

УДК 621.315.592

## Растворение кислорода в германии в процессе выращивания монокристаллов

О.И. Подкопаев<sup>а</sup>, Т.В. Кулаковская<sup>а</sup>,  
А.Ф. Шиманский<sup>б\*</sup>, А.М. Погодаев<sup>б</sup>, М.Н. Васильева<sup>б</sup>

<sup>а</sup> ОАО «Германий»

Россия 660027, Красноярск, Транспортный проезд, 1

<sup>б</sup> Сибирский федеральный университет

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79<sup>1</sup>

Received 09.11.2012, received in revised form 16.11.2012, accepted 23.11.2012

*Методом ИК-Фурье спектроскопии определено содержание кислорода в монокристаллах германия, выращенных по методу Чохральского. Проведен термодинамический анализ процесса растворения в Ge остаточного кислорода, содержащегося в газовой фазе.*

*Ключевые слова: германий, монокристаллы, газовая фаза, концентрация кислорода, расплав, взаимодействие, термодинамический анализ.*

### Введение

Монокристаллы германия с минимальным содержанием дефектов и примесей имеют колоссальную перспективу в связи с развитием полупроводниковых нанотехнологий. Они необходимы в фотовольтаике в качестве подложек для эпитаксиальных A<sup>III</sup>-B<sup>V</sup> оптико-электронных структур, которые требуются для изготовления солнечных элементов на основе систем GaInP/GaInAs/Ge, являющихся эффективными фотопреобразователями [1–3]. Особо чистый германий HPGe (High-Purity Germanium), или ОЧГ, необходим для производства радиационно-стойких фотоэлектрических детекторов, где требуются кристаллы с содержанием линейных дефектов порядка 100 см<sup>-2</sup> и концентрацией электрически активных примесей на уровне 10<sup>9</sup>–10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup> [4, 5].

Структурное совершенство монокристаллов Ge и параметры полупроводниковых приборов, изготовленных на их основе, прежде всего детекторов ионизирующих излучений, в значительной степени зависят от содержания примеси кислорода [O]. Современная технология получения монокристаллов германия должна обеспечивать низкую концентрацию [O] на уровне 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup> [4, 6–8].

В этой связи цель работы – исследование содержания кислорода в полупроводниковом германии, полученном в промышленных условиях, и термодинамический анализ взаимодействия остаточного кислорода, содержащегося в газовой фазе, с расплавом германия в процессе выращивания монокристаллов.

\* Corresponding author E-mail address: shimanaf@mail.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

### Методика эксперимента

Для проведения экспериментов по определению содержания кислорода в Ge применяли ИК-Фурье-спектрометр Nicolet 380. Исследования проводили с использованием модернизированной оптической схемы приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Smart Performer. Из оптической схемы приставки удаляли кристалл ZnSe и на его место устанавливали исследуемый образец, поверхность которого совмещалась с наконечником спектрометра. Такая методика измерений позволила исключить держатель образцов и исследовать кристаллы в широком диапазоне геометрических размеров, имеющие произвольную форму, с соблюдением плоскопараллельности двух противоположных поверхностей. Регистрацию ИК-спектров производили в диапазоне  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ , с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  и накоплением 16 спектров.

Концентрацию кислорода рассчитывали по известной формуле [6], скорректированной на длину хода луча в исследуемом образце:

$$[O] = 1,05 \times 10^{17} \left( \frac{2,3D \times \cos 10,08^\circ}{2d} \right), \quad (1)$$

где  $D$  – оптическая плотность, соответствующая «кислородному» пику;  $d$  – толщина образца;  $10,08^\circ$  – угол, под которым ИК-излучение проходит через кристалл германия.

Объектами исследования явились монокристаллические образцы германия оптического качества марки ГМО и особо чистого германия ОЧГ, выращенные по методу Чохральского в среде азота, водорода либо аргона в промышленных условиях.

### Результаты

На рис. 1 представлен типичный спектр поглощения образцов монокристаллического германия.

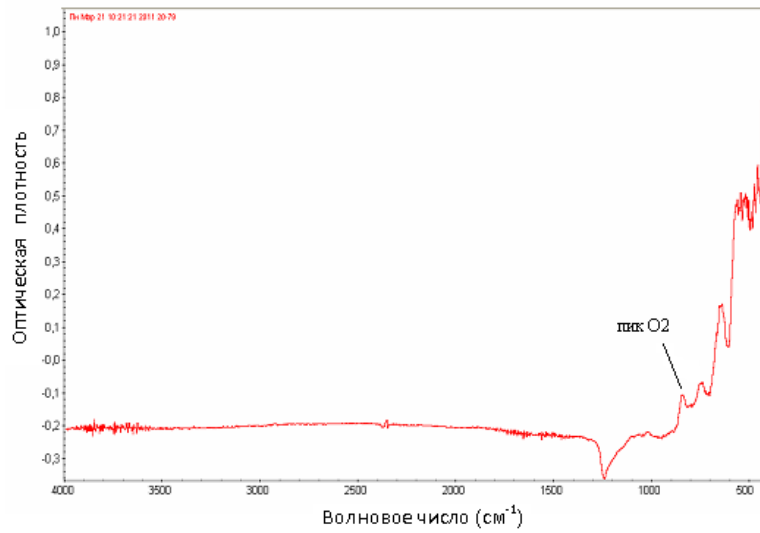
Концентрацию кислорода в кристаллах определяли по пику с волновым числом  $842,780 \text{ см}^{-1}$ , отвечающему соответственно нашим данным [7], а также авторов работы [9], колебаниям связи Ge – O при содержании  $O_2 \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

На основании проведенных исследований установлено, что в изучаемых кристаллах содержатся оптически активные атомы кислорода в количестве от  $0,50 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  до  $1,10 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В связи с ужесточением в настоящее время требований к качеству полупроводникового германия был проведен анализ взаимодействия остаточного кислорода с его расплавом в процессе выращивания монокристаллов и оценена возможность снижения в них концентрации [O], исходя из того, что эффективный коэффициент его распределения  $\approx 1$  [10].

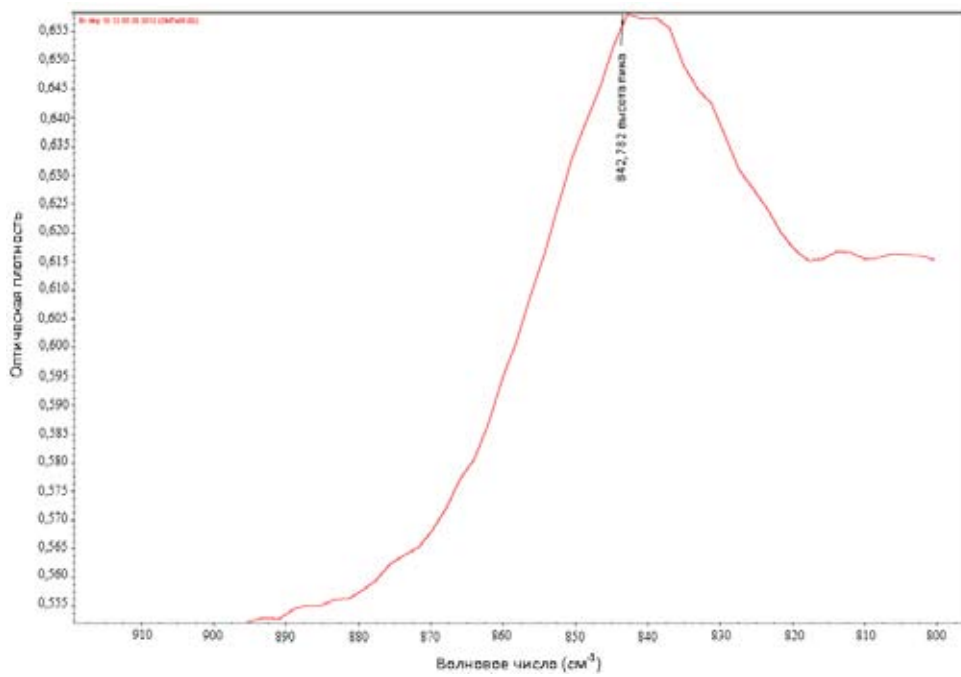
Для этого рассчитаем по справочным данным [11] изменение стандартной энергии Гиббса реакций с участием германия и кислорода, приведенных в табл. 1.

По приведенным в табл. 1 термодинамическим данным можно определить области устойчивости оксидов германия  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}$ , которые представлены на рис. 2.

Из данных, которые видим на рис. 2, следует, что при кристаллизации Ge из расплава при температуре  $1210 \text{ К}$  ( $T_{\text{плGe}}$ ) давление диссоциации оксида германия равно  $P_{O_2(\text{GeO}_2)} = 1,60 \times 10^{-15}$  или  $1,60 \times 10^{-10} \text{ Па}$ . Если парциальное давление кислорода в газовой фазе будет выше приведенной величины, германий будет окисляться с образованием второй фазы на основе  $\text{GeO}_2$ . При условии, что парциальное давление кислорода в газовой фазе будет меньше, образуется



а



б

Рис. 1. ИК-Фурье-спектр монокристаллического образца германия: *а* – в диапазоне 400 – 4000 см<sup>-1</sup>; *б* – в диапазоне 900 – 800 см<sup>-1</sup>

Таблица 1. Изменение стандартной энергии Гиббса реакций с участием германия и кислорода

Температура, К	923	1073	1223	1363	1573
$2\text{GeO} = \text{GeO}_2 + \text{Ge}$ (2)					
$\Delta G^\circ_T$ , Дж	-128859	-94780	-43090	0	+59650
$\text{GeO}_2 = \text{Ge} + \text{O}_2$ (3)					
$\Delta G^\circ_T$ , Дж	+401350	+375540	+345630	+316800	+277640
$\lg P_{\text{O}_2(\text{GeO}_n)}$ (атм)	-22,75	-18,21	-14,78	-12,16	-9,23
$2\text{GeO}_2 = 2\text{GeO}_{\text{нап}} + \text{O}_2$ (4)					
$\Delta G^\circ_T$ , Дж	-	-	+407296	+316980	+217980
$\lg P_{\text{O}_2(\text{GeO}_n)}$ (атм)	-	-	-17,42	-12,16	-7,25
$2\text{GeO} = 2\text{Ge} + \text{O}_2$ (5)					
$\Delta G^\circ_T$ , Дж	-	-	+302540	+316620	+337290
$\lg P_{\text{O}_2(\text{GeO}_n)}$ (атм)	-	-	-12,94	-12,15	-11,21

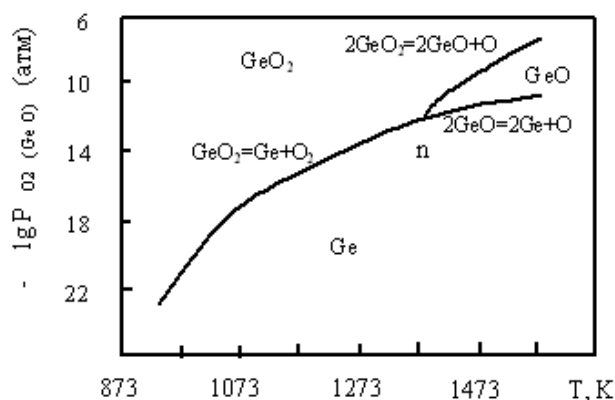


Рис. 2. Области устойчивости оксидов германия

ненасыщенный раствор монооксида (нижнего оксида) германия в расплаве. Необходимо отметить, что при растворении монооксида в расплаве германия он будет диссоциировать с образованием атомарного кислорода и последующим его внедрением в междоузлия растущего кристалла. Вследствие флуктуаций концентрации и температуры, особенно на поверхности вблизи фронта кристаллизации, возможно формирование в кристалле преципитатов и вторых фаз на основе  $\text{GeO}_2$ , являющихся источниками напряжений, искажения его структуры и образования дислокаций, на что указывают также авторы работы [4]. Для того чтобы оценить вероятность выращивания малодислокационных кристаллов германия с низким содержанием кислорода, следует вывести уравнение взаимосвязи его концентрации в расплаве и давления  $\text{O}_2$  в газовой фазе.

В ходе выращивания монокристалла германия температура расплава выше точки его плавления 1210 К на несколько градусов. Поэтому выполним термодинамический анализ взаимодействия  $O_2$  с Ge при температуре 1223 К. Методом экстраполяции по литературным данным [11] определена растворимость кислорода в жидком германии при данной температуре. Она составляет  $\sim 0,2$  ат. %, что соответствует мольной доле кислорода  $X_O$ , равной 0,002. Исходя из общих соображений примем допущение, что из насыщенного раствора выделяется низший оксид германия (GeO) и его термодинамическая активность  $\alpha_{GeO}$  равна 1. При малых концентрациях кислорода в германии без большой погрешности можно принять, что мольные доли кислорода и монооксида германия в расплаве равны, то есть  $X_O = X_{GeO}$ .

Поскольку термодинамическая активность оксида металла в областях растворимости систем Me – MeO является линейной функцией от концентрации оксида в расплаве, в нашем случае получаем

$$\alpha = \gamma_{GeO} \times X_{GeO}, \quad (6)$$

где  $\gamma_{GeO}$  – коэффициент термодинамической активности GeO.

Растворение монооксида германия приводит к возрастанию его активности в расплаве, и при насыщении раствора ( $X_{GeO} = 0,002$ ) термодинамическая активность станет равной  $\alpha_{GeO} = 1$ .

С учетом вышесказанного коэффициент термодинамической активности будет равен

$$\gamma_{GeO} = 1/0,002 = 500.$$

Таким образом, уравнение (6) принимает вид

$$\alpha_{GeO} = 500 \times X_{GeO}. \quad (7)$$

Монооксид германия диссоциирует по реакции (5), приведенной в табл. 1.

При термодинамических активностях монооксида германия и германия в реакции (5), равных единице, давление диссоциации монооксида при температуре выращивания монокристалла рассчитаем по уравнению стандартного химического сродства

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln P_{O_2(2GeO)}, \quad (8)$$

из которого следует, что

$$\ln P_{O_2(2GeO)} = -\frac{302540}{8,31 \times 1223} = -29,7683,$$

$$P_{O_2(2GeO)} = 1,18 \times 10^{-13} \text{ атм} \quad (1,10 \times 10^{-8} \text{ Па}).$$

Для ненасыщенных растворов кислорода в германии выражение константы равновесия реакции (5) имеет вид

$$K = \frac{P'_{O_2(2GeO)}}{\alpha_{GeO}^2} = P_{O_2(2GeO)}, \quad \text{отсюда} \quad P'_{O_2(2GeO)} = P_{O_2(2GeO)} \times \alpha_{GeO}^2,$$

где  $P'_{O_2(2GeO)}$  – давление кислорода над расплавом германия.

Таким образом, давление кислорода над расплавом при температуре 1223 К описывается уравнением

$$P'_{O_2(GeO)} = 1,18 \times 10^{-13} (500 \times X_{GeO})^2 \text{ или } P'_{O_2(2GeO)} = 2,95 \times 10^{-8} \times X_{GeO}^2. \quad (9)$$

Полученное уравнение (9) позволяет определить давление кислорода над ненасыщенным раствором кислорода в германии при 1223 К исходя из его мольной доли в расплаве. Рассчитаем  $P'_{O_2(2GeO)}$  над германием, содержащим  $O_2$  в количестве, необходимом для получения кристаллов с его концентрацией в кристалле  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  или  $2,28 \times 10^{-6}$  ат. % [O]. Соответствующая мольная доля кислорода составляет  $2,28 \times 10^{-8}$ . Если концентрация кислорода в германии снижена до остаточного содержания  $X_{[O]} = 2,28 \times 10^{-8}$ , то при ранее принятом допущении  $X_O = X_{GeO}$  давление  $P'_{O_2(2GeO)}$  составит

$$P'_{O_2} = 2,95 \times 10^{-8} (2,28 \times 10^{-8})^2 = 1,53 \times 10^{-23} \text{ атм } (\sim 1,50 \times 10^{-18} \text{ Па}). \quad (11)$$

Таким образом, для достижения требуемой концентрации кислорода в германии  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  парциальное давление кислорода в газовой фазе должно быть ниже значения  $1,53 \times 10^{-23}$  атм ( $\sim 1,50 \times 10^{-18}$  Па).

Требуемое парциальное давление кислорода в среде выращивания монокристалла германия может быть достигнуто ее очисткой посредством высокотемпературного окисления в парах металла, имеющего высокое сродство к  $O_2$ , например магния:



Расчет по уравнению стандартного химического сродства приводит к значению парциального давления кислорода в газовой фазе над расплавом магния при температуре 1223 К, равному  $2,46 \times 10^{-45}$  атм ( $\sim 2,40 \times 10^{-40}$  Па), что является достаточным для получения монокристаллов германия требуемого качества.

### Заключение

Для достижения низкой концентрации кислорода в германии порядка  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  парциальное давление кислорода в газовой фазе не должно превышать  $1,53 \times 10^{-23}$  атм ( $\sim 1,50 \times 10^{-18}$  Па).

### Список литературы

- [1] *Rakwal D., Bamberg E.* Slicing, cleaning and kerf analysis of germanium wafers machined by wire electrical discharge machining // *Journal of materials processing technology.* 2009. P. 3740–3751.
- [2] *Dimroth F., Kurtz S.* High efficiency multijunction solar cells // *MRS Bull.* 2007. 32 (3). P. 230–235.
- [3] *Luque A., Hegedus S.* Handbook of Photovoltaic Science and Engineering // 1st ed. Wiley, New York. 2003. Vol. 176. P. 223–225.
- [4] *Claeys Cor L., Simoen E.* Germanium-based technologies: from materials to devices: Elsevier, 2007. 449 p.
- [5] *Depuydt B., Theuwis A., Romandic I.* Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers // *Materials Science in Semiconductor Processing.* August-October 2006. V. 9. Issues 4–5. P. 437–443.

[6] *Taishi T., Ohno Y., Yonenaga I.* Reduction of grown-in dislocation density in Ge Czochralski-grown from the  $B_2O_3$ -partially-covered melt // *Journal of Crystal Growth*. 2009. V. 311 Issue 22. P. 4615–4618.

[7] *Подкопаев О.И., Шиманский А.Ф., Бычков П.С., Вахрин В.В.* Влияние содержания оптически активного кислорода на дефектную структуру монокристаллического германия // *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического ун-та им. акад. М.Ф. Решетнева*. 2012. Вып. 1(41). С. 129–132.

[8] *Кирьянова Т.В., Рябец А.Н., Левинзон Д.И.* Свойства кислородсодержащего германия, легированного редкоземельными элементами // *Складні системи і процеси*. 2003. № 2. С. 12–17.

[9] *Seref K., Romandicb I., Theuwisb A.* Optical characterization of dislocation free Ge and GeOI wafers // *Materials Science in Semiconductor Processing* 9. 2006. P. 753–758.

[10] *Денисов В.М., Истомин С.А., Подкопаев О.И.* Германий, его соединения. Екатеринбург: РАН Уральское отделение института металлургии, 2002. 600 с.

[11] *Элиот Р.П.* Структура двойных сплавов. Т. 2. М.: Металлургия, 1970. 474 с.

## **Dissolution of Oxygen in Germanium in the Process of Crystals Growth**

**Oleg I. Podkopaev<sup>a</sup>,  
Tatyana V. Kulakovskaya<sup>a</sup>, Aleksandr F. Shimanskiy<sup>b</sup>,  
Aleksandr M. Pogodaev<sup>b</sup> and Mariya N. Vasilyeva<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *ОАО «Germanium»*

*1 Transportniy proezd, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

<sup>b</sup> *Siberian Federal University,*

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*The oxygen content of germanium single crystals grown by the Czochralski method has been determined by the method of Fourier-transform infrared spectroscopy. A thermodynamic analysis of the dissolution process of oxygen in germanium during of crystal growth was carried out.*

*Keywords: germanium crystals, gas-phase, oxygen concentration, the melt, interaction, thermodynamic analysis*

---