

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗОННОЙ ОЧИСТКИ ГЕРМАНИЯ В КВАРЦЕВЫХ КОНТЕЙНЕРАХ С БАРЬЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Сивашова Н.К., Васильева Т.А.

научный руководитель канд.хим.наук Васильева М.Н.

Сибирский федеральный университет

Главными потребителями германия являются радиотехническая и электротехническая промышленность, где он используется как полупроводник. На его основе можно изготавливать низко- и высокочастотные транзисторы, лавинные и туннельные диоды, варикапы, точечные высокочастотные импульсные и СВЧ-диоды. В последние годы основное применение германий находит в производстве оптических приборов. Оптические свойства Ge позволяют использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз и фильтров инфракрасной техники, модуляторов света и коротковолнового радиоизлучения. Он не имеет конкуренции в счетчиках ядерных частиц. Основные преимущества германия перед другими полупроводниками заключаются, во-первых, в возможности сравнительно несложного получения его в виде полупроводникового материала с заданными свойствами и, во-вторых, в благоприятных электрофизических параметрах. Вследствие этого германий является одним из наиболее ценных материалов в современной полупроводниковой технике [1].

Одним из основных требований, предъявляемым к германию, является содержание примесей в нем на уровне 10^9 – 10^{11} см⁻³, что обеспечивается проведением очистки металла методами направленной кристаллизации и зонной плавки. В ходе очистки расплав Ge контактирует с материалом контейнера, степень чистоты которого, в свою очередь, влияет на эффективность очистки полупроводникового материала.

В данной работе представлены результаты исследования процесса зонной очистки германия в кварцевых контейнерах с барьерными покрытиями из высокочистого оксида кремния и комбинированного типа.

Для проведения зонной очистки изготавливали кварцевые контейнеры в форме лодочек длиной 250 мм и шириной 40 мм. Подготовка поверхности подложки к нанесению покрытий включала стадии холодной абразивной обработки поверхности лодочки с использованием корунда с размером частиц 100÷150 мкм и травления плавиковой кислотой (15÷20 %). После данных операций контейнеры промывали деионизированной водой и сушили в атмосфере воздуха при температуре 400 К в течение 15 мин [2].

Получали два вида покрытия: из высокочистого диоксида кремния с использованием тетрахлорида кремния (SiCl₄) и комбинированное (SiO₂ + C) с использованием винилтрихлорсилана (C₂H₃SiCl₃).

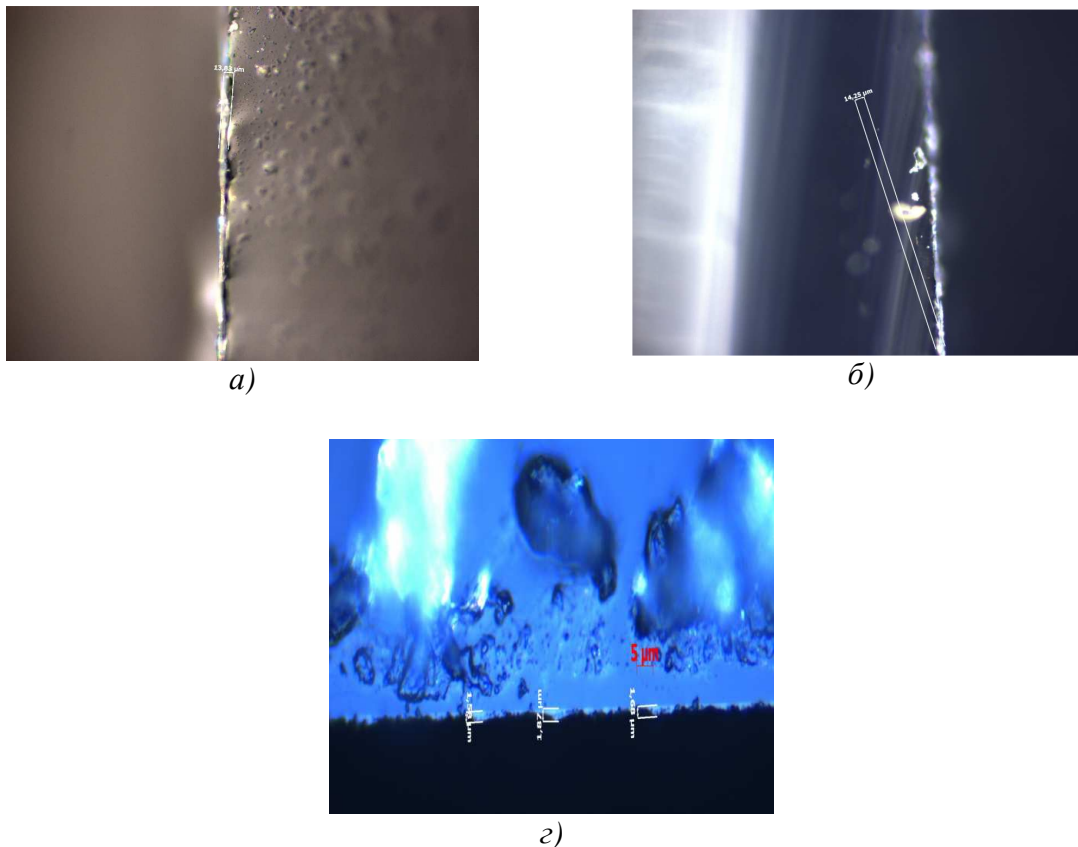
Нанесение покрытия SiO₂ с использованием SiCl₄ осуществляли двумя способами: смачиванием внутренней поверхности тетрахлоридом кремния в атмосфере воздуха и «парофазным способом», заключающимся в нанесении гидроксида кремния в присутствии газа-носителя, роль которого выполнял аргон.

Лодочки с такими покрытиями подвергали обжигу при температуре 1253 К с выдержкой в течение 30÷40 мин в атмосфере воздуха. Образцы контейнеров с такими покрытиями обозначим $TХК_{смач}$ и $TХК_{пар}$ соответственно.

Для формирования комбинированного покрытия (обозначим его $ВТХС$) на основе винилтрихлорсилана (C₂H₃SiCl₃) использовали кварцевые лодки без предварительной абразивной обработки поверхности. Нанесение такого покрытия

осуществляли смачиванием поверхности винилтрихлорсиланом и последующим обжигом при $T=1123\text{ K}$ [2, 3].

На рисунке 1 приведены микрофотографии поверхности кварцевых контейнеров с нанесенными покрытиями, полученные с помощью оптического микроскоп Axio Observer A1 (Carl Zeiss). Толщина покрытий составляет от 2 до ~ 15 мкм.



a – ТХК_{пар}; б – ТХК_{смач}; в – ВТХС

Рисунок 1 – Микрофотографии полученных покрытий

Зонная очистка осуществлялась на установках ОАО «Германий» в атмосфере водорода. В кварцевые контейнеры с покрытиями загружали германий с удельным электрическим сопротивлением не менее $47\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Процесс зонной очистки проводили, используя 5, 10 и 13 проходов зоны.

В течение плавки контейнеры не претерпели видимых изменений. Закристаллизовавшийся германий свободно отделялся от поверхности.

Результаты измерения удельного электрического сопротивления после очистки Ge представлены на рисунках 2–4.

Результаты определения разностной концентрации носителей заряда в полученных кристаллах германия представлены в таблице 1.

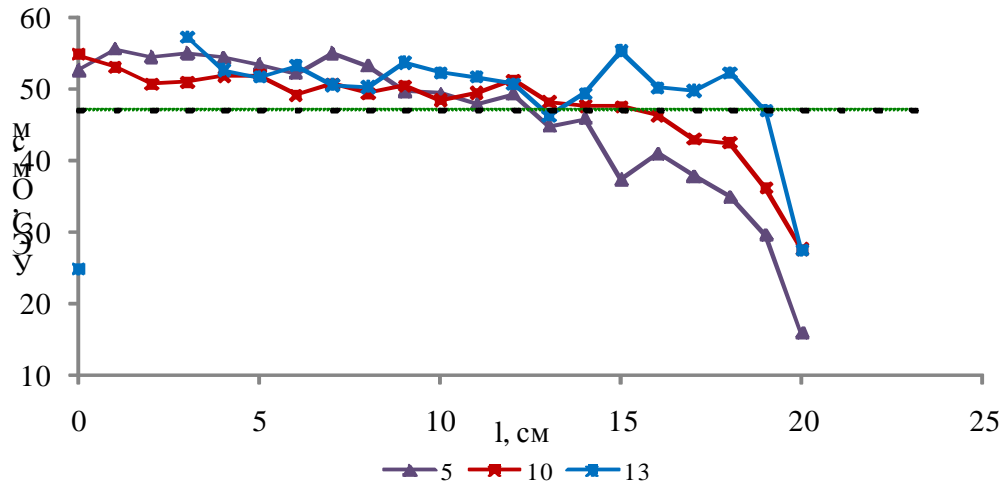


Рисунок 2 – УЭС образцов германия после зонной очистки в экспериментальном кварцевом контейнере с покрытием $BTXС$

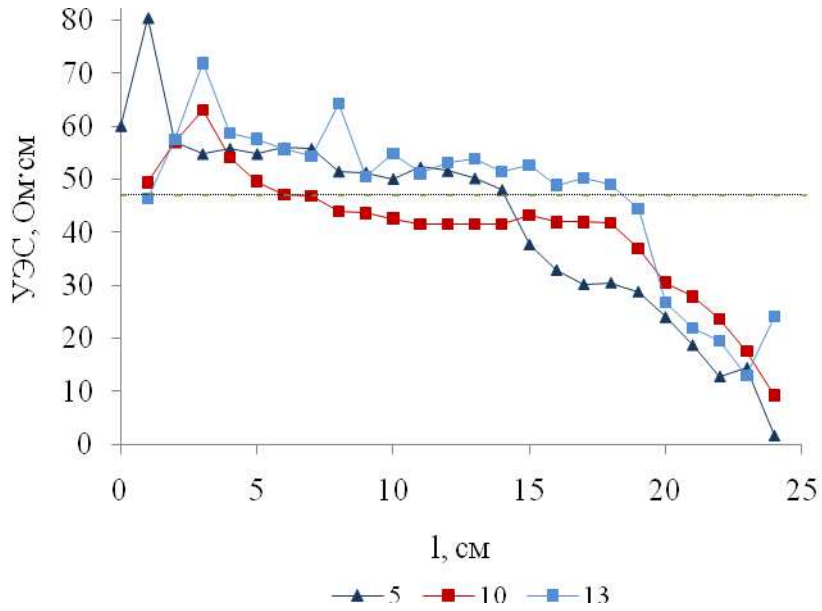


Рисунок 3 – Удельное электрическое сопротивление образцов германия после зонной очистки в экспериментальном кварцевом контейнере с покрытием $TXK_{нар}$

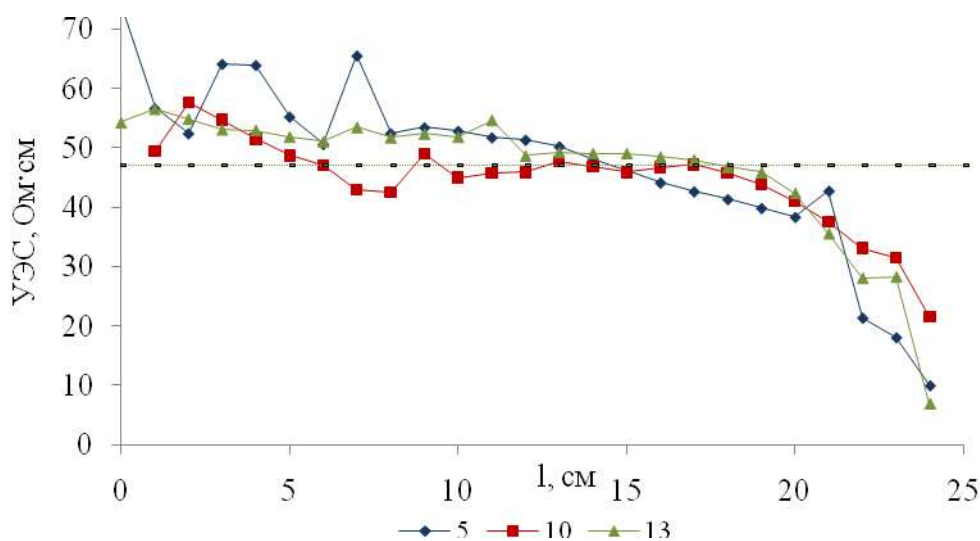


Рисунок 4 – УЭС образцов германия после зонной очистки в экспериментальном кварцевом контейнере с покрытием $TХК_{смач}$

Таблица 1 – Разностная концентрация носителей заряда, $см^{-3}$

Вид покрытия	5 проходов	10 проходов	13 проходов
$TХК_{смач}$	$4,5 \cdot 10^{12}$	$2,3 \cdot 10^{11}$	$3,7 \cdot 10^{11}$
$TХК_{нар}$	$(3-5) \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{11}$
$ВТХС$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$(8-45) 10^{11}$	10^{12}

По результатам испытаний выявлено, что наиболее высокие значения разностной концентрации носителей заряда имеют слитки германия, прошедшие зонную очистку в контейнерах с покрытиями $TХК_{смач}$ и $TХК_{нар}$. Разностная концентрация в них составила $(2,3 \div 3,7) \cdot 10^{11} см^{-3}$ после 10 и 13 проходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тананаев, И. Химия германия/ И. Тананаев, М. Шпирт. – М.: Химия, 1967.
2. Сивашова, Н.К. Исследование процесса кристаллизационной очистки германия в кварцевых контейнерах с барьерными покрытиями / Н.К. Сивашова, Т.А. Васильева, Рожкова А.И. // в сборнике Специальное инженерное образование – подготовка современных инженерных кадров: тезисы региональной научно-технической конференции магистрантов [Электронный ресурс] / отв. за выпуск Е. А. Шипилова. – Электрон. дан. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013.
3. Пат. 2370568 РФ, МПК С23С 16/00. Способ изготовления кварцевых контейнеров / П.А. Аверичкин, Б.Н. Левокович, Ю.Н. Пархоменко, А.А. Шлѐнский, Н.Н. Шматов; заявитель и патентообладатель ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ»; № 2008116691/15; заявл. 30.04.2008; опубл. 20.10.2009.