

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592

ОБЗОР МИРОВОГО РЫНКА ГЕРМАНИЯ

© 2004 г. А. В. Наумов
ООО «КВАР»

На основе публикаций последних лет сделан обзор современного состояния мирового рынка германия и германийсодержащих продуктов.

Оценки большинства обозревателей рынка германия и германийсодержащих продуктов за последние три—четыре года можно описать одной фразой: «Спотыкается, но не падает». Безудержный оптимизм 90-х г. сменился пристальным выискиванием малейших признаков оживления, однако нужно признать, в целом на рынке германия наблюдается застой.

Из германиеносных сульфидных полиметаллических руд или углей, где Ge содержится в пределах от тысячных до десятых долей процента, последовательно получают: германиевый концентрат (с содержанием Ge от 5 до 30 %), GeCl_4 , GeO_2 , поли- и монокристаллы Ge (рис.1), причем промежуточные продукты этой технологической цепочки также являются товарной продукцией для различного применения.

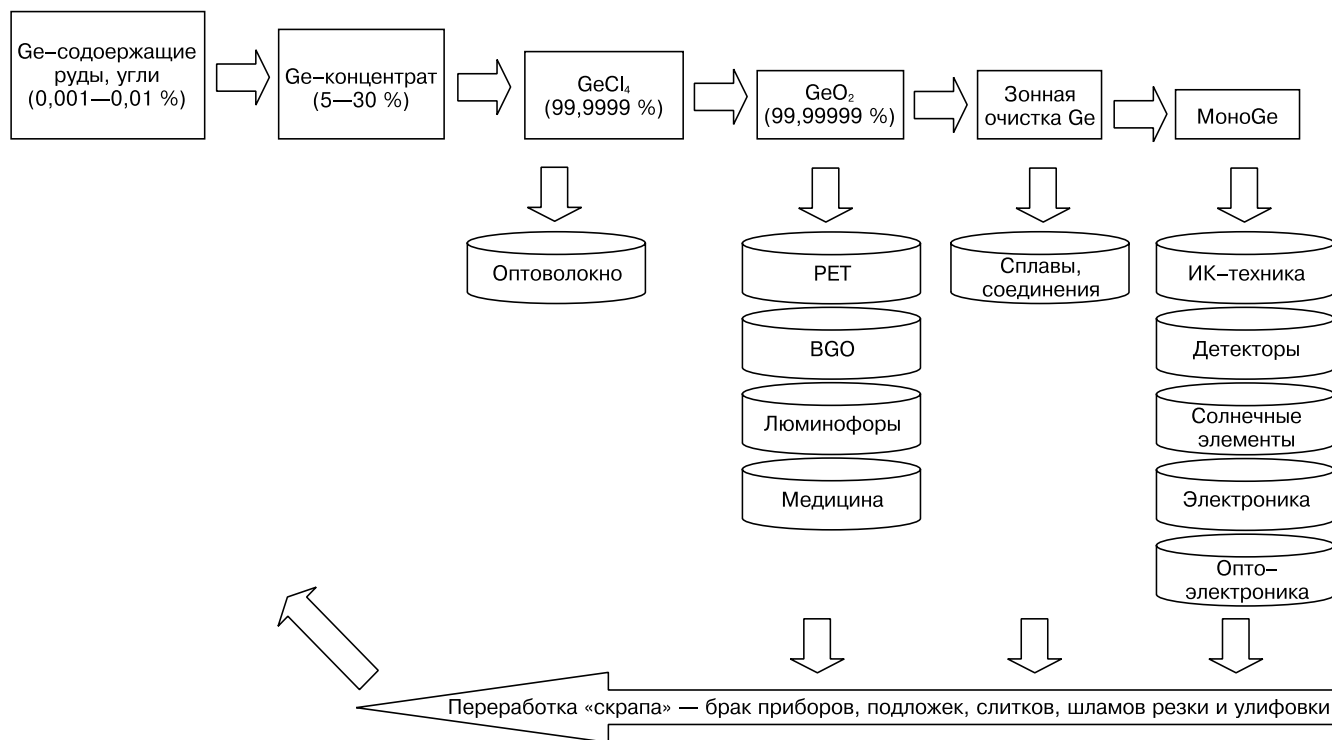


Рис. 1. Основные этапы производства Ge и Ge-содержащих продуктов

Как компонент для получения стекла в оптоволоконной технике используют GeCl_4 , как составную часть катализаторов для полимеризации ПЭТ-пластмасс (Poly Ethylene Terephthalate или полиэтиленфталатных смол) — легкорастворимый в этиленгликоле GeO_2 чистой до 99,999%, в приборах ночного видения в ИК-диапазоне — поли- и монокристаллические окна и линзы, изготовленные из монокристаллов Ge, выращенных методом Чохральского. Для производства кристаллов сцинтилляционных датчиков фотонов высоких энергий применяют особый GeO_2 (с низким содержанием Cl — для синтеза шихты BGO — $\text{Bi}_{14}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) либо моно-Ge. Ge используют также для электронных приборов и солнечных преобразователей и как компонент Si-Ge-растворов, в незначительных количествах — для люминофоров, в металлургии и медицине.

Таким образом, существует несколько рынков Ge: GeO_2 различной чистоты для разного применения, GeCl_4 , зонноочищенных поликристаллических слитков, монокристаллов, оптических заготовок и подложек. Эти рынки, в значительной мере, живут самостоятельной жизнью, испытывая каждый свои подъемы и спады. Соответственно цены на различные виды продуктов зачастую не связаны между собой, а подчиняются сиюминутным рыночным закономерностям. Ниже сделана попытка опи-

сать изменения этих рынков в мире за последние 3—4 года, а также состояние российского рынка.

Мировое производство германия

В земной коре Ge не очень мало — $7 \cdot 10^{-4} \%$ ее массы, т. е. больше, чем Pb, Ag, W, но он очень рассеян. В 1990 г. общие ресурсы Ge, исходя из ресурсов Zn, оценивались в 120 тыс. т, а в каменных углях — в 4,5 тыс. т. Полупромышленное производство GeO_2 впервые было начато фирмой «Eagle-Picher» (США) около 1941 г., а в 1948 г. его производство в мире достигло 460 кг. С тех пор производство Ge непрерывно росло.

В 2000 г. общее производство Ge и его соединений приблизительно оценивалось в 140 т. Данные по производству Ge в виде слитков, гранул и прочего публикует «US Geological Survey». Так, в 2002 г. в мире произведено 50 т первичного элементарного Ge, и ~30 т извлечено повторной переработкой. Динамика производства Ge в мире с 1990 по 2003 г. по данным «US Geological Survey» приведена на рис. 2. Имеется в виду весь элементарный Ge (слитки, гранулы и пр., без учета GeO_2), как первичный, так и полученный переработкой скрапа. До 1994 г. сведений о переработке Ge из скрапа не публиковалось, с 1994 г. доля Ge, возвращенного из скрапа, известна, она постоянно растет и достигла в настоящее время ~40% [1—4].

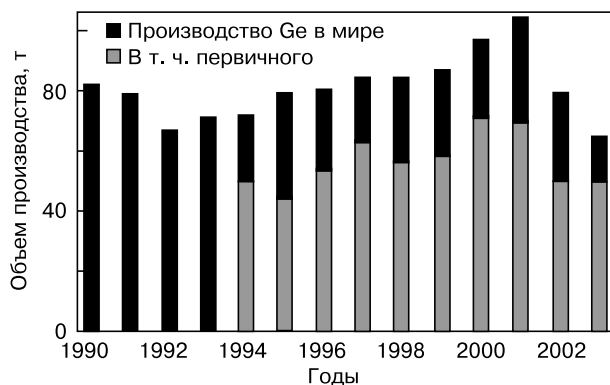


Рис. 2. Динамика производства Ge в мире (1990—2003 гг.)

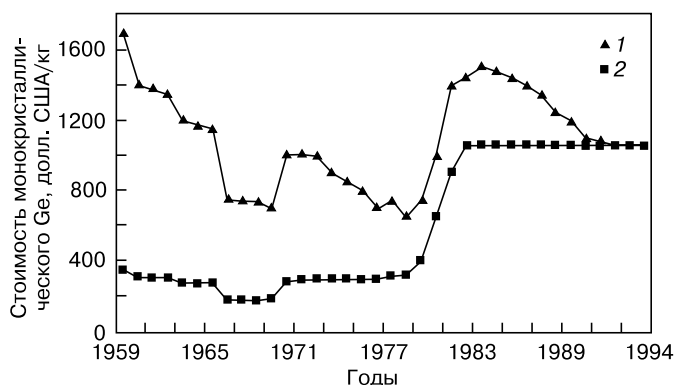


Рис. 3. Изменение цен на Ge в период 1959—1994: 1 — по текущему курсу; 2 — в пересчете на курс 1992 г.

Ценообразование

Изменение цен на Ge (поликристаллические зонноочищенные слитки) с 1945 по 1996 г. приведено на рис. 3. Поскольку один доллар 1945 и 1996 г. сильно отличаются по покупательной способности, цены для удобства сравнения условно пересчитаны в доллар 1992 г. и также приведены на рис. 3. Такое изменение цен типично для многих вновь появившихся в эти годы на рынке материалов. С 1945 по 1949 г. количество произведенного Ge измерялось несколькими сотнями килограммов в год, а цены были достаточно высокими. После 1953 г. производство стало расти, цены стали падать и достигли своего минимума в 1966 г., составив 175 долл. США/кг, что до сих пор является «историческим минимумом». С 1971 г. цены выросли до 293 долл. США/кг. С начала 80-х гг. рост цен уже был связан с ростом спроса на Ge, причем одновременно в различных отраслях: ИК-техника, катализаторы, а после середины 90-х гг. к ним прибавилась и оптоволоконная техника.

На рис. 4 приведен самый сложный период изменения цен на Ge и GeO_2 — с 1996 по 2003 г. Цены на Ge (зонноочищенные слитки) приведены по данным «US Geological Survey», цены на GeO_2 — по данным «Metal Bulletin». Причины резкого роста и спада цен в те годы будут обсуждены ниже.

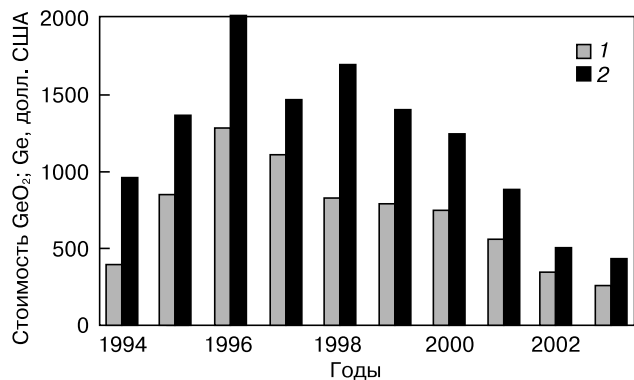


Рис. 4. Изменение цены на GeO_2 (1) и Ge (2) в период 1994–2003 гг.

На начало 2004 г. цена на GeO_2 чистотой минимум 99,99 % составляла 230–260 долл. США/кг, на поликристаллический зонно очищенный Ge 400–460 долл. США/кг [1–6].

Основные страны–производители

Почти 100 % мирового производства (помимо России) базируется на попутном извлечении Ge из сульфидных цинковых, свинцово–цинковых и реже медно–цинковых руд. Каждому виду сырья сопутствует, конечно, своя серия проблем в металлургии. При гидрометаллургическом способе производства Zn Ge остается в отвальных кеках выщелачивания цинковых огарков. При производстве Pb Ge извлекают попутно из возгонов при фьюминговании шлаков. При производстве Cu Ge извлекается из пылей шахтной и отражательной плавок, пыли конверторов и возгонов при фьюминговании шлаков.

Традиционный подход к анализу выпуска Ge по странам–производителям с каждым годом становится все более условным: руду и концентрат добывают в одном месте, подложки производят в другом, а штаб–квартира компании находится в третьем. Более детально по странам и фирмам можно отметить следующее.

Бельгия. Лидером на рынке производства германия всех видов за последние годы стала фирма «Umicore S. A.» (до 2001 г. «Union Miniere»), которая, помимо собственных производственных мощностей на предприятиях в Европе, имеет производства в Канаде, США, Китае и других странах, перерабатывает в качестве сырья собственные и покупные концентраты, а также скрап всех видов. «Umicore Electro–Optic materials» производит все виды Ge–содержащей продукции: GeO_2 и GeCl_4 чистотой от 99,5 до 99,999 %, поликристаллические зонно очищенные слитки и гранулы, монокристаллические слитки, окна, линзы для проходной ИК–отпики и подложки диаметром 50–200 мм для электроники. Сегодня «Umicore» поставляет ~60 % всего GeCl_4 на мировом рынке, и более 80 % Ge–подложек, используя мощности завода в Olen,

которые составляют 50 тыс. шт./год (в пересчете на диаметр 100 мм). Специалисты этой фирмы первыми объявили в 2002 г. о получении бездислокационного монокристалла Ge диаметром 200 мм и предложили подложки из такого материала на коммерческой основе.

Канада. Компания «Teck Cominco» производит Ge–концентрат из свинцово–цинковых руд. Обогащенный концентрат производится с 1989 г. на предприятии в Trail (British Columbia, Канада). До 2001 г. компания ограничивалась только поставкой концентрата, но в 2001 г. купила британскую фирму «Meldform Metals» и в настоящее время поставляет GeO_2 и готовые реагенты для РЕТ–индустрии. В 2003 г. доля Канады на рынке предложения Ge составила 24 %.

Китай. За последние 5 лет Китай стал заметным поставщиком на мировой рынок GeO_2 и, в меньшей мере, зонноочищенных слитков. В Китае существуют 5 производителей:

- «Yunan Chihong» с производительностью до 20 т/год GeO_2 ;
- «Yunan Lincang Xinyuan Ge Industry Co» — 5 т/год GeO_2 ;
- «Nanjing Germanium Plant» — 20 т/год как GeO_2 , так и поликристаллических зонно очищенных слитков Ge;
- «Shanghai Longtai Copper Industry» — 10 т/год;
- «Shaoguan Huali Ent. Co» — 5 т/год. Шестой производитель — «Tongli Germanium», расположенный во Внутренней Монголии, продолжает реконструкцию производства с целью выйти на производительность GeO_2 до 10 т/год.

Китай — основной «двигатель» падения цен на GeO_2 в 2002–2003 гг. Так, средняя цена GeO_2 , ввозимого в Японию из Китая упала за 2002 г. почти в 2,5 раза: с 531 долл./кг в январе до 216 долл./кг в декабре. Впрочем, сейчас китайские производители сокращают производство Ge, поскольку их прибыли в 2002–2003 гг. резко сократились. По сообщениям «Shaoguan Co.», они в 2002 г. произвели всего ~1 т Ge и почти остановили производство в 2003 г., выпустив 300–400 кг.

80–90 % произведенного в Китае Ge всех видов идет на экспорт. В 2003 г. доля Китая на рынке предложения Ge составила 26 %.

США. В США существует два района, где добываются сульфидные цинковые руды и попутный Ge–концентрат. Первый — Аляска, шахта «Red Dog Mine» — крупнейший цинковый рудник в мире, второй — район «Трех штатов» — пограничье штатов Миссури, Оклахомы и Канзаса с шахтами «Gordonsville» в Теннесси и «Pend–Orielle» в Вермонте.

Производителей Ge из концентрата и вторичного скрапа до середины 2003 г. в США было три.

Первый — крупнейший производитель всех видов Ge–содержащих материалов фирма «Eagle–

Picher Technologies», подразделение «Electro–Optic Materials Department», которая производила обширный спектр продуктов от GeO_2 до монокристаллов, заготовок и подложек Ge, как из собственных сульфидных цинковых концентратов, так и покупая и перерабатывая скрап.

Вторым производителем до 2001 г. была фирма «Cabot Corp.». В марте 2001 г. корпорация «Indium Corp. of America» купила Ge–подразделение «Cabot Corp.», образовав компанию «Germanium Corp. of America».

Третьей фирмой является «Atomergic Chemetal Corp.» — производит в основном подложки, перерабатывая скрап.

В целом, доля США на рынке предложения Ge в 2003 г. составила 18 %.

Как стратегически важный материал Ge был включен в номенклатуру хранения в Национальном Оборонном Резерве США (NDS) в 1984 г. в объеме 30 т зонно очищенных слитков. В 1987 г. объем хранения вырос до 146 т, в 1991 г. — снижен до ~68,2 т. Ежегодно NDS продает через Управление военного снабжения (DLA) часть запасов Ge на открытом рынке на тендерной основе по 4—8 т/год. Эти продажи являются не только хорошим индикатором цены для участников рынка, но и оказывают заметное влияние на формирование мировых цен.

Германия—Франция. Фирма «PPM Pure Metals GmbH», подразделение «Metaleurop SA.», производит GeCl_4 для оптоволоконных применений, GeO_2 7 видов (аморфный, технический, электронный, BGO–grade и пр.) чистотой от 99,5 до 99,999 %, а также зонно очищенные слитки. Сырьем являются концентраты, получаемые с цинкового завода в «Noyelles–Gaudalt» во Франции и различное покупное сырье, общий объем производства всех видов Ge–продукции составляет 40—45 т/год, включая 7 т/год слитков. В 2003 г. доля Франции (Германии) на рынке предложения Ge составила 4 %.

Конго (Заир). С 70–х гг. XX века Заир являлся крупнейшим поставщиком сырья, добываемого из богатой Ge реньеритовой руды на рудниках Kipushi, концентрат поставлялся в Бельгию. С середины 70–х гг. поставки из Конго прекратились из–за нестабильной внутривосточной ситуации. Однако с апреля 2001 г. компания «OM Group» (США) возобновила производство концентратов на заводе в Big Hill. В настоящее время на предприятиях в Big Hill находятся огромные запасы Ge–содержащих материалов, образовавшихся при разработке этих месторождений. Запасы оцениваются в 3 тыс. т. Теоретически это обеспечивает ~20 % всей мировой потребности в GeO_2 на ближайшие 30 лет.

В меньших количествах зарубежом Ge извлекается как попутный продукт цинковых руд в Испании (9 %), Финляндии (4 %).

Россия. В России минерально–сырьевая база для производства Ge является нетрадиционной для

мировой практики. Если в мире Ge добывается попутно при переработке свинцово–цинковых руд, то в России все промышленные запасы Ge сосредоточены в каустобиолитах трех районов: Сахалинская обл. (Новиковское месторождение), Приморский край (Павловское месторождение) и Читинская обл. (Тарбагатайское в Бурятии). Наиболее крупные разведанные запасы Ge в углях России составляют: Павловское месторождение — 15 т (содержание Ge 300 г/т), Тарбагатайское — 8 т (72 г/т), Новиковское — 10 т (200—350 г/т), Шкотовское — 35 т (запасы Ge отличаются уникально высоким содержанием, но они расположены на глубине 500 м под залывом Петра Великого). Активно разрабатывается в настоящее время только Новиковское месторождение, в котором основные запасы германиеносных углей отработаны.

В СССР первоначально разрабатывали две технологии промышленного получения Ge: из надсмольных вод коксохимических комбинатов и зол германийсодержащих углей. Из надсмольных вод, образующихся при коксовании углей, используя свойство танина связывать даже исчезающе малые количество Ge, получен первый в СССР GeO_2 еще в 1941 г.

Впоследствии более широко стали использовать второй способ. При промышленном сжигании углей макрокомпоненты минеральной части углей распределяются между шлаком, остающимся в топочном пространстве, и летучей золой (зольным уносом), уносимой вместе с газообразными продуктами горения. Практически весь Ge (от 70 до 95 % в зависимости от режимов сгорания), содержащийся в угле, переходит в газообразный GeO и затем, по мере охлаждения продуктов сгорания, конденсируется на летучей золе в виде GeO_2 , германатов и силикогерманатов. Основное количество Ge оседает на частицах золы размером менее 10—20 мкм, поэтому эффективность улавливания тем выше, чем полнее улавливается мелкодисперсная зола. Улавливание производят в рукавных фильтрах, либо электрофильтрах.

Традиционная цепочка получения Ge выглядела так: добытый на Новиковском и Тарбагатайском разрезах уголь сжигали на Читинской ТЭЦ–2, где золу улавливали. Далее золу перевозили на Урал на Медногорский медно–серный комбинат, либо в Узбекистан на Ангренский химико–металлургический комбинат, где получали обогащенный концентрат, который перерабатывали на ГП «Германий» в Красноярске (с 1961 до 1998 г. — цех Красноярского завода цветных металлов), либо на ЗТМК в Запорожье. На этих предприятиях выпускался GeO_2 , зонно очищенный Ge, моно– и поликристаллы для оптических заготовок и пр. После распада СССР данная схема разрушилась, и с 1994 по 2001 г. производства Ge из собственного сырья не существовало. ГП «Германий» остался без источни-

ков сырья и несколько лет только перерабатывал скрап. С 2001 г. ГП «Германий» удалось частично восстановить собственный источник сырья. Сахалинская угольная компания совместно с ГП «Германий» установили улавливающие рукавные фильтры на местной Сахалинской Корсаковской районной котельной, где стали сжигать угли Новиковского разреза. Зольные уносы с повышенным содержанием Ge подвергают пирообогащению и направляют на гидрометаллургическую переработку соляной и серной кислотой. Это позволило ГП «Германий» обеспечить собственным сырьем производство Ge в объеме порядка 4 т/г на экспорт и 2 т/г для внутреннего рынка. ГП «Германий» на сегодня является единственным в России предприятием, которое может выпустить вест спектр Ge-продукции (кроме подложек) из собственного сырья.

Украина. В 1958 г. на Украине были построены мощные германиевые цеха на Запорожском титано-магниевом комбинате (ЗТМК) и в Северодонецке. Источником сырья служили местный луганский уголь, богатый Ge, и привезенные из Сахалина угли. Ge извлекался из надсмольных вод коксохимических комбинатов и из зольных уносов при сжигании углей. На Украине выпускался весь спектр Ge-продукции. В настоящее время большая часть мощностей простаивает. Однако созданное в 1998 г. предприятие «Донмет» восстановило и усовершенствовало метод получения Ge из надсмольных вод. В настоящее время «Донмет» является единственным на Украине производителем, имеющим собственные источники сырья и в кооперации с ЗТМК может предлагать GeO₂ и зонно очищенные слитки в объемах до 6 т/г. 100 % производимой продукции идет на экспорт.

В целом в 2003 г. суммарная доля России и Украины на рынке предложения Ge составила 15 % [5, 11—17].

Основные области применения Ge и перспективы развития отрасли

В начале 70-х гг. основной областью применения Ge была электроника (диоды и транзисторы из объемных монокристаллов Ge), на которую приходилось до 80 % общего объема потребления тех лет. В дальнейшем Ge был вытеснен Si и доля Ge в электронике к 1983 г. сократилась до 23 %, а к 1986 г. — до 3 %. Зато на долгие годы основной сферой использования Ge стала ИК-техника, преимущественно военного назначения. Последние годы структура потребления Ge вновь сильно изменилась (табл. 1).

Рассмотрим кратко области применения Ge.

Сектор катализаторов для ПЕТ. GeO₂ применяют в качестве компонента катализатора на стадии поликонденсации при изготовлении синтетических волокон и ПЕТ, которые, в свою очередь, ис-

пользуются для упаковок пищевых продуктов. В целом этот сектор потребляет до 50 % всего производимого в мире товарного GeO₂. В секторе производства катализаторов для ПЕТ-пластмасс крупнейшим потребителем является фирма «Mitsui» (Япония). Япония обеспечивает свою потребность в основном за счет импорта, ввезя в 2001 г. 46 т GeO₂, в 2002 г. — 42,7 т. На поставки из Китая в японском импорте GeO₂ и металлического Ge приходится 54 и 67 % соответственно. В 1998—2002 гг. сектор катализаторов рассматривался как наиболее стабильный с ростом 3—5 %/г. В последнее время появились сообщения, что ведутся работы по замене Ge на более дешевые катализаторы. Это может означать, что наиболее устойчивый сектор потребления Ge в ближайшее время претерпит изменения в сторону снижения спроса или, по крайней мере, не будет бурно развиваться [1—3, 5—7].

Волоконная оптика. Сердцевина оптических волокон состоит из SiO₂ + GeO₂, что обеспечивает полное внутренне отражение на границе раздела и низкие потери энергии на важных для телекоммуникации длинах волн 1,3 и 1,55 мкм. Состав SiO₂ + GeO₂ получают осаждением из газовой фазы смеси SiCl₄ + GeCl₄ с кислородом. Оптоволоконный сектор является основным потребителем GeCl₄.

ИК-оптика. Ge является наиболее подходящим материалом для изготовления линз и окон ИК-оптических систем. Он пропускает излучение в диапазоне 2—16 мкм и имеет высокий коэффициент преломления, что позволяет получать высокую оптическую мощность приборов в диапазоне 8—12 мкм. Этот диапазон соответствует наиболее интенсивным участкам спектра излучения «черного тела» при комнатной температуре. Именно в этом диапазоне работают системы, предназначенные для обнаружения объектов по их собственному излучению как военного, так и гражданского назначения.

Окна и линзы диаметром 250—500 мм для таких систем производят из поли- или в основном монокристаллического Ge. Для изготовления ИК-приборов важны однородность показателей преломления и прозрачности. Такой Ge получают методами Степанова и Чохральского. Метод Чохраль-

Таблица 1

Изменение структуры потребления Ge по годам

Область применения	Потребление, %			
	1986 г.	1990 г.	2001 г.	2003 г.
ИК	50	36	15	25
ПЕТ	19	29	20	35
Оптоволокно	19	17	50	20
Электроника	3	1	10	12
Детекторы	1	2	—	—
Люминофоры, металлургия, медицина	2	6	5	8
Прочее	6	8	—	—

ского используют для получения монокристаллов диаметром до 200—300 мм, модернизированный метод Степанова — до 520 и даже 620 мм.

Кристаллы для германиевой оптики производят «Umicore» (Бельгия), PPM (Франция—Германия), «GFI Advanced Technologies» (США), «Crystran» (Великобритания), «Material-Technologie & Kristalle GmbH» (Германия) и ряд более мелких фирм. В России — ГП «Германий» в Красноярске и лаборатории кристаллизации Тверского государственного университета и Гиредмета (г. Москва).

Солнечные батареи. Хотя сегодня солнечные батареи на основе Si составляют 85 % всего рынка солнечных преобразователей, роль оставшихся 15 % батарей на основе соединений $A^{III}B^V$ на подложках из Ge крайне велика. В основном такие батареи используются для бортовых источников питания космических аппаратов ввиду существенно более высокого КПД и радиационной стойкости. Так, например, высадившиеся на Марс 4 и 25 января 2004 г. спутники «Spirit» и «Opportunity» оснащены батареями с 3 $p-n$ -переходами GaInP/GaAs/Ge производства «Spectrolab». Ведутся также работы по использованию многослойных батарей с высоким КПД в земных условиях для работы с конденсором.

В табл. 2 приведены этапы появления новых типов батарей по данным «Spectrolab of Sylmar» — фирмы, занимающейся изготовлением как космических, так и наземных солнечных батарей на основе $A^{III}B^V$.

Современный солнечный элемент на основе $A^{III}B^V$ представляет собой несколько эпитаксиальных слоев легированных твердых растворов $Ga_xIn_{0,5-x}P_{0,5}$, $Ga_xIn_{0,5-x}As_{0,5}$ или $Al_xGa_yIn_{0,5-x-y}P_{0,5}$ на подложке из Ge (рис. 5).

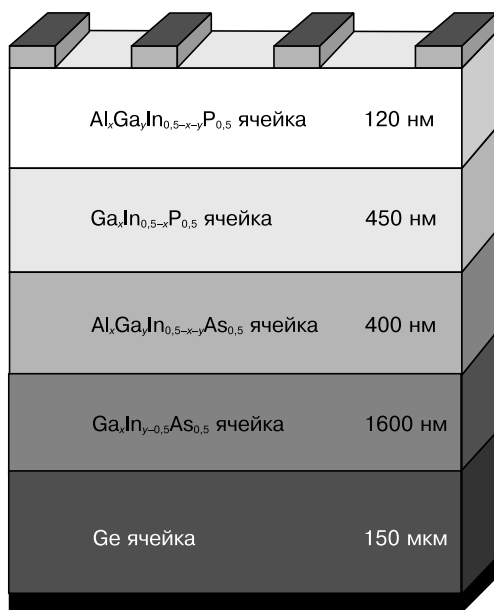


Рис. 5. Пример солнечного элемента с пятью $p-n$ -переходами на основе $A^{III}B^V$ на Ge-подложке, производство «Fraunhofer Institute» для «Solar Energy Research» (Германия)

В качестве подложечного материала можно использовать и GaAs. Но преимущества Ge-подложки перед GaAs значительны:

- механическая прочность, что позволяет сделать подложку более тонкой (до 140 мкм при диаметре 100 мм);
- дешевизна (в два раза по сравнению с GaAs);
- большая радиационная стойкость.

Немаловажным для производителей является более короткий цикл регенерации бракованной Ge-подложки, по сравнению с подложкой из GaAs. Проблемы Ge-подложки (несоответствие параметров решетки, разная структура решеток) решаются созданием буферного слоя на границе раздела «рабочий слой—подложка».

Разработкой солнечных элементов с высоким КПД на основе $A^{III}B^V$ на Ge-подложке занимаются «Sharp» (Япония), «Emcore Photovoltaics» (США), «Umicore» совместно с «European Space Agency» и «Spectrolab» (США).

Электроника и оптоэлектроника. Здесь можно выделить два основных направления.

1. *Подложки для электронных и оптоэлектронных приборов.* Все существующие сегодня типы электронных и оптоэлектронных приборов, изготавливаемых на подложках из GaAs можно в принципе изготовить на Ge-подложке. Наиболее массовыми приборами являются светодиоды, магниторезистивные датчики и высокочастотные чипы для мобильной сотовой телефонии. Для примера рассмотрим светодиоды, которые получили в последнее время колоссальное распространение в самых разных областях применения, что обозреватели называют этот процесс «второй полупроводниковой революцией». СД используются всюду, начиная от мониторов, принтеров, сканнеров, устройствах считывания и запаси и заканчивая дорожными указателями, габаритными огнями автомобилей и пр. СД представляют собой несколько эпитаксиальных слоев типа AlGaInP или InGaAs или подобных, выращенных на подложке из GaAs или Ge. Большинство светодиодов в мире сейчас изготавливаются на подложках из GaAs. Однако уже упомянутые преимущества, а также появление коммерческих предложений бездислокационных Ge-подложек ди-

Таблица 2

Развитие солнечных батарей по данным «Spectrolab»

Год	Тип батареи	КПД, %
1995	GaAs/Ge с 1 $p-n$ -переходом	24,0
1997	GaInP/GaAs/Ge с 2 $p-n$ -переходами	27,0
1999	GaInP/GaAs/Ge с 3 $p-n$ -переходами	32,0
2001	AlGaInP/GaAs/Ge с 3 $p-n$ -переходами	34,0
2003	AlGaInP/GaAs/Ge с 3 $p-n$ -переходами	36,9
2005	AlGaInP/GaInAs/Ge с 3 $p-n$ -переходами	40,0
2007	Элемент с 5 $p-n$ -переходами	45,0
2009	Элемент с 6 $p-n$ -переходами	>45,0

аметром 150 и 200 мм побуждают разработчиков использовать их во все возрастающих количествах. Светодиоды на Ge-подложках появились как коммерческий продукт, и объемы предложений будут возрастать.

Бездислокационные кристаллы Ge удалось получить специалистам «Umicore» методом Чохральского с использованием известной для Si технологии Дэша, создавая узкую «перетяжку» от затравки растущего кристалла, комбинируя, видимо, этот прием с использованием фоновых дополнительных нагревателей. Безусловно, этот технологический прорыв еще подвигнет многих конструкторов приборов попробовать Ge-подложки для изготовления широкого спектра приборов.

Ниже приведены характеристики полученных пластин Ge диаметром 200 мм по стандартам SEMI:

Плотность дислокаций, см ⁻²	0
Легирование	N-тип (Sb)
Удельное сопротивление, Ом · см	0,071—0,160
Толщина, мкм	735—745
Масса, г	119,6—121,3
TTV, мкм	15
TIR, мкм	14
Сферичность, мкм	8
Разнотолщинность, мкм	19
Поверхность	Двухсторонняя полировка
Диаметр, мм	200,0 ± 0,1
Ориентация	(100) ± 1°
Базовый срез	<110> ± 1°

2. *Si—Ge-растворы.* Твердые растворы на основе Ge и Si представляют собой растворы замещения. Интерес исследователей и разработчиков приборов к таким кристаллам и слоям все время растет. Интересной особенностью системы Si—Ge является также способность в зависимости от состава изменять не только ширину запрещенной зоны, но и энергию активации примесей. Для изготовления высокочастотных чипов используются в основном эпитаксиальные слои Si—Ge, выращенные на Si-подложках. Первый биполярный транзистор из Si—Ge был создан в 1987 г., а в 1992 г. уже появилась возможность применения при производстве чипов с Si—Ge-транзисторами стандартной КМОП-технологии с разрешением 0,25 мкм. Впервые стало реальным изготовление нового типа приборов, работающих на крайне высоких частотах до 120 ГГц, на базе существующих производственных мощностей, что не потребовало дорогостоящей модернизации. Дополнительным важнейшим экономическим фактором является стоимость подложки. Если стандартная подложка из GaAs стоит около 280 долл. США, то из Si — 80 долл. США. Пионером таких разработок оказалась «IBM microelectronics», занимающаяся этим с 1982 г. и предлагающая сейчас серийно выпускаемые чипы.

С 2001 г. IBM, «Northern Telecom», «SiGe Microsystems», «Lucent Tech.», «Motorola» и многие другие разрабатывают новое поколение микросхем для телекоммуникационных устройств, которые окажутся в 3—5 раз быстрее современных. Предполагается, что в первую очередь Si—Ge может вытеснить GaAs из области производства усилителей мощности для сотовых телефонов поколений 2G, 2,5G и 3G, рынок которых достигнет к 2005 г. 1,4 млрд. долл. США.

В целом рынок Si—Ge-устройств в 1999 г. составил 30 млн. долл. США, а к 2007 г. он, как ожидается, достигнет 1,55 млрд. долл. США, что составит 0,8 % всего рынка интегральных схем (рис. 6) [8—15].

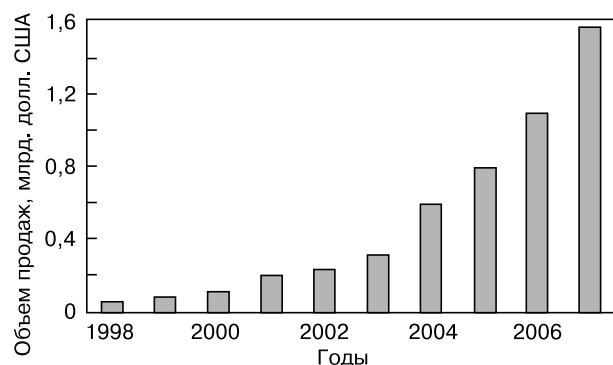


Рис. 6. Темпы роста рынка Si—Ge-приборов по данным IC Insights

Другие области применения

Для изготовления детекторов ядерных излучений (гамма- и рентгеновского излучения) используют высокочистый Ge с низкой концентрацией примесных центров, образующих глубокие уровни. Для регистрации рентгеновского излучения также используются монокристаллы BGO — $\text{Bi}_{14}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Ведущими мировыми производителями кристаллов BGO являются фирма «Cristemat» (Франция) и Шанхайский институт керамики (Китай). В России ведущий производитель кристаллов BGO — Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН.

Германат и фторгерманат магния используют для изготовления люминисцентных покрытий. Для производства люминофоров применяют также GeO_2 , так как он является активатором оксидов Ba, Zn и др.

В тензодатчиках используют слабо легированные монокристаллы Ge.

При производстве прецизионных резисторов Ge применяют в виде соединений Cu—Mn—Ge.

В оптике Ge используют в виде соединений GeAsSe и GeSbSe, а также для изготовления спецстекла для получения требуемого коэффициента преломления и поглощения.

В металлургии Ge является легирующей добавкой для увеличения прочности и антикоррозионной

стойкости сплавов Al—Zn—Mg—Cu. Сплавы Ni и Cr, содержащие 28—57 % Ge не окисляются на воздухе и сохраняют высокую прочность при температурах до 1000 °C.

Монохроматоры рентгеновского излучения из нелегированных монокристаллов Ge. Отражательная способность плоскостей (111) Ge позволяет получить монохроматоры, стойкие к γ -излучению.

Заключение

Аналитики, пессимистично описывая колебания цен на Ge последние три—четыре года, часто сравнивают его с другим важнейшим материалом современной электроники — Ga, используемым для синтеза GaAs. В характере изменения стоимости этих материалов, действительно, есть много общего: резкие взлеты в 90-х гг. из-за переоценки возможностей рынков, резкие спады интереса и долгая депрессия. Правда, Ge оказался более устойчивым: и взлеты были более ожидаемыми, и спады — не столь глубокими. Сейчас принято считать, что ни

один из перечисленных секторов применения Ge не продемонстрирует в ближайшие 2—3 года бурного роста.

Однако, в среднесрочной перспективе мы, все-таки, станем свидетелями небурного, но уверенного роста германиевого сектора.

Библиографический список

1. US Geological Survey Publications, annual.
2. Germanium. Ch in Mineral Commodity Summaries, annual
3. Gallium, germanium and indium. Ch. In United States Mineral Resources, Professional Paper 820. 1986
4. Germanium. Ch in Mineral Facts and problems, U.S. Bureau of Mines Bull. 675, 1985.
5. Metal Pages 02.07.02 at URL <http://www.metal-pages.com>
6. Ibid. 13.12.02.
7. Umicore annual report 2002. Umicore (S.A.), 2003. — 96 p.
8. Whitaker T. // Compound Semiconductor. 2000. N 3. P. 34—39.
9. Flamand G. // Photovoltaics Bull. 2002. N 8. P. 7—9.
10. Modak P. // IEEE Photonics Techn. Lett. 2000. V. 12. N 8. P. 957—959.
11. Modak P. // J. Electron. Mater. 2000. V. 29. P. 80—85.
12. Metal Pages 10.05.01 at URL <http://www.metal-pages.com>
13. Ibid. 14.12.00.
14. American Metal Market ann. rev. at UTL <http://amm.com>
15. UMICORE Corp. 2003 «8» Ge Substrates for Micro- & Opto-Electronic Applications», Ben Depuydt, at URL <http://substrates.unicore.com>

В заключение автор выражает благодарность В. Погорелову («Umicore Electro Optic Materials»), М. П. Черткову (Подольский ХМЗ), И. А. Каплунову и Ю. М. Смирнову (Тверской государственный университет) и Steve Chen («Specialty Materials AXT Inc.») за помощь в написании обзора.

УДК 621.315.592.3:548.25

ЛЕГИРОВАНИЕ GaAs В УСЛОВИЯХ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2004 г. А. А. Мармалюк
ООО «Сигм-плюс»

Изучены вопросы легирования GaAs наиболее широко применяемыми примесями в условиях МОС-гидридной эпитаксии. Показано влияние основных технологических факторов на процесс легирования и дана их количественная оценка. Рассмотренные закономерности позволяют сделать вывод о том, что процесс легирования по-разному зависит от типа легирующей примеси. Как правило, поведение примесей отклоняется от зависимостей, следующие из термодинамического анализа. Вместе с тем Si и Zn демонстрируют хорошую управляемость процесса легирования, чего нельзя сказать о С, процессы с участием которого осложнены комплексом химических реакций с хлорсодержащими компонентами.

Введение

Комплекс физико-химических, структурных, механических, оптических и электрофизических свойств GaAs позволяет создавать на его основе широкий спектр приборов оптоэлектроники и ИК-технологии [1]. Наличие областей с различным типом и уровнем легирования играет ключевую роль при формировании приборных гетероструктур. Достижение новых возможностей, повышение рабочих характеристик, увеличение срока службы требуют высокой степени управления профилями легирования в процессе эпитаксиального роста. В последнее вре-

мя все более широкое применение для получения многослойных гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^V$ находит МОС-гидридная эпитаксия [2]. Рассмотрим основные закономерности легирования GaAs в рамках указанного метода.

На текущий момент существует множество соединений, пригодных для использования в качестве лигатуры в процессе МОС-гидридной эпитаксии GaAs и твердых растворов на его основе [3]. Наиболее распространенными среди них являются силан в качестве источника атомов Si — примеси n -типа проводимости, а также диэтилцинк в качестве источника атомов Zn — приме-