

## ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ VGF

Подшибякина Е.Ю., Васильева Т.А.

Научный руководитель канд. техн. наук Подкопаев О.И.

*Сибирский Федеральный университет*

В последнее десятилетие, бесконтактный метод замораживания в поле градиента температуры (VGF), модификация известного вертикального метода Бриджмена (VB), привлек значительный интерес. Известно, что метод Бриджмена и метод замораживания в поле градиента температуры используется для роста полупроводникового германия. Важнейшей задачей при его производстве является обеспечение максимальной чистоты на всех операциях получения. Особые требования предъявляются к материалу контейнера для расплава германия [1].

Повышенные требования к чистоте, а также механическим характеристикам изделий обусловили выбор шликерного литья в качестве способа формования контейнеров. Использование шликерной технологии обеспечивает высокую плотность полуфабриката и, соответственно, более высокие механические свойства конечного продукта. Жесткие требования к чистоте контейнеров обеспечиваются в процессе шликерного литья чистотой исходных компонентов литьевой системы.

Шликер готовили на основе плавленного кварца одностадийным методом [2]. С этой целью в шаровую мельницу загружали дробленое кварцевое стекло (<3 мм), добавляли воду, исходя из концентрации твердой фазы, равной 65 масс. %. Для стабилизации шликера добавляли однопроцентный раствор поливинилового спирта в количестве 3 % на 100 г сухой массы. После помола в течение 24÷48 ч получали готовый литьевой шликер.

Литье изделий осуществляли в гипсовые формы, с внутренним диаметром 50 мм. Плотность полуфабрикатов составляла ~ 1,9 г/см<sup>3</sup>. На заключительной технологической стадии проводили спекание керамики при температуре 1473 К в течение 2 ч.

Фотография экспериментального образца изделия, изготовленного по приведённым выше режимам, представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 - Экспериментальный образец керамических контейнеров

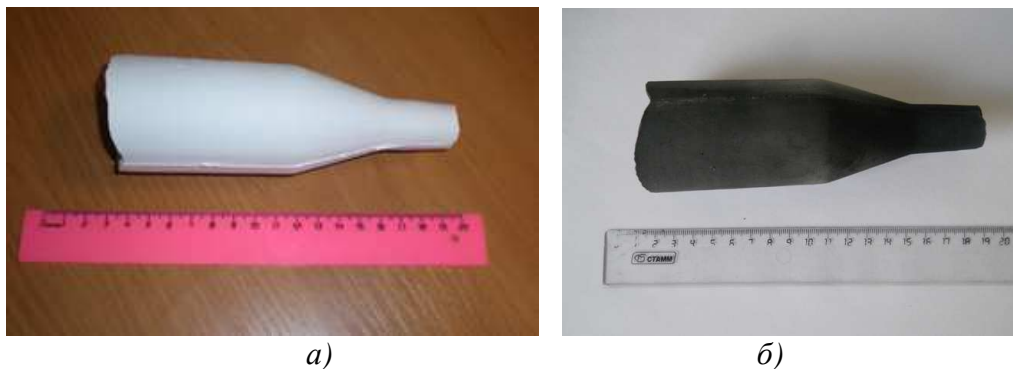
Представленный керамический образец предназначен для очистки германия методом замораживания в поле градиента температуры (VGF).

Суммарное содержание примесей в полученных образцах  $\Sigma_{пр}$  составляет 0,120 масс. %, преобладают такие примеси, как Na, K, Mg и Fe, поэтому требуется проводить

очистку исходного плавленого кварца в кислотах, в этом случае суммарное содержание примесей снижается до 0,050 масс. %.

С другой стороны в работе предложено нанесение высокочистых покрытий ( $\text{SiO}_2$ , С) на керамическую основу из плавленого кварца [3]. В качестве источника диоксида кремния предлагается использовать тетраэтоксисилан (ТЭОС,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), углерода – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ,  $(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl})_n$ ).

На рисунке 2 представлены полученные керамические образцы с покрытиями.



*а)* – покрытие на основе тетраэтоксисилана; *б)* – покрытие на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида

Рисунок 2 – Экспериментальные образцы керамических контейнеров с покрытиями

Покрытие на основе высокочистого диоксида кремния наносили на поверхность кварцевого контейнера путем смачивания его поверхности пленкообразующим раствором, приготовленным с использованием ТЭОС. Далее обработанный образец сушили при комнатной температуре в течение 30 минут и проводили поэтапную термообработку при температуре 423, 623, 923 К и 1073 К с выдержкой на каждой стадии в течение 20 мин в окислительной атмосфере.

При соблюдении предложенных технологических режимов формируется покрытие на основе диоксида кремния. Время 20 минут считается достаточным для того, чтобы в тонких слоях успело наступить термодинамическое равновесие. Микроструктуру полученных керамических образцов исследовали с помощью оптического микроскопа. Из микрофотографии, представленной на рисунке 3, видно, что слой высокочистого диоксида кремния составляет ~ 60 мкм.



Рисунок 3 – Микрофотография керамики с нанесенным покрытием  $\text{SiO}_2$

Формирование покрытия на высокоразвитом слое диоксида кремния с использованием полиорганических соединений происходит за счет донорно-акцепторных связей между кислородом в составе  $\text{SiO}_2$  и водородом в структуре молекул ПГМГ.

При нанесении углеродных покрытий использовали раствор полигексаметиленгуанидин гидрохлорида концентрации 15 масс. %. Слой полимера на образцы наносили методом смачивания. Раствор ПГМГ наливали в керамический контейнер и выдерживали в течение 30 минут для протекания реакции поликонденсации. Нанесенный слой полиорганического соединения высушивали на воздухе в течение 30 минут при комнатной температуре. Далее проводили обжиг изделия при температуре 1073 К в течение 1 часа в инертной атмосфере. Из микрофотографии, представленной на рисунке 4, видно, что пироуглеродный слой составляет ~ 115 мкм.



Рисунок 4– Микрофотография керамики с нанесённым углеродным покрытием

На предприятии ОАО «Германий» (г. Красноярск) были проведены испытания керамических контейнеров с высокочистыми покрытиями  $\text{SiO}_2$  и С, направленные на получение кристаллов германия показали, что изделия, не смачиваются расплавом германия, пригодны для выращивания монокристаллов германия методом замораживания в поле градиента температуры (VGF).

#### Список литературы

1. Depuydt B. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers / B. Depuydt, A. Theuwis, I. Romandic // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – August–October 2006. – № 9. – Issues 4–5. – P. 437–443.
2. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. СПб.: Стройиздат СПб, 2003. 544 с.
3. Шиманский А.Ф. Исследование и разработка технологических режимов изготовления кварцевых тиглей для плавления кремния / А.Ф. Шиманский, О.И. Подкопаев, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова, К.Н. Фомина, Г.М. Зеер // *Журнал СФУ*. – 2009 – №4. – С. 307-314.