



УДК 681.7.036

В.Е. Рогалин, И.С. Ценина, И.А. Каплунов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗОТОПИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИЯ

V.E. Rogalin, I.S. Tsenina, I.A. Kaplunov

EFFECT OF ISOTOPIC PURITY ON THE OPTICAL PROPERTIES OF GERMANIUM

Исследованы оптические свойства монокристаллов германия природного изотопического состава и изотопически чистых монокристаллов германия ^{70}Ge и ^{74}Ge . Обнаружена зависимость снижения частоты максимумов полос фоннного поглощения в германии с ростом массового числа.

МОНОКРИСТАЛЛЫ. ГЕРМАНИЙ. ИЗОТОПЫ. ИНФРАКРАСНАЯ ОПТИКА. ФОНОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ.

A study is made of the optical properties of germanium single crystals with natural isotopic composition and isotopically pure crystals of ^{70}Ge и ^{74}Ge . A dependence is found of the decrease of the frequency of phonon band absorption maxima with the increase of the germanium mass number.

SINGLE CRYSTALS. GERMANIUM. ISOTOPES. INFRARED OPTICS. PHONON ABSORPTION.

К особенностям германия как промышленного материала относится то, что для большинства практических применений пригодны его монокристаллы с содержанием посторонних примесей на уровне 10^{-10} вес. % и ниже. Поэтому физика и химия процессов, происходящих в германии, исследована подробно, при этом большинство данных получено на материале природного изотопического состава. Природный германий (атомный номер — 32, атомная масса — 72,59) состоит из смеси пяти изотопов с массовыми числами 70, 72, 73, 74, 76. Поскольку разделение изотопов — технически крайне сложный и дорогостоящий процесс, в литературе почти отсутствуют сведения о влиянии изотопического состава на физические свойства кристаллов. Однако еще в 1942 году И.Я. Померанчуком было предсказано, что изотопический беспорядок даже в химически чистых и структурно совершенных кристаллах приводит к снижению коэффициента теплопроводности [1, 2]. В работах [3, 4] этот эффект экспериментально исследован в монокристаллах на основе изотопов германия ^{70}Ge и ^{74}Ge ; показано, что изотопически чистый германий может иметь теплопроводность в 8,5 раз выше, чем у кристал-

ла природного состава, что связано с характером фоннного спектра. В работе [5] теоретически обоснованы механизмы влияния изотопического состава на теплопроводность кристаллов германия.

Полосы поглощения германия в области длин волн 12–17 мкм обусловлены взаимодействием света с фононами [6]. Теоретические и экспериментальные исследования влияния изотопического состава германия на поглощение в этой области отсутствуют, и в нашей работе ставилась задача оценить влияние изотопического состава на оптический спектр монокристаллического германия. Изучалась зависимость спектра пропускания кристаллов в инфракрасном диапазоне длин волн для германия природного и изотопического состава и изотопов германия ^{70}Ge и ^{74}Ge .

Исследования оптического пропускания германия

Измерения проведены на двухлучевом ИК-спектрофотометре «Hitachi-225». Методика измерений и оценка точности в зависимости от методов измерений пропускания и от качества обработки образцов приведена в работах [6–8].

Согласно методикам и нашему анализу условий получения максимально точных значений

коэффициентов пропускания спектрофотометрическими методами с погрешностью измерения величины волнового числа ν порядка 1 см^{-1} были изготовлены образцы в форме плоскопараллельных пластин с кристаллографической ориентацией $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ и диаметром до 30–45 мм. Толщина образцов 12–22 мм обеспечивала получение фактического значения коэффициента пропускания в области максимальной прозрачности не менее 0,4 и позволяла надежно выявить положение исследуемых фоновых пиков поглощения в области 12–17 мкм. Погрешность в измерении коэффициента пропускания составляла 0,5 %. Рабочие поверхности пластин были отполированы по IV классу (ГОСТ 11141–76), шероховатость полированных поверхностей соответствовала $R_z \leq 0,05 \text{ мкм}$ (на базовой длине 0,08 мм по ГОСТ 2789–73). Кристаллы полировались по специально разработанной технологии химико-механической оптической обработки.

Ранее [6] при проведении подобных измерений было обнаружено, что клиновидность образцов оказывает значительное влияние на величину измеренного пропускания образца. Клиновидность образцов (или поворот кристалла на некоторый угол) используется в специальных методах [7] с целью устранения попадания в фотоприемник лучей, многократно отраженных от внутренних поверхностей кристалла. В этом случае соответствующая величина — коэффициент направленного пропускания τ_λ в отличие от обычного коэффициента пропускания T , не является общепринятой. Кроме того, для германия она меньше примерно на 7 %. Следовательно, клиновидность (или поворот кристалла, неправильная его установка в приборе) может привести к ошибке в измерениях до 7 %. Сочетание указанных обстоятельств определило не только выбор стандартной плоскопараллельности образцов, но и технические меры для достижения максимально возможной плоскопараллельности.

Наш опыт показывает, что интерференционные полосы могут давать биения в спектре пропускания сравнительно тонких (порядка 100 мкм) образцов. Этот эффект обычно используется для измерения толщины образцов, которая может определяться по интерференционным максимумам в спектре на основе формулы

$$d = N / (2\nu_1 n_1 - \nu_2 n_2), \quad (1)$$

где n_1 и n_2 — показатели преломления материала соответственно для волновых чисел ν_1 и ν_2 ; N — число интерференционных максимумов. Точность определения d в этом случае не хуже 1 мкм.

В «толстых» образцах при исследовании спектров пропускания влияния интерференции мы не наблюдали.

Исследование спектральных зависимостей проводили на ИК-спектрофотометре «Nitech-225», который предназначен для регистрации спектров пропускания с учетом многократного отражения в спектральном диапазоне от 4200 до 400 см^{-1} . Градуировка прибора обычно производится по эталонным спектрам (нормали), волновые числа, максимумы, полосы поглощения которых точно известны (например, для полистирола). Для повышения качества регистрации спектра поглощения исследуемым веществом желательнее устранить сигнал фона, связанный с поглощением атмосферными газами, влиянием теплоизлучения кюветного пространства и т. д. В спектрофотометре используется двухлучевая схема, позволяющая компенсировать фоновый сигнал. Измеряется интенсивность двух световых потоков — прошедшего через образец и прошедшего в атмосфере по оптической схеме прибора — в зависимости от длины волны.

Источник излучения в приборе — глобар — представляет собой стержень из карбида кремния диаметром 5 мм и длиной порядка 40 мм, нагреваемый пропускаемым через него электрическим током до температуры порядка 1200–1400 °С. Рабочий диапазон излучения глобара — 0,8–50 мкм. Форма кривой распределения энергии близка к форме кривой излучения абсолютно черного тела. В качестве приемника излучения используется болометр, принцип действия которого основан на изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента при нагревании. Инфракрасное излучение, попадающее на болометр, вызывает слабый ток малого напряжения, который усиливается с помощью усилителя переменного тока и затем фиксируется в виде записи спектральной кривой.

Принцип действия спектрофотометра при работе по двухлучевой схеме основан на нулевом методе. Радиация от источника излучения направляется двумя пучками, в одном из которых

помещается исследуемый образец, в другом — фотометрический клин. Фотометрические свойства световых пучков одинаковы. Оба пучка направляются на зеркальный модулятор, который попеременно пропускает их в монохроматор. При отсутствии поглощения в обоих пучках на болометр попадают световые потоки одинаковой интенсивности, на входе усилительной системы при этом сигнал отсутствует.

При наличии поглощения в одном из пучков на болометр падают потоки различной интенсивности, в результате чего возникает переменный сигнал, частота которого равна частоте прерывания. Этот сигнал после усиления и преобразования подается на обмотку электродвигателя отработки, который перемещает фотометрический клин, уменьшая до нуля возникшую разность интенсивностей пучков. Фотометрический клин связан с регистрирующим устройством, где фиксируются (на бумажном носителе, в цифровом виде) значения пропускания T в зависимости от волнового числа (длины волны излучения).

Для экспериментов использовали образцы изотопически чистых монокристаллов германия ^{70}Ge и ^{74}Ge , технология получения и свойства которых описаны в работах [3, 4]. Германий изготавливался центробежным методом разделения изотопов в Институте молекулярной физики РНЦ «Курчатовский институт»; для исследований были получены изотопы ^{70}Ge и ^{74}Ge с обогащением 99,99 %. В Лаборатории им. Лоуренса в Беркли была проведена тонкая химическая очистка материала методом многократной (33 прохода) зонной плавки. Очищенные таким образом слитки ^{70}Ge и ^{74}Ge применялись в качестве исходного сырья для выращивания монокристаллов германия n -типа методом Чохральского. Удельное сопротивление монокристаллов обоих изотопических составов было 65 Ом·см. Повышенное удельное электросопротивление — выше 47 Ом·см при температуре 23 °С (что соответствует теоретической концентрации носителей заряда в собственном полупроводнике равной $2,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) может быть связано со структурой образцов (плотность дислокаций $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$), которая могла влиять на рассеяние носителей заряда на дефектах решетки.

Монокристаллы германия природного изотопического состава были выращены на Запорожском титано-магниеком комбинате и в Твер-

ском государственном университете из заведомо разных партий исходного сырья двумя методами — Чохральского и Степанова [9]. В качестве исходного сырья использовали зонноочищенный поликристаллический германий (марки ГПЗ) с удельным сопротивлением материала более 47 Ом·см (при температуре 23 °С).

Германий широко применяется в ИК-оптике, преимущественно в окне прозрачности атмосферы 8–14 мкм, однако присутствующие в этой области полосы фонного поглощения заметно ограничивают его применение. Эти полосы поглощения хорошо изучены, и их положение в спектрах кристаллов природного изотопического состава практически является константой материала. Германий также используется в полупроводниковой технике для создания высокочувствительных детекторов, фотоприемников и других полупроводниковых приборов и материалов. Как для оптического, так и для детекторного и других применений германия в электронике важна температурная стабильность работы, что напрямую связано с теплопроводностью материала (известно, что рабочая температура германия ограничена температурой 70 °С, и важно при работе обеспечивать хороший теплоотвод от кристалла).

Согласно теоретическим представлениям поглощения света кристаллической решеткой в одноатомных полупроводниках типа германия и кремния наблюдается многофонное поглощение света, связанное как с оптическими (продольные (ТО) и поперечные (ЛО)), так и с акустическими (по аналогии — ТО и ЛО) модами [10]. Выполненные нами спектральные исследования не выявили влияния ориентации и технологии выращивания на положение максимумов фонных полос поглощения в спектре пропускания образцов. Спектры пропускания германия изотопического состава $M = 70$ и $M = 74$ приведены на рис. 1. В таблице и на рис. 2 приведены частоты ν , измеренные экспериментально и рассчитанные по аппроксимационным зависимостям (2), для трех характерных максимумов фонных полос поглощения германия в исследованных кристаллах. Обнаружено, что решеточные пики поглощения на частотах ν , равных 850, 755, 650 см^{-1} , наблюдаемые в монокристаллах германия природного изотопического состава, в моноизотопных

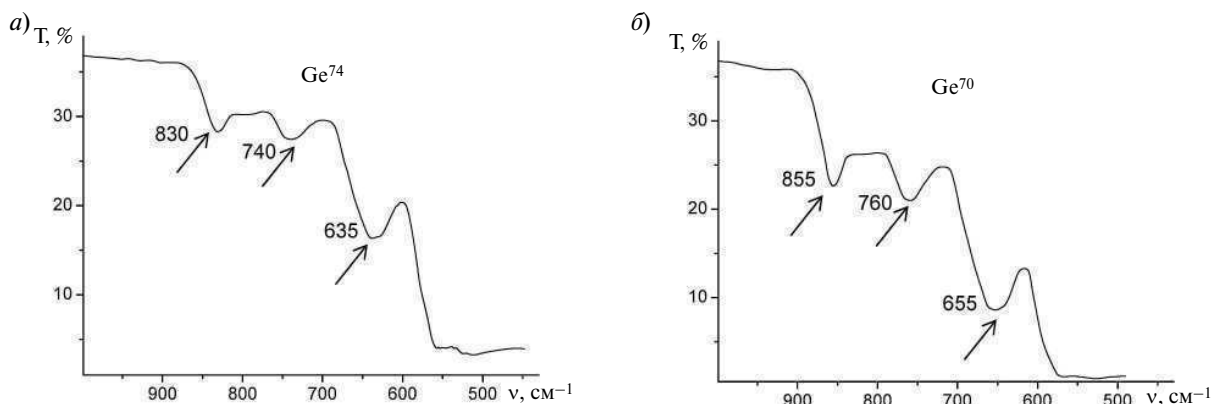


Рис. 1 — Спектральные зависимости изотопов германия: а — $M = 74$, толщина образца 12 мм; б — $M = 70$, толщина образца 22 мм (стрелками показаны максимумы фоновых полос поглощения с указанием соответствующих волновых чисел)

Положение максимумов фоновых полос поглощения в кристаллах германия различного изотопного состава

Состав германия	Максимумы фоновых полос поглощения в германии					
	ν_1, cm^{-1}		ν_2, cm^{-1}		ν_3, cm^{-1}	
	Эксперимент. данные	Полученные по формуле (2)	Эксперимент. данные	Полученные по формуле (2)	Эксперимент. данные	Полученные по формуле (2)
^{70}Ge	855	866,5	760	759,6	655	655,0
$^{72,59}\text{Ge}$ (природный)	850	841,5	755	747,5	650	642,9
^{74}Ge	830	833,5	740	741,0	635	636,4

кристаллах сдвигаются, причем в ^{70}Ge наблюдается рост частоты полос поглощения, а в ^{74}Ge частота уменьшается по сравнению с кристаллами природного изотопического состава. При

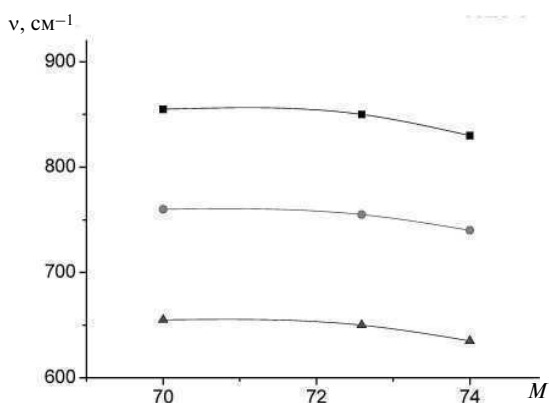


Рис. 2. Зависимость частот ν пиков решеточно-го поглощения в монокристаллах германия от массового числа (M)
 (—■— $-1378,6 e^{-0,0068 M}$; —●— $-1172,4 e^{-0,0062 M}$;
 —▲— $-1084,2 e^{-0,0072 M}$)

этом зависимости $\nu = f(M)$ для каждой из трех полос поглощения весьма близки. Обобщенно их можно аппроксимировать выражением

$$\nu = 1,6 \nu_0 e^{-kM}, \quad (2)$$

где ν_0 — частота максимума соответствующей полосы фонового поглощения при $M = 70$, k — степенной коэффициент, находящийся в диапазоне 0,0062–0,0072.

Выбор наилучших аппроксимационных зависимостей $\nu(M)$ осуществлен компьютерной программой «Maple» согласно данным об измеряемых величинах. Зависимость частоты пика поглощения от массового числа мы аппроксимировали экспоненциальной зависимостью, хотя недостаточное количество экспериментального материала позволяло использовать и некоторые другие функции.

Влияние изотопного состава на свойства кристаллов соотносят с тем, что изотопический беспорядок нарушает трансляционную инвариантность решетки и приводит к рассеянию фононов.

Зафиксированные нами сдвиги максимумов фонных полос поглощения от изотопа массового числа 74 к изотопу 70 (в пределах 25 см^{-1} для первого пика таблицы, в пределах 20 см^{-1} для второго и третьего пика) невелики, но точно определены. Для алмаза эффект сдвига фонных полос наблюдаются в спектральном диапазоне продольных оптических фононов (ЛО) и лежит в пределах 50 см^{-1} [5]. Поскольку считается, что изотопическое обогащение более чем 99,99 % по одному из изотопов [5] не приводит к заметному изменению теплопроводности, можно предположить, что для данных максимумов фонных полос поглощения величина сдвига в германии является конечной фиксированной величиной.

Впервые зафиксирована зависимость снижения частоты максимума полосы решеточно-го поглощения в германии при увеличении массового числа. Величина этого сдвига вполне мала, и в настоящее время заметное практическое применение такого эффекта затруднено. В качестве его использования, например, представляется возможным по положению максимумов полос поглощения проводить экспресс-оценку изотопического состава монокристаллов германия.

Авторы выражают глубокую признательность за предоставленные монокристаллические образцы изотопически чистого германия [В.Ю. Баранову, В.И. Ожогину и А.В. Тихомирову].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Померанчук, И.Я. О теплопроводности диэлектриков при температурах меньших дебаевской [Текст] / И.Я. Померанчук // ЖЭТФ.— 1942. Т. 12.— С. 245–254.
2. Померанчук, И.Я. Теплопроводность диэлектриков при высоких температурах [Текст] / И.Я. Померанчук // ЖЭТФ.— 1942. Т. 12.— С. 419.
3. Iton, K.M. High Purity Isotopically Enriched 70Ge and 74Ge Single Crystals: Isotope Separation, Purification and Growth [Текст] / К.М. Iton, W.L. Hansen, E.E. Haller, J.W. Farmer, V.I. Ozhogin, A. Rudnev, A. Tikhomirov // J.Mater. Res.— 1993. № 6.— Р. 1341–1347.
4. Ожогин, В.И. Изотопический эффект в теплопроводности монокристаллов германия [Текст] / В.И. Ожогин, А.В. Инюшин, А.Н. Талденков, А.В. Тихомиров, Г.Э. Попов, Ю. Халлер, К. Ито // Письма в ЖЭТФ.— 1996. Т. 63, Вып. 6.— С. 463–467.
5. Кулеев, И.И. Ангармонические процессы рассеяния фононов и кинетические эффекты в кристаллах германия и кремния с изотопическим беспорядком [Текст]: Автореф. дис. ... кандидата физико-математических наук / И.И. Кулеев.— Екатеринбург, 2005.— 32 с.
6. Левинзон, Д.И. Поглощение ИК-излучения в германии [Текст] / Д.И. Левинзон, Р.Е. Ровинский, В.Е. Роголин, Е.П. Рыкун, И.С. Ценина, В.А. Шершель // В сб.: Материалы IX совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способом Степанова и их применению в народном хозяйстве.— Л.: Изд-во ЛИЯФ, 1982.— С. 123–126.
7. Kaplunov, I.A. Measuring the light-attenuation coefficients of germanium and paratellurite crystals [Text] / I.A. Kaplunov, A.I. Kolesnikov, I.V. Talyzin, L.V. Sedova, S.L. Shařovich // Journal of Optical Technology.— 2005. Vol. 72, № 7.— Р. 564–571.
8. ГОСТ 3520–92. Материалы оптические. Методы определения показателей ослабления [Текст].— Введ. 1993–07–01.— М.: Изд-во стандартов, 1992.— 20 с.
9. Смирнов, Ю.М. Монокристаллы германия для инфракрасной техники [Текст] / Ю.М. Смирнов, И.А. Каплунов // Материаловедение.— 2004. № 5.— С. 48–52.
10. Уханов, Ю.И. Оптические свойства полупроводников [Текст] / Ю.И. Уханов.— М.: Наука, 1977.— 368 с.

REFERENCES

1. Pomeranchuk I.Ya. On the thermal conductivity of dielectrics below Debye temperature [Text] / I.Ya. Pomeranchuk // J. Phys. USSR.— 1942. Vol. 6.— P. 237. (rus.)
2. Pomeranchuk I.Ya. Thermal conductivity of dielectrics at high temperatures [Text] // J. Phys. USSR.— 1943. Vol. 7.— P. 197.
3. Iton K.M., Hansen W.L., Haller E.E., Farmer J.W., Ozhogin V.I., Rudnev A., Tikhomirov A. High Purity Isotopically Enriched 70Ge and 74Ge Single Crystals: Isotope Separation, Purification and Growth [Text] // J.Mater. Res.— 1993. № 6.— P. 1341–1347.
4. Ozhogin V.I., Inyushkin A.V., Taldenkov A.N., Tikhomirov A.V., Popov G.É., Haller E., Itoh K. Isotope effect in the thermal conductivity of germanium single crystals [Text] // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters.— 1996. Vol. 63. Issue 6.— P. 490–494. (rus.)

5. **Kuleev I.I.** Angarmonicheskie protsessy rasseianiia fononov i kineticheskie efekty v kristallakh germaniia i kremniia s izotopicheskim besporiadkom [Tekst]: Avtoref. dis.... kandidata fiziko-matematicheskikh nauk.— Ekaterinburg, 2005.— 32 s. (rus.)

6. **D.I. Levinzon, R.E. Rovinskiy, V.E. Rogalin, E.P. Ryikun, I.S. Tsenina, V.A. Shershel.** Pogloschenie IK-izlucheniya v germanii [Tekst] // Materialy IX soveshaniya po polucheniyu profilirovannykh kristallov i izdeliy sposobom Stepanova i ih primeneniyu v narodnom hozyaystve.— L.: LIYaF, 1982.— S. 123–126. (rus.)

7. **Kaplunov I.A., Kolesnikov A.I., Talyzin I.V., Se-**

dova S.L., Shaïovich L.V. Measuring the light-attenuation coefficients of germanium and paratellurite crystals [Text] // Journal of Optical Technology. — 2005. Vol. 72, № 7.— P. 564–571.

8. **GOST 3520–92.** Materialy opticheskie. Metody opredeleniia pokazatelei oslableniia [Tekst].— Vved. 1993–07–01.— M.: Izd-vo standartov, 1992.— 20 s.

9. **Smirnov Yu.M., Kaplunov I.A.** Monokristally germaniia dlia infrakrasnoi tekhniki [Tekst] // Materialovedenie.— 2004. T. № 5.— S. 48–52. (rus.)

10. **Ukhanov Iu.I.** Opticheskie svoistva poluprovodnikov [Tekst].— M.: Nauka, 1977.— 368 s. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РОГАЛИН Владимир Ефимович — кандидат физико-математических наук начальник сектора ОАО «Национальный центр лазерных систем и комплексов “Астрофизика”»; 125424, Волоколамское ш., 95 Москва, Россия; e-mail: v-rogalin@mail.ru

ЦЕНИНА Ирина Сергеевна — ведущий инженер ОАО «Национальный центр лазерных систем и комплексов “Астрофизика”»; 125424, Волоколамское ш., 95, Москва, Россия; e-mail: v-rogalin@mail.ru

КАПЛУНОВ Иван Александрович — доктор технических наук профессор заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного университета; 170100, ул. Желябова, 33, Тверь, Россия; e-mail: Ivan.Kaplunov@tversu.ru

AUTHORS

ROGALIN Vladimir E. — Open joint stock company «National Center of Laser Systems and Complexes “Astrophysica”»; 125424, Volokolamskoe sh., 95, Moscow, Russia; e-mail: v-rogalin@mail.ru

TSENINA Irina S. — Open joint stock company «National Center of Laser Systems and Complexes “Astrophysica”»; 125424, Volokolamskoe sh., 95, Moscow, Russia; e-mail: v-rogalin@mail.ru

KAPLUNOV, Ivan A. — Tver State University; 170100, Zhelyabova Str. 33, Tver, Russia; e-mail: Ivan.Kaplunov@tversu.ru