



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81729 (13) C2
(51) МПК (2006)
C30B 15/00
C30B 29/08
C30B 33/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ОПТИЧНИЙ ГЕРМАНІЙ

1

(21) а200612587
(22) 29.11.2006
(24) 25.01.2008
(72) ПЕКАР ГРИГОРІЙ СОЛОМОНОВИЧ, UA,
СИНГАЇВСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР ФЕДОРОВИЧ, UA
(73) ПЕКАР ГРИГОРІЙ СОЛОМОНОВИЧ, UA,
СИНГАЇВСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР ФЕДОРОВИЧ, UA
(56) SU, 171586, 26.05.1965
SU, 298165, 01.10.1971
SU, 623394, 23.05.1982
SU, 1461046, A1, 27.10.1996
RU, 2014372, C1, 15.06.1994
RU, 2261295, C1, 27.09.2005
Технология полупроводниковых материалов. Пер.
с англ. под ред. М.И. Иглицына.- М.: Оборонгиз.-
1961.- С. 128-146
Грамацкий В.И., Макаренко А.П., Блохина Г.С.,

2

Каплунов И.А., Смирнов Ю.М. Оптические свойства легированных кристаллов германия// Электрон. Процессы в кристаллах и тонк. Слосях. Физ. Науки.: Межвуз. Сб. Кишинев.- 1990.- С. 31-36.

Смирнов Ю.М., Каплунов И.А. Монокристаллы германия для инфракрасной оптики// Материаловедение.- №5.- 2004.- С. 48-52
Каплунов И.А. Внутренние напряжения и дислокационная структура крупногабаритных монокристаллов германия для инфракрасной оптики// Оптик. ж.- 73.- №2.- 2006.- С. 85-91.

(57) Кристали оптичного германію, що містять електрично-активні атоми донорної домішки у концентрації $1 \cdot 10^{13}$ - $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, які відрізняються тим, що як донорну домішку використовують натрій.

Запропонований винахід відноситься до кристалів напівпровідникових матеріалів і може бути використаний на підприємствах оптоелектронної промисловості для створення кристалів для оптичних елементів інфрачервоної техніки.

Аналогом запропонованого технічного рішення є кристали оптичного германію з покращеними оптичними характеристиками, які після вирощування піддані термообробці при температурі 1140-1200K протягом 60-100 годин у температурному полі з направленим по радіусу градієнтом температур у межах 3,0-12,0K/см [1].

Недоліком цього рішення є високе (на рівні 2,0-3,0%) значення розсіювання інфрачервоного випромінювання у кристалах, складність одержання матеріалу та, як наслідок, його висока собівартість. За цих причин зазначене технічне рішення не набуло промислового застосування.

Прототипом технічного рішення, яке пропонується, є кристали оптичного германію, леговані сурмою [2], у яких концентрація електрично активних атомів сурми становить

$1 \cdot 10^{13}$ - $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При таких концентраціях електрично активних донорних атомів величина питомого опору матеріалу лежить у межах 5-40 Ом·см. Такі кристали (зазначені далі як кристали Ge:Sb) мають високе значення прозорості у інфрачервоному спектральному діапазоні: коефіцієнт оптичного поглинання у спектральному діапазоні довжин хвиль від 2 до 11мкм становить $0,02$ - $0,03 \text{ см}^{-1}$. Зазначене легування сурмою забезпечує такі властивості германію, що зумовлюють його високу оптичну прозорість: 1) достатньо високу електропровідність n-типу, внаслідок чого не відбуваються притаманні германію р-типу переходи за участю підзон валентної зони, які призводять до збільшення коефіцієнту поглинання інфрачервоного випромінювання принаймні на порядок порівняно з германієм n-типу; 2) найменшу, порівняно з іншими відомими та вивченими донорними домішками (As, P, тощо), величину розсіювання іонізованими домішками.

Технічне рішення прототипу використовують всі виробники оптичного германію, зокрема, відомі

(13) C2

(11) 81729

(19) UA

промислові фірми. Величина прозорості цього матеріалу у інфрачервоному спектральному діапазоні задовольняє технічним вимогам багатьох типів інфрачервоних приладів та систем.

Недоліками прототипу, які проявляються при застосуванні кристалів оптичного германію для створення новітніх приладів і систем інфрачервоної техніки, є недостатній рівень однорідності розподілу оптичного пропускання по об'єму кристалу, а також недостатньо високе значення направленої оптичного пропускання випромінювання у інфрачервоному спектральному діапазоні, яке визначається величиною малокутового розсіювання цього випромінювання. Зазначені недоліки виникають у кристалах Ge:Sb як наслідок неоднорідностей розподілу домішкових атомів в об'ємі кристалів, а також порушень структури кристалічної ґратки у вигляді макро- та мікронеоднорідностей. Такі макро- та мікронеоднорідності існують у кристалах Ge:Sb у вигляді скупчень дислокацій, домішкових включень, порушень періодичності кристалічної ґратки, тощо.

Притаманна кристалам Ge:Sb (прототип) значна величина малокутового розсіювання інфрачервоного випромінювання, яка у багатьох випадках не є визначальним фактором при виготовленні дискретних оптичних елементів інфрачервоної техніки (лінз, вікон, тощо), є принципово важливим параметром при виготовленні багатоелементних оптичних систем (наприклад, об'єктивів), оскільки наявність такого розсіювання призводить до зменшення роздільної здатності систем інфрачервоної техніки, виготовлених на основі кристалів Ge:Sb.

Задачею запропонованого винаходу є збільшення величин оптичного пропускання та направленої оптичного пропускання кристалів у діапазоні довжин хвиль 2-11 мкм, а також збільшення ступеня однорідності розподілу оптичного пропускання по об'єму кристалу.

Поставлена задача вирішена тим, що у кристалах оптичного германію із вмістом електричне активних атомів донорної домішки у концентрації $1 \cdot 10^{13}$ - $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, як донорна домішка використовується натрій.

Експериментально встановлено, що поза межами зазначеного діапазону концентрацій донорної домішки відбувається зменшення прозорості кристалів германію у інфрачервоному спектральному діапазоні випромінювання. При концентраціях натрію нижче за $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ таке зменшення обумовлено поглинанням випромінювання при переході носіїв між підзонами валентної зони. При концентраціях натрію вище за $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ зменшення прозорості обумовлено зростанням розсіювання випромінювання вільними електронами.

Новизною запропонованого рішення є те, що в порівнянні з прототипом, у якому кристал германію є легованим сурмою, у запропонованому рішенні кристал є легованим натрієм.

Приклади реалізації винаходу.

1. Монокристал германію, легований натрієм (зазначений далі як кристал Ge:Na), вирощували у

формі циліндра діаметром 25,4 мм та довжиною 400 мм. Вирощування проводили у промисловій установці типу "Редмет-10М" шляхом витягування з розплаву на монокристалічну затравку. Як вихідний матеріал використовувався промисловий германій полікристалічний зонноочищений виробництва Запорізького титано-магнієвого комбінату. Вихідний матеріал у кількості 9,5 кг разом з джерелом натрію розміщували у графітовому тиглі і розплавляли при температурі 970°C . Швидкість витягування кристалу з розплаву на монокристалічну затравку становила 1,5 мм/хв. Довжина вирощеного кристалу становила 200 мм.

Для проведення порівняльних вимірів за тих же технологічних умов, які наведені вище, проводили вирощування монокристалу Ge:Sb (технічне рішення прототипу) з тими ж формою і розмірами. Для одержання кристалу Ge:Sb при вирощуванні до вихідного матеріалу додавали сплав германію з сурмою.

2. На такий же спосіб, як зазначено у Прикладі 1, вирощували кристали Ge:Na (запропоноване рішення) та, для порівняння, Ge:Sb (прототип) діаметром 50 мм. При цьому швидкість витягування кристалів з розплаву на монокристалічну затравку становила 1,0 мм/хв. Решта технологічних параметрів була такими ж, як у Прикладі 1.

У таблиці 1 наведені величини оптичного пропускання кристалу германію, легованого сурмою (Ge:Sb) (прототип), та кристалу германію, легованого натрієм (Ge:Na) (запропоноване рішення) діаметром 50 мм (Приклад 2). Концентрація електричне активних атомів легуючої домішки у кристалах обох типів, тобто у кристалах, легованих сурмою (Ge:Sb), та у кристалах, легованих натрієм (Ge:Na), становила $(4 \div 6) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Наявність та вміст домішок сурми та натрію у кристалах обох типів були встановлені за допомогою нейтронно-активаційного аналізу. Виміри оптичного пропускання проводили при різних довжинах хвиль випромінювання на плоскополірованих зразках товщиною 5 мм при кімнатній температурі.

Таблиця 1

Довжина хвилі, мкм	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,00	11,00
Оптичне пропускання у кристалі Ge:Na (запропоноване рішення), %	46,18	46,71	47,12	46,54	46,18	46,07	45,99	45,76	45,71	45,63
Оптичне пропускання у кристалі Ge:Sb (прототи	46,07	46,43	46,73	46,23	45,96	45,60	45,35	45,07	44,96	44,82

п),%											
Відносне збільшення оптичного пропускання у запропонованому рішенні порівняно з прототипом, %	0,24	0,60	1,32	0,67	0,48	1,03	1,41	1,53	1,67	1,80	

Як видно з таблиці 1, значення оптичного пропускання в інфрачервоному спектральному діапазоні у кристалі Ge:Na (запропоноване рішення) є більшими, ніж у кристалі Ge:Sb (прототип). Одержані при застосуванні запропонованого рішення значення оптичного пропускання у інфрачервоному спектральному діапазоні є близькими до теоретичного границі цієї величини для германія. Так, наприклад, при довжині хвилі інфрачервоного випромінювання 5,0 мкм теоретична границя оптичного пропускання для германія становить біля 47%, відповідне експериментальне значення для кристалів Ge:Sb (прототип) дорівнює 46,23%, а для кристалів Ge:Na (запропоноване рішення) - 46,54%.

Величини коефіцієнтів направлено оптичного пропускання кристалів Ge:Sb та Ge:Na становили, відповідно, 0,39 та 0,41, тобто відносне збільшення коефіцієнту направлено оптичного пропускання при застосуванні запропонованого рішення становило біля 5%. Величина розсіювання у кристалах Ge:Sb та Ge:Na на довжині хвилі 10,6 мкм становила, відповідно, 4,0-5,0% та 1,2-1,5%, тобто застосування запропонованого рішення дозволяло зменшити величину розсіювання більш ніж втричі.

Для визначення ступеня неоднорідності розподілу оптичного пропускання по об'єму кристала на практиці вдаються до непрямого методу контролю, а саме, до вимірів питомого електричного опору, з величиною якою корелює значення оптичного пропускання. Виміри питомого електричного опору проводили на кристалах Ge:Na (запропоноване рішення) та Ge:Sb (рішення прототипу) довжиною 400 мм, вирощених згідно Прикладу 1. Питомий електричний опір обох кристалів, виміряний на їхньому верхньому та нижньому торцях, становив, відповідно, 25 та 12 Ом·см для кристалу Ge:Sb і 24 та 22 Ом·см для кристалу Ge:Na. Виміряна різниця значень питомого електричного опору на торцях кристалу-прототипу повністю корелює із даними, наведеними для таких кристалів у літературі [2]. Таким чином, у кристалі, що вирощений за запропонованим рішенням, ступінь однорідності по довжині кристалу величини питомого електричного

опору і корельованого з цією величиною значення оптичного пропускання кристалу збільшується порівняно з рішенням прототипу більше, ніж у 6 разів.

Одержуване шляхом застосування запропонованого технічного рішення збільшення величин оптичного пропускання та направлено оптичного пропускання кристалів у інфрачервоному спектральному діапазоні, а також збільшення ступеня однорідності розподілу оптичного пропускання по об'єму кристалу зумовлені такими фізичними причинами.

Як сурма, так і натрій, є мілкими домішками донорного типу. У легованих кристалах германію атоми сурми, елементу 5-ї групи періодичної системи елементів, заміщують атоми германію у вузлах кристалічної ґратки. Натрій, елемент 1-ї групи періодичної системи, є домішкою донорного типу у кристалах германію за умов розташування його атомів у міжвузлях. Розбіжність у величинах ковалентних радіусів германію та сурми (які

дорівнюють $1,22 \text{ \AA}$ та $1,38 \text{ \AA}$, відповідно) призводить до більшої деформації кристалічної ґратки германію, ніж та деформація, яка зумовлена невеликими за розміром (іонний радіус

$0,95 \text{ \AA}$) міжвузловими іонами натрію. Як наслідок цього, кількість макро- та мікронеоднорідностей кристалічної ґратки у кристалах Ge:Na є меншою, ніж у кристалах Ge:Sb, що призводить до збільшення величин оптичного пропускання та направлено оптичного пропускання кристалів у інфрачервоному спектральному діапазоні, а також збільшення ступеня однорідності розподілу оптичного пропускання по об'єму кристалу.

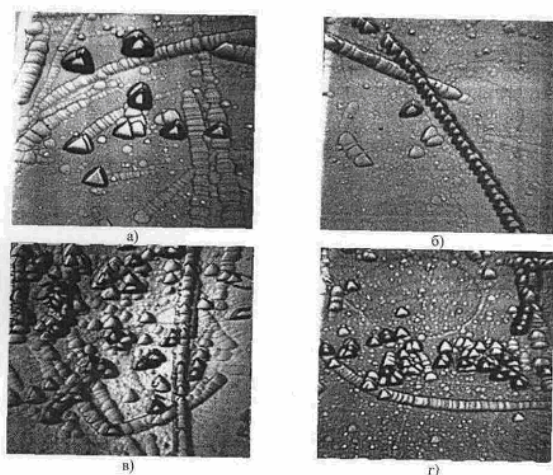
Доказом більш високого рівня досконалості кристалічної ґратки кристалів Ge:Na порівняно з кристалами Ge:Sb є той факт, що ширина на половині висоти максимуму кривих качання дифракції рентгенівських променів (відбиття (400), $\text{CuK}_{\alpha 1}$ випромінювання) у кристалах Ge:Na є значно меншою, ніж у Ge:Sb. Крім того, густина ямок травлення, і, відповідно, густина дислокацій у кристалах Ge:Na є у декілька разів меншою, ніж у кристалах Ge:Sb, одержаних за таких же технологічних умов вирощування. Це видно з порівняння фіг. 1а та 1в, а також, відповідно, 1б та 1г на фіг. 1. На цьому рисунку приведені типові мікрофотографії поверхні (111) центральної (а, б) та периферійної (в, г) ділянок монокристалів Ge:Sb (а, в) та Ge:Na (б, г), вирощених згідно з Прикладом 1. Площа ділянок становила $500 \times 500 \text{ мкм}^2$. Перед вимірами кристали травили у селективному травнику $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ протягом 2 годин при кімнатній температурі. З рисунків видно, що густина ямок травлення (і, відповідно, і густина дислокацій) як у центральній, так і на периферійних ділянках кристалів Ge:Na є приблизно вдвічі меншою, ніж у кристалах Ge:Sb: густина ямок травлення становить, відповідно, $6,0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ та $1,2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ у центральній і на периферійних ділянках кристалів Ge:Na і $1,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ та $2,4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ у центральній і на периферійних ділянках кристалів Ge:Sb.

Менший вміст макро- та мікронеоднорідностей у кристалах Ge:Na порівняно з кристалами Ge:Sb призводить до зменшення малокутового розсіювання інфрачервоного випромінювання і, відповідно, до збільшення величини направленого пропускання кристалів.

Більш високий ступінь однорідності розподілу величини питомого електричного опору (і, відповідно, величини оптичного пропускання у інфрачервоному діапазоні) у кристалах Ge:Na порівняно з кристалами Ge:Sb може бути пов'язаним з тим, що значення граничної розчинності натрію у германії є близьким до оптимальної концентрації донорної домішки у оптичному германії. Це припущення підтверджується тим, що вміст натрію у вирощуваних кристалах Ge:Na мало залежить від вмісту натрію у розплаві, з якого вирощуються кристали. Саме тому концентрація натрію (і, відповідно, питомий електричний опір і оптичне пропускання) залишаються майже незмінними по довжині кристалу, незалежно від того, що у процесі вирощування кристалів вміст натрію у розплаві зростає. У випадку кристалів Ge:Sb гранична розчинність сурми у германії (біля $3 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ при 800°C) є набагато більшою від значення оптимальної концентрації донорної домішки у оптичному германії (яка дорівнює біля $1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$), і тому по мірі збільшення вмісту сурми у розплаві, яке відбувається в процесі росту кристалу, збільшується і вміст сурми у кристалі. Саме тому нижня частина кристалу Ge:Sb має значно менший електричний опір, ніж верхня частина кристалу.

1. Патент России № 2261295, кл. C30B15/00, 2004.

2. Технология полупроводниковых материалов. Пер. с англ. под ред. М.И.Иглицына. М.: Оборонгиз, 1961. - 314 с.



Фігура 1