

УДК 548.5

## **Выращивание крупногабаритных монокристаллов германия для инфракрасной оптики**

**И.А. Каплунов\***,  
**А.И. Колесников, Е.И. Каплунова**  
*Тверской государственный университет  
Россия 170100, Тверь, ул. Желябова, 33*

Received 15.05.2013, received in revised form 22.05.2013, accepted 31.05.2013

---

*Рассмотрено получение крупногабаритных монокристаллов германия, применяемых в инфракрасной оптике, проанализированы способы выращивания монокристаллов. Показана возможность получения монокристаллов германия в форме диска способом направленной кристаллизации, приведены особенности технологического процесса.*

*Ключевые слова: германий, монокристаллы, поликристаллы, дефекты структуры, дислокации, инфракрасная оптика, направленная кристаллизация, графитовая оснастка.*

---

### **Введение**

Кристаллы германия для оптики используются при изготовлении призм, фильтров, конденсоров, объективов, зеркал и других основных деталей приемопередающих устройств наземного и космического применений, приборов ночного видения; известны случаи применения германия в тепlopеленгаторах, в системах навигации воздушных и космических аппаратов. Инфракрасные (ИК) системы наведения работают на минимальном угловом разрешении, а пассивная и активная пеленгация с их применением значительно превышает точность пеленгаторов в диапазоне радиоволн [1-2]. Германий обладает высоким пропусканием и малым значением коэффициента ослабления излучения в ИК-области, характеризуется механической прочностью, стабильностью оптических свойств в «окнах прозрачности» атмосферы при колебаниях климатических условий. Максимальная дальность действия приборов ночного видения прямо пропорциональна диаметру объектива, а температурная чувствительность (температурное разрешение) тепловизоров обратно пропорциональна площади объектива прибора, поэтому оптическое разрешение напрямую связано с площадью поперечного сечения используемых монокристаллов [1-2]. Расчеты, основанные на величине предельного разрешения атмосферы для размеров излучающих объектов с линейными размерами менее метра, подтверждают целесообразность использования оптики из германия диаметром до 400-600 мм.

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: Ivan.Kaplunov@tversu.ru

Работы по выращиванию германия и изготовлению изделий на его основе, в том числе для оптики, в промышленных масштабах ведутся с середины прошлого века до настоящего времени [3-15]. Данные о способах производства и применении монокристаллов германия с большой площадью поперечного сечения за рубежом немногочисленны. В основном они сосредоточены в рекламных проспектах некоторых фирм. В начале производства германиевой оптики компании «Servo Corporation», «Aga», «Multic» сообщали о производстве одно- и многоэлементных объективов из германия для ИК-техники диаметром до 100-150 мм. Впоследствии данные фирм «Silvania», «Hoboken», «Eagle-Picher Technologies» и других свидетельствовали о том, что за рубежом для оптических устройств использовали монокристаллы диаметрами до 300 мм, а большего размера – только поликристаллы. В настоящее время за рубежом кристаллы для германиевой оптики производят «Umicore» (Бельгия), «РРМ» (Франция – Германия), «GFI Advanced Technologies» (США), «Crystran» (Великобритания), «Material – Technologie and Kristalle GmbH» (Германия) [3, 4]. Наиболее крупный зарубежный производитель всей продукции из германия – «Umicore» (Бельгия) – предлагает монокристаллы германия для ИК-оптики диаметром до 350 мм.

В СССР работы по выращиванию монокристаллов германия для оптики были начаты в 70-х годах XX века. В начале 90-х годов уже выращивали монокристаллы диаметрами 400-500 мм и поликристаллы диаметром 620 мм [11].

### **Выращивание крупногабаритных кристаллов германия для оптики**

Кристаллы германия для инфракрасной оптики получают способами Чохральского, Степанова, Бриджмена, направленной кристаллизации и их разновидностями. Наиболее распространенным в технологии выращивания монокристаллов германия является метод Чохральского. Способ универсален – им можно выращивать кристаллы от минимальных размеров до крупногабаритных, он эффективен и производителен, позволяет выращивать монокристаллы с высокими характеристиками. Сложность получения крупногабаритных монокристаллов связана с контролем устойчивого монокристаллического роста слитков, контролем поддержания диаметра, большими нагрузками исходного сырья.

Наиболее существенные результаты были достигнуты при получении крупногабаритных оптических монокристаллов германия модернизированным способом Степанова на Запорожском титано-магниево-комбинате (Украина) и в Тверском государственном университете способом направленной кристаллизации.

По модернизированному способу Степанова (метод погружного вращающегося формообразователя) [12-14] выращивание монокристаллов производится путем кристаллизации на монокристаллический затравочный кристалл с использованием погружаемого в расплав формообразователя (выполненного в виде кольца или иной формы, отвечающей профилю выращиваемого слитка), который жестко крепится на штوك вместе с затравочным кристаллом. На первом этапе в процессе роста от вращающегося вместе с формообразователем затравочного монокристалла без вытягивания формируется выращиваемый кристалл, который достигает формообразователя и приобретает задаваемую боковую поверхность. На втором этапе производится вытягивание монокристалла совместно с формообразователем в осевом направлении. Способ характеризуется

высокими уровнями термических напряжений в слитках, которые приводят к значительной неоднородности показателя преломления в монокристаллах, используемых в инфракрасной оптике, к снижению механической прочности. Однако способ позволяет устойчиво получать монокристаллы большого диаметра.

Способ направленной кристаллизации (Тверской государственной университет) для выращивания оптического германия [15-17] и созданные на его основе технологии позволяют выращивать монокристаллы и поликристаллы германия плоской формы практически любых размеров и форм профиля. Сущность способа заключается в направленной кристаллизации расплава германия в графитовом тигле на монокристаллический затравочный кристалл. Формообразующим элементом, который придает требуемый профиль кристаллу, является сам тигель – его ограничивающие поверхности (дно и боковая часть). Конструкция теплового узла, выполненная из графита и включающая разборный тигель, систему теплоизолирующих экранов (донных, боковых, верхних), нагреватель, позволяет кристаллизовать весь объем расплава в тигле без возникновения напряжений в кристалле и без разрушения тигля.

### **Выращивание монокристаллов германия в форме диска способом направленной кристаллизации**

Монокристаллы выращиваются в графитовом тепловом узле на модернизированной промышленной установке «Редмет». Исходным сырьем для получения монокристаллов является германий поликристаллический зонноочищенный. Затравочные кристаллы могут иметь кристаллографическую ориентацию  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ . В качестве защитной атмосферы используется либо вакуум  $(4-9) \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст., либо аргон при избыточном давлении 1,1 атм. Лигатура (сурьма) добавляется путем помещения ее на исходную загрузку перед процессом расплавления. После расплавления с поверхности расплава специальным устройством (манипуляторного типа) удаляются шлаковые и графитовые загрязнения, попавшие в расплав с сырьевым германием и из графитовой оснастки.

Схема метода выращивания представлена на рис. 1. Выращивание монокристалла согласно разработанной технологии можно разделить на два этапа – рост кристалла в радиальном направлении до стенок тигля и затем рост в осевом направлении до полной кристаллизации всего объема расплава. Решающим является первый этап, поскольку он определяет структурное совершенство монокристалла.

Скорость роста монокристалла на помещаемую в расплав затравку зависит от переохлаждения расплава; кристаллизация происходит одновременно в радиальном и осевом направлениях. Фронт кристаллизации (ФК) имеет выпуклую в расплав форму, и кривизна его поверхности зависит от соотношения осевого и радиального температурных градиентов в расплаве, которые определяют форму изотермических поверхностей в расплаве.

Температурные условия в системе выращивания зависят от конструкции теплового узла, расположения в нем тигля с расплавом, количества расплава в тигле, кинетических условий процесса. Конструкция теплового узла (площади и геометрия верхних, боковых, донных экранов; геометрия нагревателя), характеризующая условия теплообмена в системе кристалл – расплав – окружающая среда, и относительное положение тигля в нем являются решающими факторами, влияющими на совершенство растущего монокристалла.

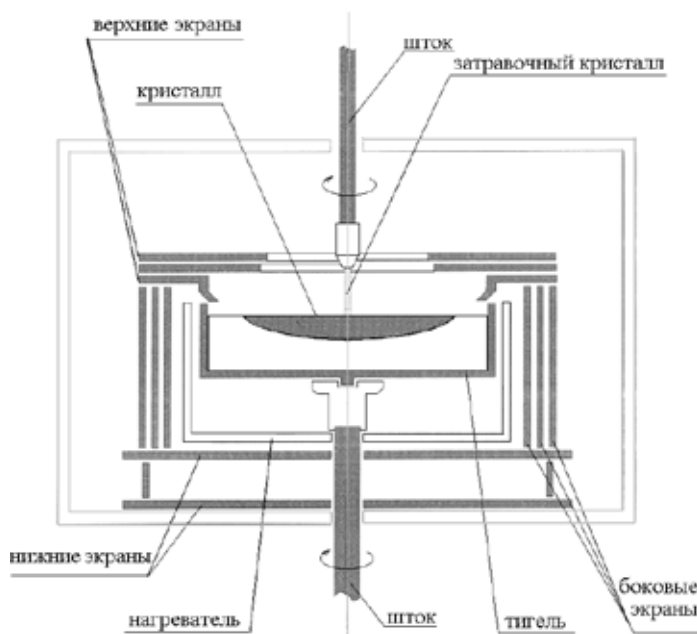


Рис. 1. Схема метода направленной кристаллизации [15]

Процесс разращивания монокристалла в радиальном направлении в общем случае может предполагать формирование формы торцевой верхней поверхности (на границе с окружающей средой) – полностью круглой, полностью ограненной – или сочетать ограненные и округлые участки (рис. 2, 3). Известно, что наиболее совершенные в структурном отношении монокристаллы германия получают при разращивании в условиях полного огранения с торцевой поверхности кристалла (рис. 3). Трехфазная граница фронта кристаллизации (кристалл – расплав – окружающая среда) представляет собой контур правильного многоугольника. Фронт кристаллизации, находящийся в глубине расплава, имеет округлую ровную поверхность, которая задается изотермой кристаллизации, практически представляя собой поверхность шарового сегмента (рис. 4).

Разращивание монокристаллов в радиальном направлении в ограненном виде достигается в том случае, когда на фронте кристаллизации (можно говорить только об участке ФК, примыкающем к поверхности расплава по периметру слитка) присутствуют сформировавшиеся грани  $\{111\}$ . Условием, способствующим образованию граней, является наличие переохлаждения в расплаве, величина и протяженность которого в осевом направлении может быть различна; уровень переохлаждения задается параметрами технологического режима.

Разращивание монокристалла в радиальном направлении может осуществляться в условиях небольшого переохлаждения расплава со скоростью роста 0,8-1,5 мм/мин, верхняя торцевая часть кристалла при этом круглая (или с наличием небольших по размеру участков выхода граней). Разращивание в условиях значительного переохлаждения расплава со скоростью роста 1,5-2,5 мм/мин происходит при ограненной верхней части кристалла.

Условием поддержания монокристаллического роста германия выступает, в первую очередь, обеспечение требуемого переохлаждения в расплаве. При медленных скоростях

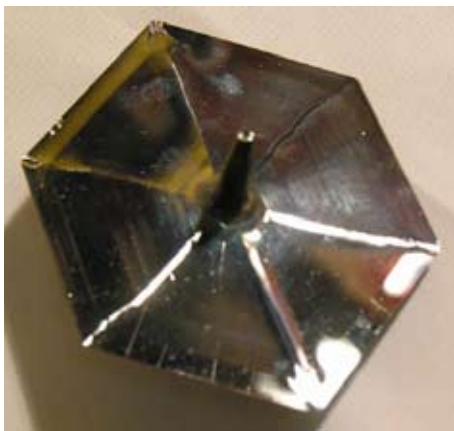


Рис. 2. Ограниченный в торцевой части монокристалл германия с кристаллографической ориентацией  $\langle 110 \rangle$



Рис. 3. Верхняя часть выращенного монокристалла диаметром 160 мм кристаллографической ориентации  $\langle 100 \rangle$  с сочетанием ограниченных и округлых участков



Рис. 4. Форма фронта кристаллизации монокристалла в процессе радиального направления

разрачивания форма ФК округлая в глубине расплава и около поверхности, переохлаждение минимально и существует только непосредственно на ФК. Теплоотвод осуществляется строго через твердую фазу – через кристалл излучением вверх удаляется теплота кристаллизации и реализуется теплоотвод из расплава. Рост кристалла протекает с невысокими скоростями, поверхность ФК полностью шероховатая. При высоком переохлаждении трехфазная граница ФК полностью ограниченная или сочетается с округлой. В таких условиях возможно инвертирование градиента температур с отводом тепла кристаллизации одновременно в твердую и жидкую фазы. Инвертирование направления теплопереноса не приводит к появлению структурных дефектов (поликристаллизации, двойников) для плоских граней  $\{111\}$ . Полностью ограниченные с торцевой поверхности монокристаллы имеют выходы граней  $\{111\}$  (явных и неявных) на фронте кристаллизации вблизи поверхности расплава, размер граней обычно составляет 0,5 – 5,0 мм по ширине и зависит от величины переохлаждения и размеров кристалла (рис. 5). Теоретические оценки температурных полей в модельной ростовой системе и экспериментальные измерения температур и температурных градиентов позволяют высокоэффективно подбирать оптимальные технологические режимы выращивания. Типичные экспериментально измеренные радиальные градиенты



Рис. 5. Выходы граней {111} на фронте кристаллизации монокристалла германия кристаллографической ориентации  $\langle 111 \rangle$

температур во время выращивания для большинства основных технологических режимов составляют 150-180 К·м<sup>-1</sup>.

### **Конструкционные особенности оснастки для выращивания монокристаллов**

Представленный процесс выращивания может быть реализован с применением разных конструкций оснастки. На рис. 6 изображена одна из разновидностей конструкций оснастки для выращивания, которая является тигель (обычно круглой формы) с осесимметрично помещенным вовнутрь формообразователем в виде обечайки (круглой или иной формы, соответствующей боковой форме выращиваемого слитка). Формообразователь закрепляют, чтобы не было возможности его горизонтального или вертикального перемещения. Особенностью конструкции, обеспечивающей удаление расширяющегося при кристаллизации германия, служит наличие отверстий в нижней части формообразователя. Расплавленный германий удерживается в тигле и не вытекает через отверстия из-за сил поверхностного натяжения во время расплавления и проведения технологического процесса. В определенный момент, отвечающий полной кристаллизации верхней поверхности расплава, при котором создается избыточное давление внутри расплава, часть расплава германия может перетекать в свободное пространство. Снижая температуру, можно обеспечить полное затвердевание расплава в формообразователе без его разрушения.

Оценка радиусов отверстий может быть выполнена следующим образом. На рис. 7 представлена половина разреза, проходящего через одно из отверстий в формообразователе, заполненном расплавом германия с начальной высотой  $h$ . Эта высота остается практически постоянной от момента расплавления до момента полной кристаллизации поверхности расплава. Величину максимального радиуса отверстия  $r_{\max}$ , при котором расплав высотой  $h$  еще удерживается силами поверхностного натяжения и не вытекает из отверстия, находим из уравнения Жюпрена для высоты капиллярного поднятия (в нашем случае несмачивания – опускания) жидкости:

$$r_{\max} = \frac{2\sigma_{\text{ж-г}} |\cos\theta_p|}{\rho_{\text{ж}} g h}, \quad (1)$$

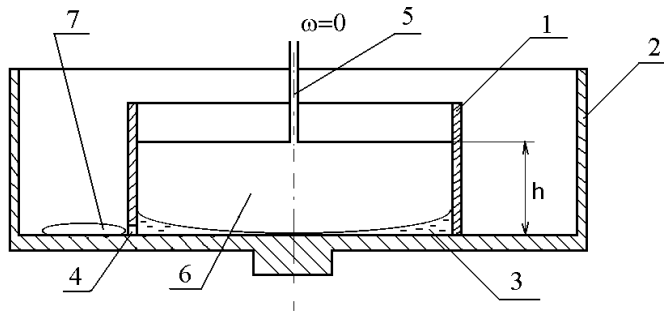


Рис. 6. Схема осуществления процесса кристаллизации: 1 – формообразователь; 2 – тигель; 3 – расплав; 4 – отверстия в формообразователе; 5 – затравочный кристалл; 6 – растущий кристалл; 7 – удаленный избыток расплава

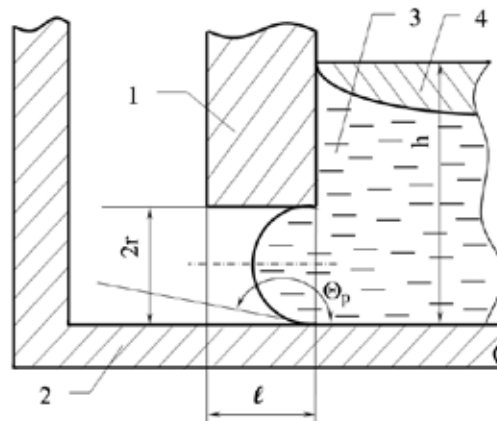


Рис. 7. К расчету максимальных радиусов отверстий в формообразователе: 1 – формообразователь; 2 – тигель; 3 – расплав германия; 4 – закристаллизованная часть расплава (кристалл)

где  $\theta_p$  – равновесный угол смачивания графита германием;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\rho_{ж}$  – плотность жидкой фазы;  $\sigma_{ж-г}$  – поверхностное натяжение расплава на границе жидкость–газ.

Подставляя в формулу (1) значения констант, можно определить величину максимального радиуса отверстия  $r_{max}$  как

$$r_{max} = \frac{K}{h}, \quad (2)$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от свойств материала (для германия и графита в нашем случае  $K \sim 0,2 \text{ см}^2$ );  $h$  – уровень расплава германия в формообразователе.

Количество отверстий и их взаимное расположение в формообразователе должны отвечать следующим требованиям: число отверстий должно быть минимальным, но таким, чтобы общая площадь сечения отверстий обеспечивала вытекание расплава в ламинарном режиме, т.е. с достаточно низкой скоростью. При этом должен быть исключен рост давления, обусловленный силами вязкого трения и инерции, и такие гидродинамические эффекты, как разбрыз-

гивание мелких капель на выходе из отверстий. Типичные размеры отверстий и их количество при выращивании монокристаллов германия диаметром 200-350 мм составляют 0,5-1,0 мм в диаметре и 12-18 штук.

### **Характеристики крупногабаритных монокристаллов германия**

Важной задачей при выращивании крупногабаритных кристаллов германия является создание условий формирования слитка, при которых достигается однородность свойств кристаллов. К важнейшим характеристикам кристаллов германия, применяемых в ИК-технике, относятся: а) оптические – оптическое пропускание в диапазоне длин волн 2,5-12 мкм; величина рассеяния излучения в этом диапазоне; однородность показателя преломления; б) структурные – определяющие наличие и распределение дислокаций, малоугловых границ, линий скольжения; наличие поликристаллизации; в) механические свойства – наличие внутренних напряжений в кристаллах [16-19].

Оптическое пропускание в ИК-диапазоне и однородность пропускания по сечению кристаллов германия зависят в основном от наличия, концентрации и равномерности распределения легирующей примеси. Можно отметить преимущество выращивания крупногабаритных монокристаллов в кристаллографическом направлении  $\langle 100 \rangle$ , а также положительное влияние отжига на оптические свойства крупногабаритных кристаллов германия.

Механические свойства кристаллов определяют возможность изготовления оптических деталей на их основе и накладывают ограничения на условия эксплуатации изделий. Механические свойства кристаллов могут косвенно характеризоваться величиной внутренних напряжений и величиной плотности дислокаций в них. Как установлено, типичная плотность дислокаций в крупногабаритных монокристаллах (более 200 мм) составляет для модернизированного способа Степанова  $10^5 \text{ см}^{-2}$  и выше, для кристаллов, получаемых методом направленной кристаллизации, – от  $10^4 \text{ см}^{-2}$  и выше.

Структурное совершенство крупногабаритных монокристаллов германия также существенно зависит от наличия, количества и протяженности таких дефектов в них, как поликристаллические включения и блоки. На границах зерен в поликристаллических областях концентрируются примеси, на которых возможно поглощение излучения. Границы ослабляют проходящий поток излучения за счет поглощения на примесях и за счет рассеяния, связанного, прежде всего, также с примесями, и снижают эффективность применения материала в ИК-оптике.

### **Заключение**

Использование монокристаллов германия со структурными дефектами, а тем более поликристаллов для изготовления деталей оптических систем, связанных с передачей и обработкой изображений, нежелательно.

Разработана технология, позволяющая выращивать монокристаллы высокого оптического качества, – уровень ослабления излучения, близкий к теоретическому ( $0,15-0,18 \text{ см}^{-1}$ ) для германия при минимальном значении неоднородности показателя преломления менее  $2 \cdot 10^{-4}$ .

Получение крупногабаритных (особенно диаметрами более 200 мм) монокристаллов германия, полностью свободных от структурных несовершенств, представляет собой сложную



техническую задачу. Методом направленной кристаллизации удается получать крупногабаритные монокристаллы диаметром 300-400 мм с наличием на периферии поликристаллических областей с линейной длиной, не превышающей 15-20 % радиуса кристаллов. Количество таких крупных включений составляет не более 3-6 штук на кристалл и общей площадью менее 2-5 % площади поперечного сечения кристалла.

### Список литературы

- [1] Криксунов Л.З. Приборы ночного видения. Киев: Техника, 1975. 216 с.
- [2] Левитин И.Б. Применение инфракрасной техники в народном хозяйстве. Л.: Энергоиздат, 1981. 264 с.
- [3] Наумов А.В. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. № 4. С. 32.
- [4] Наумов А.В. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2003. № 4. С. 7.
- [5] Gafni G., Azoulay M., Shiloh C. and ather // Optical Engineering. 1989. V. 28. № 9. P. 1003.
- [6] Azoulay M., Gafni G., Roth M. // J. Crystal Growth. 1986. V. 79. P. 326.
- [7] Sagalowicz L., Clark W.A.T. // Interface science. 1996. V. 4. P. 29.
- [8] Runyan W.K. // J. Applied Physics. 1956. V. 27. № 12. P. 1562.
- [9] O'Connor J.R., McLaughlin W.A. // J. Applied Physics. 1959. V. 29. № 2. P. 222.
- [10] Adams J.H., Thomas D.W. // Precious and rare metals technologies: Proc. of a symp. on precious and rare metals. Albugueque, 1988. P. 577.
- [11] Смирнов Ю.М., Каплунов И.А., Колесников А.И., Родионова Г.Е. // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 213.
- [12] Дудник Е.П., Левинзон Д.И., Петрик А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. 1973. Т. 37. № 11. С. 22-86.
- [13] Богомаз А.В., Критская Т.В., Карпенко А.В. // Металургія: наукові праці ЗДІА. 2010. Вип. 22. С. 139-146.
- [14] Трубицын Ю.В., Левинзон Д.И., Трубицын В.Ю. // Складні системи і процеси. 2007. № 1. С. 18-37.
- [15] Смирнов Ю.М., Каплунов И.А. // Материаловедение. 2004. № 5. С. 48.
- [16] Каплунов И.А., Смирнов Ю.М., Колесников А.И. // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 2. С. 61.
- [17] Каплунов И.А. // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 2. С. 85.
- [18] Каплунов И.А., Колесников А.И., Скоков К.П. и др. // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 7. С. 85.
- [19] Каплунов И.А., Колесников А.И., Шайович С.Л., Талызин И.В. // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 3. С. 51.

## **Growth of Large-Size Germanium Single Crystals for Infrared Optics**

**Ivan A. Kaplunov,  
Aleksandr I. Kolesnikov and Elena I. Kaplunova**  
*Tver State University  
33 Zhelybova, Tver, 170100 Russia*

---

*A study is made of the large-size germanium single crystal preparation for infrared optics and attention is given to the analysis of crystal growth techniques. Capability of producing disk-shaped germanium single crystals by the method of directional crystallization is demonstrated and the technological peculiarities of the growth process are described.*

*Keywords: germanium, single crystals, polycrystals, structural defects, dislocations, infrared optics, directional crystallization, graphite auxiliaries.*

---