



Германий как материал фотоники – от линз до бездислокационных подложек

А. В. Наумов, В. В. Старцев
ОАО «ОКБ «Астрон», г. Лыткарино, Моск. обл., Россия

В статье рассмотрен процесс развития технологии роста монокристаллов германия методом Чохральского, который позволил использовать свойства германия для применения в ИК-оптике и в детектирование гамма-излучения. Ожидается, что германий может вновь вернуться в оптоэлектронику: последние разработки выращивания бездислокационных кристаллов показали, что германий является перспективным материалом для наноразмерных электронных устройств следующего поколения и интеграции оптических функций на логических схемах.

Ключевые слова: германий, технологии роста монокристаллов германия, фотонные интегральные схемы, ИК-оптика

Статья получена: 18.11.2022

Статья принята: 03.12.2022

Будучи когда-то первопроходцем в истории электроники, германий вновь вызывает большой интерес в качестве материала для многих изделий, в том числе и для области оптоэлектронных и электронных применений. Предсказание Д. И. Менделеевым свойств экасилиция за 15 лет до его открытия в 1886 году немецким химиком Клеменсом Александром Винклером (назвавшим этот элемент германием) явилось одним из легендарных событий в химии XIX века. Винклер получил германий из аргиродита ($4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$) – редкого минерала, содержащего 5-7 весовых % германия. Содержание германия в земной коре – $7,10^{-4}$ % ее массы, что больше, чем содержание, например, серебра, но германий – очень рассеянный элемент. Ge присутствует в цинковых,

Germanium as a Photonics Substance: from Lenses to Dislocation-Free Wafers

A. V. Naumov, V. V. Startsev
JSC "Design Bureau "Astrohn", Lytkarino, Moscow Region, Russia

The article considers the process of development of germanium single crystal growth technology by the Czochralsky method, which allowed the application of germanium properties in IR optics and in gamma radiation detection. It is expected that germanium may return to optoelectronics again: recent developments in the cultivation of dislocation-free crystals have shown that germanium is a promising material for next-generation nanoscale electronic devices and for the integration of optical functions on logic circuits.

Key words: germanium, germanium single crystal growth technologies, photonic integrated circuits, IR-optics

The article received: November 18, 2022

The article accepted: December 03, 2022

Once a pioneer in the history of electronics, germanium is again of great interest as a material for many products, including for the field of optoelectronic and electronic applications. D. I. Mendeleev's prediction of the properties of eca-silicon 15 years before its discovery in 1886 by the German chemist Clemens Alexander Winkler (who named this element germanium) was one of the legendary events in chemistry of the XIX century. Winkler obtained germanium from argyrodite ($4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$), a rare mineral containing 5-7 wt. % germanium. The content of germanium in the earth's crust is 7.10^{-4} % of its mass, which is more than the content of, for example, silver, but germanium is a very dispersed element. Ge is present in zinc, lead, copper-zinc ores and coal. Such a large dispersion of Ge is explained by the fact that it can



свинцовых, медно-цинковых рудах и угле. Такая большая рассеянность Ge объясняется тем, что он может вести себя как халькофильный, литофильный или сидерофильный элемент.

Из сульфидных цинковых или свинцовых руд, а также низкоэнергетических углей, где германий содержится в пределах от тысячных до десятых долей процента, последовательно получают: германиевый концентрат (с содержанием германия от 5 до 30%), тетрахлорид германия (GeCl_4), оксид германия (GeO_2), поли- и монокристаллы германия. Тетрахлорид германия GeCl_4 используется как компонент для получения стекла в волоконно-оптических линиях связи (ВОЛС), GeO_2 используется как составная часть катализаторов для полимеризации ПЭТ-пластмасс (Poly Ethylene Terephthalate). В приборах ночного видения в ИК-диапазоне используются поли- и монокристаллические германиевые окна и линзы. Германиевые монокристаллические подложки используются для электронных приборов и солнечных элементов. Особочистый германий используется для детекторов ядерных излучений [1].

Таким образом, существует несколько различных рынков Ge, последовательно расположенных по технологической цепочке производства: диоксида германия разной чистоты, тетрахлорида германия, зонноочищенных поликристаллических слитков, монокристаллов, оптических заготовок, датчиков и подложек для микроэлектроники (рис. 1). Эти рынки живут во многом самостоятельной жизнью, испытывая каждый свои подъемы и спады.

СОВРЕМЕННОЕ МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО И ЦЕНЫ

Мировое производство германия (вне России и Китая) базируется на попутном извлечении германия из сульфидных цинковых, свинцово-цинковых и реже медно-цинковых руд. При переработке сульфидно-цинковых руд, содержащих от 0,01 до 0,015% Ge, руды обжигают. Германий, кадмий, свинец испаряются, пары конденсируются и собираются в электростатическом фильтре-осадителе. Германиевый концентрат обжигается и растворяется в соляной кислоте. Из раствора дистиллируется четыреххлористый германий, который направляют на дальнейшую очистку.

Получение Ge при сжигании углей – способ, принятый для извлечения германия в России и в Китае. Практически весь германий (от 70% до 95% в зависимости от режимов сгорания), содержащийся в угле сгорания, конденсируется на летучей

behave as a chalcophilic, lithophilic or siderophilic element.

From sulfide zinc or lead ores, as well as low-energy coals, where germanium is contained in the range from thousandths to tenths of a percent, the following are successively obtained: germanium concentrate (with a germanium content of 5 to 30%), germanium tetrachloride (GeCl_4), germanium oxide (GeO_2), poly- and single crystals of germanium. Germanium tetrachloride GeCl_4 is used as a component for glass production in fiber-optic communication lines (FOCLs), GeO_2 is used as an integral part of catalysts for polymerization of PET plastics (Poly Ethylene Terephthalate). Night vision devices in the IR range use poly- and monocrystalline germanium windows and lenses. Germanium monocrystalline wafers are used for electronic devices and solar cells. Especially pure germanium is used for nuclear radiation detectors.

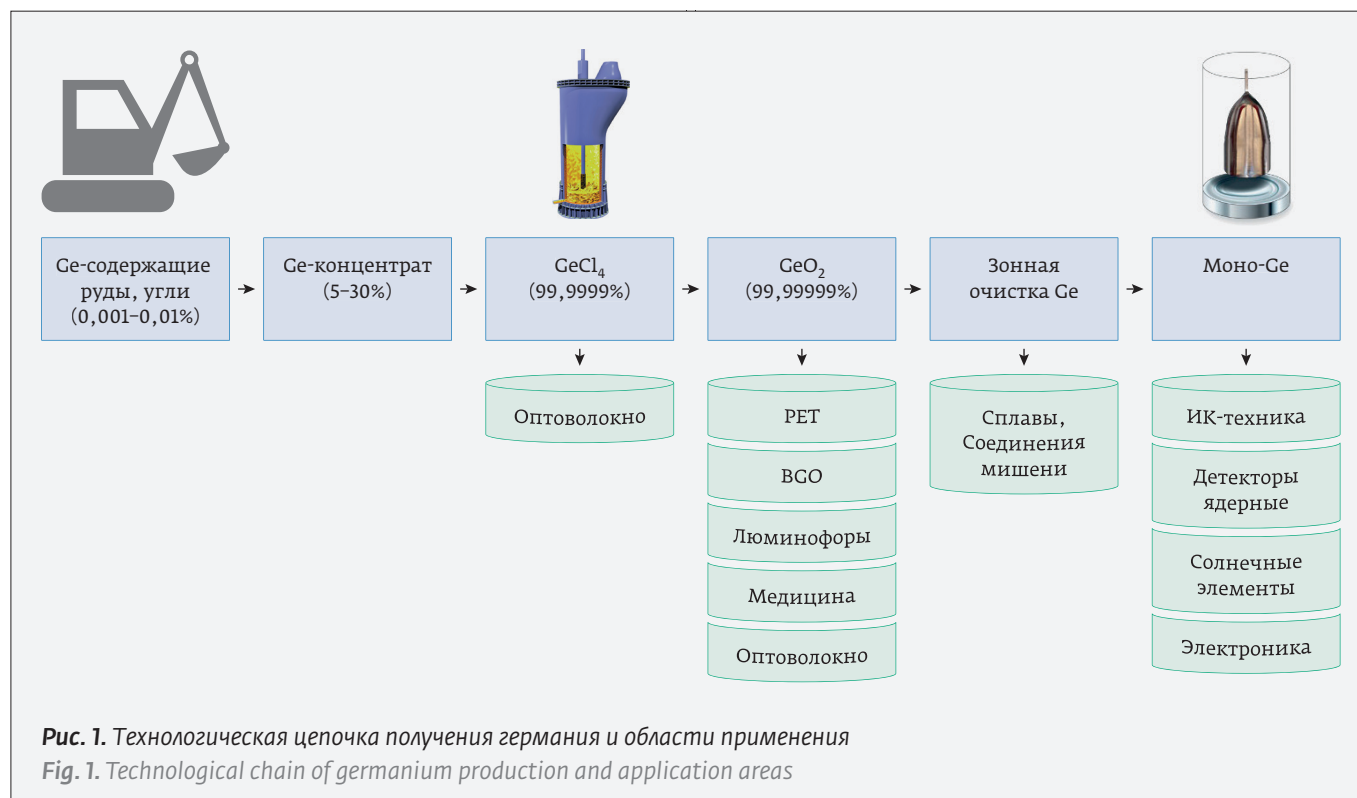
Thus, there are several different Ge markets sequentially located along the technological chain of production: germanium dioxide of different purity, germanium tetrachloride, zone-refined polycrystalline ingots, single crystals, optical blanks, sensors and wafers for microelectronics (Fig.1). These markets live largely independent lives, experiencing their own ups and downs.

PRESENT-DAY GLOBAL PRODUCTION AND PRICES

The global production of germanium (outside of Russia and China) is based on the associated extraction of germanium from zinc sulfide, lead-zinc and, more rarely, copper-zinc ores. When processing sulfide-zinc ores containing from 0.01 to 0.015% Ge, the ores are fired. Germanium, cadmium, lead evaporate, vapor condenses and collects in an electrostatic precipitator filter. Germanium concentrate is fired and dissolved in hydrochloric acid. Germanium tetrachloride is distilled from the solution, which is sent for further refining.

Obtaining Ge by burning coal is a method adopted for extracting germanium in Russia and China. Practically all germanium (from 70% to 95%, depending on the combustion modes) contained in combustion coal, condenses on fly ash in the form of GeO_2 , germanates and silicogermanates. The main amount of germanium settles on ash particles less than 10–20 microns in size. The capture is carried out in bag filters or electrofilters.

In 2021, the total production of germanium and its compounds is approximately estimated by the USGS at 140 tons in terms of germanium, plus about 30% recovered by recycling. Figure 2 shows the dynamics



золе в виде GeO_2 , германатов и силикогерманатов. Основное количество германия оседает на частицах золы, размером менее 10–20 мкм. Улавливание производят в рукавных фильтрах, либо электрофильтрах.

В 2021 году общее производство германия и его соединений приблизительно оценивается USGS в 140 тонн в пересчете на германий, плюс около 30% извлечено повторной переработкой. На рис. 2 приведена динамика выпуска первичного германия за 1998–2021 годы (по данным USGS) и цен (по данным metal-pages).

Производственные затраты на извлечение и очистку германия весьма велики при любой технологии извлечения, и его цена традиционно является одной из самых высоких для рассеянных металлов и сохраняется такой даже в периоды кризисов. В настоящее время цена на германий поликристаллический зонноочищенный колеблется в диапазоне 1200–1300 \$/кг.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ (ТАБЛ. 1)

Первое промышленное использование соединений германия, видимо, произошло в 1923 году, когда американские исследователи Деннис (L. M. Dennis) и Лабенайер (A. W. Laubengayer) добавили GeO_2

of primary germanium output for 1998–2021 (according to USGS data) and prices (according to metal-pages data).

The production costs for the extraction and refinement of germanium are very high with any extraction technology and its price is traditionally one of the highest for dispersed metals, and remains so even in times of crisis. Currently, the price of polycrystalline zone-refined germanium ranges from 1200–1300 \$/kg.

APPLICATION AREAS OF GERMANIUM AND PROSPECTS THEREOF (TABLE 1)

The first industrial use of germanium compounds apparently occurred in 1923, when American researchers L. M. Dennis and A. W. Laubengayer added GeO_2 to the glass instead of SiO_2 , which changed the dispersion and refractive index of the glass. To this day, glasses with a high germanium content are used for the manufacture of pass-through optics of IR equipment.

Catalysts

Germanium dioxide is used as a catalyst component at the polycondensation stage in the manufacture of synthetic fibers and PET (polyethylene phtholate) resins, which, in turn, are used for food packaging.

Таблица 1. Основные отрасли, потребляющие германий и форма соединения, в которой он потребляется
Table 1. The main industries consuming germanium and the form of compound in which it is consumed

Отрасль Industry	Основное потребляемое соединение германия Main consumabler germanium compound
ИК-оптика IR optics	Моно-Ge, поли-Ge Mono-Ge, poly-Ge
Люминофоры Luminophores	Германат (Mg_4GeO_6) магния Magnesium germanate (Mg_4GeO_6)
Волоконно-оптические линии связи (ВОЛС) Fiber-optic communication lines (FOCLs)	$GeCl_4$
Катализаторы для производства ПЕТ-пластмасс Catalysts for the production of PET plastics	GeO_2
Оптоэлектроника, солнечная энергетика Optoelectronics, solar energy	Моно-Ge в виде подложек Mono-Ge in the form of wafers
Детекторы ядерных излучений Nuclear radiation detectors	Особочистый моно-Ge High-purity mono-Ge
Монохроматоры рентгеновского излучения Monochromators of X-ray radiation	Нелегированный моно-Ge Un-doped mono-Ge
Металлургия (легирующая добавка сплавов Al-Zn-Mg-Cu) Metallurgy (alloying additives of Al-Zn-Mg-Cu alloys)	GeO_2 , поли-Ge GeO_2 , poly-Ge

в стекло вместо SiO_2 , что изменило дисперсию и индекс преломления стекла. До нашего времени используются стекла с высоким содержанием германия для изготовления проходной оптики ИК-техники.

Катализаторы

Диоксид германия применяют в качестве компонента катализатора на стадии поликонденсации при изготовлении синтетических волокон и ПЕТ (полиэтиленфталатных)-смол, которые, в свою очередь, используются для упаковок пищевых продуктов. Доля германия для производства катализаторов имеет тенденцию к снижению.

Волоконная оптика

Сердцевина оптических волокон состоит из (SiO_2+GeO_2), что обеспечивает полное внутренне отражение сигнала на границе раздела «сердцевина-оболочка» и низкие потери энергии при

The share of germanium for the production of catalysts tends to decrease.

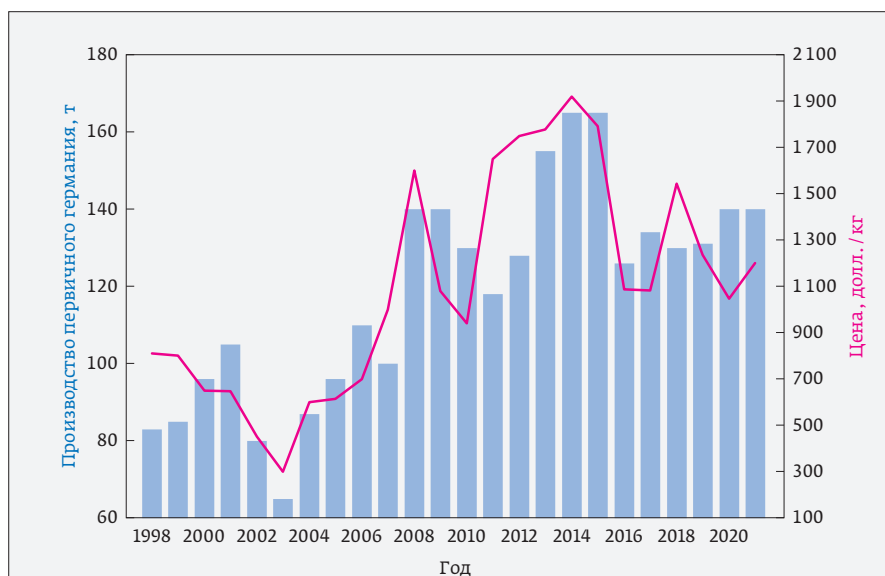
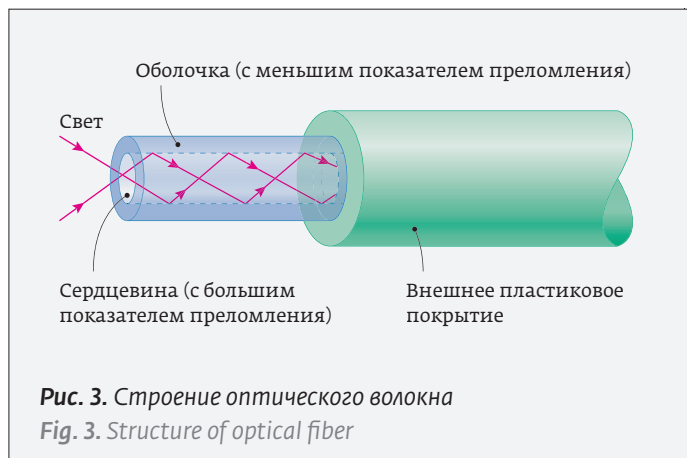


Рис. 2. Динамика производства первичного германия (по данным USGS) в тоннах и ценах (metal-pages) в \$/кг

Fig. 2. Dynamics of primary germanium production (according to USGS data) in tons and prices (metal-pages) in \$/kg



передаче (рис. 3). ВОЛС является основным потребителем тетраоксида германия высокой чистоты. Сейчас сектор растет на 8-10% в год, и ожидается дальнейший рост.

ИК-техника

Германий традиционно является материалом для изготовления линз и окон инфракрасных оптических систем военного назначения, предназначенных для обнаружения объектов по их собственному излучению в диапазоне 2-16 мкм (рис. 4). В этом диапазоне работают системы, предназначенные для обнаружения объектов по их собственному излучению как военного, так и гражданского назначения.

Основными требованиями к монокристаллическому германию как оптическому материалу являются максимальная прозрачность, высокая оптическая однородность и минимальное количество дефектов. В рабочем диапазоне длин волн от 2,5 до 11 мкм при комнатной температуре коэффициент поглощения должен составлять $\leq 0,02 \text{ см}^{-1}$ [1,2]. В Ge преобладает поглощение на свободных носителях заряда, особенно сечением которого является то, что сечение поглощения фотонов дырками практически на порядок больше величины данного параметра для электронов [3,4]. В связи с этим с целью исключения влияния дырок, генерируемых фоновыми примесями акцепторного типа, помимо

Fiber optics

The core of optical fibers consists of $(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$, which ensures complete internal reflection of the signal at the core-shell interface and low energy losses during transmission (Fig.3). The FOCL is the main consumer of high-purity germanium tetrachloride. Now the sector is growing by 8-10% per year and further growth is expected.

IR equipment

Germanium is traditionally a material for the manufacture of lenses and windows of infrared optical systems for military purposes, designed to detect objects by their own radiation in the range of 2-16 microns (Fig.4). Systems designed to detect objects by their own radiation, both military and civilian, operate in this range.

The main requirements for single crystal germanium as an optical material are maximum transparency, high optical uniformity and minimum number of defects. In the operating wavelength range from 2.5 to 11 microns at room temperature, the absorption coefficient should be $< 0.02 \text{ cm}^{-1}$ [1,2]. In Ge, absorption on free charge carriers prevails, the peculiarity of which is that the absorption cross section of photons by holes is practically an order of magnitude greater than the value of this parameter for electrons [3,4]. In this regard, in order to exclude the influence of holes generated by acceptor-type background impurities, in addition to deep purification, germanium doping with donor additives with concentrations between 4×10^{13} and $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ is used. For monocrystalline Ge, this results in an absorption coefficient of less





глубокой очистки, используют легирование германия донорными добавками с концентрацией между $4 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Для монокристаллического Ge это приводит к коэффициенту поглощения менее $0,02 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Так германий, легированный сурьмой, с удельным электрическим сопротивлением от 3 до 40 Ом·см, с надлежащей степенью очистки, в отсутствие малоугловых границ (МУГ) и с содержанием дислокаций менее 10^4 см^{-2} , обладает прозрачностью порядка 46,0%, а коэффициент поглощения вблизи края полосы поглощения на длине волны 10,6 мкм составляет $0,015\text{--}0,035 \text{ см}^{-1}$. Германий оптического качества также должен быть оптически однородным и изотропным, т. е. однородность показателя преломления должна быть очень высокой (обычно $\Delta n < 10^{-4}$), а также должно быть сведено к минимуму двойное лучепреломление ($\leq 1 \text{ мм/см}$). Кроме того, для обеспечения низкого двойного лучепреломления остаточные напряжения в кристалле должны быть сведены к минимуму [5]. Остаточные напряжения являются результатом пластической деформации, которая снимает тепловые напряжения, превышающие критическое напряжение сдвига при охлаждении кристалла выше границы раздела кристалл/расплав [6]. Принято считать, что, чтобы минимизировать такие тепловые напряжения, эта граница раздела (фронт кристаллизации) должна быть как можно более плоской во время роста, что соответствует исчезающе малому радиальному градиенту температуры в расплаве. Эти условия выполняются путем подбора соответствующих тепловых экранов и/или нагревателей над поверхностью расплава.

Из новых областей применений германия для ИК-систем следует отметить системы безопасности в условиях плохой видимости для автомобилей и противоэпидемические тепловизоры для контроля температуры людей в потоке. К 2030 году, как ожидается, мировой рынок германиевых линз вырастит почти в 3 раза. (рис. 5).

Полупроводниковые детекторы γ -излучений

Принцип работы полупроводниковых детекторов основан на образовании электронно-дырочных пар в объеме кристалла при прохождении излучения через материал. Под действием приложенного напряжения заряды перемещаются к электродам и регистрируются в виде электрического сигнала, величина которого определяется поглощенной энергией излучения в толще материала, и соот-

than 0.02 cm^{-1} at room temperature. So germanium doped with antimony, with a specific electrical resistance from 3 to 40 ohms · cm, with a proper degree of purification, in the absence of small-angle boundaries, and with a dislocation content of less than 10^4 cm^{-2} has a transparency of about 46.0%, and the absorption coefficient near the edge of the absorption band at a wavelength of 10.6 microns is $0.015\text{--}0.035 \text{ cm}^{-1}$. Optical quality germanium should also be optically homogeneous and isotropic, i. e. the uniformity of the refractive index should be very high (usually $\Delta n < 10^{-4}$), and double refraction ($\leq 1 \text{ mm/cm}$) should be minimized. [14]. In addition, to ensure low double refraction, residual stresses in the crystal should be minimized [15]. Residual stresses are the result of plastic deformation, which removes thermal stresses exceeding the critical shear stress when the crystal is cooled above the crystal/melt interface [16]. It is generally assumed that in order to minimize these thermal stresses, this interface (crystallization front) should be as flat as possible during growth, which corresponds to a vanishingly small radial temperature gradient in the melt. These conditions are met by selecting appropriate heat shields and/or heaters above the melt surface.

Among the new applications of germanium for IR systems, it should be noted safety systems in conditions of poor visibility for cars and anti-epidemic thermal imagers for monitoring the temperature of

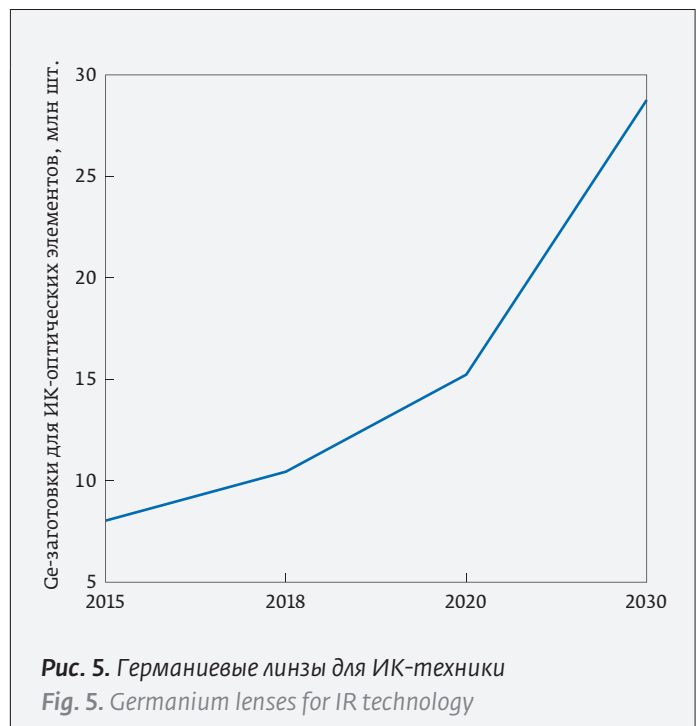


Рис. 5. Германиевые линзы для ИК-техники
Fig. 5. Germanium lenses for IR technology



ветственно в случае полного поглощения энергии прибор работает как спектрометр излучений.

Полупроводниковые детекторы ионизирующего излучения изготавливаются из различных материалов: германия (Ge), кремния (Si) и др. Самым высоким разрешением обладают германиевые детекторы. Гамма-спектрометры на основе особо чистого германия (ОЧГ) являются незаменимым инструментом во многих ядерно-физических исследованиях и приложениях. Они обеспечивают рекордное энергетическое разрешение по сравнению со всеми сцинтилляторами, ионизационными камерами и другими полупроводниковыми детекторами (в частности, бромид лантана, наилучший из существующих сцинтилляторов по энергетическому разрешению, в 15–20 раз уступает ОЧГ, в зависимости от размера кристалла и области спектра). Поэтому ОЧГ практически не имеет альтернатив в следующих задачах: идентификация радионуклидов в смеси, обнаружение малых концентраций радиоактивных веществ, количественный анализ изотопного состава сложных образцов. В настоящее время ОЧГ спектрометры используются в таких областях, как радиэкология и радиационный мониторинг (воды, воздуха, почвы, пищевых и др. продуктов), атомная энергетика (контроль радиационной обстановки на АЭС, обращение с радиоактивными отходами и отработанным ядерным топливом, и др.), научные исследования (в области ядерной физики, гамма-астрономии, планетологии, физики элементарных частиц). Существуют перспективные новые сферы применения германиевых спектрометров с использованием нейтронов – системы сканирования багажа на базе метода меченых нейтронов (обнаружение взрывчатых веществ и контрабанды) [7, 8].

Кристаллы германия для обнаружения гамма-излучения должны иметь электрически активную концентрацию примесей до $10^9\text{--}2\cdot 10^{10}\text{ см}^{-3}$ (в зависимости от конечного размера детектора). Поэтому используют кварцевый тигель особой чистоты, растущий кристалл обдувают водородом высокой чистоты. Полностью бездислокационный германий высокой чистоты, выращенный в водородной среде, непригоден для изготовления детекторов из-за глубокого уровня $E_V+0,072\text{ эВ}$ с концентрацией около 10^{11} см^{-3} [9]. Этот центр идентифицирован как двухвалентный водородный комплекс (V_2H). Опыт показал, что если кристалл содержит по меньшей мере 100 равномерно распределенных дислокаций на см^{-2} , то концентрация V_2H слишком мала, чтобы ухудшить характеристики детектора.

people in the stream. By 2030, the global market of germanium lenses is expected to grow almost 3 times. (Fig. 5).

Semiconductor gamma radiation detectors

The principle of operation of semiconductor detectors is based on the formation of electron-hole pairs in the crystal volume during the passage of radiation through the material. Under the influence of the applied voltage, the charges move to the electrodes and are recorded as an electrical signal, the value of which is determined by the absorbed radiation energy in the thickness of the material, and accordingly, in the case of complete energy absorption, the device works as a radiation spectrometer.

Semiconductor ionizing radiation detectors are made of various materials: germanium (Ge), silicon (Si), etc. Germanium detectors have the highest resolution. Gamma-ray spectrometers based on high-purity germanium (HPG) are an indispensable tool in many nuclear physics research and applications. They provide a record energy resolution compared to all scintillators, ionization chambers and other semiconductor detectors (in particular, lanthanum bromide, the best of the existing scintillators in energy resolution, is 15–20 times inferior to HPG, depending on the size of the crystal and the spectral region). Therefore, HPG has practically no alternatives in the following tasks: identification of radionuclides in a mixture, detection of small concentrations of radioactive substances, quantitative analysis of the isotopic composition of complex samples. Currently, HPG spectrometers are used in such fields as: radioecology and radiation monitoring (water, air, soil, food, etc.), nuclear power engineering (monitoring of the radiation situation at nuclear power plants, radioactive waste and spent nuclear fuel management, etc.), scientific research (in the field of nuclear physics, gamma-astronomy, planetary science, elementary particle physics). There are promising new applications of germanium spectrometers using neutrons – a baggage scanning system based on the method of labeled neutrons (detection of explosives and contraband).

Germanium crystals for gamma radiation detection must have an electrically active concentration of impurities up to $10^9\text{--}2\cdot 10^{10}\text{ см}^{-3}$ (depending on the final size of the detector). Therefore, a quartz crucible of high purity is used, the growing crystal is blown with high purity hydrogen. Completely dislocated high-purity germanium grown in a hydrogen medium is unsuitable for the manufacture of detectors due to



Но если локальные плотности дислокаций превышают 10^4 см^{-2} , то сами дислокации действуют как центры захвата заряда [7, 9, 10]. Выполнение требования о том, чтобы плотность дислокаций везде составляла от 100 до 10^4 см^{-2} в объемах, которые могут превышать 500 см^3 , является большой проблемой при росте кристаллов, т. к. в известном смысле выращивание кристалла с контролируемой плотностью дислокаций является более сложной прикладной задачей, чем выращивание бездислокационного кристалла.

the deep level of $E_V + 0.072 \text{ eV}$ with a concentration of about 10^{11} cm^{-3} [17,18]. This center has been identified as a divalent hydrogen complex (V_2H) [19]. Experience has shown that if a crystal contains at least 100 uniformly distributed dislocations per cm^{-2} , then the concentration of V_2H is too small to degrade the characteristics of the detector. However, if the local dislocation densities exceed 10^4 cm^{-2} , then the dislocations themselves act as charge capture centers [20]. Meeting the requirement that the dislocation density everywhere ranges from 100 to 10^4 cm^{-2} in

Таблица 2. Основные этапы развития применений германия

Table 2. Main development stages of germanium applications

Годы Years	Этапы Stages
II Мировая война World War II	Первые германиевые (прижимные) диоды для радаров The first germanium (pressure) diodes for radars
1948	Первый монокристалл. Диоды, транзисторы (точечные), ИК-стекла, люминофоры. The first single crystal. Diodes, transistors (point), IR glasses, luminophores.
1949	Германиевые ИК-линзы Germanium IR lenses
1951	Плоскостные транзисторы Junction transistors
1953	Первые тиристоры, многоэмиттерные транзисторы The first thyristors, multi-emitter transistors
1954	Германиевые мощные выпрямители Germanium high-power rectifiers
1957	Германиевый транзистор в составе интегральной схемы Germanium transistor as part of an integrated circuit
1960	Германиевые туннельные диоды Germanium tunnel diodes
1965	Широкое распространение ПЕТ-катализаторов. Германиевые датчики ионизирующих излучений Widespread use of PET catalysts. Germanium ionizing radiation sensors
1972	Катализаторы нефтяного крекинга Oil cracking Catalysts
1975	Светодиоды LEDs
1978	Оптическое волокно, жидкокристаллические дисплеи Optical fibers, liquid crystal displays
1998	Бездислокационный монокристалл диа 100 мм, подложки для электроники Dislocation-free single crystal dia 100mm, wafers for electronics
2020–2022	Бездислокационный монокристалл диам.150–200 мм, подложки для фотоники Dislocation-free single crystal diam.150–200 mm, photonics wafers



ИСТОРИЯ ПОЯВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГЕРМАНИЯ (ТАБЛ. 2)

Рождение полупроводниковой электроники принято отсчитывать со времени открытия транзисторов: 1947 год – первые точечно-контактные транзисторы, 1949 год – плоскостные транзисторы. В процессе разработки кристаллических детекторов во время Второй мировой войны Национальному совету оборонных исследований США в 1942 году потребовались материалы с полупроводниковыми свойствами, которые могли бы изготавливаться в значительных количествах, при этом быть высокой степени чистоты и легко обрабатываться. В том, что был выбран именно германий, важную роль сыграли работы Карла Ларк-Горовица (Lark-Horovitz) из Университета Пердью США (Perdue University) Он, выбирая между известными к тому времени полупроводниками – кремнием, германием и сульфидом свинца (PbS), сумел предсказать, что, невзирая на редкость и трудность получения германия, именно этот элемент, по совокупности исследованных к тому времени свойств, достигнутому уровню чистоты является первым кандидатом на эту роль. С этого момента начинается промышленное производство и применение германия.

После того как в 1947 году первый точечный транзистор был собран физикам Уолтером Браттейном (Wallter Brattain) и Джоном Бардин (John Bardin) на поликристаллическом германии, огромные потенциальные возможности твердотельной микроэлектроники стали очевидны. С середины 1940-х годов началось развитие твердотельной микроэлектроники в Советском Союзе. По масштабу, затратам и результатам этот проект был сопоставим с созданием ракетно-космического комплекса. Начало работ по полупроводниковым материалам в Государственном институте редких металлов (Гиредмет, Москва) приходится на 1947 год, когда была поставлена задача обеспечения начинающей свое развитие твердотельной электроники германием высокой степени чистоты. Были разработаны оригинальные технологии извлечения германия из продуктов переработки коксующихся и энергетических углей, а также аргиллитов и железных руд. В конечном счете в промышленности стали использовать способ получения германия из углей. Впервые в СССР был налажен в промышленном масштабе выпуск германия. Эти работы позволили обеспечить нужды страны в отечественном германии и явились основой для получения исходного продукта для выращивания монокристаллов методом Чохральского.

volumes that can exceed 500 cm^3 is a big problem with crystal growth, because in a sense, growing a crystal with a controlled dislocation density is a more complex applied task than growing a dislocation-free crystal.

THE HISTORY OF THE EMERGENCE AND DEVELOPMENT OF ELECTRONIC GERMANIUM (TABLE 2)

The birth of semiconductor electronics is usually counted from the time of the discovery of transistors: 1947 – the first point-contact transistors, 1949 – junction transistors. In the process of developing crystal detectors during World War II, the US National Defense Research Council in 1942 required a material or materials with semiconductor properties that could be manufactured in significant quantities, while being of a high degree of purity and easily processed. In the fact that germanium was chosen an important role was played by the work of Carl Lark-Horovitz from Perdue University USA. He was choosing between the semiconductors known by that time – silicon, germanium and lead sulfide (PbS), and was able to predict that despite the rarity and difficulty of obtaining germanium, it was this element, according to the totality of the properties studied by that time, and the achieved purity level which was the first candidate for this role. From this moment, the industrial production and application of germanium begins.

After the first point transistor was assembled in 1947 by physicists Wallter Brattain and John Bardin on polycrystalline equipment, the enormous potential of solid-state microelectronics became obvious. Since the mid-1940s, the development of solid-state microelectronics in the Soviet Union began. In terms of scale, costs and results, this project was comparable to the creation of a rocket and space complex. The beginning of work on semiconductor materials at the State Institute of Rare Metals (Giredmet, Moscow) falls on 1947, when the task was set to provide high-purity germanium for solid-state electronics that was in the beginning of its development. Original technologies have been developed for the extraction of germanium from coking and power coal processing products, as well as mudstones and iron ores. Eventually, the industry began to use the method of obtaining germanium from coal. For the first time in the USSR, the production of germanium was established on an industrial scale. These works made it possible to meet the needs of the country in domestic production and were the basis for obtaining the initial product for growing single crystals by the Czochralsky method.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

С 1947 года началась гонка по совершенствованию технологии получения кристаллов германия для изготовления транзисторов. Сотрудники «Bell Labs» Гордон Тил (G. Teal) и Джон Литтл (J. B. Little) использовали уже известный к тому времени для других материалов метод Чохральского вытягивания кристаллов из расплава [11], и в 1948 году вырастили первые монокристаллы германия (рис. 6).

Монокристаллы германия сегодня выращивают из расплава преимущественно по методу Чохральского, который относится к методам направленной кристаллизации и заключается в вытягивании из расплава затравки вместе с растущим на ней монокристаллом. Расплав германия находится в кварцевом или графитовом тигле. Резистивный нагреватель и подставка для кварцевого тигля изготовлены из графита, а тепловые экраны – из материалов на основе графита [2, 10]. Одно из преимуществ метода – возможность получения бездислокационных монокристаллов с правильной ориентацией, упорядоченной кристаллической структурой, определенными оптическими и электрическими параметрами, высокой чистотой монокристалла. Лабораторные исследования процесса выращивания монокристаллов германия методом Чохральского начались в СССР с начала 50-х годов и шли одновременно в нескольких местах – ФТИ им. Иоффе, ФИАН им. Лебедева, ИМЕТ им. Байкова, СФТИ и др. В 1950 году лабораторные образцы германиевых триодов были разработаны в ФИАНе (Б. М. Вул, А. В. Ржанов, В. С. Вавилов и др.), в ЛФТИ (В. М. Тучкевич, Д. Н. Наследов) и в ИРЭ АН СССР (С. Г. Калашников, Н. А. Пенин и др.) Первые промышленные монокристаллы Ge из отечественного сырья и на отечественном оборудовании были получены в Гиредмете в 1956 году.

Современные ростовые установки (рис. 7), предназначенные для выращивания кристаллов германия из расплава, оснащены системами регулирования, где основными параметрами являются температура нагревателя и расплава, уровень расплава в тигле, а также диаметр выращиваемого кристалла. Измерение температуры осуществляют, как правило, пирометрами, для определения уровня расплава используют лазерные триангуляционные сенсоры или весовые системы, а для контроля диаметра выращиваемого кристалла – телевизионные или цифровые видеосистемы со средствами цифровой обработки данных [12].

Growth of single crystals by the Czochralsky method

Since 1947, the race to improve the technology of obtaining germanium crystals for the manufacture of transistors began. Bell Labs employees Gordon Teal and John B. Little used the Czochralsky method of extraction of crystals from the melt, already known by that time for other materials, and in 1948 they grew the first single crystals of germanium (Fig. 6).

Germanium single crystals are grown from the melt today mainly by the Czochralsky method, which refers to the methods of directed crystallization and consists in pulling the seed from the melt together with the single crystal growing on it. The germanium melt is located in a quartz or graphite crucible. The resistive heater and the quartz crucible stand are made of graphite, and the heat shields are made of graphite-based materials. [2] One of the advantages of the method is the possibility of obtaining dislocation-free single crystals with the correct orientation, ordered crystal structure, certain optical and electrical parameters, and high purity of the single crystal. Laboratory studies of the process of growing single crystals of germanium by the Czochralsky method began in the USSR in the early 50s and were carried out simultaneously in several places – Ioffe Physico-Technical Institute, Lebedev Institute of Physics under the Academy of Sciences (FIAN), Baykov Institute of Metallurgy (IMET), Siberian Institute of Physics and Engineering (SFTI), etc. In 1950, laboratory samples of germanium triodes were developed at FIAN (B. M. Vul, A. V. Rzhанov, V. S. Vavilov et al.), at Leningrad Physico-Technical Institute (LFTI) (V. M. Tuchkevich, D. N. Nasledov) and at the Institute of Radio Technologies and Electronics (IRE) of the USSR

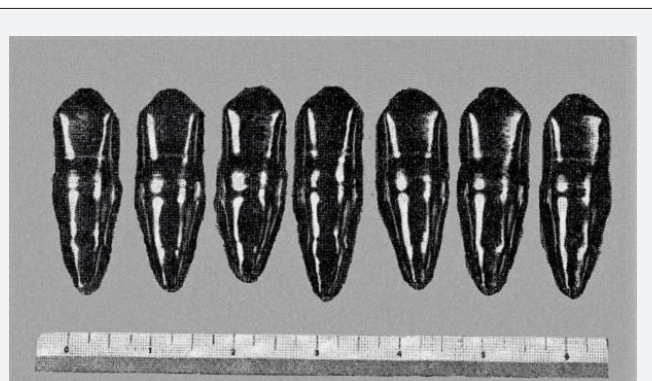


Рис. 6. Первые монокристаллы германия, полученные в 1948 году

Fig. 6. The first germanium single crystals obtained in 1948

Процесс выращивания автоматизирован с момента затравления монокристалла и до окончания процесса (рис. 8). Сегодня получают кристаллы германия в ориентации [111] и [100]:

- для оптических заготовок диаметром 20–300 мм в зависимости от требований оптической системы,
- для электронных применений диаметром до 300 мм, но практически широко используются кристаллы диаметром 100–150 мм.

Сегодня в России существуют следующие производители продуктов германия и монокристаллов германия: 1) АО «Германий» (входит в концерн Швабе) – крупнейший с времен СССР производитель германиевых изделий, мощности по всей технологической цепочке для переработки составляют до 30 тн/год, начиная от концентрата и Ge-содержащих отходов. В последние годы перерабатывает 15–18 тонн сырья, включая «давальческое». Это соответствует доле предприятия 80–90% – на российском рынке. Основными продуктами производства АО «Германий» являются: поликристаллический германий (гранулы, слитки ГПЗ 6N), монокристаллический германий в ориентации [111] и [100], пластины моно-Ge, заготовки для инфракрасной оптики из поли- и монокристаллического германия (диаметром до 300 мм), диоксид германия (в т. ч. электронного и каталитического качества), $GeCl_4$ (4N, 6N, OB-6N).

2) ООО «Германий и приложения» (частное предприятие, основано в 2006 году) собирает зольные уносы с повышенным содержанием Ge с мест, где сжигаются угли Павловского разреза. Это обеспечивает предприятие

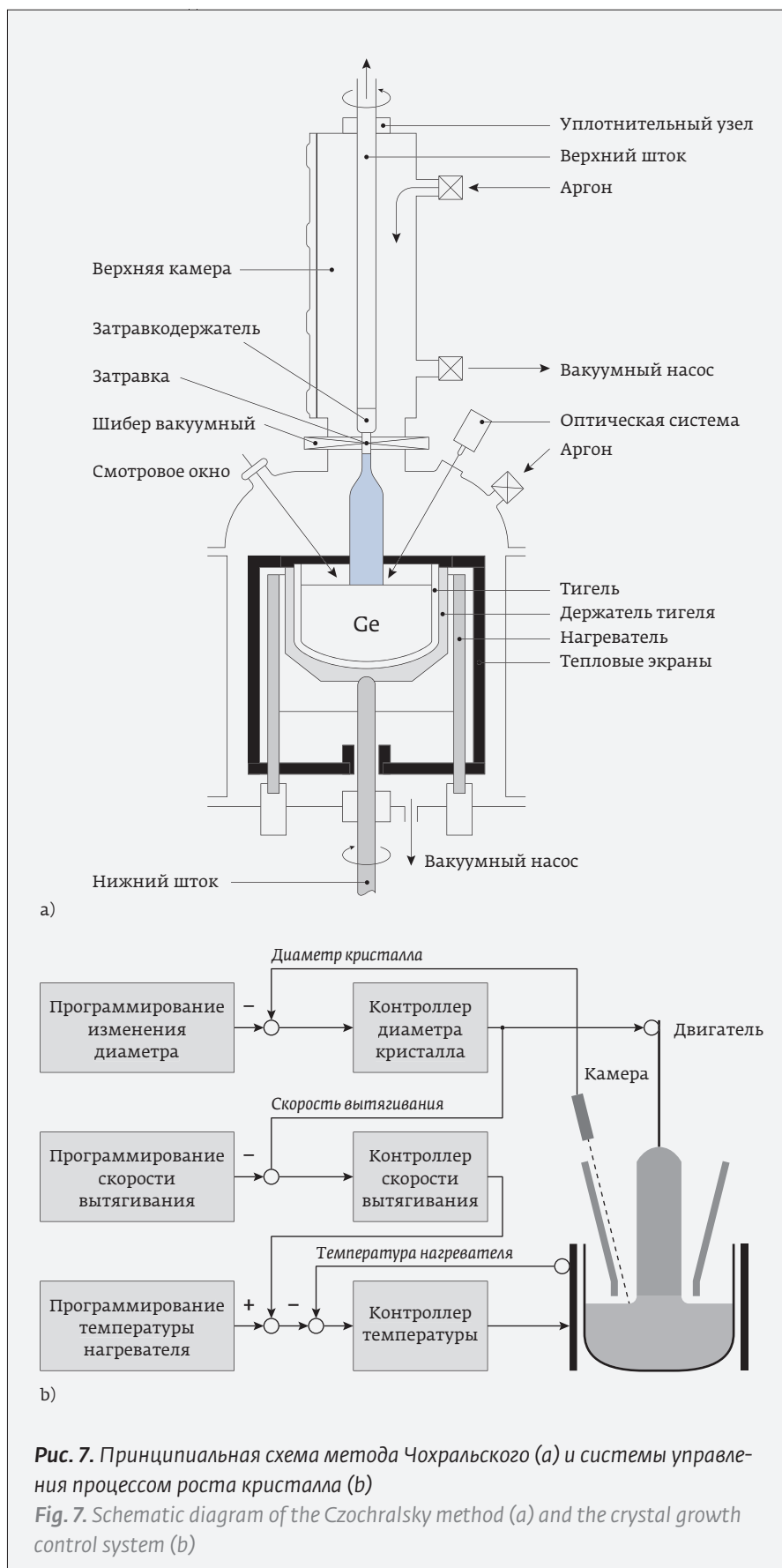


Рис. 7. Принципиальная схема метода Чохральского (а) и системы управления процессом роста кристалла (б)

Fig. 7. Schematic diagram of the Czochralski method (a) and the crystal growth control system (b)

сырьем для производства Ge в объеме до 10 тн/год в виде монокристаллов, оптических заготовок и пр. Основными продуктами производства являются: монокристаллический германий в ориентации [111], пластины моно-Ge [111], [211], [110], заготовки для инфракрасной оптики из поли-монокристаллического германия (диаметром до 300 мм), диоксид германия (марок ДГ-Т, ДГ-Б, ДГ-С), GeCl_4 (марок Б и С).

3) АО «ОКБ «Астрон» с 2017 года производит монокристаллический германий в ориентации [111] по ТУ 48-4-293-82 для собственных нужд, изготавливая оптические линзы для тепловизоров и окна для микроболометров собственного производства.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОДИСЛОКАЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Арсенид галлия и германий имеют лишь небольшое несоответствие параметров решеток (табл. 3), поэтому германий отвечает одному из основных критериев, которые следует рассматривать как альтернативную подложку для роста соединений III-V. Проблемы германиевой подложки: несоответствие параметров решетки, разная структура решеток – решаются созданием буферного слоя на границе раздела рабочий слой-подложка. Кроме того, подложки Ge обладают определенными преимуществами по сравнению с подложками GaAs: более высоким кристаллографическим совершенством, высокой механической прочностью, большой простотой процессов рециклинга германия для

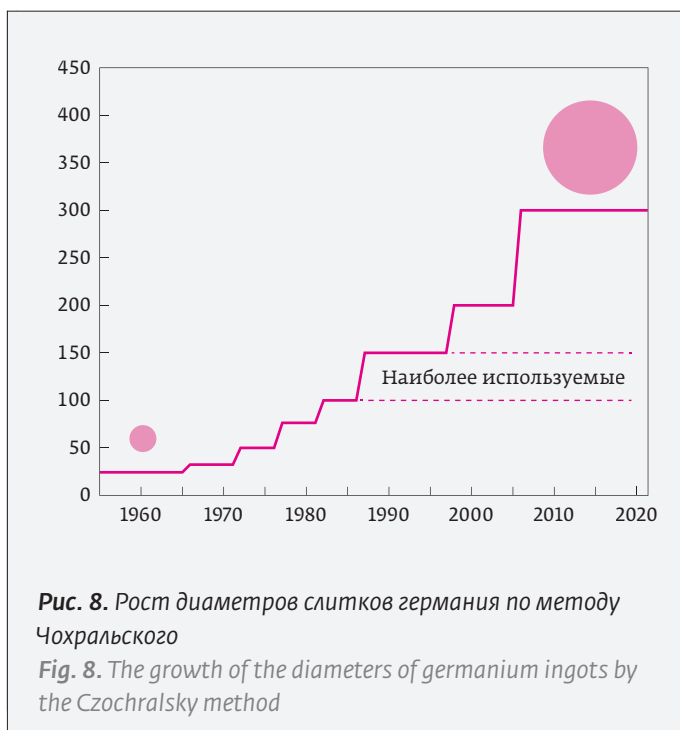


Рис. 8. Рост диаметров слитков германия по методу Чохральского

Fig. 8. The growth of the diameters of germanium ingots by the Czochralsky method

Academy of Sciences (S. G. Kalashnikov, N. A. Penin, etc.). The first industrial Ge single crystals from domestic raw materials and on domestic equipment were obtained at Giredmet in 1956.

Modern growth plants (Fig.7) designed for growing germanium crystals from a melt are equipped with control systems, where the main parameters are the temperature of the heater and the melt, the level of

Таблица 3. Требования к особо чистому германию для детекторов

Table 3. Requirements for high purity germanium for detectors

Наименование параметра Parameter	Значение Value
Диаметр монокристалла, мм Single crystal diameter, mm	До 100 Up to 100
Плотность дислокаций, см^{-2} Dislocation density, cm^{-2}	0,5–5,10 ³
Разностная концентрация основных носителей заряда, при 77 К, не более, см^{-3} Difference concentration of the main charge carriers, at 77 K, no more, cm^{-3}	3·10 ¹⁰
Подвижность основных носителей заряда при 77 К, не менее, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ Mobility of the main charge carriers at 77 K, no less, cm^2/Vs	3,5·10 ⁴
Плотность дефектов недислокационного происхождения, не более, см^{-2} Density of defects of non-dislocation origin, no more, cm^{-2}	2·10 ²



повторного использования. Эти факторы привели к широкому использованию пластин Ge в качестве подложки для солнечных элементов GaAs/Ge для космических телекоммуникационных спутников [7,9], а также делают Ge жизнеспособным конкурентом для иных устройств на GaAs. Показана возможность использования подложек Ge вместо GaAs для изготовления транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT), светодиодов и лазерных диодов VSCEL. Текущий стандартный диаметр для подложек Ge для роста эпитаксиальных структур III-V для таких применений составляет 100 мм.

Отсутствие дислокаций позволяет выращивать высококачественные эпитаксиальные слои GaAs на подложке Ge. Кроме того, дислокации уменьшают срок службы p-n перехода.

Образование дислокаций увеличивает свободную энергию Гиббса в кристалле и, следовательно, является термодинамически неблагоприятным. Таким образом, физически возможно выращивание свободных от дислокаций кристаллов. Когда затравочный кристалл погружают в расплав, возникают дислокации из-за высоких тепловых напряжений, вызванных температурным ударом. Эти дислокации могут распространяться в растущий кристалл, особенно в случае большого диаметра кристалла. Термоупругие напряжения в растущем кристалле являются основной причиной появления дислокаций, особенно в случае больших кристаллов. Из-за высоких напряжений и температуры в кристалле эти дислокации не ограничиваются собственными плоскостями скольжения, а получают достаточно энергии для распространения в соседние плоскости скольжения посредством процессов переползания. Поскольку в кристаллах алмазной структуры (111)-плоскости являются основными плоскостями скольжения, которые наклонены к оси кристалла в $\langle 100 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$ направлении, дислокации будут скользить и заканчиваться на поверхности кристалла при условии, что диаметр кристалла уменьшен до очень малого размера, так что небольшое остаточное напряжение может быть не в состоянии перемещать дислокации или создавать новые, и при условии, что на границе раздела не образуются новые дислокации. Это хорошо известная технология создания «перетяжки» Дэша (Dash) [10,12], который первым сообщил о росте бездислокационных слитков Si и Ge. Техника перетяжки Дэша широко используется для получения свободных от дислокаций кристаллов Si и Ge. Рост без дислока-

the melt in the crucible, as well as the diameter of the crystal being grown. Temperature measurement is carried out, as a rule, by pyrometers; laser triangulation sensors or weighing systems are used to determine the melt level; and to control the diameter of the crystal being grown the television or digital video systems with digital data processing facilities are used.

The growing process is automated from the moment of single crystal seeding until the end of the process. Today germanium crystals are obtained in the orientation [111] and [100]:

- for optical blanks – with a diameter of 20–300 mm, depending on the requirements of the optical system,
- for electronic applications – with a diameter of up to 300 mm, but crystals with a diameter of 100–150 mm are practically widely used.

Today in Russia there are the following manufacturers of Germanium products and Germanium single crystals: Germanium JSC (part of the Shvabe Concern)– the largest producer of germanium products since Soviet times, the capacity along the entire technological chain for processing is up to 30 tons/year, starting from concentrate and Ge-containing waste. In recent years, it has been processing 15–18 tons of raw materials, including “customer” raw materials. This corresponds to the company’s 80–90% share in the Russian market. The main products produced by Germanium JSC are: polycrystalline germanium (granules, ingots of GPZ (germanium polychrystalline zone-refined) 6N), monocrystalline germanium in orientation [111] and [100], mono-Ge plates, blanks for infrared optics made of poly- and monocrystalline germanium (diameter up to 300 mm), germanium dioxide (including electronic and catalyst quality), GeCl_4 (4N, 6N, OB-6N).

LLC “Germanium and Applications” (a private enterprise founded in 2006) collects fly ash with a high Ge content from the places where the coals of the Pavlovsky opencast are burned. This provides the company with raw materials for Ge production in the amount of up to 10 tons/year in the form of single crystals, optical blanks, etc. The main products are: monocrystalline germanium in orientation [111], mono-Ge plates [111], [211], [110], blanks for infrared optics made of poly- and monocrystalline germanium (diameter up to 300 mm), germanium dioxide (grades DG-T, DG-B, DG-C), GeCl_4 (grades B and C).

JSC “Design Bureau “Astron” has been producing monocrystalline germanium in orientation [111] according to TU 48-4-293-82 for its own needs since

Таблица 4. Сравнение основных свойств Si, Ge, GaAs
Table 4. Comparison of the basic properties of Si, Ge, GaAs

Параметр Parameter	Кремний (Si) Silicon (Si)	Германий (Ge) Germanium (Ge)	Арсенид галлия (GaAs) Gallium arsenide (GaAs)
Запрещенная зона, eV Forbidden band, eV	1,12	0,66	1,42
Плотность (г/см ³) Density (g/cm ³)	2,33	5,32	5,32
Т-ра плавления °C Melting point °C	1412	937	1240
Прочность на разрыв МПа Tensile strength MPa	700–7000	40–95	–
Твердость по Моосу, Mohs hardness,	7	6	4–5
Подвижность электронов при 300 К, см ² /(V·с) Electron mobility at 300 K, cm ² /(V·s)	1,350	3,900	8,500
Подвижность дырок при 300 К, см ² /(V·с) Hole mobility at 300 K, cm ² /(V·s)	450	1,900	400
Максимальная возможная скорость электронов, ×10 ⁷ см/с Maximum possible electron velocity, ×10 ⁷ cm/s	1	0,6	2
Критическое электрическое поле, ×10 ⁶ В/см Critical electric field ×10 ⁶ V/cm	0,25	0,1	0,004
Теплопроводность W/(см·К) Thermal conductivity W/(cm·K)	1,3	0,58	0,55



БЕЛОМО
ОПТИК

ОАО «Завод «Оптик»



крупная оптическая компания, основанная в 1970 г. За время своей деятельности предприятие зарекомендовало себя как надёжный производитель и поставщик высококачественных оптических изделий. На предприятии функционирует система менеджмента качества, соответствующая требованиям ISO 9001:2015.

- прецизионная оптика: линзы, призмы, зеркала, пластины, аксиконы и др.;
- волоконно-оптические изделия: пластины, фоконы, гибкие осветительные жгуты;
- монокристаллы калий гадолиниевого вольфрамата, активированные неодимом (Nd:KGW) и лазерные активные элементы из них;
- фокусирующая оптика к газовым лазерам на основе солевых кристаллов (KCl);
- стёкла гнутые фигурные для средств индивидуальной защиты;
- асферические линзы для осветительных целей;
- трубки и штабики оптически обработанные для изготовления микроканальных пластин, измерительной и специальной техники;
- изделия медицинского назначения: офтальмоскопы, линзы офтальмологические 3-х и 4-х зеркальные, линейки скиаскопические, линзы для непрямой офтальмологии.

Продукция изготавливается по техническим требованиям и спецификациям заказчика.

ОАО «Завод «Оптик», Республика Беларусь,
г. Лида, ул. Машерова, 10
Тел.: +375 154 61 12 25, +375 154 61 12 18/20
факс: +375 154 61 12 43
optic@mail.lida.by www.opticlida.by





Таблица.5. Характеристики германиевых пластин электронного качества
Table 5. Characteristics of germanium wafers of electronic quality

Ge пластина Ge wafer	
Метод выращивания Growth method	Чохральский Czochralsky
Диаметр, мм Diameter, mm	100,150,200, 300 (по заказу) 100,150,200, 300-on request
Плотность дислокаций Dislocation density	$0 (\leq 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2})$ $0 (\leq 5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-2})$
Легирование Alloying	N-тип, P-тип N-type, P-type
Уд. сопротивление, ом см Specific resistance, ohm cm	P-тип 0,005 P-type 0,050 Max 40 N-type 0,005 P-type 0,050 Max 40
Радиальный разброс по уд.сопротивлению, % Radial spread by specific resistance, %	10
TTV	15 мкм 15 microns
TIR	14 мкм 14 microns
Сферичность Sphericity	8 мкм 8 microns
Разнотолщинность Variation in thickness	19 мкм 19 microns
Диаметр Diameter	100–200 мм $\pm 0,1$ мм
Ориентация Orientation	(100) $\pm 1^\circ$
Базовый срез Primary flat	$\langle 110 \rangle \pm 1^\circ$
Поверхность Surface	Стандарт: одна сторона полированная, вторая – травленная. По заказу – двухсторонняя полировка Standard: one side is polished, the other is etched. On request – double-sided polishing
Шероховатость на полированной стороне Roughness on the polished side	$<1 \text{ nm RMS}$
Состояние рабочей поверхности Working surface condition	EPI-ready
Толщина для диам 100 мм Thickness for diameter 100 mm	140 или 175 мкм для солнечных элементов, либо по заказу 140 or 175 microns for solar cells, or on request
Толщина для диам. 150 мм Thickness for diam. 150 mm	225 мкм для солнечных элементов, либо по заказу 225 microns for solar cells, or on request
Толщина для диам.200 мм Thickness for diam.200 mm	450 или 625 мкм для солнечных элементов, либо по заказу 450 or 625 microns for solar cells, or on request

ций относительно стабилен даже для кристаллов большого диаметра, несмотря на высокие термические напряжения. Причиной этого является относительно высокая энергия, необходимая для создания первой дислокации в кристалле. Если напряжения сдвига вдоль главных плоскостей скольжения ни в какой точке не превышают критического значения для зародышеобразования дислокаций или для роста очень малых дислокационных петель, кристалл останется свободен от макроскопических дислокаций. Однако по сравнению с ростом кристаллов кремния рост бездислокационных слитков Ge большого диаметра является гораздо более сложной задачей, так как теплопроводность Ge ниже, поэтому в растущем кристалле генерируются большие термоупругие напряжения, а критическое напряжение сдвига ниже, поэтому дислокации легче формируются и размножаются. Также проблема является более сложной для Ge, чем для Si, поскольку как плотность Ge выше, так и прочность на разрыв ниже, чем для Si (табл. 4). Оптимизируя параметры роста кристаллов, особенно процесс формирования перетяжки и верхнего конуса до полного диаметра кристалла, конструкцию горячей

2017, manufacturing optical lenses for thermal imagers and windows for microbolometers of its own production.

FEATURES OF OBTAINING LOW-DISLOCATION CRYSTALS FOR ELECTRONIC APPLICATIONS

Gallium arsenide and germanium have only a slight discrepancy in the lattice parameters (Table. 3), therefore germanium meets one of the main criteria that should be considered as an alternative wafer for the growth of compounds III-V. The problems of the germanium wafer – the mismatch of the lattice parameters, the different structure of the lattices – are solved by creating a buffer layer at the working layer-wafer interface. In addition, Ge wafers have certain advantages over GaAs substrates: higher crystallographic perfection, high mechanical strength, greater simplicity of germanium recycling processes for reuse. These factors have led to the widespread use of Ge plates as a wafer for GaAs/Ge solar cells for space telecommunications satellites [21], and also make Ge a viable competitor for other GaAs devices. The possibility of using Ge wafers instead of GaAs for the manufacture of transistors with high electron



Компания «Лазерные компоненты» – надежный поставщик комплектующих к оптоэлектронному, лазерному и тепло-визионному оборудованию для НИИ и предприятий критически важных отраслей промышленности и ВПК.

КОМПЛЕКТУЮЩИЕ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ КАНАЛОВ ГИРОСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

- фотоприёмные устройства и сенсоры различных диапазонов высокого разрешения
- УФ намеры, тепловизоры
- лазерные дальномеры
- системы лазерного сканирования LiDAR



НАВИГАЦИОННЫЕ ПРИБОРЫ

- IMU • AHRS • INS • акселерометры
- волоконно-оптические и МЭМС гироскопы

РАДИОЧАСТОТНОЕ И ОПТОЭЛЕКТРОННОЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- анализаторы спектра, шумов и цепей
- датчики и усилители мощности
- генераторы сигналов
- оптические аттенюаторы и рефлектометры
- осциллографы и UP-конверторы
- тестеры радиосвязи и сетей 5G





Приглашаем 28-31 марта на выставку «Фотоника. Мир лазеров и оптики». НАШ СТЕНД FF090 (павильон Форум, Экспоцентр).

www.lasercomponents.ru

+7 (499) 290-28-60

sales@lasercomponents.ru

зоны и поддерживая термическую стабильность системы роста кристаллов, удалось вырастить не содержащие дислокаций кристаллы германия диаметром до 300 мм. В табл. 5 приведены характеристики полученных пластин.

Солнечные батареи на основе многокаскадных высокоэффективных солнечных элементов с использованием InGaP/InGaAs/Ge используются для бортовых источников питания телекоммуникационных космических спутников (рис. 9). Разработкой занимаются Sharp (Япония), Emcore Photovoltaics (США), Azur space (Германия), Cesi (Италия), Spectrolab (США), АО «НПП «Квант», АО «Сатурн» (Россия). Такие солнечные батареи обеспечат достижения срока активного существования космических аппаратов 15 лет и более при повышении энерговооруженности космических аппаратов более чем в 2 раза.

В настоящее время, крупнейшим производителем подложек являются Umicore (Бельгия) и АХТ Inc. (США). Основным видом выпускаемых подложек являются подложки диаметром 100 мм и 150 мм. Umicore предложила первую 150 мм пластину для VCSEL в 2020 году и стала первой, выпустив 200-мм пластину для VCSEL в 2021 году (рис. 10)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наряду с давно установившимися применениями в качестве монокристаллов в инфракрасной оптике и детектировании гамма-лучей, бездислокационный германий оказался перспективным подложечным материалом для оптоэлектрон-



Рис. 9. Пример солнечного элемента с пятью p-n переходами на основе A_3B_5 на Ge-подложке

Fig. 9. Example of a solar cell with five p-n junctions based on A_3B_5 on a Ge wafer

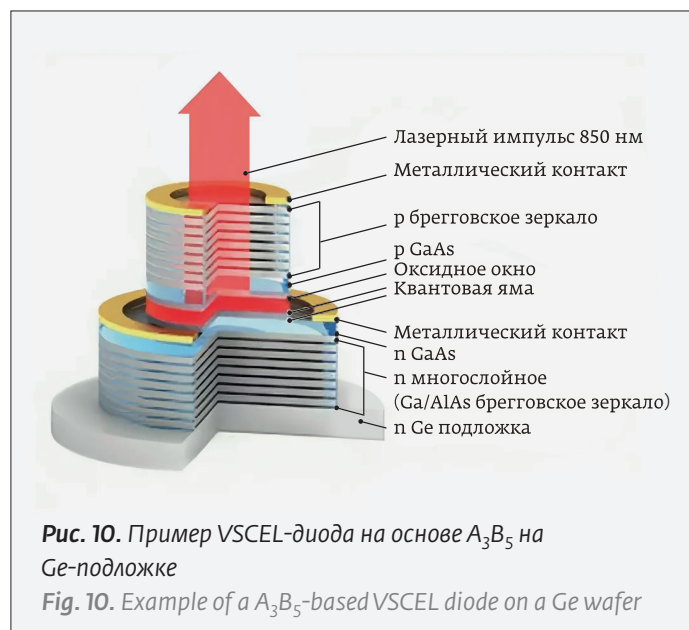


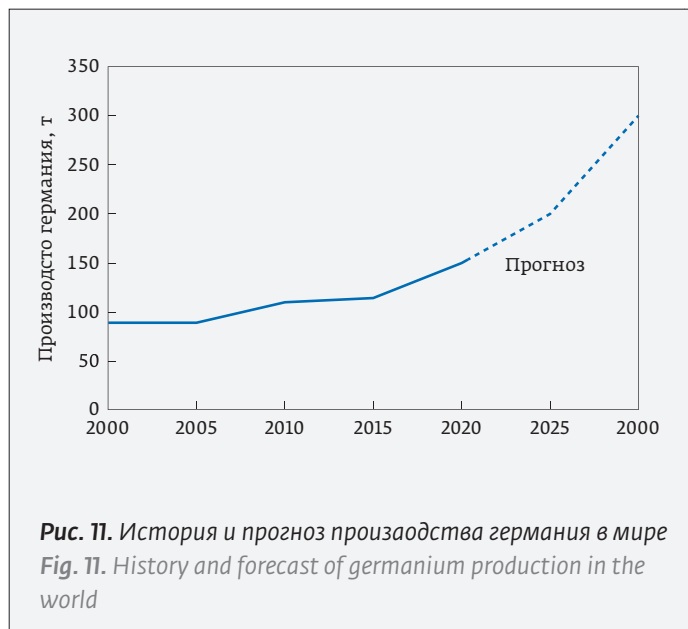
Рис. 10. Пример VCSEL-диода на основе A_3B_5 на Ge-подложке

Fig. 10. Example of a A_3B_5 -based VCSEL diode on a Ge wafer

mobility (HEMT) [22,23], LEDs [23] and VCSEL laser diodes is shown. The current standard diameter for Ge wafers for the growth of III-V epitaxial structures for such applications is 100 mm.

The absence of dislocations makes it possible to grow high-quality GaAs epitaxial layers on a Ge wafer. In addition, dislocations reduce the service life of the p-n junction.

The formation of dislocations increases the Gibbs free energy in the crystal and, therefore, is thermodynamically unfavorable. Therefore, it is physically possible to grow dislocation-free crystals. When the seed crystal is immersed in the melt, dislocations occur due to high thermal stresses caused by a temperature shock. These dislocations can spread into a growing crystal, especially in the case of a large crystal diameter. Thermoelastic stresses in a growing crystal are the main cause of dislocations, especially in the case of large crystals. Due to the high stresses and temperatures in the crystal, these dislocations are not limited to their own glide planes but receive enough energy to propagate to neighboring glide planes through the processes of crawling. Since in crystals of the diamond structure (111)-planes are the



ных устройств на основе GaAs. Разработки без-дислокационных пластин диаметром до 300 мм демонстрирует потенциальную совместимость германия с современной технологией изготов-

main glide planes that are inclined to the crystal axis in the $\langle 100 \rangle$ or $\langle 111 \rangle$ direction, dislocations will slide and end on the crystal surface, provided that the crystal diameter is reduced to a very small size, so that a small residual stress may not be able to move dislocations or create new ones, and provided that no new dislocations are formed at the interface. This is a well-known Dash necking method [26], who was the first to report the growth of dislocation-free Si and Ge ingots. The Dash necking method is widely used to obtain dislocation-free Si and Ge crystals. Dislocation-free growth is relatively stable even for large-diameter crystals, despite high thermal stresses. The reason for this is the relatively high energy required to create the first dislocation in the crystal. If the shear stresses along the main slide planes at no point exceed the critical value for the nucleation of dislocations or for the growth of very small dislocation loops, the crystal will remain free from macroscopic dislocations. However, compared to the growth of silicon crystals, the growth of dislocation-free Ge ingots of large diameter is a much more difficult task, since the thermal conductivity of Ge is lower, so large thermoelastic stresses are generated in a growing crystal, and the critical shear stress is

ОАО «ММЗ имени С.И. Вавилова – управляющая компания холдинга «БелОМО»

БЕЛОМО
ММЗ ВАВИЛОВА

Оптический завод «Сфера»

«Оптический завод «Сфера» основан в 1994 году как филиал ОАО «Минский механический завод имени С.И. Вавилова – управляющая компания холдинга БелОМО» для производства оптических элементов. В настоящее время завод выпускает большое количество оптических элементов различной сложности по чертежам Заказчика. Оптические элементы, произведенные «Оптическим заводом «Сфера», успешно применяются во многих уникальных оптоэлектронных системах.

Для производства высокотехнологичной продукции проводится техническое переоснащение производства, проводится модернизация производственных мощностей с целью увеличения объемов производства. Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям версии ГОСТ ISO 9001:2015.

Многолетний опыт производства оптических элементов, высококвалифицированный персонал предприятия позволяют удовлетворить любую потребность Заказчика.

Республика Беларусь, 220114,
г. Минск, ул. Макаенка, 23
Тел.: (+375 17) 325-52-91
Тел./факс: (+375 17) 276-27-71
E-mail: sfera.ved@belomo.by; sfera@belomo.by

www.belomo.by





ления кремниевых приборов. Можно ожидать, что ускорится внедрение германия для следующих поколений КМОП-транзисторов. Кроме того, германий при условии совместимости с Si и A_{III}-B_V становится перспективным материалом для электронно-фотонных интегральных схем. Это может означать, что потребность в германии вырастет (рис. 11).

REFEREBCES

1. Anoshin K. E., Gasanov A. A., Naumov A. V. Osobennosti sovremennogo rynka germaniya. *Cvetnaya metallurgiya*. 2016; 2: 67–76. (In Russ). Аношин К. Е., Гасанов А. А., Наумов А. В. Особенности современного рынка германия. *Цветная металлургия*. 2016; 2: 67–76.
2. Bendow B. Optical properties of infrared transmitting materials. *J. Electron. Mater.* 1974; 3(1): 101–135.
3. Smirnov Yu. M., Kaplunov I. A., Kolesnikov A. I., Rodionova G. E. Vyrashchivanie vysokochistyyh krupnogatarnitnyh monokristallov. *Vysokochistye veshchestva*. 1990; 6: 213–216. (In Russ). Смирнов Ю. М., Каплунов И. А., Колесников А. И., Родионова Г. Е. Выращивание высокочистых крупногабаритных монокристаллов. *Высокочистые вещества*. 1990; 6: 213–216.
4. Kaplunov I. A., Kolesnikov A. I. Vliyaniye harakteristik germaniya na rasseyaniye IK-izlucheniya. *Poverhnost'*. 2002; 2: 14–19. (In Russ). Каплунов И. А., Колесников А. И. Влияние характеристик германия на рассеяние ИК-излучения. *Поверхность*. 2002; 2: 14–19.
5. Kaplunov I. A., Rogalin V. E. Optical properties and applications of germanium in photonics. *Photonics Russia*. 2019; 13(1): 88–106. DOI: 10.22184/FRos.2019.13.1.88.106.
6. Smirnov Yu. M., Kaplunov I. A. Monokristally germaniya dlya infrakrasnoj tekhniki. *Materialovedenie*. 2004; 5: 48–52. (In Russ). Смирнов Ю. М., Каплунов И. А. Монокристаллы германия для инфракрасной техники. *Материаловедение*. 2004; 5: 48–52.
7. Size S. M., Lee M. K. *Semiconductor Devices – Physics and Technology*. – John Wiley & Sons, Inc., США, 2012, p.578.
8. Curtolo D. C., Friedrich S. and Friedrich B. High Purity Germanium, a Review on Principle Theories and Technical Production Methodologies. *Journal of Crystallization Process and Technology*. 2017; 7:65–84. DOI: 10.4236/jcpt.2017.74005.
9. 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*. 2006; 9: 437–443. DOI:10.1016/j.mssp.2006.08.002.
10. Fal'kevich E. S., Pul'ner E. O., Chervonyj I. F. Shvarcman L. Ya. *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya*. – М: Metallurgiya 1992 g. 408 s. (In Russ). Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф. Шварцман Л. Я. *Технология полупроводникового кремния*. – М: Металлургия 1992 г. 408 с.
11. Uecker R. The historical development of the Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*. 2014; 401: 7–25.
12. Naumov A. V., Orekhov D. L., Kul'chickij N. A. Progress v tekhnologiyah poluprovodnikovogo kremniya (obzor). *Uspekhi prikladnoj fiziki*. 2022; 10(1):.32–49. DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-1-32-50. (In Russ). Наумов А. В., Орехов Д. Л., Кульчицкий Н. А. Прогресс в технологиях полупроводникового кремния (обзор). *Успехи прикладной физики*. 2022; 10(1):.32–49. DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-1-32-50

ОБ АВТОРАХ

Наумов Аркадий Валерьевич, руководитель направления, Акционерное общество «Оптико-механическое конструкторское бюро «Астрон» (АО «ОКБ «Астрон»), <https://astrohn.ru>, г. Лыткарино, Московская обл., Россия.
ORCID: 0000-0001-6081-8304

Старцев Вадим Валерьевич, к. т. н, главный конструктор, АО «ОКБ «Астрон», <https://astrohn.ru>, г. Лыткарино, Моск. обл., Россия.
ORCID ID: 0000-0002-2800-544X

lower, so dislocations are easier to form and multiply. Also, the problem is more difficult for Ge than for Si, since both the density of Ge is higher, and the tensile strength is lower than for Si (Table 4). Optimizing the parameters of crystal growth, especially the process of forming the constriction and the upper cone to the full diameter of the crystal, the design of the hot zone and maintaining the thermal stability of the crystal growth system, it was possible to grow dislocation-free germanium crystals with a diameter of up to 300 mm. Table 5 shows the characteristics of the obtained plates:

Solar panels based on multistage high-efficiency solar cells using InGaP/InGaAs/Ge are used for onboard power supplies of telecommunications space satellites (Fig.9). The development is carried out by Sharp (Japan), Emcore Photovoltaics (USA), Azur space (Germany), Cesi (Italy), Spectrolab (USA), NPP Kvant JSC, Saturn JSC (Russia). Such solar panels will ensure the achievement of the active life of spacecraft for 15 years or more with an increase in the energy capacity of spacecraft by more than 2 times.

Currently, Umicore (Belgium) and AXT Inc. (USA) are the largest manufacturers of wafers. The main type of wafers produced are wafers with a diameter of 100 mm and 150 mm. Umicore offered the first 150 mm plate for VCSEL in 2020 and became the first to release a 200 mm plate for VCSEL in 2021 (Fig.10)

CONCLUSION

Along with long-established applications as single crystals in infrared optics and gamma ray detection, dislocation-free germanium has proved to be a promising substrate material for GaAs-based optoelectronic devices. The development of dislocation-free wafers with a diameter of up to 300 mm demonstrates the potential compatibility of germanium with modern technology for manufacturing silicon devices. It can be expected that the introduction of germanium for the next generations of CMOS transistors will accelerate. In addition, germanium, subject to compatibility with Si and AIII-BV, becomes a promising material for electron-photonic integrated circuits. This may mean that the demand in germanium will grow (Fig.11).

ABOUT AUTHORS

Naumov Arkady V., Head of the Research Area, Joint Stock Company "Optical and Mechanical Design Bureau Astrohn", Lytkarino, Moscow region, Russia.
ORCID: 0000-0001-6081-8304

Startsev Vadim V., Candidate of Technical Sciences, Chief Designer, ASTROHN Technology Ltd, <https://astrohn.ru>, Lytkarino, Moscow region, Russia.
ORCID ID: 0000-0002-2800-544X

- Тепловизионная и терагерцовая техника
- Мультиспектральные оптико-электронные системы
- Неохлаждаемые микроболометры на оксиде ванадия
- Охлаждаемые фотоприемные устройства на основе «кадмий-ртуть-теллур»
- Микрохолодильники на основе обратного цикла Стирлинга



АСТРОН