

Исследование влияния легирования на температурную стабильность оптических свойств монокристаллов германия

© О.И. Подкопаев*, А.Ф. Шиманский⁺, С.А. Копыткова*, Р.А. Филатов⁺, Н.О. Голубовская⁺

* Акционерное общество „Германий“,
660027 Красноярск, Россия

⁺ Сибирский федеральный университет,
660047 Красноярск, Россия

E-mail: shimanaf@mail.ru

(Получена 22 сентября 2016 г. Принята к печати 17 марта 2016 г.)

Методом ИК Фурье-спектрометрии проведено исследование влияния легирования на оптическое пропускание монокристаллов германия. Установлено, что введение добавок кремния и теллура в германий, легированный сурьмой, позволяет повысить температурную стабильность оптических свойств кристаллов.

1. Введение

Производство инфракрасной (ИК) оптики является крупнейшей сферой потребления монокристаллического германия. 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 $\sim 0.02 \text{ см}^{-1}$ [1,2]. В Ge преобладает поглощение на свободных носителях заряда, особенностью 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 специальных методов очистки, используют легирование германия донорными добавками, как правило, — сурьмой. Германий, легированный сурьмой, с удельным электрическим сопротивлением от 3 до 40 Ом·см, широко применяется в производстве оптических элементов — линз, объективов, окон, фильтров и т.п. Данный материал надлежащей степени очистки, в отсутствие малоугловых границ, и с содержанием дислокаций менее 10^4 см^{-2} обладает высокой прозрачностью порядка 46.0%, коэффициент поглощения α вблизи края полосы поглощения на длине волны 10.6 мкм составляет $0.015\text{--}0.035 \text{ см}^{-1}$ [1,5,6]. Важным недостатком оптического германия является значительное снижение пропускания при нагревании выше 45°C. Например, при 60°C у кристаллов с удельным электрическим сопротивлением от 3 до 5 Ом·см коэффициент поглощения возрастает до $\sim 0.065 \text{ см}^{-1}$ [7,8]. При более высоких значениях удельного электрического сопротивления коэффициент поглощения становится еще выше.

Одним из направлений повышения температурной стабильности оптических свойств инфракрасной оптики на основе германия является использование халькогенидных стекол типа Ge-As-Se, Ge-As-Te и т.п. [9,10].

Другой подход заключается в легировании германия различными добавками, однако он недостаточно развит в

настоящее время и немногочисленные данные о влиянии легирования на температурное поведение оптических свойств носят качественный характер [11,12].

В связи с этим цель работы заключалась в исследовании влияния добавок кремния и теллура на температурную стабильность оптического пропускания монокристаллов германия, легированного сурьмой.

Выбор кремния и теллура в качестве легирующих добавок основан на следующих соображениях. Максимальная концентрация электронов, образующихся в германии, как следствие ионизации сурьмы, при температуре выше температуры истощения доноров равна концентрации донорных атомов $n_d = N_d$. Концентрация термически генерированных собственных дырок определяется уравнением

$$p_i = N_v \exp(-E_g/2k_B T), \quad (1)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, N_v — плотность электронных состояний в валентной зоне. Очевидно, что критическая температура T_{cr} , начиная с которой в полупроводнике преобладают собственные носители заряда и исчерпывается влияние донорной добавки, отвечает условию $n_d = p_i$ или

$$n_d = N_d = p_i = N_v \exp(-E_g/2k_B T_{cr}). \quad (2)$$

Отсюда

$$T_{cr} = \frac{E_g}{\ln(N_v/N_d)2k_B}. \quad (3)$$

Таким образом, чтобы увеличить T_{cr} , и повысить, тем самым, температурную стабильность свойств полупроводника, необходимо, либо повышать концентрацию донорной примеси, либо добиваться увеличения ширины запрещенной зоны E_g . Для германия, применяемого в оптическом производстве, первый путь не эффективен, так как увеличение концентрации сурьмы приводит к значительному возрастанию поглощения вследствие примесного разупорядочения кристаллической решетки германия [5]. Таким образом, наиболее приемлемым является введение в него кремния.

Подобный подход применялся в работе [12], авторы которой для повышения термостабильности электрических свойств кристаллов германия, легированного Sb, вводили в расплав, наряду с сурьмой, электрически нейтральные примеси — свинец и кремний, взятые в равном количестве. Вместе с тем в данной работе не рассмотрено влияние легирования на оптические характеристики кристаллов. Выбор теллура в качестве легирующей добавки обусловлен тем, что теллур в германии может быть двукратно ионизованным и создавать глубокие уровни 0.1 и 0.30 эВ, что может повлиять на оптические свойства кристаллов при повышенной температуре.

2. Методика проведения экспериментов

Монокристаллы германия 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 30–40 мм. Кристаллографическое направление выращивания было [111], скорость вращения тигля 6 об/мин, скорость вращения затравки 20 об/мин, скорость подъема затравки 0.5 мм/мин. Легирующие добавки — сурьму и теллур использовали в виде лигатуры Ge–Sb и Ge–Te, кремний в требуемом количестве добавляли в чистом виде.

Из полученных кристаллов изготавливали полированные образцы в форме плоскопараллельных пластин толщиной 1 см для определения оптических характеристик. Спектр оптического пропускания регистрировали в диапазоне длин волн от 2.5 до 16.6 мкм (волновое число 4000–600 см⁻¹) с помощью ИК Фурье-спектрометра SPECTRUM ВХП. Точность определения оптического пропускания составляла ±0.1%. Для измерений при повышении температуры до 60° использовали нагревательную приставку, обеспечивающую стабильное термостатирование образца с точностью ±0.1°.

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

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

где t — толщина исследуемого образца (см), α — коэффициент поглощения, r — коэффициент отражения.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры пропускания кристалла германия, легированного сурьмой, с удельным электрическим сопротивлением 3 Ом·см при комнатной

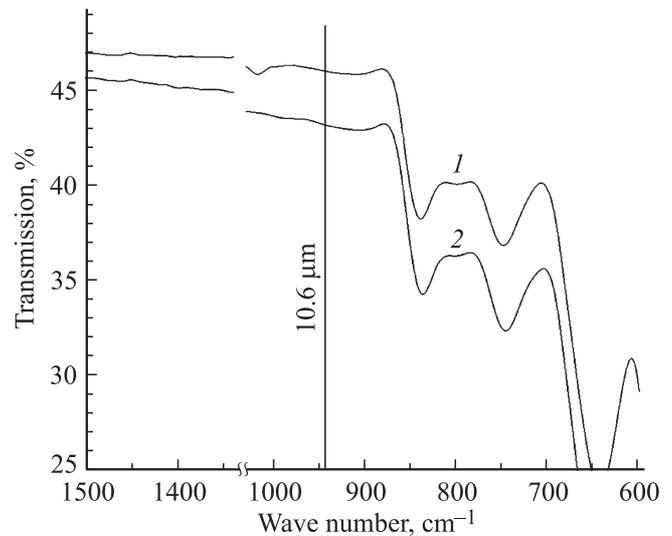


Рис. 1. ИК-спектры пропускания кристалла германия, легированного сурьмой, с удельным электрическим сопротивлением 3 Ом·см при T , °C: 1 — 20, 2 — 60.

температуре и 60° в диапазоне волновых чисел от 600 до 1500 см⁻¹.

Из приведенных данных следует, что оптическое пропускание инфракрасного излучения для исследуемого образца на волновом числе 943 см⁻¹, которое отвечает длине волны 10.6 мкм, при комнатной температуре составляет 46.0%. Увеличение температуры приводит к снижению пропускания. При температуре 60°С оптическое пропускание составляет 43.10%.

При увеличении удельного электрического сопротивления образца до 7 Ом·см, вследствие уменьшения содержания в кристалле сурьмы, пропускание при комнатной температуре практически не изменяется. В то же время при повышенной температуре оно снижается заметно сильнее, чем у трехомного образца, до 42.80%, что соответствует более низкой концентрации донорных электронов, участвующих в компенсации термически генерированных собственных дырок. Результаты проведенных экспериментов коррелируют с известными данными [8], согласно которым наиболее высокой температурной стабильностью характеризуются монокристаллы германия с удельным электрическим сопротивлением 3 Ом·см, что отвечает содержанию сурьмы в кристалле $7 \cdot 10^{14}$ см⁻³.

По величине оптического пропускания рассчитан коэффициент поглощения ИК-излучения в исследуемых кристаллах с сопротивлением 3 и 7 Ом·см, значения которого при комнатной температуре составили 0.0168 и 0.0185 соответственно (см. таблицу).

С целью повышения температурной стабильности кристаллов в расплав германия одновременно с сурьмой вводили кремний и теллур в количествах $0.5 \cdot 10^{20}$ – $1.2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ и $1 \cdot 10^{19}$ – $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³, что, согласно значениям эффективного коэффициента рас-

Оптические свойства монокристаллов германия на длине волны 10.6 мкм в зависимости от концентрации легирующих добавок в расплаве и температуры

№ п. п.	Концентрация легирующих добавок в расплаве, см ⁻³			Удельное электрическое сопротивление при T = 20°C, Ом · см	Оптическое пропускание, %	Коэффициент поглощения, см ⁻¹	Оптическое пропускание, %	Коэффициент поглощения, см ⁻¹				
	Sb	Si	Te						температура 20°C		температура 60°C	
									температура 20°C	температура 60°C	температура 20°C	температура 60°C
1	2.5 · 10 ¹⁷	—	—	~ 3.0	46.00	0.0168	43.10	0.0652				
2	2.5 · 10 ¹⁷	0.5 · 10 ²⁰	—	~ 3.0	46.00	0.0168	43.20	0.0634				
3	2.5 · 10 ¹⁷	1.2 · 10 ²⁰	—	~ 3.0	46.00	0.0168	43.30	0.0615				
4	2.5 · 10 ¹⁷	0.5 · 10 ²⁰	5.0 · 10 ¹⁹	~ 3.0	46.20	0.0134	43.40	0.0597				
5	2.5 · 10 ¹⁷	1.2 · 10 ²⁰	5.0 · 10 ¹⁹	~ 3.0	46.20	0.0134	43.50	0.0578				
6	3.0 · 10 ¹⁶	—	—	~ 7.0	45.90	0.0185	42.80	0.0699				
7	3.0 · 10 ¹⁶	1.2 · 10 ²⁰	—	~ 7.0	46.00	0.0168	42.90	0.0680				
8	3.0 · 10 ¹⁶	1.2 · 10 ²⁰	5.0 · 10 ¹⁹	~ 7.0	46.10	0.0151	43.00	0.0670				

пределения, известным из работ [13,14], обеспечивало следующие концентрации добавок в кристалле: Si — 3.0 · 10²⁰–7.2 · 10²⁰ см⁻³ (0.05–0.15 ат.%) и Te — 1 · 10¹³–5 · 10¹³ см⁻³. Граничные значения концентраций кремния и теллура обусловлены тем, что при меньших значениях положительный эффект отсутствует. При концентрациях, превышающих указанные пределы, ухудшается структурное совершенство монокристаллов.

Характеристики экспериментальных образцов, значения оптического пропускания и поглощения на длине волны $\lambda = 10.6$ мкм при комнатной и повышенной температурах приведены на рис. 2 и в таблице.

Установлено, что при добавлении в расплав, содержащий сурьму, примеси кремния в количестве от 0.5 · 10²⁰ до 1.2 · 10²⁰ см⁻³ наблюдалось возрастание оптического пропускания при температуре 60° до 43.30%, соответ-

ствующее значение коэффициента поглощения составило 0.0615 см⁻¹. В случае тройного легирования, когда наряду с сурьмой и кремнием добавляли теллур, пропускание возрастало еще больше — до 43.50% при содержании теллура в расплаве, равном 5 · 10¹⁹ см⁻³. Значение коэффициента поглощения при этом было 0.0578 см⁻¹.

4. Заключение

Одновременное введение сурьмы, кремния и теллура в расплав германия позволяет повысить температурную стабильность оптических свойств выращенных кристаллов и обеспечить значение коэффициента поглощения инфракрасного излучения менее 0.06 см⁻¹ при 60°C.

Список литературы

- [1] L. Cor Claeys, E. Simoen. *Germanium-based technologies: from materials to devices* (Oxford, Elsevier, 2007) p. 18.
- [2] B. Depuydt, A. Theuwis, I. Romandic. *Mater. Sci. Semicond. Processing*, **9** (4–5), 437 (2006).
- [3] Р. Бьюб. *Фотопроводимость твердых тел* (М., Изд-во иностр. лит., 1962) с. 259.
- [4] W. Kaiser, R.J. Collins, H.Y. Fan. *Phys. Rev.*, **91** (6), 1380 (1954).
- [5] И.М. Несмелова, Н.И. Астафьев. *Прикл. физика*, **5**, 33 (2007).
- [6] E.D. Capron, O.L. Brill. *Appl. Optics*, **12**, 569 (1973).
- [7] K.A. Osmer, C.J. Pruszynski, J. Richter. *Proc. SPIE*, **1112**, 83 (1989).
- [8] Umicore Germanium Optics Leading the way in infrared optics. Data analysis software: [сайт]. URL: http://eom.umicore.com/en/materials/library/brochuresAndMarketingMaterial/show_GermaniumOpticsBrochure.pdf (дата обращения: 29.04.2015)
- [9] C. Marta de la Fuente. *Proc. SPIE*, **6342** (1), 63421C-1 (2007).
- [10] Y. Guimond, J. Franks, Y. Bellec. *Proc. SPIE*, **5406** (1), 114 (2004).
- [11] I. Yonenaga. *J. Cryst. Growth*, **226**, 47 (2001).

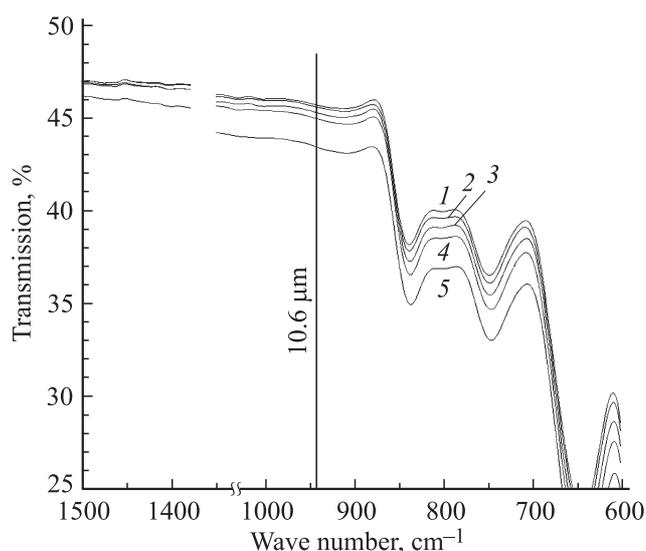


Рис. 2. ИК-спектры пропускания кристалла германия, легированного сурьмой, кремнием и теллуrom, с удельным электрическим сопротивлением 3 Ом · см при T, °C: 1 — 20, 2 — 30, 3 — 40, 4 — 50, 5 — 60.

- [12] Патент SU 1461046. Н.В. Постикова, А.Я. Губенко; патентообладатель МИСИС; заявка 4056559/26, 14.04.1986; опубл. 27.10.1996
- [13] I. Yonenaga, A. Matsu, S. Tozawa, K. Sumino. *J. Cryst. Growth*, **154**, 275 (1995).
- [14] А.Я. Нашельский. *Производство полупроводниковых материалов* (М., Металлургия, 1989) с. 55.

Редактор А.Н. Смирнов

Investigation of the doping effect on the thermal stability of germanium single crystals optical properties

*O.I. Podkopaev**, *A.F. Shimanskiy*⁺, *S.A. Kopytkova**,
*R.A. Filatov**, *N.O. Golubovskaya*⁺

* Joint-stock company „Germanium“,
660027 Krasnoyarsk, Russia
⁺ Siberian Federal University,
660047 Krasnoyarsk, Russia

Abstract The doping influence on the optical transmission of germanium single crystals has been studied by FTIR spectroscopy. It was established, that the addition of silicon and tellurium to Sb-doped germanium crystals improves the temperature stability of the crystals optical properties.