

Змістовий модуль 4. Технологія виробництва напівпровідникових германію.

Тема 7. Германій і властивості германію. Витягання германію з первинної і вторинної сировини.

Фізико-хімічні та хімічні властивості германію та його з'єднань. Сировина для виробництва германію. Електрофізичні властивості германію та вплив на них домішок.

Тема 8. Вирощування монокристалів германію.

Отримання двоокису германію і чистого полікристалічного германію. Технологічна схема отримання кристалів германію. Обладнання для вирощування кристалів германію.

ГЕРМАНІЙ

Фізико-хімічні і хімічні властивості германію і його з'єднань

Германій кристалізується в складних кубічних просторових решітках типу алмазу. Параметр решітки при 20° С дорівнює 5,6576 Å. Щільність твердого германію при кімнатній температурі 5,35 г/см³. При плавленні щільність стрибкоподібно збільшується приблизно на 4,7 %, тобто до 5,57 г/см³, що пов'язано із зміною міжатомної відстані під час переходу германію з твердого стану в рідкий. Температура плавлення германію рівна 958,5 °С. Кипіть германій (при тиску 760 мм рт. ст.) при 2707 °С.

При кімнатній температурі германій хімічно стійкий. У воді, що не містить кисню, практично не розчиняється. У соляною і розбавленою сірчаною кислотах германій також не розчиняється. У азотній кислоті розчинність германію при кімнатній температурі стає помітною при концентраціях, що перевищують 2...3 г-екв/л. Проте при великих концентраціях, що перевищують 10 г-екв/л, поверхня германію пасивується в результаті утворення міцної плівки двоокису. Активно розчиняють германій при кімнатній температурі царська горілка, розчин перекису водню і травильники, окисляючі агенти, що містять в своєму складі. Найбільш споживаним травильником такого типа служить СР-4: 30 мл плавикової кислоти [48% (по масі)]; 50 мл азотної кислоти [70% (по масі)]; 30 мл

крижаної оцтової кислоти і 0,6 мл бромю. Останній грає роль каталізатора, що збільшує швидкість того, що труїть, яка складає 60...100 мкм/мин.

У розчинах їдкого натру і калію германій при кімнатній температурі мало розчинимо. Проте присутність окислювача, наприклад перекиси водню, різко збільшує його розчинність. У розплавлених лугах германій швидко розчиняється з утворенням розчинних у воді германатів. Розплавлені вуглекислий і азотнокислий натрій також швидко розчиняють германій з виділенням відповідного газу. Порошок германію окислюється на повітрі при нагріві до температур, що перевищують 700° С, перетворюючись на двоокис германію. При температурах вище за 700° С германій окислюється також двоокисом і окислом вуглецю. Розплавлений германій при 1000...1100 °С реагує з воднем з утворенням летючих германов типу $Ge_nH_{2n}+2(GeH_4, Ge_2H_6$ і ін.). Проте він не реагує з азотом. З хлором порошок германію взаємодіє вже при кімнатних температурах, а гранульований германій - при нагріві зверху 180 °С. При слабкому нагріві германій реагує з бромом. Сірководень при температурах нижче за 200 °С не взаємодіє з германієм. Тільки при вищих температурах, коли починається дисоціація сірководню, германій активно реагує з сіркою з утворенням моносulfіду. Сірчистий газ SO_2 при температурі 500 °С взаємодіє з германієм з утворенням двоокису і дисульфіду германію.

Германій навіть при дуже високих температурах практично не розчиняє вуглецю. При температурі плавлення розчинність вуглецю в германії складає близько 109 ат/см³. При нагріві до 1500 °С германій не взаємодіє з кварцем. Ці обставини обумовлюють широке застосування в технології германію контейнерів і апаратури з графіту і кварцу. Основні з'єднання германію, що найбільш часто зустрічаються в його технології - двоокис і моно оксид германію, тетрахлорид германію, а також що знаходить застосування в епітаксіальній технології тетраїодид германію.

Джерела германієвої сировини

Не дивлячись на те, що германію в земній корі міститься приблизно стільки ж, скільки таких поширених металів, як олово або свинець, отримання його в елементарному вигляді викликає великі утруднення. Це пояснюється тим, що германій належить до розсіяних елементів, тобто

елементів, що часто зустрічаються в речовинах неорганічного і органічного походження, але в дуже малих абсолютних кількостях.

Германій легко упродовжується в решітки кристалів, що становлять мінерали, заміщаючи один з вхідних до складу решіток атомів. Такі процеси протікають при формуванні мінералів з водних розчинів і магми (розплавлених порід). Германій може потрапляти в осадкові породи в результаті процесів сорбції і соосаду.

Всі ці обставини приводять до розсіяння германію в силікатах і головним чином в сульфідних мінералах, а також в мінералах, що є сульфосоли. Так, в свинцево-цинкових рудах зміст германію складає близько 10, а в йодно-колчеданних - від 1 до 10 г/т.

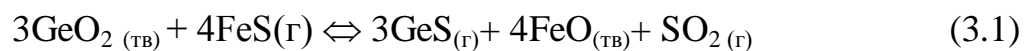
Проте є мінерали, що рідко зустрічаються, в яких германій міститься в значних кількостях: аргиродит $4Ag_2S \cdot GeS_2$ [5...7 % (по масі) Ge]; германит $Cu_3 (Fe, Ge) Sn$ [до 10 % (по масі) Ge]; реньєрит $(Si, Fe)_3 (Fe, Ge, Zn, Sn) \cdot (S \cdot Au)_4$ [до 7 % (по масі) Ge] і деякі інші. Германіт і реньєрит мають практичне значення.

Велике значення має накопичення германію у вугіллі, в якому концентрація цього металу складає від 10 до 100 г/т¹. Найбільша кількість германію міститься в бурих сортах вугілля. У вугіллі антрацитного типу германій майже не зустрічається. Кількість германію в бурому вугіллі тим вище, чим більше вони містять летючих речовин. Германій є і в багатьох інших речовин (нафті, мінеральних водах і т. д.), рослинах (хвощах, папоротях, морській траві і т. д.) і навіть в живих організмах (кров, деякі морські організми і т. д.). По сировинних ресурсах розподіл германію складає: вкопне вугілля і вуглисті породи 85...88 %, залізисті руди 8...12 % і сульфідні руди (свинцево-цинкові, мідно-цинкові) 1...3 %.

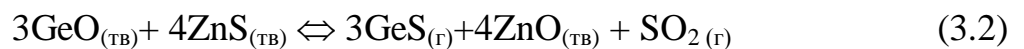
Виробництво германію розвивається як побічна гілка окремих крупних галузей промисловості: металургійної, коксохімічної і теплоенергетичної в рамках комплексного використання компонентів корисних копалини, що переробляються. При цьому джерелами германієвої сировини служать побічні продукти основного виробництва.

¹ Вміст германію у вугіллі звичайно дається в перерахунку на їх мінеральну частину (золу).

В умовах високотемпературної обробки германій, що міститься в початковій сировині, може або повністю залишатися в конденсуючих (твердих або рідких) продуктах, або частково або повністю переходити в газоподібні продукти переробки сировини. У газову фазу германій звичайно переходить у вигляді оксидів GeO_2 і GeO і сульфідів GeS і GeS_2 . При випаленні і агломерації більшості руд кольорових металів германій не випаровується, а залишається майже повністю (до 80 %) в огарку або агломераті. Деякий перехід германію в газову фазу обумовлений процесом взаємодії двоокису германію і сульфідів металів (заліза, цинку і ін.), що протікає в твердій фазі, наприклад



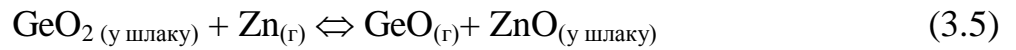
або



В умовах таких високотемпературних процесів, як, наприклад, відбивна або шахтна плавка огарка, агломерату, концентрату і інших видів сировини кольорових металів, германій більш ніж на 50 % (по масі) переходить в шлак і приблизно на 15...30 % (по масі) у пил. Решта германію потрапляє в інші продукти плавки: метал, штейн і т.д. Кількість германію, перехідного в метал, залежить від його розчинності в останньому. Так, наприклад, в процесах чорної металургії (доменному, бесемерівському і мартенівському) майже весь германій [до 75...100 % (по масі)] переходить в метал, що пояснюється хорошою розчинністю германію в залозі. Значно більша кількість германію [до 50...70 % (по масі)] переходить в пил при піритовій плавці в металургії кольорових металів, що пояснюється наявністю відновної атмосфери в печі [див. реакції (3.3) і (3.4)] і елементарної сірки в газовій фазі, що приводять до утворення летючого моносульфїду.



У аналогічних умовах при фьюмінг-процесі в газову фазу також переходить до 50...80 % (по масі) германію. Відгонка германію з шлаку протікає по реакціях (3.3) і (3.4), а також в результаті відновлення двоокису германію цинком:



При термічній обробці вугілля в процесах отримання з нього коксу або напівкоксу при температурах близько 1000..1100 або 500...800° С відповідно у відновній атмосфері, що складається з суміші водню, окислу вуглецю і інших газів, до 75...85 % (по масі) германію переходить в основний продукт коксохімічного виробництва - кокс. Решта германію у вигляді летючих з'єднань або двоокису випаровується і розподіляється між пилом, що уловлюється в газоочисних спорудах - фусами, і між смолами і над смольними водами, що утворюються після охолодження газоподібних продуктів водою. Ці побічні продукти коксохімічного виробництва в цьому випадку - основні джерела отримання германію. При переробці вугілля германій переходить в золи віднесення. З метою отримання збагачених германієм продуктів на початковій стадії найчастіше здійснюють плавку золи з добавкою 20...25 мас. % вугілля і подачею в реакційну зону гарячого (600 °С) повітря. При температурі 1180...1260 °С у відновній атмосфері утворюється летючий оксид GeO. Перегони германію в порівнянні з початковою золою збагачені в 10...20 разів (рис. 3.1).

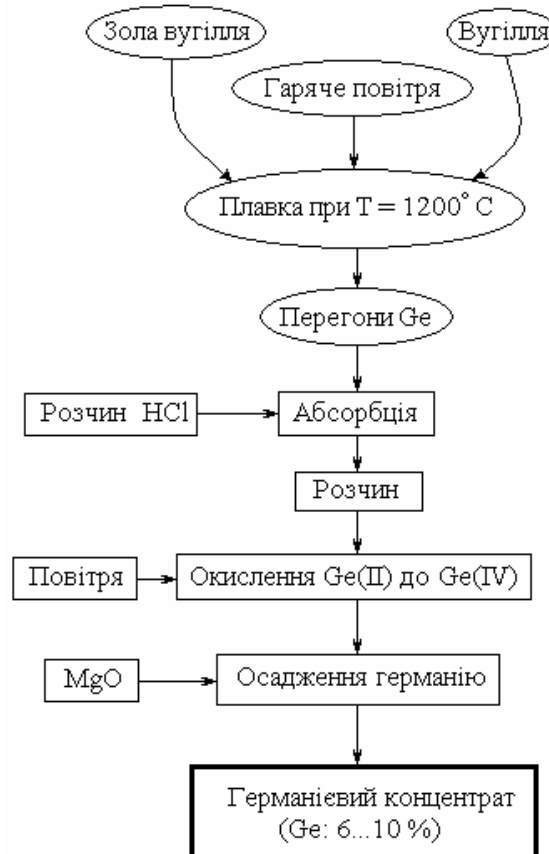


Рисунок 3.1 – Схема витягання германію із золи вугілля

Уловлювання перегонів здійснюють в апаратах, абсорбції, зрошуванням розчином HCl. Германій (II) окисляють до германію (IV) продуванням розчину повітрям. З одержаного розчину облягають германат магнію. Цей германієвий концентрат (6...10 % Ge) може бути перероблений із застосуванням відомих процесів: сорбції, екстракції, дистиляції, ректифікації, зонної плавки і ін. В даний час об'єм виробництва германію із злий досягає 20 % від всього нього виробництва.

При спалюванні вугілля в казанах електростанцій германій, що міститься в паливі, перерозподіляється між твердими продуктами згорання: летючими золами, що відносяться з топки, і шлаком, що залишається в ній. Не дивлячись на окислювальну атмосферу, велика частина германію несеться з летючими золами в результаті диспропорціювання двоокису германію. В результаті летючі золи містять значно більше германію, чим зола початкового вугілля. У них переходить до 75...90 % (по масі) германію. Таким чином, джерелом отримання германію в процесі спалювання енергетичного вугілля служать летюча зола, що уловлюється, на санітарно-гігієнічні вимоги, з димових газів казанів електростанцій. Деяка кількість германію може бути одержана з відвальних продуктів гідрометалургійного виробництва. Так, при нейтральному вилуговуванні вельц-оксидів цинкового виробництва більше 80 % (по масі) германію залишається в свинцевому кеку (осіданню), з якого його витягують гідрометалургійним способом. Цинкові розчини перед електролізом ретельно очищають від германію, оскільки присутність його навіть в незначних кількостях (десяті долі мг/л) різко знижують вихід цинку по струму. Проте при цьому витягання германію відносно невелике. Таким чином, основними джерелами германію служать відходи великотоннажних виробництв: металургійного коксохімічного і газового, а також енергетичного. Вміст германію в таких відходах, хоч і вище, ніж в початковій сировині, все-таки невелике. Тому відходи, як правило, піддають збагаченню з метою отримання багатшого германієвого концентрату.

Найбільше застосування для збагачення германієвих відходів знайшли пірометалургічні методи: відпал, що сульфитує і відновлює, і відновна плавка. У процесах відпалу германій переходить в летючі з'єднання. Відновна плавка, в ході якої германій переходить в сплав заліза, міді або нікелю, дозволяє збагатити кінцевий продукт в десятки разів в порівнянні з

вмістом германію в початковій сировині. Разом із звичайним для пірометалургійних процесів устаткуванням: печами, що обертаються, шахтними і ретортами, останнім часом для збагачення германійвмісної сировини велике застосування знаходять циклонні печі. Вони дозволяють проводити процес, як у відновній, так і в окислювальній атмосфері. Циклонний процес дає можливість суміщати випалення і плавку початкової сировини з сублімацією летючих компонентів, що містяться в ньому. У установках для циклонної плавки мілко подрібнена сировина разом з відновником (вугілля, кокс і т. п.) і з подрібненим паливом вдувається могутнім повітряним потоком в циклонну пекти. Газовий потік, що обертається, забезпечує інтенсивне протікання тепло- і масообміну і в результаті хімічних процесів в циклонній камері.

Крім переробки відходів металургійного виробництва, циклонний метод застосовується також для переробки злий енергетичного вугілля, до якого як відновника додають небагато палива у вигляді вугілля або нафти, а також для спалювання бідних за вмістом вуглецю, але багатих мінеральною породою сортів вугілля. Що виділяється при проведенні циклонних процесів тепло утилізувалося в енергетичних установках. В деяких випадках для багатого германієм сировини застосовують хлоруюче випалення в атмосфері хлору або хлорвмісних газів, або у присутності хлоруючих добавок. В результаті такого процесу германій виділяється у вигляді летючого тетрахлориду. Значна летючість тетрахлориду германію в порівнянні з летючістю інших хлоридів дозволяє частково відокремити германій від інших присутніх в сировині елементів. Одержуваний тетрахлорид германію направляють на подальше очищення.

Витягання германію з первинної і вторинної сировини

Крім пірометалургійних методів отримання германієвого концентрату, на практиці широке застосування знайшли гідрометалургійні методи. Вони застосовуються для витягання германію з твердих продуктів металургійного і коксохімічного виробництва і летючих злий, енергетичного вугілля, що утворюється при спалюванні. Вибір розчинника в таких методах залежить від форми знаходження германію в сировині.

Вилуговування кислотами (звичайно сірчаної або соляної) застосовується до багатьох видів германієвої сировини, що містять його у

формі двоокису або германатів. Метод солянокислої обробки цікавий тим, що дозволяє витягувати германій у формі його тетрахлориду, який після відгонки і уловлювання є одним з найбільш зручних для подальшої переробки германієвих продуктів. Крім кислот, для вилуговування германію з його важко розчинних з'єднань використовують також розчини сульфідів лужних металів. Наприклад, при витяганні германію із смол коксохімічних заводів застосовують розчини сульфиду натрію, що переводять германій в розчин у формі тиогерманату натрію:



Якщо германій в початковій сировині міститься у формі важко розчинних в кислотах з'єднань, то для перекладу їх у форму легкорозчинних застосовують сплав з содою або лугами. Переведений з сировини в розчин германій витягують методами осадження, екстракції або дистиляції. Для осадження германію із слабо підкислених розчинів найчастіше застосовують високомолекулярні з'єднання типу таніну. При цьому германій осідає у вигляді комплексного з'єднання з молекулярним відношенням двоокис германію - танін, близьким до одиниці. Такий метод широко використовується для витягання малих кількостей германію, наприклад з понад смольних вод. У ряді випадків германій може бути виділений з розчинів методом цементації. Даний метод найчастіше уживається для очищення цинкових електродів від германію, в яких він є шкідливою домішкою. Сумісне осадження двоокису германію з гідроокисами заліза, кальцію, цинку і інших металів після введення відповідних солей і нейтралізації розчину приводить до утворення германатів, які захоплюються з розчину гідратним залишком. З гідроокисом заліза цей процес йде практично без остачі при відношенні заліза до германію більше 25 і $\text{pH} = 8$.

Такий метод широко застосовується для витягання германію з травильних розчинів. Дуже зручним в технологічному відношенні процесом є метод екстракційного витягання германію з розчинів. Він заснований на розчинності тетрахлориду германію в органічних розчинниках, що не так змішуються з водою, як чотирихлористий вуглець, хлороформ, бензол і ін. Коефіцієнт розподілу германію між органічною і водною фазами залежить від концентрації соляної кислоти:

Концентрація кислоти, моль/л	7,0	8,5	8,8	9,0	11,5
Коефіцієнт розподілу	35	380	680	1200	4900

Звичайно екстракцію органічними розчинниками проводять з 9...12-н розчинів соляної кислоти. Разом з германієм екстрагується тільки тривалентний миш'як. З органічної фази германій легко реекстрагується водою у формі двоокису.

Розглянемо типові приклади витягання германію з найбільш поширених видів сировини, що містить германій. Так, при переробці одного з продуктів цинкового виробництва - кадмієвого пилу, що містить менше 1 % (по масі) Ge, застосовується наступна технологічна схема. Спочатку сировину обробляють розчином сірчаної кислоти. В результаті кадмій, мідь і германій переходять в розчин, а свинець у формі сульфату залишається в нерозчинному осаді. Потім в розчин додають цинковий пил в кількості, необхідному для цементації тільки міді, германію і частини миш'яку. В результаті велика частина кадмію залишається в розчині. Одержаний осад знову розчиняють в сірчаній кислоті і повторним додаванням цинкового пилу облягають германій. Продукт другої цементації, що містить 4...7 % (по масі) Ge, сушать і обпалюють. Технологічна схема отримання германієвого концентрату з продуктів коксохімічного виробництва (надсмольних вод і екстрактів з кам'яновугільних смол) полягає в осадженні германію розчином таніну і його похідних. Найчастіше для цієї мети використовують дубовий екстракт, що містить танниди. Очищена від смоли і механічних домішок понадсмольна вода разом з лужним розчином дубового екстракту поступає в реактор, де при 65...70 °С утворюється танин-германієвий комплекс колоїдної структури. З першого реактора розчин поступає в другій, куди вводять також сірчану кислоту до рН \approx 2. Тут відбувається коагуляція танин-германієвого комплексу.

Суміш, що утворилася, поступає на згущування. У згущувачі відбувається укрупнення і відстоювання осаду. Цей процес прискорюється в результаті каталітичної дії тривалентного заліза, звичайно присутнього в невеликих кількостях в понадсмольній воді. Осад із згущувача фільтрують на фільтрпресах. Він містить близько 0,1 % (по масі) Ge. Його висушують і озоляють спалюванням при 450...550 °С. Зміст двоокиси германію в золі складає 20...45 % (по масі). Загальне витягання германію з понадсмольній води в концентрат складає 94...97 %. Ще більш простій буде схема витягання

германію з кам'яновугільної смоли. Ретельно очищену від понадсмольної води смолу, що містить 3...4 г/т Ge, озонують спалюванням при 450° С на повітрі для видалення органічних складових. Одержаний зольний залишок містить 10...30 % (по масі) GeO₂. Його обробляють соляною кислотою і з пульпи дистиллюють тетрахлорид германію.

Германій одержують також при переробці вторинної германієвої сировини - відходів, що утворюються при виробництві монокристалів германію і напівпровідникових приладів. Вторинну сировину можна розділити на три групи: компактні відходи (обрізання злитків і монокристалів, браковані пластинки і ін.); травильні розчини і порошки шліфа (відходи від різки і абразивної обробки). Загальна кількість вторинної германієвої сировини в даний час велика, оскільки вихід германію безпосередньо в прилад не перевищує 5...7 % від маси початкових монокристалів, а об'єм виробництва германієвих приладів значний. Переробка крупних компактних відходів елементарного германію полягає в їх подрібненні до розміру близько 1 мм і хлоруванні сухим хлором:



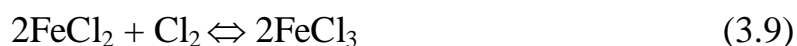
Дуже дрібні відходи перед подрібненням сплавляють в атмосфері водню при 1050 °С в крупний злиток. Процес хлорування проводиться у футерованому графітом реакторі при 300...400 °С. Вихід тетрахлориду по хлору складає близько 95 %. Одержані таким методом тетрахлорид германію містить невелику кількість домішок. Для витягання германію з кислих травильних розчинів, що містять в основному азотну і плавикову кислоту, до них додають сірчану кислоту і розчин випаровують насухо. Для кількісного перекладу германію в осад в розчин перед випаровуванням додають невелику кількість бури або алюмінату натрію. Одержаний осад обробляють соляною кислотою з розчину, якої і дистиллюють тетрахлорид германію. Оптимальне вагове співвідношення сірчаної кислоти до двоокису германію рівне 4. Вихід германію в осад доходить в цьому випадку до 99 %. З лужних травильних розчинів германій облягають у формі германатів кальцію або магнію. Осад фільтрують, обробляють соляною кислотою і з одержаного розчину дистиллюють тетрахлорид германію.

Германій з порошоків шліфа може бути витягнутий різними способами. Найбільш простій буде обробка сировини лужним розчином перекису водню

з подальшим додаванням соляної кислоти і дистиляцією тетрахлориду. Вихід германію у формі двоокису складає по даній схемі більше 94 % (по масі). Порошки шліфа, що містять велику кількість елементарного германію, хлоруються при введенні в реактор хлорного заліза FeCl_3 у розчині 7...8-н. соляної кислоти:



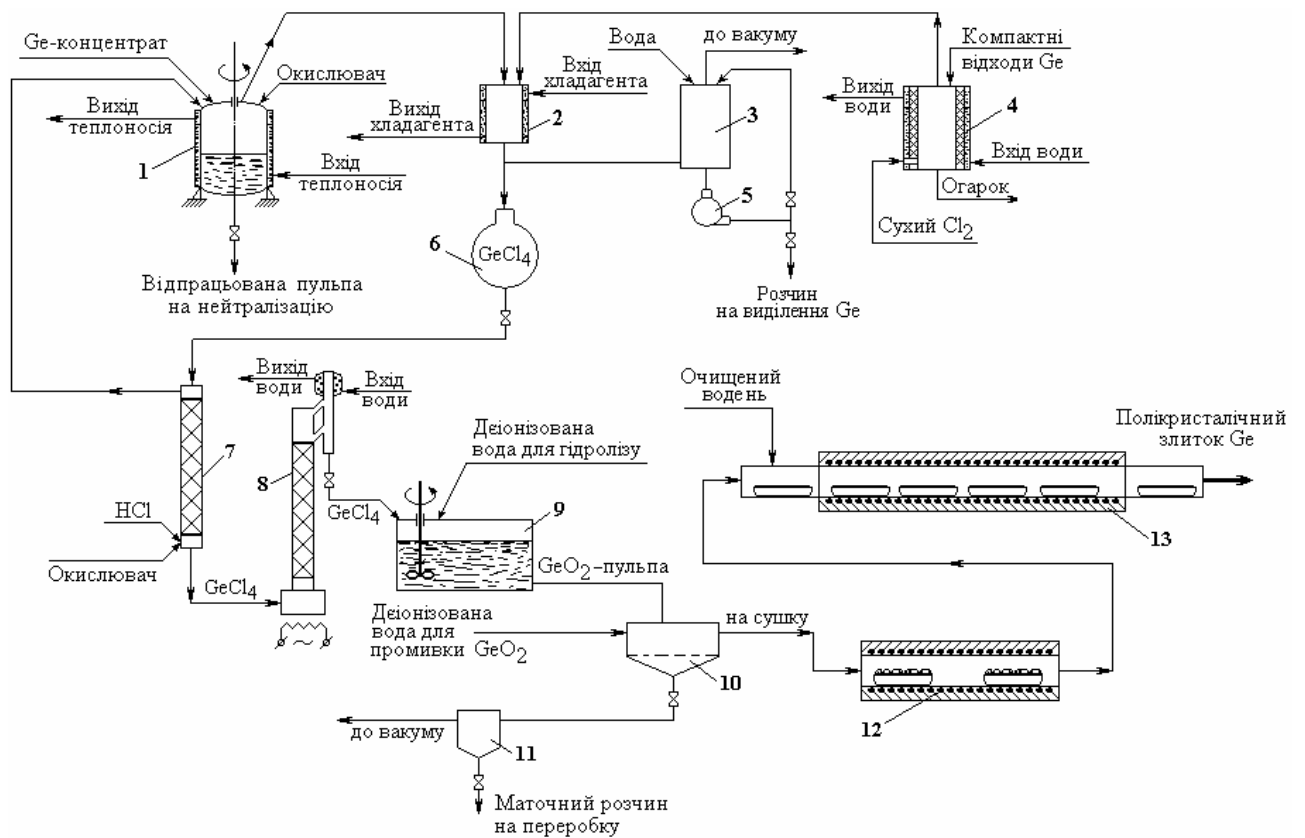
Кислі оборотні розчини, що містять хлористе залізо, регенеруються насиченням хлором:



Отримання товарного двоокису і чистого полікристалічного германію

Отримання чистого полікристалічного германієвого злитка проводиться по наступній повсюдно прийнятій схемі: отримання тетрахлориду германію - його глибоке очищення - гідроліз тетрахлориду германію і отримання його чистого товарного двоокису - водневе відновлення германію з його двоокису з отриманням чистого полікристалічного злитка (рис.3.2).

Така схема обумовлена тим, що тетрахлорид германію порівняно просто може бути підданий глибокому очищенню. У свою чергу відновлення двоокису германію чистим воднем забезпечує максимальне збереження чистоти в ході процесу і дозволяє одержувати полікристалічний матеріал, що не вимагає подальшого трудомісткого очищення.



1 – реактор для розкладання германієвого концентрату, 2 – холодильник, 3 – абсорбер, 4 – реактор для хлорування германієвих відходів, 5 – циркуляційний насос, 6 – збірка тетрахлориду германію, 7 – екстракційна колона, 8 – колона, ректифікації, 9 - гідролізер, 10 – нутч-фільтр, 11 – збірка маткового розчину, 12 – піч для сушки двоокису германію, 13 – піч водневого відновлення

Рисунок 3.2 – Схема отримання полікристалічного германію

Основна сировина для отримання тетрахлориду германію - германієві концентрати. Залежно від якості вони містять від 5 до 64 і більш % (по масі) Ge. Зміст основних домішок: до 6,5 % (по масі) As, до 0,3 % сульфідної S. Вміст вологи у всіх концентратах звичайно складає не більше 8 % (по масі). Отримання тетрахлориду германію з концентратів, що містять від 5 до 30 % (по масі) GeO₂, здійснюється розкладанням соляною кислотою:



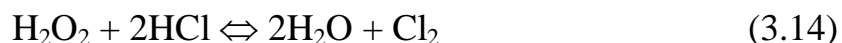
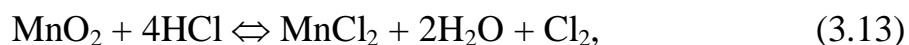
В ході процесу протікають також реакції розкладання германатів типу



Тетрахлорид германію утворюється у водному розчині тільки при концентрації соляної кислоти більше 6 г-екв/л. Процес проводять в реакторах, футерованих фторопластом, полівінілхлоридом або іншими матеріалами, стійкими в солянокислому середовищі і середовищі хлоридів металів і забезпечених мішалками і пристроями для підігріву. Солянокисле розкладання концентратів проводять з використанням міцної 12-н. соляної кислоти, концентрація якої в ході процесу зменшується [див. реакції (3.10) і (3.11)]. Тому концентрацію соляної кислоти в ході процесу щоб уникнути гідролізу тетрахлориду германію підтримують на рівні не нижче 6 г-екв/л. Іноді для зменшення витрати дефіцитної соляної кислоти в реактор вводять деяку кількість сірчаної кислоти. Оскільки в концентратах, як правило, міститься більша кількість тієї, що найбільш важко видаляється з тетрахлориду германію домішки миш'яку, процес солянокислового розкладання супроводжують окисненням летючого тривалентного з'єднання - трихлориду миш'яку AsCl_3 до нелетучого п'ятивалентного з'єднання - миш'яковистої кислоти H_3AsO_4 . Це досягається введенням в реактор насиченої хлором соляної кислоти, внаслідок чого протікає реакція



У ряді випадків замість хлору в реактор вводять реагенти, що окисляють хлористий водень до хлору. Найчастіше використовують піролюзит MnO_2 і перекис водню H_2O_2 :



Присутність в реакторі хлору сприяє також хлоруванню нерозчинного в соляній кислоті елементарного германію, що міститься в концентраті [див. реакцію (3.7)].

Найдоцільніше в промислових умовах проводити сумісне розкладання різних видів германієвої сировини, що дозволяє переводити в тетрахлорид як окислений, так і елементарний германій. Для цього в реактор спочатку завантажують сировину, що містить окислений германій і концентровану соляну кислоту [37 % (по масі) HCl]. Кількість кислоти розраховують по реакції (3.10). Після перекладу всього двоокису в тетрахлорид германію концентрація соляної кислоти знижується до 7...8 г-екв/л. Потім в реактор

завантажують сировину, що містить елементарний германій в кількості тверде:рідке = 1:6 [близько 15 % (по масі)], і вводять хлорне залізо в десятиразовому надлишку по відношенню до кількості елементарного германію. В результаті протікання реакції (3.8) елементарний германій переходить в тетрахлорид.

Сумісний метод переробки різних видів германієвої сировини дозволяє підвищити витягання германію і в два рази скоротити об'єм кислих зливів, що направляються на нейтралізацію. Цей метод економічний і сприяє підвищенню продуктивності устаткування. Після закінчення процесу перекладу германію з сировини в тетрахлорид проводять відгонку останнього. Дистиляцію тетрахлориду германію проводять звичайно при температурах від 83 °С (точка кипіння GeCl_4) до 110 °С. По мірі дистиляції тетрахлориду германію в реакторі накопичується п'ятивалентний миш'як. Тому пульпу з реактора періодично вивантажують і направляють на нейтралізацію найчастіше вапняним молоком. Дистилят збирають в кварцові або металеві футеровані фторопластом ємності. В процесі дистиляції тетрахлорид германію частково очищається від домішок, хлориди яких киплять при вищих температурах, чим тетрахлорид германію, у тому числі і від найбільш важко віддаляємої домішки миш'яку. Властивості хлориду миш'яку найбільш близькі до властивостей тетрахлориду германію. Тому очищення останнього будь-якими методами зводиться практично до видалення миш'яку. При цьому решта домішок віддаляється як попутні. Подальше очищення тетрахлориду германію, що містить все ще значна кількість миш'яку [від $1 \cdot 10^{-4}$ до 1,0 % (по масі)], може бути здійснена методами екстракції солянокислими розчинами, ректифікації або комбінацією цих процесів, здійснюваних роздільно або в одному апараті. Останній варіант одержав назву екстрактної ректифікації.

Екстракція - простий, достатньо ефективний процес очищення тетрахлориду германію. Як основне устаткування застосовують кварцові або фторопластові екстракційні колонки, що працюють за принципом протитечії. Процес проводять в 9...11-н. соляній кислоті при відношенні її до тетрахлориду, рівному 1:1. Ефективність екстракційного очищення, заснованого на вищій розчинності хлоридів домішок в соляній кислоті, в порівнянні з їх розчинністю в тетрахлориді германію визначається значенням коефіцієнта розділення. Для деяких домішок він складає:

Домішка	Mg	V	Al	As	P	Fe	Cu	Sb
Коефіцієнт розподілу	$2 \cdot 10^2$	$8,8 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$	0,7	7	$7,7 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3 \dots 8 \cdot 10^4$

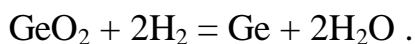
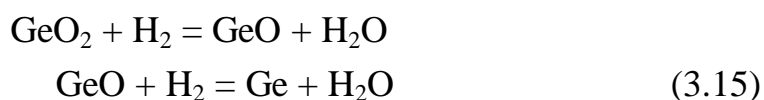
З приведених даних видно, що за винятком миш'яку всі домішки добре екстрагуються з тетрахлориду германію в солянокислий розчин. Для очищення від миш'яку в екстрактор вводять окислювач (хлор або перекис водню), що переводить тривалентний миш'як в п'ятивалентний, такий, що володіє більшою розчинністю в соляній кислоті. У таких умовах, після трьох послідовно здійснюваних із застосуванням високочистої соляної кислоти екстракцій, очищений тетрахлорид германію містить миш'як в кількості менше $5 \cdot 10^{-4} \%$ (по масі). Решта домішок практично відсутня.

Ректифікація добре зарекомендувала себе при глибокому очищенні хлоридів багатьох елементів. Ректифікації піддають заздалегідь очищений екстракцією тетрахлорид германію. Процес проводять в кварцових або фторопластових колонах насадочного типу, заповнених кварцовими спіралями. Висота колони 1220, а внутрішній діаметр 30...50 мм. Продуктивність такої колони рівна 40 теоретичним тарілкам. Швидкість ректифікації при флегмовом числі 20 рівна 3...5 л/ч. У таких умовах коефіцієнт розділення миш'яку рівний $1,75 \cdot 10^4$. Звичайно при проведенні процесу ректифікації відгонять приблизно 50 % початкового завантаження. Потім в нижню частину колони додають свіжу порцію тетрахлориду і процес повторюють. Після 4...5 процесів кубовий залишок вивантажують і направляють на екстракцію. Очищений ректифікацією тетрахлорид германію містить в середньому домішок не більше: Fe - $1,7 \cdot 10^{-5} \%$ (по масе); Mn - $4 \cdot 10^{-7} \%$; Al - $1 \cdot 10^{-6} \%$; Ti - $3 \cdot 10^{-7} \%$; Cu - $2,7 \cdot 10^{-5} \%$; Pb - $3 \cdot 10^{-7} \%$; Ni - $8 \cdot 10^{-8} \%$; Zn - $3 \cdot 10^{-6} \%$; As - $1 \cdot 10^{-6} \%$; Si - $3 \cdot 10^{-5} \%$ (по масі).

Найбільш сучасним процесом очищення тетрахлориду германію є екстрактна ректифікація, що суміщає достоїнства обох розглянутих вище процесів. Екстрактна ректифікація - безперервний протиточний процес, в якому екстракція домішок соляною кислотою походить з тетрахлориду, що знаходиться в паровій фазі. Процес проводиться в декількох (звичайно двох або трьох) послідовно сполучених колонах ректифікацій. У верхній частині колони знаходиться 7...8-н. соляної кислоти, а в нижній - тетрахлорид германію і соляна кислота відносно 1:1. Крім того, в нижню частину колони

для окислення тривалентного миш'яку вводять як окислювач перекис водню. Миш'якова кислота, що утворюється, виводиться безперервно з процесу з соляною кислотою. Пари тетрахлориду конденсуються в холодильнику, а потім тетрахлорид германію прямує для відділення в дехлоратор. Очищений даним процесом тетрахлорид германію містить As менше $5 \cdot 10^{-7}$ % (по масі). Далі очищений тетрахлорид германію поступає на операцію гідролізу, здійснювану вливанням його в деіонізовану (питомий опір вище 10 МОм) воду. Процес гідролізу проводять в реакторі, футерованому фторопластом або іншим стійким до солянокислого середовища матеріалом. Реактор забезпечений мішалкою. Можливо проведення гідролізу в апараті безперервної дії.

Об'ємне відношення тетрахлориду германію до води складає в процесі гідролізу 1:7. При цьому кислотність пульпи рівна 5,0...5,5-н., що забезпечує мінімальну розчинність двоокису германію. Оскільки реакція гідролізу германію екзотермічна, то для підвищення витягання стінки апаратів, в яких здійснюється гідроліз тетрахлориду германію, охолоджують проточною водою. Пульпу, що утворюється при гідролізі, фільтрують на нутч-фільтрах і сушать при $300 \dots 500^\circ \text{C}$. Після сушки товарний двоокис германію для усереднювання складу ретельно перемішують в змішувачі і упаковують в поліетиленові ємності з герметичними кришками. Загальне витягання германію з тетрахлориду в товарний продукт складає близько 85 % (по масі). Деяку кількість одержаного товарного двоокису германію відправляють споживачам для подальшого використання. Проте велику її частину піддають відновленню з метою отримання полікристалічного германію. Процес водневого відновлення протікає в дві стадії:



Процес водневого відновлення двоокису германію здійснюють в трубчастих печах безперервної дії. Для подачі в піч графітових човників, наповнених двоокисом германію, і вивантаження їх із злитками з кожного кінця печі змонтовані шлюзові пристрої, що знімають проникнення повітря в

робочий простір печі. Швидкість проходження човників через піч складає близько 3 мм/хв. Нагрів графітового муфеля печі здійснюється електронагрівачами опору. По довжині печі відновлення звичайно розташовують дві температурні зони. У першій зоні, з температурою 650...710° С, протікає власне процес відновлення двоокису германію. У другій зоні, з температурою біля 1000° С, частинки відновленого германію сплавляються, утворюючи в графітовому човнику розплав германію. Після виходу з печі розплав кристалізується у вигляді полікристалічного злитка. Іноді піч відновлення доповнюють третьою температурною зоною, що має градієнт температури від 1000 до 900° С. При проходженні через цю зону розплав кристалізується направлено. В результаті цього питомий опір на одній половині довжини злитка виходить в два рази більше, ніж у злитка, одержаного в двозонній печі, тобто зростає до 30 Ом-см і більш.

Одна з основних умов для виробництва високоякісного полікристалічного германію - забезпечення максимальної чистоти при проведенні всіх операцій. Вживані реактиви повинні мати високий ступінь чистоти, а мінута іонообмінне очищення вода - питомий опір не менше 10 МОм. Використовуваний для відновлення водень проходить очищення дифузією через мембрани з паладію і його сплавів, після якої його точка роси повинна бути не вище 70° С. Всю апаратуру, вживану в процесах очищення тетраклориду германію, отримання його двоокису і її відновлення, виготовляють з високочистих кварцу і графіту. Особливу увагу звертають на чистоту графітових човників, вживаних при відновленні двоокису германію. Їх виготовляють з щільного і особливо щільного графіту напівпровідникового ступеня чистоти і потім прожарюють в струмі хлору при температурах, що перевищують робочу температуру човників. Для підвищення чистоти перед пуском в роботу в човниках проводять декілька так званих промивальних плавок. В результаті екстракції домішок розплавленим германієм чистота внутрішньої поверхні човників істотно підвищується.

Вирощування великогабаритних монокристалів германію

Одержаний після відновлення двоокису германію воднем полікристалічний злиток (корольок) германію з питомим опором не менше 20 Ом-см піддають кристалізаційному очищенню. В умовах промислового виробництва цей процес здійснюють методом горизонтальної контейнерної

зонної плавки. Бестігельний метод кристалізаційного очищення не знайшов широкого застосування унаслідок малої продуктивності. Поверхнєве натягнення рідкого германію невелике, а щільність розплаву значна, що не дозволяє піддавати бестігельній зонній плавці стрижні германію діаметром більше 8 мм. При великих діаметрах злитка спостерігається виливання розплаву із зони. У промислових умовах очищення германію горизонтальною зонною плавкою здійснюється із застосуванням багатотрубних установок. Початковий полікристалічний злиток поміщають в графітовий човник, що встановлюється в кварцову камеру (трубу), приєднану до системи вакуумного відкачування і подачі інертного газу. Зовні труби переміщається оточуючий її високочастотний індуктор, що розігріває ділянку графітового човника. В результаті в злитку германію утворюється розплавлена зона. Кварцова труба закріплена в нерухомих стійках, встановлених на столі установки. Регулювання нахилу столу на кут $3...5^\circ$ до горизонту дозволяє запобігати масопереносу матеріалу в процесі зонної плавки. Кількість труб в установці визначається потрібною від неї продуктивністю. Всі індуктори установки сполучені послідовно і харчуються від одного високочастотного генератора. Для підтримки постійної довжини розплавленої зони у всіх злитках площі поперечного перетину графітових човників і злитків германію повинні бути однаковими. Індуктори закріплені на ізольованих стійках, встановлених на рухомій каретці, яка може переміщатися з робочою швидкістю 2...8 мм/хв. Повернення каретки в початкове положення проводиться автоматично із швидкістю 500...800 мм/хв. Зовні кварцові труби і індуктори закривають водоохолоджуваним металевим кожухом, ізолюючим індуктор або інші тікведучи частини установки, а також що забезпечує захист від створюваних ними радіоперешкод. Процес зонного очищення германію проводиться в атмосфері водню, інертних газів або суміші водню і інертних газів. Довжина злитка доходить до 1000 мм і більш. Злиток звичайно має трапецієвидний перетин площею до 40 см^2 і більш. Перед завантаженням в човник початковий полікристалічний германій піддають, для видалення поверхневих забруднень, хімічному травленню в суміші плавикової і азотної кислот в об'ємному відношенні 1:3, іноді з невеликими добавками оцтової кислоти або бромю. Час травлення – 5...6 хв. Використовується також травильник складу: щавлева кислота, пергідроль і вода у ваговому відношенні 0,1:1,5:2. Такий

травильник діє повільніше, ніж перший. Він менш агресивний і травлення в ньому зв'язане з меншими втратами германію, перехідного в розчин.

Звичайно вживані при зонному очищенні швидкості переміщення розплавленої зони складають 2...4 мм/хв, а число проходів не більше 5...8. При більшому числі проходів поліпшення очищення не спостерігається, оскільки ефект відтиснення домішок перебивається надходженням їх в розплав з човника і атмосфери в кількостях, що зростають пропорційно часу контакту. З урахуванням невеликого числа проходів зонну плавку германію проводять зоною великої довжини, що забезпечує максимальний ступінь очищення. Звичайно довжина зони складає 15...20 % загальної довжини злитка. Велика довжина розплавленої зони вимагає меншої стабілізації теплового режиму, необхідного для збереження постійності її довжини. Підвищення чистоти одержаного методом зоною плавки германію досягається додатковим зонним очищенням, що проводиться в кварцових човниках. Для усунення змочування кварцу розплавом германію, що веде до прилипання злитка до човника і її розтріскування, внутрішню поверхню човника покривають шаром лампової сажі. Цю операцію здійснюють спалюванням чистих органічних речовин, наприклад парафіну.

Створення розплавленої зони при проведенні зонного очищення германію в кварцових човниках проводиться за допомогою поміщеного всередину кварцової труби і графітового кільця, що нагрівається струмами високої частоти, або відрізка труби, через який проходить човник із злитком. Для перемішування розплаву в зоні струмами високої частоти в графітових кільці або відрізку труби роблять широку подовжню щілину, що розташовується над поверхнею розплаву в зоні, що порушує екранування його від дії високочастотного поля. В процесі зонного очищення германію в кварцовому човнику з покриттям сажі, злиток після декількох проходів розплавленої зони набуває великоблочної, а іноді навіть монокристалічну структуру. Зменшення кількості або повна ліквідація міжкристалічних меж, по яких скуплюються домішки, сприяють підвищенню чистоти германію. Одержаний після такого очищення матеріал має при кімнатній температурі питомий опір, близький власному (50 Ом·см). Для визначення дійсної чистоти зразка вимірювання питомого опору проводять при низьких температурах, при яких власні носії в значній мірі «виморозили». Чистий германій повинен при 50 °С мати питомий опір не нижче 1000 Ом·см на

ділянці злитка завдовжки близько 90 % загальної довжини від початку злитка.

Вирощування чистих нелегованих монокристалів германію проводиться методом Чохральського на установках з кварцовим оснащенням, що забезпечує максимальний ступінь чистоти. Перед проведенням процесу деталі кварцового оснащення промивають спиртом, а потім прожарюють в глибокому вакуумі при 1200°C протягом 30 хвилин. Після розплавлення завантаження початкового матеріалу на поверхні розплаву не повинно бути плівок оксидів, попадання яких в кристал, що росте, заважає монокристалічному зростанню. Тому процес вирощування проводять у вакуумі або атмосфері очищених водню або інертних газів. Потрібний для зростання кристала розподіл температури по висоті і поперечному перетину розплаву в тиглі, при якому область з найнижчою температурою розплаву знаходилася б в центрі поверхні розплаву, створюється за допомогою відповідної конструкції нагрівача і тигля, їх взаємного розташування, а також в результаті установки навколо тигля екранів. Для отримання монокристалів з постійним діаметром по всій довжині температура розплаву в тиглі повинна підтримуватися з точністю $\pm 0,30^{\circ}\text{C}$. Для цього застосовують системи автоматичного регулювання температури з використанням прецизійних датчиків типу оптичних радіаційних пірометрів, найчастіше з передачею енергії випромінювання від тигля до термобатарей по сапфіровому світлопроводу. Такі системи володіють високою чутливістю, що доходить до 200 мкВ/град в порівнянні з 12 мкВ/град для звичайної платиновородієвій термопари.

Найчастіше монокристали вирощують в напрямі [111], але в окремих випадках зростання проводиться в напрямках [100] або [211]. Швидкість вирощування звичайно складає від 0,5 до 2,0 мм/хв при 30...60 об/хв затравочного кристалу і 1...10 об/хв тигля. Тигель і затравочний кристал обертаються в різні боки. Леговані монокристали германію вирощують як методом зонного вирівнювання, так і витягуванням з розплаву по методу Чохральського. Перший метод володіє великою продуктивністю. Він дозволяє одержувати довгі (до 1000 мм і більш) монокристали з питомим опором більше 0,02 Ом·см. Як правило, метод зонного вирівнювання застосовується для отримання легованих простими донорами (сурмою, миш'яком), акцепторами (індієм, галієм) або двома домішками (золотом і сурмою) монокристалів германію, вирощених в напрямках [111] або [110]. Розкид

питомого опору в таких монокристалах $\pm(5...6)$ % по довжині і $\pm(6...12)$ % по поперечному перетину монокристала. Щільність дислокацій звичайно складає $(1...6) \cdot 10^3$ см². Якщо при отриманні нелегованого германію методом зонної плавки зростання монокристала відбувається в більшості випадків мимоволі у випадковому напрямі після декількох проходів розплавленої зони, то вирощування легованих монокристалів методом зонного вирівнювання допускає тільки один зонний прохід. У зв'язку з цим виникає необхідність в дотриманні особливих умов, потрібних як для зростання монокристала в заданому напрямі, так і для зменшення вмісту в ньому дефектів структури.

Оптимальним для отримання плоского або злегка опуклого в розплав фронту кристалізації є градієнт температур в даній області близько 130 град/см. Одночасно, для зменшення напруг в монокристалі, що виходить із зонного нагрівача, градієнт температури по його довжині повинен бути не більше 10 град/см. Кварцовий човник, покритий зсередини шаром кіптяви і що містить завантаження початкового германію, поміщають всередину кварцової камери установки, що має форму труби. Човник з'єднується з штоком, що переміщає її усередині труби. Робоча швидкість переміщення човника може плавно змінюватися в діапазоні від 0,33 до 2,4 мм/хв. Переміщення човника із завантаженням в початкове положення перед початком процесу здійснюють вручну. Для зменшення вібрації розплаву в зоні механізм приводу відокремлений від столу установки. Вакуумна система дозволяє проводити процес у вакуумі близько 1105 мм рт. ст. Можливо проведення процесу і в атмосфері водню або інертних газів. Кварцову камеру оточує система нагрівачів, змонтованих на столі установки. Останній для усунення масопереносу може нахилитися на кут до 8° до горизонту.

Необхідною умовою для отримання легованих монокристалів методом зонного вирівнювання буде застосування монокристалічних затравок, орієнтованих в необхідному кристалографічному напрямі. Затравочний кристал поміщають в початкову ділянку човника з германієм так, щоб при створенні першої розплавленої зони відбулося часткове підплавлення затравки і змочування її розплавом германію. Для поліпшення відведення тепла від кристала, що росте, подачу інертного газу здійснюють з боку приманки. Перетин приманки може складати 3×3 мм. Тому кількість дислокацій в монокристалі, що росте, буде в стільки разів менша, в скільки площа кристала, що росте, більше площі перетину кристала, приманки.

Застосування такої затравки дозволяє зменшити кількість дислокацій в монокристалах германію до $5 \cdot 10^1 \text{ см}^{-2}$.

Крім якості і розміру приманки, щільність дислокацій в монокристалах германію, вирощених методом зонного вирівнювання, залежить також від швидкості росту і кристалографічної орієнтації (рис.3.3). При швидкостях росту до 4 мм/хв щільність дислокацій мало залежить від напрямку зростання. При великих швидкостях кількість дислокацій зростає в тих напрямках, де ретикулярна щільність більша. Вирощування монокристалів методом витягування з розплаву по методу Чохральського - інший поширений спосіб отримання легованих монокристалів германію. Цим методом одержують сильно леговані монокристали з питомим опором нижче 0,02 Ом·см в будь-яких кристалографічних напрямках, найчастіше [111], [100] і [110]. Метод Чохральського, не дивлячись на меншу продуктивність, ніж метод зонного вирівнювання, дозволяє вирощувати монокристали германію з меншою щільністю дислокацій ($10^1 \dots 10^2$ і більше $3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, відповідно).

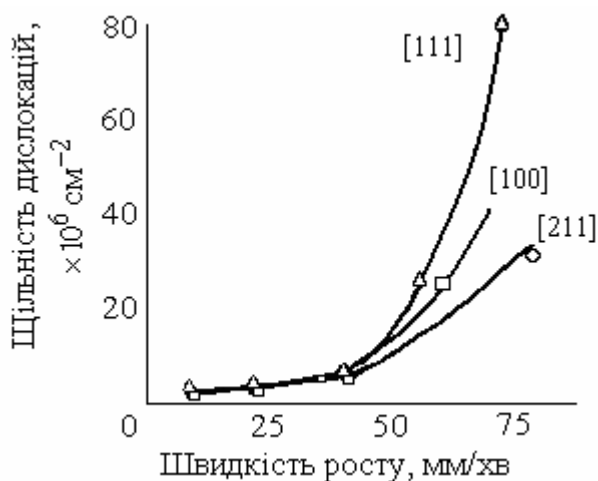


Рисунок 3.3 – Залежність щільності дислокацій в монокристалах германію, вирощених методом зонного вирівнювання в різних кристалографічних напрямках

Проте при однаковому розкиді питомого опору по довжині злитка ($\pm 10\%$) розкид цього параметра по поперечному перетину монокристалів, вирощених методом Чохральського, вище, ніж методом зонного вирівнювання (12...15 і 5...10 %, відповідно). Цей метод забезпечує також дещо більший час життя неосновних носіїв заряду.

Звичайно одержуваний германій може містити максимально до $6 \cdot 10^{18}$ ат/см³ кисню. Для деяких приладів, наприклад лічильників ядерних випромінювань, потрібен германій, що містить кисень в кількостях, що не перевищують $2 \cdot 10^{14}$ ат/см³. Отримання такого матеріалу може бути здійснено декількома методами. У всіх з них якнайкращі результати мають місце при використанні як початковий матеріал германію, що містить мінімальну кількість кисню. Такий матеріал не може бути приготований звичайним шляхом - водневим відновленням двоокису германію, при якому зміст кисню звичайно складає близько $2 \cdot 10^{18}$ ат/см³. Найменша кількість кисню міститься в германії, одержаному термічним розкладанням моногермана GeH₄. Це з'єднання одержують дією кислот на германіди металів, наприклад Mg₂Ge. При температурах, що перевищують 280° С, газоподібний моногерман розкладається на германій і водень. З такого матеріалу в спеціальних високовакуумних установках методом Чохральського вирощують монокристали германію з малим змістом кисню. Залишковий тиск в камері установки повинен бути менше $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Германій розплавляють в графітовому тиглі. У зв'язку з інтенсивним випаровуванням германію при такому низькому залишковому тиску оглядові вікна камери закривають спеціальними поворотними шторками зі вставленими в них стеклами. У міру запилення чергового скла шторки поворотом останній проти оглядового вікна камери встановлюють нове, незаплене скло. Ускладнення, що виникають в результаті інтенсивного випаровування германію в глибокому вакуумі, можуть бути подолані при вирощуванні монокристалів з германію, одержаного термічним розкладанням моногермана в атмосфері чистого водню (з точкою роси менш 80° С) або суміші водню і інертних газів, наприклад гелію. У тих випадках, коли германій з малим змістом кисню повинен мати р-тип електропровідності, бажаний результат може бути досягнутий введенням в розплав домішок, що мають велику спорідненість до кисню: кальцію, алюмінію і деяких рідкоземельних елементів. Розрахунок кількості розкислювача, що вводиться, проводять з урахуванням стехіометричного складу оксиду, що утворюється. Так, при вмісті кисню в початковому германії $1 \cdot 10^{18}$ ат/см³ (визначеному методом інфрачервоного поглинання) кількість алюмінію, що вводиться в розплав як розкислювач, повинно складати по реакції:



2/3 частини алюмінію на 1 частину кисню (присутнього в розплаві в атомарному стані) або $1 \cdot 10^{18} \times 2/3 = 6,6 \cdot 10^{17}$ ат/см³.

Розрахунки легування германію.

Марки германію, що серійно випускаються, легують в більшості випадків простими донорними (сурмою і миш'яком) або акцепторними (галієм) домішками. Тільки одна група серійних марок легується одночасно донорною (сурмою) і акцепторною (золотом) домішками. При виготовленні дослідних зразків можна використовувати більший набір легуючих домішок, зокрема в різних комбінаціях.

Розрахунок кількості легуючої домішки, що вводиться в розплав при отриманні легованих монокристалів германію методами зонного вирівнювання або Чохральського, складається з двох етапів. Перший - визначення концентрації донорів або акцепторів в кристалі, необхідної для додання йому необхідних електричних властивостей, головним чином питомого опору. Другий етап - визначення кількості донорної або акцепторної домішки, що вводиться в розплав германію з таким розрахунком, щоб у вирощеному монокристалі опинилася раніше розрахована концентрація донорів або акцепторів. Облік випаровування летючих домішок (фосфору і миш'яку) при розрахунку легування монокристалів германію, як правило, не проводиться. Оскільки випаровування таких домішок з розплаву германію має відносно невелике значення, то його може бути зведено до мінімуму шляхом проведення процесу вирощування під невеликим (понад 200 мм рт. ст.) тиском інертного газу. Для розрахунків легування германію користуються графіками залежності питомого опору від концентрації носіїв зарядів. При цьому вважають, що належний легуванню напівпровідник містить мінімальну кількість електрично активних домішок, тобто володіє питомим опором, близьким до власного.