

## Влияние добавок кремния на свойства монокристаллов германия для инфракрасной оптики

© А.Ф. Шиманский<sup>1</sup>, Т.О. Павлюк<sup>2</sup>, С.А. Копыткова<sup>2</sup>, Р.А. Филатов<sup>1</sup>, А.Н. Городищева<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет,  
660047 Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Акционерное общество „Германий“,  
660027 Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева,  
660037 Красноярск, Россия

E-mail: shimanaf@mail.ru

(Получена 13 марта 2017 г. Принята к печати 15 марта 2017 г.)

Выращены однородные монокристаллы твердых растворов Ge–Si с содержанием кремния от 0.2 до 0.8 ат%, легированные сурьмой. Методом инфракрасной фурье-спектроскопии в интервале температуры от 25 до 60°С на длине волны 10.6 мкм исследовано оптическое поглощение монокристаллов с удельным электрическим сопротивлением 2–3 Ом·см. Установлено, что при введении кремния в Ge возрастает температурная стабильность оптических свойств кристаллов.

DOI: 10.21883/FTR.2018.02.45456.8529

### 1. Введение

Первые публикации по оптическим свойствам германия появились в 1970-е годы [1,2]. В патенте [3] предлагается использование кристаллов германия *n*-типа проводимости в качестве линз для инфракрасного диапазона длин волн. В настоящее время германий, легированный Sb, является основным материалом, служащим оптической средой в разнообразных приборах в инфракрасной области спектра от 3 до 12 мкм [4,5]. Данный материал с удельным электрическим сопротивлением от 3 до 40 Ом·см и плотностью дислокаций  $< 10^4 \text{ см}^{-2}$  обладает высокой прозрачностью при комнатной температуре, которая вблизи края полосы пропускания на длине волны 10.6 мкм изменяется в интервале от 46.1 до 45.2% в зависимости от величины удельного сопротивления кристалла. Соответствующие значения коэффициента поглощения  $\alpha$  составляют от 0.015 до  $0.030 \text{ см}^{-1}$  [1,2,6].

В работах [3,7] отмечается, что основным недостатком оптического германия является снижение пропускания в области прозрачности и возрастание коэффициента поглощения при повышении температуры. Рост поглощения становится заметным при температуре выше 45°С. Например, для кристаллов с удельным сопротивлением 3 Ом·см, характеризующихся максимальной температурной стабильностью, при повышении температуры от комнатной до 77°С коэффициент поглощения возрастает от 0.015 до  $0.1 \text{ см}^{-1}$ . При 60°С значение  $\alpha$  составляет  $\sim 0.065 \text{ см}^{-1}$ , что отвечает данным, приведенным в современных источниках [8,9].

Снижение прозрачности обусловлено физической природой германия и определяется малой шириной запрещенной зоны (0.72 эВ при абсолютном нуле температуры); в области прозрачности Ge для инфракрасного излучения преобладает поглощение на свободных тер-

могенерированных носителях заряда, преимущественно на дырках [3,10,11].

Одним из направлений повышения температурной стабильности эксплуатационных характеристик инфракрасной оптики на основе германия является увеличение ширины запрещенной зоны полупроводникового материала путем введения в Ge изовалентного элемента — кремния. Ширина запрещенной зоны в системе Ge–Si возрастает от 0.72 до 1.2 эВ при абсолютном нуле [12].

Известно, что монокристаллы твердых растворов Ge–Si используются в микро- и оптоэлектронике, они применяются для изготовления солнечных элементов, фотодетекторов, рентгеновских и нейтронных монохроматоров,  $\gamma$ -детекторов, терморезисторов и высокотемпературных термоэлектрических генераторов. Вместе с тем данные о влиянии добавок Si на температурное поведение оптических свойств германия ограничены и носят преимущественно качественный характер [12,13].

Для практического применения необходимы кристаллы Ge–Si с низкой плотностью дислокаций, выращивание которых является сложной задачей, поскольку компоненты значительно различаются по параметру решетки и температуре плавления. Способ повышения кристаллического качества монокристаллов твердых растворов системы германий–кремний предложен в работе [14]. Решение проблемы заключается в использовании постепенной подпитки расплава германия кремнием путем растворения стержней Si, размещенных в специальном держателе параллельно оси выращивания. Растворение стержней начинается лишь после затравливания и выхода кристалла германия на диаметр при приведении их в соприкосновение с поверхностью расплава.

В работе [15] для повышения температурной стабильности свойств оптических монокристаллов германия нами предложено вводить в исходную загрузку, наряду с

основной легирующей добавкой — сурьмой, также кремний и дополнительно теллур. Максимальный эффект от легирования наблюдается в кристаллах с удельным электрическим сопротивлением  $3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . В случае тройного легирования для кристаллов, содержащих кремний в количестве от 0.05 до 0.15 ат%, с концентрацией теллура  $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , значения коэффициента оптического поглощения на длине волны 10.6 мкм при  $60^\circ\text{C}$  составляют от 0.060 до  $0.058 \text{ см}^{-1}$ , т.е. ниже соответствующего значения для монокристаллов, легированных только сурьмой ( $0.065 \text{ см}^{-1}$ ).

Границы интервала концентраций кремния и теллура обусловлены тем, что при меньших значениях положительный эффект отсутствует, а при концентрациях, превышающих указанные пределы, ухудшается кристаллическое качество монокристаллов как следствие большого различия ионных радиусов германия и легирующих компонентов, в большей степени — теллура. Кроме того, высокие летучесть и токсичность теллура создают дополнительные технологические трудности выращивания монокристаллов. В связи с этим настоящая работа направлена на повышение температурной стабильности оптических свойств кристаллов путем увеличения содержания в них кремния с сохранением монокристаллическости за счет исключения теллура из числа легирующих добавок.

Цель работы — исследование влияния добавок кремния в количестве  $> 0.15 \text{ ат\%}$  на оптические свойства монокристаллов германия, легированных сурьмой.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы твердых растворов Ge–Si выращивали методом Чохральского из кварцевого тигля на установке типа „Редмет“ в атмосфере аргона при избыточном давлении 0.02 МПа. Масса загрузки зонноочищенного германия марки ГПЗ-1 (германий поликристаллический зонноочищенный) составляла 4 кг, диаметр выращенных слитков был 40–60 мм. Кристаллографическое направление выращивания было [111], скорость вращения тигля составляла 4–6 об/мин, скорости вращения и подъема затравки — 20 об/мин и 0.1–0.5 мм/мин соответственно. Основную легирующую добавку сурьму вводили в загрузку в форме лигатуры Ge–Sb. При введении кремния в исходную загрузку в необходимом количестве, рассчитанном исходя из заданной его концентрации в кристалле ( $> 0.15 \text{ ат\%}$ ) и значения эффективного коэффициента распределения [16], нарушалась монокристаллическость получаемого материала. Повышение структурного качества кристаллов достигали с использованием способа постепенного насыщения расплава путем введения кремния по способу, предложенному в [14].

Из выращенных кристаллов изготавливали полированные образцы в форме плоскопараллельных пластин толщиной 1.0 см для определения оптических характеристик. Спектр оптического пропускания регистрировали в диапазоне длин волн от 2.5 до 16.6 мкм (волновые

числа  $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ ) с помощью инфракрасного (ИК) фурье-спектрометра SPECTRUM ВХП. Точность определения оптического пропускания составляла  $\pm 0.1\%$ . Для измерений при повышении температуры до  $60^\circ\text{C}$  использовали нагревательную приставку, обеспечивающую стабильное термостатирование образца с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

По полученным спектрам определяли оптическое пропускание  $T$  на длине волны 10.6 мкм и рассчитывали коэффициент поглощения по формуле

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left[ \left( \frac{(1-r)^4}{4r^4T^2} + \frac{1}{r^2} \right)^{1/2} - \frac{(1-r)^2}{2r^2T} \right],$$

где  $t$  — толщина исследуемого образца,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $r$  — коэффициент отражения.

## 3. Результаты и обсуждение

Выращены однородные монокристаллы твердых растворов Ge–Si с содержанием кремния от 0.2 до 0.8 ат%, легированные сурьмой до удельного электрического сопротивления  $2\text{--}3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Фотография кристалла с содержанием Si 0.6–0.8 ат% представлена на рис. 1.

Плотность дислокаций в экспериментальных кристаллах в интервале концентрации Si от 0.2 до 0.8 ат% составляет  $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ . С увеличением доли кремния до 1.5 ат% плотность дислокаций резко возрастает. В слитках с содержанием кремния от 2.0 до 2.5 ат% фор-

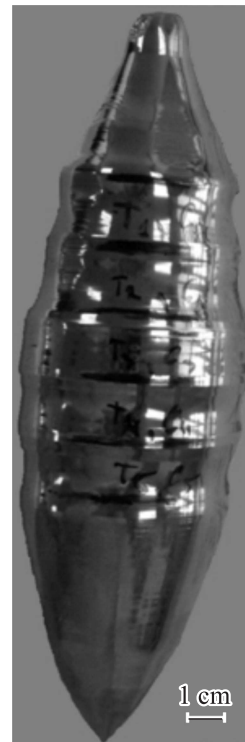


Рис. 1. Кристалл Ge–Si с содержанием 0.6–0.8 ат% Si.

мируется секторная структура и микросегрегационная неоднородность, как показано на рис. 2, *a*.

При увеличении концентрации кремния до 3.0 ат% появляются некогерентные гетерогенные включения и нарушается монокристалличность слитка (рис. 2, *b*).

Из однородных монокристаллов с концентрацией кремния от 0.2 до 0.8 ат% изготавливали полированные образцы для измерения оптического пропускания.

Результаты исследования оптических характеристик экспериментальных образцов в исследуемом интервале концентраций кремния при комнатной температуре и нагревании до 60°C представлены на рис. 3 и в таблице.

На рис. 3 приведены спектры пропускания кристалла Ge–Si, легированного сурьмой, с содержанием кремния в количестве 0.6 ат% и удельным электрическим сопротивлением 3 Ом·см.

Установлено, что при волновом числе 943 см<sup>-1</sup>, которое соответствует длине волны 10.6 мкм, при комнатной температуре оптическое пропускание эксперимен-

Оптические характеристики монокристаллов Ge–Si на длине волны 10.6 мкм

Концентрация Si, ат.%	Удельное сопротивление, Ом·см	25°C		60°C	
		<i>T</i> , %	$\alpha$ , см <sup>-1</sup>	<i>T</i> , %	$\alpha$ , см <sup>-1</sup>
0.0	3.0	46.10	0.015	43.10	0.065
0.2	3.0	46.10	0.015	43.35	0.060
0.3	3.0	46.20	0.013	43.50	0.058
0.8	2.0	45.60	0.024	43.80	0.053
0.6	2.0	45.40	0.027	43.70	0.054
0.6	3.0	46.20	0.013	43.55	0.057

тального кристалла составляет 46.20% (рис. 3). Данному значению *T* отвечает коэффициент поглощения 0.013 см<sup>-1</sup>. При возрастании температуры от комнатной до 60°C пропускание снижается до 43.55% (рис. 3), соответственно коэффициент поглощения возрастает до 0.057 см<sup>-1</sup>. Приведенное значение  $\alpha$  при 60°C на 0.008 см<sup>-1</sup> меньше коэффициента поглощения кристалла с удельным электрическим сопротивлением 3 Ом·см, не содержащего добавки кремния.

Для образцов с удельным сопротивлением 2 Ом·см при содержании кремния 0.6 ат% коэффициент поглощения при высокой температуре снижается еще больше, до 0.054 (см. таблицу). Вместе с тем при уменьшении удельного сопротивления с 3 до 2 Ом·см наблюдается уменьшение оптического пропускания кристалла при комнатной температуре от 46.20 до 45.4%, что соответствует данным, приведенным в работах [1,6,8,9], и является, вероятно, следствием роста примесного поглощения, вызванного возрастанием концентрации сурьмы. Минимальный измеренный коэффициент поглощения отвечает верхней границе исследуемого интервала концентраций кремния. Для образца с удельным электрическим сопротивлением 2 Ом·см, содержащего 0.8 ат% Si, значение  $\alpha$  составляет 0.053 см<sup>-1</sup>.

#### 4. Заключение

В монокристаллах германия, легированных сурьмой, с удельным электрическим сопротивлением 3 Ом·см при повышении температуры от комнатной до 60°C коэффициент поглощения на длине волны 10.6 мкм возрастает от 0.015 до 0.065 см<sup>-1</sup>. Экспериментально доказано, что введение кремния повышает температурную стабильность оптических характеристик кристаллов. При увеличении концентрации кремния до 0.6% коэффициент оптического поглощения при 60°C снижается от 0.065 до 0.057 см<sup>-1</sup>.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 16-43-240719.

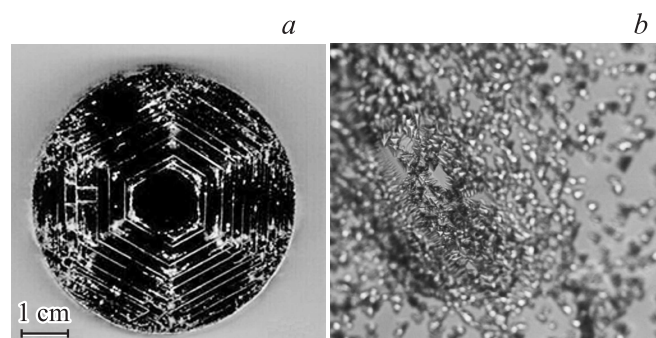


Рис. 2. Микроструктура слитков с концентрацией кремния 2.5 (*a*) и 3.0 ат%,  $\times 450$  (*b*).

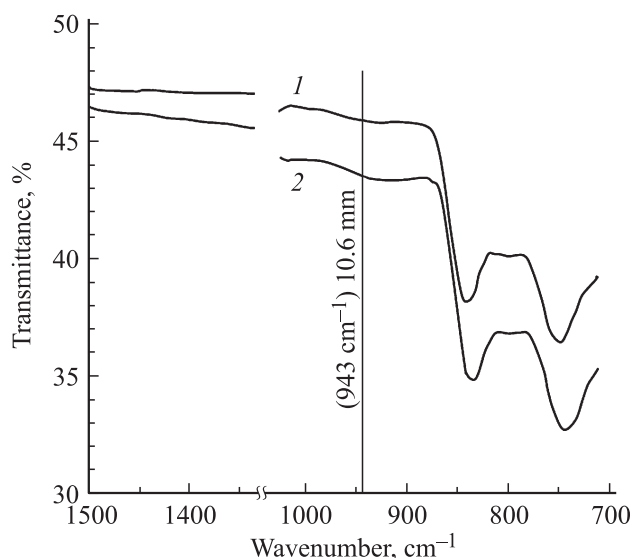


Рис. 3. ИК спектры пропускания кристалла Ge–Si, легированного сурьмой, с содержанием кремния 0.6 ат% и удельным электрическим сопротивлением 3 Ом·см в интервале волновых чисел от 1500 до 700 см<sup>-1</sup> при 25 (*1*) и 60°C (*2*).

## Список литературы

- [1] E.D. Capron, O.L. Brill. *Appl. Optics*, **12**, 569 (1973).
- [2] P.J. Bishop, A.F. Gibson. *Appl. Optics*, **12**, 2549 (1973).
- [3] D.J. Pedder. Patent WO 1987000297 A1. Plessey overseas Limited [GB/GB]; application number: PCT/GB86/00389; filling date: 04.07.1986; publication date: 15.01.1987.
- [4] L. Cor Claeys, E. Simoen. *Germanium-based technologies: from materials to devices* (Oxford, Elsevier, 2007) p. 18.
- [5] B. Depuydt, A. Theuwis, I. Romandic. *Mater. Sci. Semicond. Processing*, **9** (4–5), 437 (2006).
- [6] И.М. Несмелова, Н.И. Астафьев. *Прикладная физика*, № 5, 33 (2007).
- [7] K.A. Osmer, C.J. Pruszynski, J. Richter. *Proc. SPIE*, **1112**, 83 (1989).
- [8] *Umicore Germanium Optics Leading the Way in Infrared Optics*. [http://com.umicore.com/en/materials/library/brochures/AndMarketingMaterial/show\\_GermaniumOpticsBrochure.pdf](http://com.umicore.com/en/materials/library/brochures/AndMarketingMaterial/show_GermaniumOpticsBrochure.pdf)
- [9] [http://www.tydexoptics.com/materials1/for\\_transmission\\_optics/germanium/](http://www.tydexoptics.com/materials1/for_transmission_optics/germanium/)
- [10] Р. Бьюб. *Фотопроводимость твердых тел* (М., Изд-во иностр. лит., 1962).
- [11] W. Kaiser, R.J. Collins, H.Y. Fan. *Phys. Rev.*, **91** (6), 1380 (1954).
- [12] G. Kissinger, S. Pizzini. *Silicon, Germanium, and their alloys: growth, defects, impurities and nanocrystals* (Crc Press Llc, 2015).
- [13] N.V. Postikova, A.Ya. Gubenko. RF Patent № 1461046 (1996).
- [14] N.V. Abrosimov, S.N. Rossolenko, W. Thieme, A. Gerhardt, W. Schröder. *J. Cryst. Growth.*, **174**, 182 (1997).
- [15] О.И. Подкопаев, А.Ф. Шиманский, С.А. Копыткова, Р.А. Филатов, Н.О. Голубовская. *ФТП*, **10**, 1309 (2016). [O.I. Podkopaev, A.F. Shimanskiy, S.A. Kopytkova, R.A. Filatov, N.O. Golubovskaya. *Semiconductors*, **50**, 1287 (2016)].
- [16] I. Yonenaga, A. Matsu, S. Tozawa, K. Sumino, T. Fukuda. *J. Cryst. Growth*, **154**, 275 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

## The effect of silicon additive on the properties of germanium single crystals for infrared optics

A.F. Shimanskii<sup>1</sup>, T.O. Pavlyuk<sup>2</sup>, S.A. Kopytkova<sup>2</sup>, R.A. Filatov<sup>1</sup>, A.N. Gorodishcheva<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Siberian Federal University, 660047 Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup> Joint-stock company „Germanium“, 660027 Krasnoyarsk, Russia

<sup>3</sup> Reshetnev Siberian State Aerospace University, 660037 Krasnoyarsk, Russia

**Abstract** Homogeneous Sb-doped single crystals of Ge–Si solid solutions were grown with silicon content from 0.2 to 0.8 at.%. The optical absorption of single crystals with resistivity 2–3 Ω · cm was studied by the infrared Fourier spectroscopy at the 10.6 μm wavelength and in the temperature range from 25 to 60 °C. It was established that the introduction of silicon additives into antimony-doped germanium improves the temperature stability of optical properties of the crystals.