

УДК 621.315.592

Взаимодействие газовой фазы с расплавом в процессе выращивания монокристаллов германия

**О.И. Подкопаев^а, Т.В. Кулаковская^а,
А.Ф. Шиманский^{б*}, А.М. Погодаев^б, М.Н. Васильева^б**

^аОАО «Германий»

Россия 660027, Красноярск, Транспортный проезд, 1

^бСибирский федеральный университет

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Received 03.04.2013, received in revised form 26.07.2013, accepted 08.08.2013

Проведен термодинамический анализ взаимодействия газовой фазы с расплавом в ходе выращивания монокристаллов германия. Рассмотрены процессы роста кристаллов в среде инертного газа и кристаллизации Ge в среде водорода. Установлена взаимосвязь концентрации кислорода в слитках полупроводникового германия с парциальным давлением кислорода в инертном газе и парциальным давлением водяного пара в водороде. Предложена термодинамическая модель взаимодействия кислорода и влаги в газовой среде с расплавом германия.

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

Введение

На протяжении всей истории развития технологии полупроводников проблема содержания кислорода для монокристаллов германия не стояла так остро, как для кремния. До недавнего времени констатировался лишь тот факт, что в кристаллах Ge, получаемых по методу Чохральского, концентрация кислорода находится в пределах $10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Вместе с тем, кислород в германии является одной из основных примесей, определяющих поведение термодоноров, время жизни неравновесных носителей заряда, образование микродефектов, эффективность геттерирования [1].

В процессе выращивания монокристалла расплав германия перегревается на несколько градусов выше точки плавления (1210 К) и его температура составляет $\sim 1223 \text{ К}$.

Ранее нами было показано, что в равновесии с жидким германием может находиться диоксид германия GeO_2 , давление диссоциации которого $P_{\text{O}_2(\text{GeO}_2)}$ при температуре выращивания кристалла Ge составляет $1,66 \times 10^{-15} \text{ атм}$ ($1,66 \times 10^{-10} \text{ Па}$) [2]. Это означает, что при парциальном давлении кислорода в газовой фазе выше данного значения германий окисляется и на поверх-

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

ности расплава появляется GeO_2 . Если парциальное давление кислорода меньше указанной величины, кислород растворяется в германии с образованием ненасыщенного раствора, в котором он находится в атомарном состоянии.

Микрочастицы GeO_2 могут захватываться с поверхности расплава растущим кристаллом, образуя в нем гетерогенные включения, что приводит к нарушению однородности кристаллической структуры германия и образованию дислокаций, на это указывают также авторы работы [3]. Растворенный в германии кислород, в свою очередь, ухудшает электрофизические свойства кристаллов и их температурную стабильность, способствует дефектообразованию при распаде пересыщенного твердого раствора. Исходя из этого, концентрация кислорода в кристаллах германия, используемых для производства современных полупроводниковых приборов, по оценкам авторов работ [1, 3, 4], не должна превышать «порог» 10^{15} см^{-3} .

Основным источником «загрязнения» расплава Ge примесью кислорода является газовая среда. Поэтому целью работы стал термодинамический анализ взаимодействия газовой фазы с расплавом германия в процессе выращивания монокристаллов.

Выращивание монокристаллов германия в среде инертного газа

Выращивание монокристаллов германия производится, как правило, в среде инертного газа (Ar, He) при давлении, равном атмосферному [1]. В связи с этим представляет интерес взаимодействие остаточного кислорода, содержащегося в инертном газе, с расплавом Ge и установление взаимосвязи концентрации кислорода, растворенного в монокристалле, и парциального давления кислорода (P_{O_2}) в газовой фазе.

С увеличением температуры растворимость кислорода в твердом германии возрастает, как показано на рис. 1 [1]. При температуре плавления Ge, равной 1210 К, она составляет $2,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$

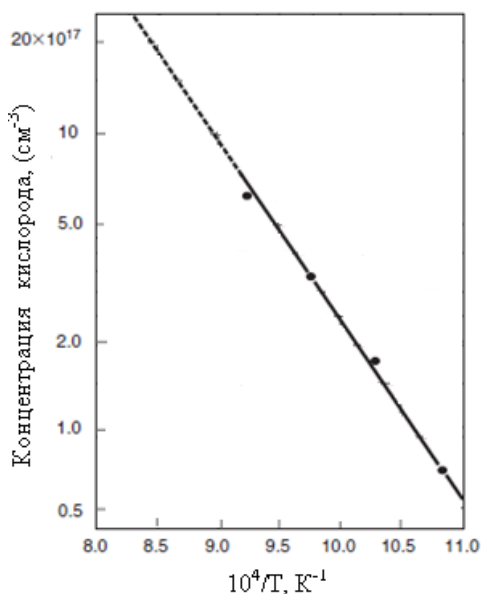


Рис. 1. Растворимость кислорода в германии [1]

или $6,7 \times 10^{-3}$ ат. %. Равновесный коэффициент распределения кислорода в германии равен 0,45 [5], соответственно, растворимость O_2 в жидком Ge при данной температуре $14,8 \times 10^{-3}$ ат. %.

Следует заметить, что с повышением температуры растворимость кислорода в жидком германии резко возрастает и достигает 1 ат. % при 1273 К [6]. Анализ взаимодействия O_2 с расплавом Ge выполнен нами при температуре выращивания монокристалла, т.е. при 1223 К. Концентрация кислорода при данной температуре, определенная методом экстраполяции, составила $\sim 0,2$ ат. %, что соответствует мольной доле кислорода $X_O = 0,002$.

Термодинамические свойства системы Ge–O изучены недостаточно; для того чтобы в расчетах можно было оперировать сродством германия к кислороду, примем, что в жидком германии растворяется низший оксид металла GeO и при небольших концентрациях кислорода $X_O \approx X_{GeO} = 0,002$. Такое допущение не сказывается на достоверности полученных результатов [7]. По мере увеличения содержания кислорода в германии расплав насыщается монооксидом Ge, при $X_{GeO} \geq 0,002$ происходит насыщение раствора, и термодинамическую активность GeO (α_{GeO}) при этом можно принять равной единице ($\alpha_{GeO} = 1$) [7]. В первом приближении в области растворимости активность GeO является линейной функцией его концентрации в расплаве, т.е.

$$\alpha_{GeO} = \gamma_{GeO} \times X_{GeO}, \quad (1)$$

где γ_{GeO} – коэффициент термодинамической активности GeO.

Таким образом, коэффициент термодинамической активности γ_{GeO} определяется соотношением

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

соответственно, уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\alpha_{GeO} = 500 \times X_{GeO}. \quad (2)$$

Монооксид германия диссоциирует по реакции



для которой значение изменения стандартной энергии Гиббса при температуре выращивания составляет

$$\Delta G^\circ_{1223\text{ К}} = 302540 \text{ Дж.}$$

Давление диссоциации монооксида германия $P_{O_2(2GeO)}$, рассчитанное по уравнению стандартного химического сродства $\Delta G^\circ_{2GeO} = -RT \ln P_{O_2(2GeO)}$, при указанной температуре равно $1,18 \times 10^{-13}$ атм ($1,18 \times 10^{-8}$ Па).

Для ненасыщенных растворов кислорода в германии выражение константы равновесия реакции (3) имеет вид

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

отсюда

$$P'_{O_2(2GeO)} = P_{O_2(2GeO)} \times \alpha_{GeO}^2,$$

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

С учетом выражения (2) давление кислорода над расплавом Ge при температуре 1223 К описывается уравнением

$$P'_{O_2(2GeO)} = 1,18 \times 10^{-13} (500 \times X_{GeO})^2 \text{ или } P'_{O_2(2GeO)} = 2,95 \times 10^{-8} \times X_{GeO}^2. \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет определить парциальное давление кислорода в газовой фазе, необходимое для получения кристаллов Ge с концентрацией кислорода не выше «порога» 10^{15} см^{-3} или $2,28 \times 10^{-6}$ ат. % $[O_i]$, которое должно быть меньше или, в крайнем случае, равно давлению кислорода над жидким германием $P'_{O_2(2GeO)}$, причем

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

Таким образом, для достижения концентрации кислорода в германии $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ парциальное давление кислорода в газовой фазе должно быть ниже значения $1,53 \times 10^{-23} \text{ атм } (1,53 \times 10^{-18} \text{ Па})$. Этого можно добиться путем глубокой очистки инертного газа от кислорода.

Кристаллизация германия в среде водорода

Кристаллы германия с низким содержанием кислорода выращиваются также в среде водорода [1]. Водород, имея более высокое сродство к кислороду, чем германий, является для него раскислителем. Для реакции раскисления германия водородом



изменение стандартной энергии Гиббса и константа равновесия K при температуре 1223 К имеют следующие значения:

$$\Delta G^0_{1223 \text{ К}} = -38320 \text{ Дж}, \quad K_{1223 \text{ К}} = 43,4.$$

При раскислении водородом германий является практически чистым, следовательно, можно принять $\alpha_{Ge} \approx 1$. С учетом этого выражение константы равновесия реакции (5) имеет вид

$$K = \frac{P_{H_2O}}{\alpha_{GeO} \times P_{H_2}},$$

или

$$\alpha_{GeO} = \frac{P_{H_2O}}{K \times P_{H_2}}. \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет определить соотношение парциальных давлений паров воды и водорода в газовой фазе, находящейся в равновесии с германием при указанном выше содержании кислорода $X_O = 2,28 \times 10^{-8}$.

Если выращивание кристалла производится при общем давлении в ростовой камере, равном одной атмосфере, т.е. $P_{H_2O} + P_{H_2} = 1 \text{ атм } (\sim 10^5 \text{ Па})$, с учетом выражения (2) уравнение (6) принимает следующий вид:

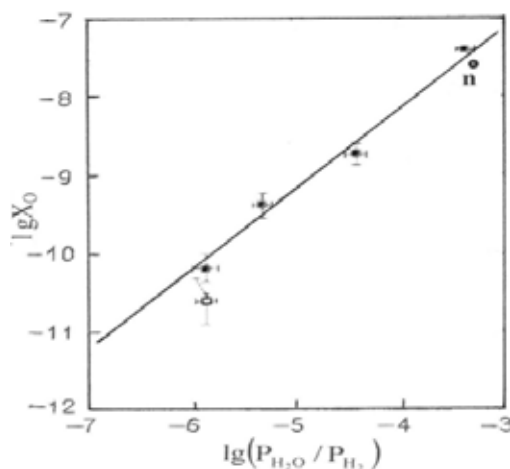


Рис. 2. Содержание кислорода в германии в зависимости от соотношения парциальных давлений пара воды и водорода в газовой фазе [1]

$$500 \times 2,28 \times 10^{-8} = \frac{P_{H_2O}}{(1 - P_{H_2O}) \times 43,4}. \quad (7)$$

Решение уравнения (7) дает результат $P_{H_2O} = 0,0004945$ атм ($\sim 49,45$ Па), что соответствует содержанию $\sim 0,05$ % паров влаги в водороде. Парциальное давление водорода в газовой фазе при этом близко к одной атмосфере $P_{H_2} = 0,99950955$ атм ($\sim 10^5$ Па). Логарифм отношения парциального давления водяного пара к парциальному давлению водорода в газовой фазе составляет $\lg 0,0004945 = -3,3$.

Полученные расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами анализа содержания кислорода в кристаллах германия в зависимости от соотношения парциальных давлений пара воды и водорода в газовой фазе [1], точка **п** на рис. 2 отвечает результатам наших расчетов, что свидетельствует о надежности предложенной термодинамической модели взаимодействия газовой фазы с расплавом германия в процессе выращивания монокристалла.

Заключение

Для получения монокристаллов германия с низким содержанием кислорода 10^{15} см^{-3} на стадии его выращивания по методу Чохральского необходимо исключить поступление кислорода из газовой фазы в расплав Ge и снижать для этого остаточное содержание влаги в водороде до 0,05 масс. % либо парциальное давление кислорода в инертном газе до $1,53 \times 10^{-23}$ атм ($1,53 \times 10^{-18}$ Па).

Список литературы

- [1] *Claeys Cor L., Simoen E.* Germanium-based technologies: from materials to devices. Elsevier, 2007. 449 p.
- [2] *Подкопаев О.И., Кулаковская Т.В., Шиманский А.Ф. и др.* // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2012. № 6.

- [3] Taishi T., Ohno Y., Yonenaga I. // Journal of Crystal Growth. 2009. V. 311. Issue 22. P. 4615–4618.
- [4] Кирьянова Т.В., Рябец А.Н., Левинзон Д.И. // Складні системи і процеси. 2003. № 2. С. 12–17.
- [5] Денисов В.М., Истомин С.А., Подкопаев О.И. Германий, его соединения. Екатеринбург: РАН. Уральское отделение Института металлургии, 2002. 600 с.
- [6] Элиот Р.П. Структура двойных сплавов. Т. 2. М.: Металлургия, 1970. 474 с.
- [7] Вольский А.Н., Сергеевская Е.М. Теория металлургических процессов. М: Металлургия, 1968. 244 с.

The Interaction of the Gas Phase with the Germanium Melt in the Process of Crystals Growth

**Oleg I. Podkopaev^a,
Tatyana V. Kulakovskaya^a, Aleksandr F. Shimanskiy^b,
Aleksandr M. Pogodaev^b, Mariya N. Vasilyeva^b**

^a*ОАО «Germanium»*

1 Transportniy proezd, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^b*Siberian Federal University,*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

A thermodynamic analysis of the interaction of the gas phase with the germanium melt during of crystal growth was carried out. The processes of crystal growth in inert gas and crystallization of germanium in a hydrogen atmosphere was considered. Quantitative relationship of oxygen concentration in the semiconductor Ge with a P_{O_2} of an inert gas and P_{H_2O} in hydrogen has been established. A thermodynamic model of the interaction of the gas phase with the germanium melt in the process of crystals growth was created.

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