金属的问题。

可转动的玻璃管在两端顶尖支持下，用一只小型同步电动机来带动旋转，玻璃管可以随时拆卸下来，便于塑料管的缠绕或提纯结束时取换塑料管。

在螺旋塑料管的侧面和它平行的位置装置一个条形的电阻加热器。电阻加热器距塑料管的距离可以调节，并在它的上面加一金属或玻璃的罩子，以防止空气不规则的流动而影响温度的涨落，又可使辐射比较集中，但螺旋管侧部的熔区宽窄必须稳定，提纯效率才会高。用一自耦变压器来调节和维持电阻加热器的温度的稳定，有条件可以加一电子管稳压器。调节电阻加热器以使塑料管上的温度约在  $50-60^{\circ}\text{C}$  之间为宜，务使熔区的宽度不

槽，而且环形电炉和移动系统做起来也比较不易，因此，此法至今使用不多。

现在，我们建议用螺旋式区域熔化法对镓进行提纯。这个方法的原理，是把一般在直线形金属样品进行区域熔化的方式，变成在螺旋形金属样品上进行区域熔化的。实验的具体装置，如图 1 所示，这样的装置就能使得随时有很多熔区在样品中进行提纯。螺旋每转一周，有一新的熔区加入，同时又有一旧的熔区退出。没有象直线式多熔区提纯那样的互换熔区地带，因

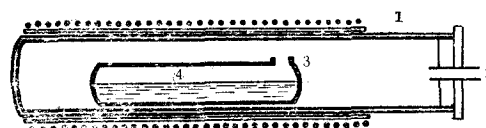


图2 镓的高温真空处理

1—高温电炉； 2—接抽空设备；  
3—石英舟； 4—镓料

要超过螺旋管的顶部。

由于镓在凝固时它的过冷温度范围很大,有时可低至 $-40^{\circ}\text{C}$ ,所以不但螺旋形的塑料管要半週浸没在不断流动的自来水中,而且在第一段熔区之前必须保留一段固体镓当品种,这样就使熔化的镓能在自来水的温度下凝固。否则,就需要很低的冷却温度来造成凝固条件,才能进行区域熔化提纯。我们保留固体品种的方法,是将塑料管一小段留在加热器的外边,保持它始终不熔化。

镓熔化时体积要缩小,进行多次区域熔化后,镓料就逐渐向尾部运送,有使塑料管的尾部被胀破的危险。因此可以用下面两个措施来消除这个危险:一个方法是把尾部稍稍扎松一点,或用一个塑料活塞塞住镓的尾端,再留一段空管以备向尾部运送来的镓流入空管。另一个方法是把螺旋管的所有熔区都偏于管子向水中转动的一边,当然加热器也放置在这一边,并保持熔化区不超过螺旋管的顶部。这就相当于普通的直线式区域熔化要把试样倾斜一二度<sup>[12]</sup>以保持试样前后截面大小一致的原理一样。后一方法的效果较前一方法为佳。

我们工作中所用仪器装置的数据如下:转动玻璃管的直径为3厘米,长为30厘米,塑料管外径为5.6毫米,内径为4.8毫米,长为150厘米。镓料相当的平均圆周长约11.8厘米。带动这个玻璃管转动的是一个普通电钟用的同步电动机,它们之间连接使玻璃管每三小时旋转一周,相当移动速度为每小时3.9厘米。每日转8周,转40周后停止。这样的布置就能使每次盛180克镓获得150克的超纯镓。如果塑料管外径为7.2毫米,内径为6.4毫米,长为15厘米,就可盛镓料300克,获得超纯镓250克。由于镓所含Pb, Cu, Fe的分布系数 $K > 1$ , Zn的 $K < 1$ ,故螺旋管的头尾都要裁去一些。熔区先进入水中的一端裁去二环(Pb, Cu, Fe都集在这一端),另一端裁去一环(Zn集中在这一端)。

根据我们初步试验的结果,提纯的情况如下表:

	Zn %	Pb %	Cu %	Fe %	Ni %
原料 99.91%	0.03	0.04	0.01	0.005	0.000
提纯后	—	—	<0.0001	<0.00001	0.0000
原料 99.9882%	0.0013	0.01	0.0003	0.0002	0.000
提纯后	—	—	<0.00001	<0.00001	0.0000

从上表的结果可以看出,镓的纯度可达99.9999%。

为了适应工业生产超纯镓,可先将镓装在水晶管(或经过处理的高纯石墨槽)里,再放在真空度约为 $10^{-2}\text{mmHg}$ 、温度约为 $1000^{\circ}\text{C}$ 的氧化铝管中,预先处理4—6小时,以去掉杂质Pb, Zn。然后进行上述的区域熔化提纯。塑料管和转动玻璃管都可适当加大,并把玻璃管的个数增加,而用一个动力牵引。还可以将玻璃管并列两行而只用一列加热器。

总的说来,螺旋式的区域熔化有下面六个优点:(一)比用普通区域熔化来提纯镓简便,不象D. P. Detwiler和W. M. Fox<sup>[9]</sup>, J. L. Richards<sup>[10]</sup>的提纯手续那样麻烦;(二)比他们所用的方法所需的提纯时间大大缩短。本实验的螺旋样品长150厘米,若以同

样的熔区移动速度,用直线形单熔区法熔区每通过样品一次,需费时 42 小时,而用现在这个方法只需 3 小时(因为有 14 个熔区);(三)比多熔区来回换接法的优越处是没有熔区换接地带,杂质浓度分布比较均匀;(四)用塑料管可以防止污染和粘染的损耗;(五)既适用于实验室进行提纯,又能直接用于工业上大量生产;(六)进行提炼超纯的设备费用省。

今后,塑料管的耐热度若能提高到 500°C,那么很多低熔点金属(铜,硒,锡,铋,铈,镉,铅,锌,碲)都可用这个方法来进行超纯提炼。

### 参 考 文 献

- [1] Jessup, R. S., 见[2]及 Handley, R., *Industrial Chemist* **31** (1955), 535.
- [2] Schwab, F. W. and Wickers, E., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **32** (1944), 253.
- [3] Pfann, W. G., *J. Metals* **4** (1952), 747.
- [4] Александров, Б. Н., Вержий, Б. Н. и Лазарев, Б. Г., *Физ. Мем. и Мем.* **2** (1956), 93.
- [5] Keck, P. H. and Golay, M. J. E., *Phys. Rev.* **89** (1953), 1297.
- [6] Brace, P. H., Cochardt, A. W. and Comenety, G., *Rev. Sci. Instr.* **26** (1955), 303.
- [7] Davis, M., Calverly, A. and Lever, R. F., *J. Appl. Phys.* **27** (1956), 195.
- [8] Pfann, W. G. and Hagelbarger, D. K., *J. Appl. Phys.* **27** (1956), 12.
- [9] Detwiler, D. P. and Fox, W. M., *J. Metals* **7** (1955), 205.
- [10] Richards, J. L., *Nature* **177** (1956), 182.
- [11] Tanenbaum, M., Goss, A. J. and Pfann, W. G., *J. Metals* **6** (1954), 762.
- [12] Pfann, W. G., *J. Metals* **5** (1953), 1441.

## A NEW METHOD OF ZONE MELTING FOR REFINING SUPER-PURITY GALLIUM

LIU MIN-CHIH

(Institute of Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

This paper describes a new method for refining super-purity Ga (99.9999%). By means of this method it provides multiple zones on one side of the helix of plastic tubing in which the material to be refined is filled. Thus when the helix rotates, the melting zones travel endlessly throughout the specimen. The efficiency of this arrangement is thought to be higher than that of the conventional one.