

# Исследование взаимосвязи механических напряжений, оптической неоднородности и концентрации кислорода в кристаллах германия

© А.Ф. Шиманский<sup>1</sup>, Е.Д. Кравцова<sup>1</sup>, Т.В. Кулаковская<sup>2</sup>, А.П. Григорович<sup>2</sup>, С.А. Копыткова<sup>2</sup>, А.Д. Смирнов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,  
660041 Красноярск, Россия

<sup>2</sup> АО «Германий»,  
660027 Красноярск, Россия

<sup>3</sup> ЗАО «Группа СТР»,  
194156 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shimanaf@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2021 г.

Принята к публикации 15 ноября 2021 г.

Представлены результаты исследования радиального распределения механических напряжений, концентрации кислорода и оптической неоднородности в кристаллах германия диаметром 200 мм, легированных сурьмой, с удельным электрическим сопротивлением от 10.5 до 18.5 Ом·см, выращенных по методу Чохральского. Установлено, что остаточные напряжения, рассчитанные по данным рентгеноструктурного анализа, коррелируют с результатами численного моделирования термоупругих напряжений и взаимосвязаны со значениями оптической неоднородности и концентрации растворенного кислорода, присутствующего в германии в атомарно-диспергированном состоянии.

**Ключевые слова:** германий, монокристаллы, механические напряжения, оптическая неоднородность, примесь кислорода.

DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52112.9765

## 1. Введение

Развитие технологий получения полупроводникового германия направлено на выращивание крупногабаритных монокристаллов с одновременным повышением требований к их структурному совершенству. К наиболее наукоемким и высокотехнологичным отраслям, потребляющим монокристаллический германий высокого качества, обязательным требованием к которому является низкое содержание дефектов, относятся производства инфракрасной оптики, электронных приборов и солнечных батарей [1–4]. Основным типом ростовых дефектов, оказывающих значительное влияние на свойства кристаллов, являются дислокации [3,4]. Дислокации нарушают их оптическую однородность и могут приводить к существенному ослаблению светового потока [5,6]. Исходя из этого, высокая плотность дислокаций затрудняет применение кристаллов германия в оптике, вместе с тем полностью исключает возможность его использования в фотовольтаике, где Ge используется в качестве подложек для эпитаксиальных структур типа GaInP/GaInAs/Ge, являющихся основой фотопреобразователей. Наличие дислокаций приводит к несоответствию параметров кристаллических решеток Ge и соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, препятствуя росту высококачественных эпитаксиальных слоев на германиевой подложке [1–3]. Наряду с этим бездислокационный германий обеспечивает преимущества в быстродействии по сравнению с кремнием при создании радиационно стойких силовых MOSFET-транзисторов [7].

Известно, что формирование дислокационной структуры происходит в ходе выращивания кристаллов под действием внутренних макронапряжений. Наибольший вклад в возникновение напряжений в растущем кристалле вносят неоднородное температурное поле, вызывающее появление термоупругих напряжений, а также гетерогенные и гомогенные примесные неоднородности, определяющие остаточные напряжения [3–5,7–12].

В работах [8,9] показано, что одной из основных примесей, от которых зависит образование дефектов в германии, является кислород. Вблизи фронта кристаллизации в результате взаимодействия германия с остаточным кислородом в среде выращивания могут образовываться высокодисперсные частицы GeO<sub>2</sub>, которые захватываются в объем кристалла, создавая гетерогенные включения, являющиеся центрами образования дислокаций. С целью удаления частиц оксида германия в расплаве авторы работ [8,9] предлагают выращивать кристаллы Ge из-под слоя флюса В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Установлено, что в монокристалле, выращенном без участия В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, плотность дислокаций составляла  $4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ , и, напротив, в кристалле, полученном в идентичных условиях, но с добавлением В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, дислокации не были обнаружены. Концентрация кислорода в исследуемых кристаллах составляла  $2.3 \cdot 10^{16}$  и  $8.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  соответственно [8,9].

Из работ [7,10–12] известно, что растворенный атомарный кислород также оказывает влияние на структурное совершенство кристаллов. В работе [10] обсуждается диффузионная модель дефектообразования, которая исходит из приоритета следующих точечных

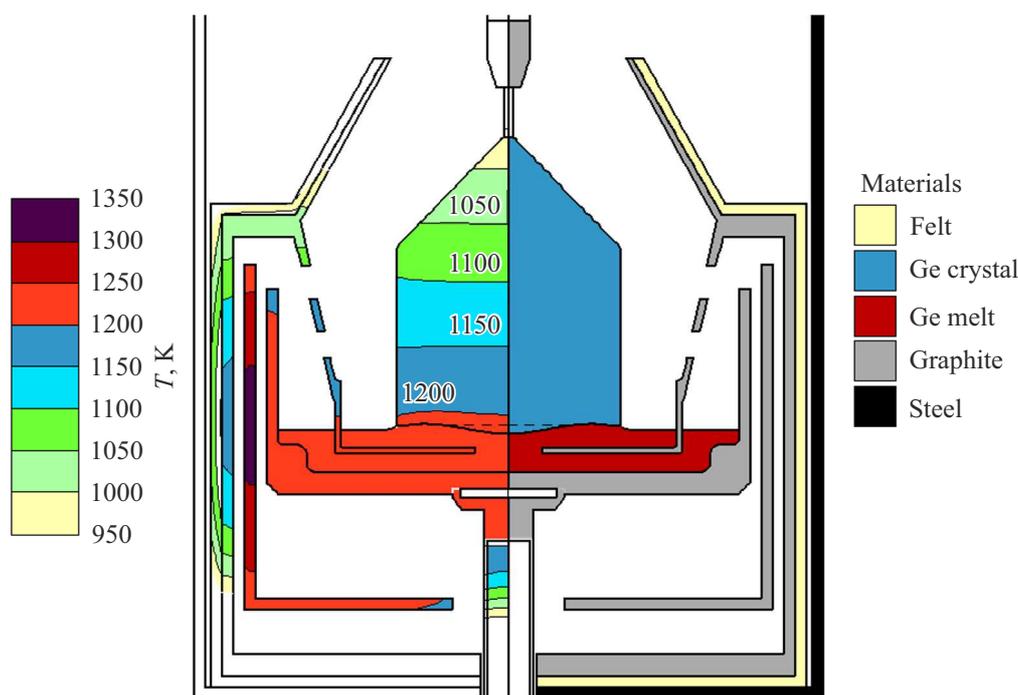


Рис. 1. Схема теплового узла с внутренним тиглем.

дефектов в формировании нарушений кристаллической структуры: собственных — вакансий и межузельных атомов, примесных — атомов в узлах решетки или междоузлиях, а также их ассоциатов с собственными дефектами [7,11]. Развиваемые авторами работы [10] представления базируются на процессе высокотемпературной преципитации атомарного кислорода с собственными дефектами, приводящей к образованию комплексов „кислород-германий“. Отмечается, что во время охлаждения кристалла могут происходить рост и коалесценция преципитатов с образованием дислокаций. С другой стороны, в работе [12] констатируется, что влияние ассоциатов, образующихся в результате взаимодействия и сегрегации точечных дефектов с участием кислорода, может приводить к торможению процесса зарождения дислокаций, что открывает, по мнению авторов данной работы, возможность снижения дефектности кристаллов путем их легирования кислородом. Таким образом, данные по влиянию растворенного в германии кислорода на дефектную структуру кристаллов имеют противоречивый характер, закономерности влияния распределения примеси кислорода в объеме кристаллов германия на формирование в них напряжений и неоднородности свойств, а также образование дислокаций, в литературе не найдены.

Цель данной работы — исследование радиального распределения примеси кислорода, присутствующего в германии в атомарно-диспергированном состоянии в количестве, не превышающем предел растворимости, анализ взаимосвязи концентрации растворенного кислорода, механических напряжений и неоднородности

показателя преломления в кристаллах, выращенных по методу Чохральского.

## 2. Экспериментальная часть

Монокристаллы германия диаметром 200 мм выращивали методом Чохральского на установке типа „Редмет“ в вакууме при остаточном давлении  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Па, со скоростью 0.2 мм/мин, скорость вращения затравки была 12 об/мин, тигля — 6 об/мин. Средняя плотность дислокаций в кристаллах составляла  $10^4 \text{ см}^{-2}$ . Для исключения влияния образующихся в расплаве частиц оксида германия на рост кристалла использовали конструкцию теплового узла с внутренним тиглем, схема которого представлена на рис. 1.

Тепловой узел включает изготовленные из графита основной тигель диаметром 430 мм, графитовый нагреватель и тепловые экраны, на внешней поверхности которых размещается слой теплоизоляции из графитового термовойлока толщиной 10 мм. Выращивание кристаллов производилось из стационарно закрепленного внутреннего тигля диаметром 300 мм, который предотвращает доступ взвешенных в расплаве оксидных частиц из основной массы расплава к фронту кристаллизации.

В качестве загрузки использовали германий, поликристаллический зонноочищенный (ГПЗ) марки 6N. Выращивали монокристаллы *n*-типа проводимости, легированные сурьмой. Легирующую примесь Sb (марки 6N) вводили в чистом виде в исходную загрузку для получения монокристаллов с УЭС от 10.5 до 18.5 Ом·см. Направление роста кристаллов — [111].

Для моделирования процесса выращивания применяли мультифизический пакет CGSim [13], который позволяет на основе решения совмещенной задачи тепло-массопереноса с учетом гидродинамики расплава определить форму фронта кристаллизации и распределение тепловых потоков в ростовой системе, а также рассчитать температурные поля и соответствующие термоупругие напряжения в растущем кристалле.

Для экспериментального определения содержания кислорода  $[O_i]$  в кристаллах Ge применяли метод ИК фурье-спектрометрии. Образцы для оптических исследований имели форму плоскопараллельных пластин диаметром 20 мм и толщиной 10 мм, вырезанных из кристалла в направлении  $[111]$ . Рабочие поверхности пластин были подготовлены по технологии химико-механической оптической обработки до VI класса (ГОСТ 11141-84), шероховатость полированных поверхностей соответствовала  $Rz \leq 0.05$  мкм (на базовой длине 0.08 мм по ГОСТ 2789-73).

Регистрацию ИК-спектров поглощения производили с использованием ИК фурье-спектрометра SPECTRUM ВХП. Погрешность измерений оптической плотности не превышала  $\pm 0.001$ . Концентрацию кислорода в образце определяли так же, как в работах [14,15], по величине оптической плотности  $D$  на волновом числе  $841 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  по формуле

$$[O_i] = 1.05 \cdot 10^{17} \left( \frac{2.3D}{d} \right),$$

где  $D$  — оптическая плотность относительно базовой линии, соответствующая „кислородному пику;  $d$  — толщина образца;  $1.05 \cdot 10^{17}$  — градуировочный коэффициент,  $\text{см}^{-2}$  [3].

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре X'Pert PRO (PANalytical) с вертикальным гониометром и полупроводниковым однокоординатным детектором PIXcel, снабженным графитовым монохроматором. Дифракционные измерения проводились в угловом интервале  $2\theta$  от 20 до  $144^\circ$ , по участкам, содержащим линии  $(hkl)$ , с шагом  $0.013^\circ$  и временем накопления 50 с в каждой точке. Съемка проводилась при вращении образца со скоростью 1 об/с. Угловое положение рефлекса определялось с помощью стандартного программного обеспечения X'Pert PRO с использованием  $\text{CuK}\alpha_1$  составляющей. Съемки проводились в закрытой защитной кабине дифрактометра при стабилизированной температуре  $24^\circ\text{C}$ . Расчеты параметра решетки были выполнены по методу Нельсона–Райли с использованием экстраполяционной функции

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right),$$

где  $\theta$  — угол дифракции. Построения выполнены для рефлексов  $[111]$ ,  $[222]$ ,  $[333]$ ,  $[444]$ . Точность расчета параметра решетки составляет  $\pm 0.0001 \text{ \AA}$ .

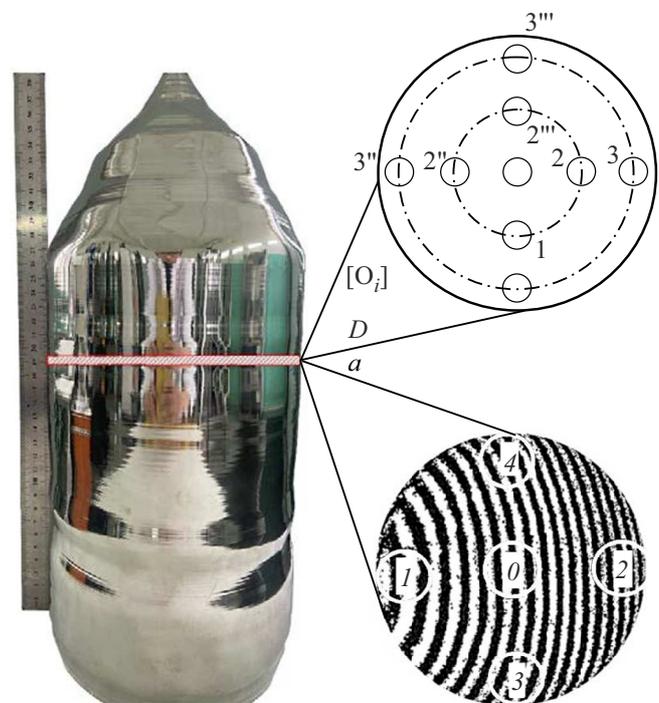
Исследование оптической однородности проведено в АО „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“. Интерферометрический контроль образца на просвет производился на ИК-интерферометре ИКИ-10 на длине волны 10.6 мкм, контроль формы поверхностей пластины — на интерферометре ИКД 110 с длиной волны источника излучения 0.6328 мкм. Оптическая однородность определена для 5 областей диаметром 50 мм. Расположение исследуемых образцов в кристалле и вид интерферограммы поверхности представлены на рис. 2.

### 3. Результаты и обсуждение

Эффекты неоднородного распределения примесей и структурно чувствительных свойств наиболее ярко могут быть выражены в кристаллах большого объема, поэтому исследования были проведены на монокристаллах диаметром 200 мм. На рис. 2 представлена фотография монокристалла и показаны места отбора образцов.

В программном пакете CGSim моделировались форма фронта кристаллизации и термоупругие напряжения, возникающие как следствие неоднородности температурного поля в кристалле. На рис. 3 представлены результаты численного моделирования формы фронта кристаллизации растущего слитка на разной высоте ( $h$ ).

Из рис. 3 следует, что вблизи оси роста фронт кристаллизации — выпуклый. Отклонение от плоскости  $\Delta h$  составляет 10 мм. Вблизи поверхности слитка наблю-



**Рис. 2.** Фотография кристалла диаметром 200 мм и места отбора образцов для определения оптической плотности  $D$ , концентрации растворенного кислорода  $[O_i]$ , параметра кристаллической решетки  $a$  и оптической неоднородности  $\Delta l$ .

Рентгеновские данные, значения  $\Delta a/a$  и остаточные напряжения, рассчитанные на их основе

Номер образца	$2\theta, (^\circ)$	$hkl$	$d$	$a_{hkl}$	$f(\theta)$	Параметр решетки, $a, \pm 1 \cdot 10^{-4}, \text{ \AA}$	$\Delta a/a, 10^{-5}$	Остаточные напряжения, $\sigma, \text{ МПа}$
1 (центр)	27.322	111	3.26146	5.64900	3.979055	5.6577	3.0	3.1
	56.313	222	1.63236	5.65466	1.614542			
	90.085	333	1.08853	5.65619	0.670305			
	141.232	444	0.81657	5.65734	0.103077			
2 (средина радиуса)	27.356	111	3.25748	5.64212	3.973583	5.6576	2.0	2.1
	56.345	222	1.63151	5.65171	1.613180			
	90.111	333	1.08829	5.65491	0.669829			
	141.244	444	0.81654	5.65713	0.103009			
3 (край)	27.399	111	3.25246	5.63343	3.966681	5.6578	5.0	5.2
	56.381	222	1.63055	5.64840	1.611651			
	90.133	333	1.08808	5.65382	0.669427			
	141.265	444	0.81648	5.65677	0.102892			

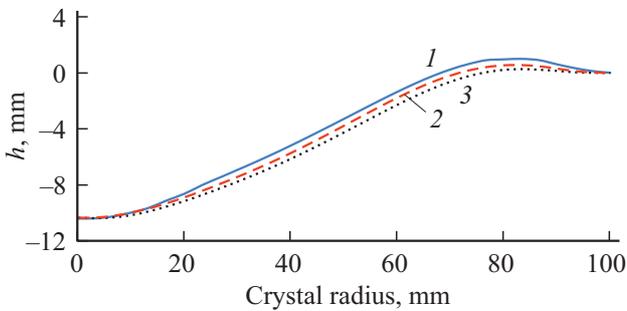


Рис. 3. Форма фронта кристаллизации на высоте слитка, мм: 1 — 110, 2 — 180, 3 — 250.

дается изменение кривизны фронта кристаллизации, свидетельствующее о нарушении однородности температурного поля и, соответственно, о возможности возникновения повышенных напряжений [1]. Полученные расчетные данные соответствуют экспериментальным данным работы [16], авторы которой также наблюдали в верхней половине кристаллов диаметром 160 мм выпуклый фронт кристаллизации с искривлением на краю слитка.

На рис. 4 представлено распределение модуля радиального градиента температуры и термоупругих напряжений в кристаллах в моделируемых условиях. Из расчетных данных (см. рис. 4) следует, что максимальный по абсолютной величине радиальный градиент температуры наблюдается у края слитка и достигает 150 К/м. Повышенные напряжения (~ 2.0 МПа) прослеживаются в центре кристалла, а максимальные (~ 2.5 МПа) наблюдаются вблизи боковой поверхности.

Концентрация напряжений в центре и на периферии кристалла является характерной для слитков, выращиваемых на установках типа „Редмет“ с применяемой модификацией теплового узла [17].

Радиальное распределение напряжений определено также экспериментально с использованием данных рентгеновского структурного анализа по величине относи-

тельного отклонения параметра решетки  $\Delta a/a$  исследуемых образцов. На основании результатов работы [18] в качестве эталонного значения  $a$  принято 5.6575 Å. Усредненные результаты расчета параметра решетки  $a$  для исследуемых образцов приведены в таблице.

Значения  $\Delta a/a$  в центре кристалла ( $3.0 \cdot 10^{-5}$ ) и вблизи поверхности ( $5.0 \cdot 10^{-5}$ ) превышают  $\Delta a/a$  посредине радиуса кристалла ( $2.0 \cdot 10^{-5}$ ). Так как значения  $\Delta a/a$  отвечают деформации кристалла ( $\epsilon$ ), по полученным данным с учетом модуля упругости ( $E$ ), равного  $10^3$  ГПа, можно оценить остаточные напряжения в исследуемых образцах ( $\sigma$ ) [3,5]. Рассчитанные по величине  $\Delta a/a$  остаточные напряжения ( $\sigma = \epsilon \cdot E$ ) изменяются от 2.1 до 5.2 МПа с максимумами в центре и на периферии кристалла.

Механические напряжения и, соответственно, дислокационные дефекты являются источниками аномалий оптических свойств и снижают оптическую однородность

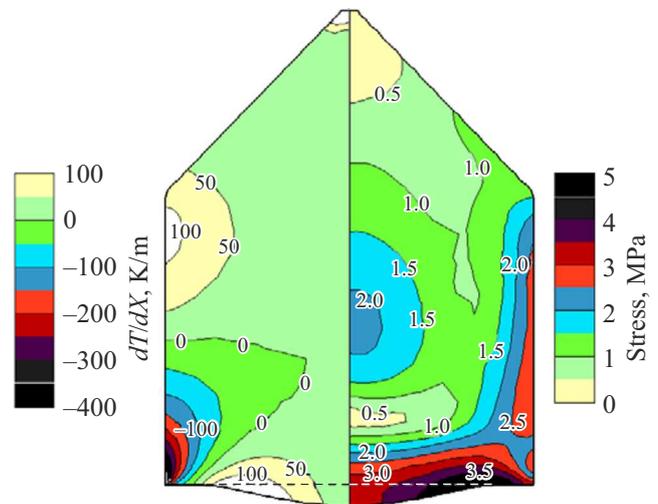
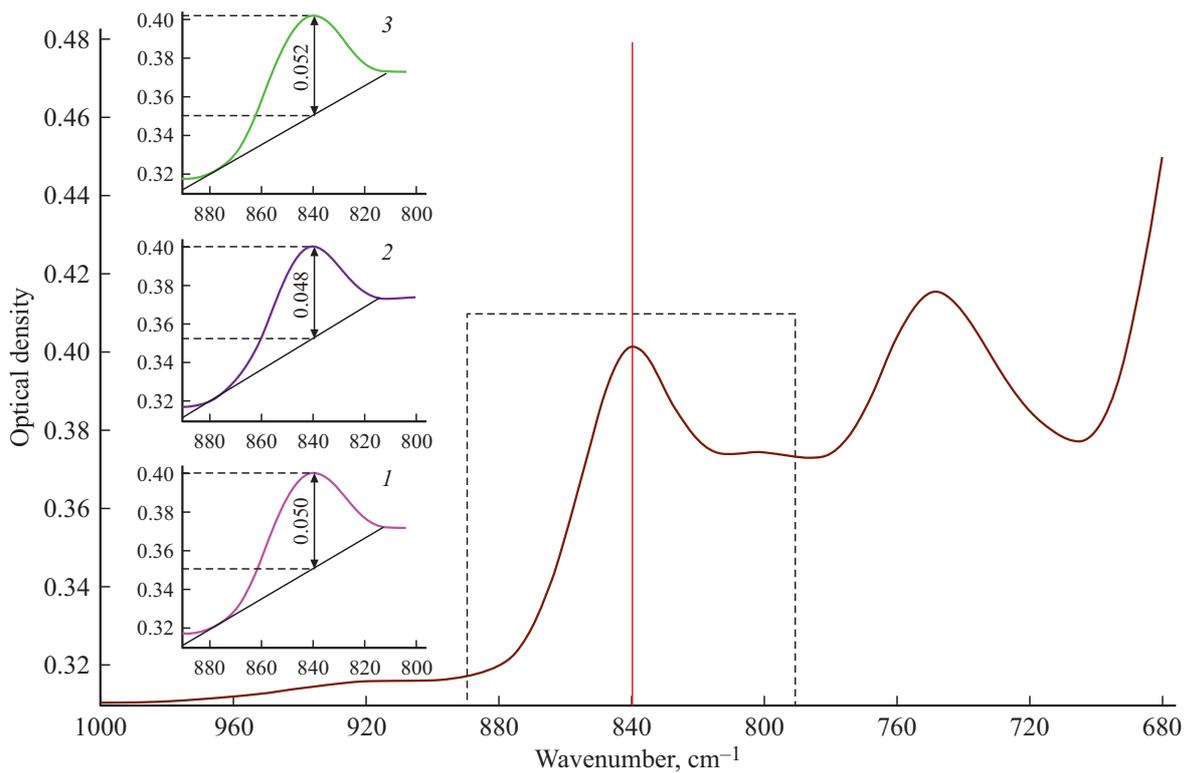


Рис. 4. Радиальное распределение градиента температуры и термоупругих напряжений.



**Рис. 5.** Общий вид ИК-спектра поглощения кристалла германия, легированного сурьмой, и кислородная полоса для трех исследуемых образцов: 1 — центр кристалла, 2 — середина радиуса, 3 — край.

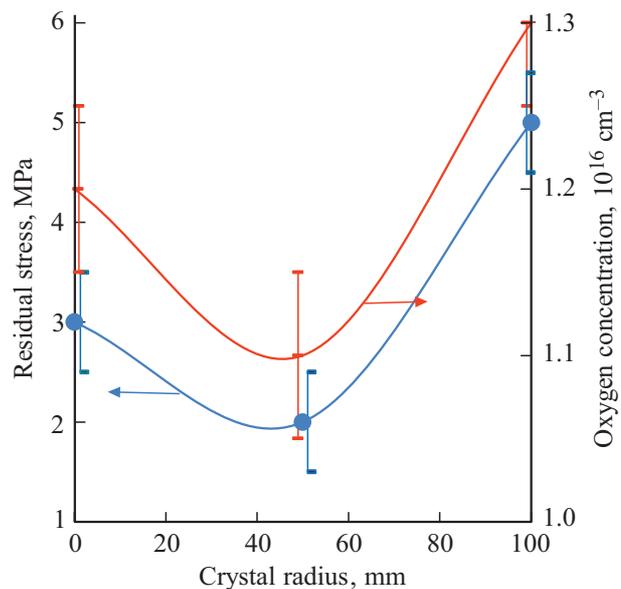
кристаллов. Были проведены интерферометрические исследования оптической однородности образцов по измеренной топографии деформаций волнового фронта, прошедшего через контролируемый образец.

По результатам измерений установлено, что оптическая неоднородность  $\Delta n$  в центре кристалла составляет  $0.9 \cdot 10^{-5}$ , среднее значение  $\Delta n$  на периферии кристалла —  $\sim 4.5 \cdot 10^{-5}$ .

В исследуемых образцах определено содержание кислорода. В монокристаллическом германии оптически активный кислород занимает межузельные позиции  $O_i$ , образуя квазимолекулу Ge—O—Ge, которая электрически не заряжена и имеет ряд собственных частот колебаний. На рис. 5 приведен общий вид ИК-спектра поглощения монокристаллического германия, легированного сурьмой, в интервале волновых чисел  $680\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  и кислородная полоса на волновом числе  $841 \pm 2\text{ см}^{-1}$  для экспериментальных образцов, вырезанных последовательно по радиусу кристалла — в центре, посередине и на краю сечения на высоте 200 мм.

По величине оптической плотности в максимуме полосы относительно базовой линии была определена концентрация атомарного кислорода в исследуемых кристаллах германия. Установлено, что усредненная концентрация кислорода в исследуемом кристалле германия в направлении от центра к краю изменяется в следующем порядке ( $10^{16}\text{ см}^{-3}$ ): 1.20 (в центре кристалла), 1.10 и 1.30 — на краю, как показано на рис. 6.

Таким образом, наблюдается корреляция между радиальным распределением остаточных напряжений и концентрации кислорода, коэффициент корреляции составляет 0.97, областям кристалла в центре и на периферии соответствуют как повышенные остаточные напряжения, так и содержание кислорода.



**Рис. 6.** Взаимосвязь концентрации кислорода и остаточных напряжений.

## 4. Заключение

Остаточные напряжения, определенные по данным рентгеноструктурного анализа, коррелируют с прогнозируемыми на основе численного моделирования в программе CGSim термоупругими напряжениями и взаимосвязаны со значениями концентрации растворенного в германии кислорода и оптической неоднородности, что может служить подтверждением гипотезы о влиянии растворенного кислорода на формирование структуры и свойств кристаллов германия.

## Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, программа Научно-технологическое развитие РФ, проект FSRZ-2020-0013.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] F. Dimroth, S. Kurtz. *MRS Bull.*, **32** (3), 230 (2007). DOI: 10.1557/mrs2007.27
- [2] A. Luque, S. Hegedus. *Handbook Photovoltaic Science and Engineering* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003).
- [3] C.L. Claeys, E. Simoen. *Germanium-Based Technologies: from Materials to Devices* (Elsevier B.V, Amsterdam, 2007).
- [4] C.L. Claeys, E. Simoen. *Extended Defects in Germanium: Fundamental and Technological Aspects* (Springer, Berlin [etc.], 2009).
- [5] B. Depuydt, A. Theuwis, I. Romandic. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **9** (4–5), 437 (2006). DOI: 10.1016/j.mssp.2006.08.002
- [6] K. Seref, I. Romandic, A. Theuwis. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **9** (4–5), 753 (2006). DOI: 10.1016/j.mssp.2006.08.035
- [7] A. Chroneos, R.V. Vovk. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **26** (10), 7378 (2015). DOI: 10.1007/s10854-015-3367-7
- [8] T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga. *J. Cryst. Growth*, **311** (22), 4615 (2009). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.09.001
- [9] T. Taishi, H. Ise, Y. Muraio, T. Osawa, M. Suezawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, K. Hoshikawa, I. Yonenaga. *J. Cryst. Growth*, **312** (19), 2783 (2010). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.05.045
- [10] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *J. Cryst. Growth*, **552** 125928 (2020). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125928
- [11] K. Sueoka, J. Vanhellefont. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **9** (4–5), 494 (2006). DOI: 10.1016/j.mssp.2006.08.004
- [12] Y. Muraio, T. Taishi, Y. Tokumoto, Y. Ohno, I. Yonenaga. *J. Appl. Phys.*, **109** (11), 113502 (2011). DOI: 10.1063/1.3592226
- [13] *CGSim package for analysis and optimization of Cz, LEC, VCz, and Bridgman growth of semiconductor and semitransparent crystals* // STR [site]. URL: <http://www.str-soft.com/products/CGSim/>
- [14] A.F. Shimanskii, O.I. Podkopaev, V.N. Baranov. *Adv. Mater. Res.*, **1101**, 115 (2015). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1101.115
- [15] И.А. Каплунов, В.Е. Роголин, М.Ю. Гавалян. *Опт. и спектр.*, **118** (2), 254 (2015). DOI: 10.7868/S0030403415020087 [I.A. Kaplunov, V.E. Rogalin, M.Y. Gavalyan. *Opt. Spectrosc.*, **118** (2), 240 (2015). DOI: 10.1134/S0030400X15020083]
- [16] M. Roth, M. Azoulay, G. Gafni, M. Mizrahi. *J. Cryst. Growth*, **99** (1–4), 670 (1990).
- [17] V.V. Artemyev, A.D. Smirnov, V.V. Kalacev, V.M. Mamedov, A.P. Sidko, O.I. Podkopaev, E.D. Kravtsova, A.F. Shimansky. *J. Cryst. Growth*, **468**, 443 (2017). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.01.032
- [18] A.S. Cooper. *Acta Cryst.*, **15**, 578 (1962). DOI: 10.1107/S0365110X62001474

Редактор А.Н. Смирнов

## Study of relation between mechanical stress, optical inhomogeneity and oxygen concentration in germanium crystals

A.F. Shimanskii<sup>1</sup>, E.D. Kravtsova<sup>1</sup>, T.V. Kulakovskaya<sup>2</sup>, A.P. Grigorovich<sup>2</sup>, S.A. Kopytkova<sup>2</sup>, A.D. Smirnov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Siberian Federal University, 660041 Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup> JSC Germanium, 660027 Krasnoyarsk, Russia

<sup>3</sup> STR Group, Inc., 194156 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The radial distribution of mechanical stress, optical inhomogeneity and oxygen concentration in Sb-doped germanium crystals grown by the Czochralski method with diameter of 200 mm and resistivity from 10.5 to 18.5 Ω·cm were studied. It was found that residual stress calculated from the data of X-ray structural analysis correlates with results of numerical simulation of thermoelastic stress and interrelates with optical inhomogeneity and concentration of oxygen presented in the atomically dispersed state in germanium.