

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОЧИСТКИ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ В ПРОЦЕССЕ
ВЫРАЩИВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ**

Н.О. Голубовская

АО «Красноярский машиностроительный завод»

Россия, г. Красноярск, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 29, 660037

E-mail: NOGolubovskaya@gmail.com

В настоящее время германий является ключевым материалом для широкого спектра полупроводниковых приборов. Из него изготавливаются подложки для фотоэлектрических преобразователей, применяемых в солнечных батареях (прежде всего, космического базирования), радиационно-стойких интегральных микросхем драйверов, предназначенных для применения в бортовом оборудовании космических аппаратов и транспортных космических кораблей [1, 2]. Нарушение структурного совершенства монокристалла германия приводит к изменению свойств монокристаллического германия, выращиваемого методом Чохральского, и, как следствие, затрудняет применение его для данного рода приборов. Основными типами ростовых дефектов, оказывающих влияние на его свойства, являются дислокации и примесные атомы. Дислокации служат источниками оптических аномалий и снижают оптические свойства монокристаллов [3]. Одной из основных примесей, от которых зависит структурное совершенство и свойства монокристаллов германия, является кислород. Низкая концентрация кислорода порядка 10^{15} см⁻³, необходимая в кристаллах ОЧГ для производства полупроводниковых приборов, технологически очень трудно достижима и реализуется лишь при соответствующем минимальном парциальном давлении кислорода в среде выращивания и исключении контакта расплава с кварцевым тиглем [4]. В связи с этим цель работы – разработка установки для очистки газовой среды выращивания монокристаллов германия от кислорода на основе исследования взаимодействия расплава германия с кислородом. Для проведения экспериментов по определению содержания кислорода в монокристаллах германия применяли ИК-Фурье спектрометр Nicolet 380. За основу принимали стандартную методику определения содержания кислорода в кремнии. Регистрацию ИК-спектров производили в диапазоне 400 – 4000 см⁻¹, с разрешением 4 см⁻¹ и накоплением 16 спектров. Концентрацию кислорода рассчитывали по формуле, скорректированной на длину хода луча в исследуемом образце:

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

где D – оптическая плотность, соответствующая «кислородному» пику; d – толщина образца; $10,08^\circ$ – угол, под которым ИК-излучение проходит через кристалл германия, $1,05 \cdot 10^{17}$ – калибровочный коэффициент, см⁻². Экспериментальная ошибка в определении концентрации кислорода не превышала 2 %. По высоте пика на волновом числе 843 см⁻¹ относительно базовой линии определена концентрация кислорода в исследуемых кристаллах германия. Концентрация кислорода в исследуемых кристаллах германия изменяется от $0,20 \cdot 10^{16}$ до $1,0 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

Микрочастицы GeO₂ могут захватываться из расплава растущим кристаллом, образуя в нем гетерогенные включения, что приводит к нарушению однородности кристаллической структуры германия и образованию дислокаций. Растворенный кислород, в свою очередь, ухудшает электрофизические свойства кристаллов и их температурную стабильность, способствует дефектообразованию при распаде пересыщенного твердого раствора. Основной причиной «загрязнения» кристалла Ge кислородом является поступление его в расплав из газовой фазы [5]. В связи с этим рассмотрим взаимодействие остаточного кислорода в газе с расплавом германия в ходе выращивания монокристаллов в среде инертного газа. Растворимость кислорода в твердом германии при температуре плавления (1210 К) составляет $2,2 \times 10^{18}$ см⁻³ или $6,7 \times 10^{-3}$ ат. %. Его равновесный коэффициент распределения равен 0,45, растворимость O₂ в жидком Ge при данной температуре – $14,8 \times 10^{-3}$ ат. %, с повышением температуры растворимость кислорода в германиевом расплаве резко возрастает и достигает

1 ат. % при 1273 К. При температуре выращивания монокристалла (1223 К) концентрация кислорода составляет 0,2 ат. %, что соответствует мольной доле $X_{\text{O}} = 0,002$. По мере увеличения содержания кислорода в германии расплав насыщается монооксидом, при $X_{\text{O}} \approx X_{\text{GeO}} = 0,002$ достигается предел растворимости. В состоянии насыщения термодинамическая активность кислорода и соответственно монооксида германия равна единице ($a_{\text{GeO}} = 1$). Давление диссоциации монооксида германия $P_{\text{O}_2(2\text{GeO})}$, найденное по уравнению стандартного химического сродства, при указанной температуре равно $7,1 \cdot 10^{-13}$ атм ($7,1 \cdot 10^{-8}$ Па). С учетом выражений константы равновесия реакции взаимодействия германия с кислородом, а также значения давления диссоциации монооксида германия $P_{\text{O}_2(2\text{GeO})}$ при температуре 1223 К можно выразить взаимосвязь концентрации кислорода в растущем монокристалле германия с парциальным давлением O_2 в инертном газе следующим уравнением:

$$P'_{\text{O}_2(2\text{GeO})} = 17,75 \times 10^{-8} \cdot X_{\text{GeO}}^2$$

По уравнению можно определить парциальное давление кислорода в газовой фазе необходимое для получения кристаллов Ge с заданной концентрацией кислорода. Например, для выращивания монокристалла с содержанием кислорода не выше «порога» 10^{15} см^{-3} , или $X_{\text{O}} \approx X_{\text{GeO}} = 2,28 \cdot 10^{-8}$, величина $\bar{P}_{\text{O}_2} \approx P'_{\text{O}_2(2\text{GeO})}$, должна быть $\leq 9,2 \cdot 10^{-23}$ атм ($9,2 \cdot 10^{-18}$ Па).

Необходимая степень очистки аргона от кислорода может быть достигнута путем связывания кислорода в оксид магния, так как кислород имеет большое сродство к магнию. Магний, связывая кислород в тугоплавкий ($t_{\text{пл.}} = 2800$ °С) оксид магния, может понизить его концентрацию кислорода в аргоне до его парциального давления равного $2,46 \times 10^{-45}$ атм. Опыт показывает, что для достижения таких низких парциальных давлений кислорода в аргоне его необходимо многократно пропускать через пары магния, только это обеспечивает необходимый контакт молекул кислорода с атомарным магнием. Установка по очистке аргона от кислорода должна включать: баллон с аргоном, редуктор, ротаметр, камеру испарения магния, рабочую камеру, циркуляционный насос, буферную емкость для газовой среды, вакуумный насос. Порядок работы на установке следующий. Вначале открываются краны, с использованием редуктора вытесняется воздух из системы. Включается вакуумный насос. После вакуумирования системы она заполняется газом и запускается циркуляционный насос. Ротаметром устанавливается скорость циркуляции газа. На печь испарителя подается напряжение. Температура в испарителе поднимается до заданного значения. В это время подается ток на нагреватель в камере с германием. Производится необходимая работа. В течение всей работы поддерживается циркуляция газа в системе. По завершении работы с германием система разгерметизируется. Применение разработанной установки позволило снизить концентрацию кислорода в опытных образцах практически на порядок концентрация оптически активных атомов кислорода в исследуемых кристаллах германия, концентрация изменяется от $1,0 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $8,9 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Claeys Cor L. Germanium-based technologies: from materials to devices. – Berlin [etc.]: Elsevier, 2007. – 449 p.
2. Claeys Cor L. Extended Defects in Germanium: Fundamental and Technological Aspects. – Berlin [etc.]: Springer, 2009. – 297 p.
3. Seebauer, G. Edmund Charged Semiconductor Defects: Structure, Thermodynamics and Diffusion. – Berlin [etc.]: Springer, 2008. – 294 p.
4. Depuydt B., Theuwis A., Romandic J. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2006. – Vol. 9. – № 4. – P. 437–443.
5. Вольский А.Н., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов – М: Металлургия, 1968. – 244 с.