

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ СДВИГ В ИК СПЕКТРАХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

Isotopic Shift in the IR Spectra of Germanium Single Crystals

И.А.Каплунов¹, Г.И. Кропотов², В.Е. Рогалин³, А.А. Шахмин², С.А.
Филин⁴, А.Д. Буланов⁵

¹Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия,

²ООО «Тидекс», 194292 Санкт-Петербург, Россия,

³Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, 191186,
Дворцовая наб. 18, Санкт-Петербург, Россия,

⁴Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Россия,
117997, Москва, Стремянный пер., 36,

⁵Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых
Российской академии наук, ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, 603951
Россия

e-mail: grigorykropotov@tydexru; e-mail: kaplunov.ia@tversu.ru;

e-mail: v-rogalin@mail.ru

Аннотация. Обнаружено четкое соответствие между положением пика в ИК спектре поглощения изотопически чистых монокристаллов германия и массовым числом изотопа. Полученная зависимость может быть использована для экспресс-анализа массового состава изотопически чистых монокристаллов германия.

Abstract. A clear correspondence between the position of the peak in the IR absorption spectrum of isotopically pure germanium single crystals and the mass number of the isotope was found. The dependence obtained can be used for express analysis of the mass composition of isotopically pure germanium single crystals.

Введение

Монокристаллический германий является наиболее исследованным полупроводниковым материалом [1]. Кроме того, он крайне востребован в качестве базового материала ИК оптики [2]. Его применение растет по мере улучшения технологии очистки кристалла от примесей и других структурных дефектов. Для использования германия в качестве детекторов ионизирующих излучений, высокочувствительных низкофоновых приемников инфракрасного излучения (ИК) необходимо обеспечить

концентрацию электрически активных примесей в материале на уровне 10^9 – 10^{10} см⁻³. Хотя это крайне непростая технологическая проблема, но и она, в принципе, решена. Разработана также технология получения бездислокационных кристаллов.

Электрически нейтральные примеси, например кислород, на которые ранее обращалось меньше внимания, также оказывают влияние на свойства материала, в частности, на параметры фононного поглощения [1]. С совершенствованием технологии получения выяснилось влияние изотопической чистоты материала. Германий в природе (атомный номер 32, атомная масса 72.59) является смесью стабильных изотопов с массовыми числами 70, 72, 73, 74, 76. (⁷⁰Ge — 20.57%, ⁷²Ge — 27.45%, ⁷³Ge — 7.75%, ⁷⁴Ge — 36.50%, ⁷⁶Ge — 7.73%) [3].

Кристаллическая решетка воспринимает другой изотоп, как некий структурный дефект. Этот дефект, конечно, оказывает меньшее влияние на физические свойства кристалла, чем другие дефекты структуры. Тем не менее, И.Я. Померанчуком теоретически была предсказана [4], и впоследствии обнаружена [5] значительная аномалия в температурных зависимостях теплопроводности для изотопически чистых и структурно совершенных монокристаллов германия. Аналогичные результаты получены для монокристаллов кремния и алмаза.

Ранее [6], при исследовании спектров поглощения в ИК области изотопически чистых монокристаллов ⁷⁰Ge и ⁷⁴Ge был обнаружен сдвиг полос фононного поглощения при изменении массового состава.

Обобщенно этот сдвиг был аппроксимирован выражением

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

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

Сдвиг был, хотя и незначительный, но он заметно превышал погрешность прибора.

В данной работе это исследование было продолжено на образцах всех пяти изотопов германия.

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на образцах изотопически чистых монокристаллов германия ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge. Из них были

изготовлены и отполированы плоскопараллельные пластины с кристаллографической ориентацией $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ и диаметром до 30-45 мм. Измерения спектров пропускания проводили на Фурье-спектрометрах Bruker Vertex 70 и Bruker IFS 66v/s в спектральном диапазоне 1,3-670 мкм. Погрешность измерения величины волнового числа $\nu \sim 1 \text{ см}^{-1}$, а коэффициента пропускания составляла 0,5 %.

В качестве образцов сравнения использованы оптически обработанные пластины из монокристаллов германия природного изотопического состава, выращенные на Запорожском титано-магниеком комбинате и в Тверском государственном университете из заведомо разных партий исходного сырья и полученные разными методами: Чохральского и Степанова.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен пример различия в сдвигах полос поглощения в спектрах образцов природного ($^{72,59}\text{Ge}$) и моноизотопных кристаллов германия (^{70}Ge - а, ^{72}Ge - б, ^{73}Ge - в, ^{74}Ge - г, ^{76}Ge - д) в частотной области спектра 407-438 см^{-1} (соответствует длинам волн 23-24 мкм). Наглядно виден изотопический сдвиг полосы поглощения. На рис. 2 показаны зависимости частот ν пиков фононного поглощения этих кристаллов от M – массового числа изотопа.

Зафиксированы сдвиги максимумов фононных полос поглощения при изменении массового состава изотопа германия (уравнение 1) от массового числа 76 до 70 (в пределах 25 см^{-1} для первого пика, в пределах 20 см^{-1} для второго и третьего пика). Они невелики, но точно определены, и заметно превышают погрешность прибора. Влияние изотопного состава на свойства кристаллов германия связано с тем, что изотопический беспорядок нарушает трансляционную инвариантность решетки. Это приводит к рассеянию фононов, отсюда и различие максимумов фононных полос поглощения при изменении массового состава изотопа германия.

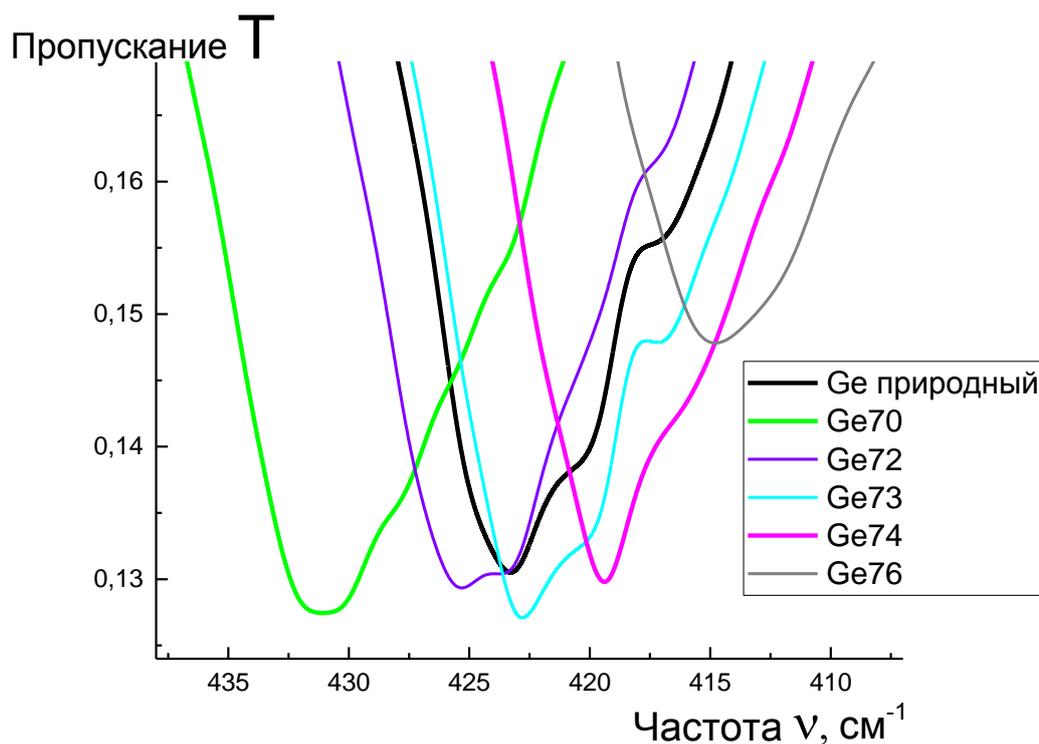


Рис. 1. Положение пиков поглощения в спектрах образцов природного и моноизотопных кристаллов германия (^{70}Ge - а, ^{72}Ge - б, ^{73}Ge - в, ^{74}Ge - г, ^{76}Ge - д) в частотной области спектра $407\text{-}438\text{ см}^{-1}$ (соответствует длинам волн $23\text{-}24\text{ мкм}$).

В результате данной работы было обнаружено четкое соответствие между положением пика в ИК спектре фоновонного поглощения и массовым числом изотопа Ge. Полученная зависимость может быть использована для экспресс-анализа массового состава изотопически чистых кристаллов германия.

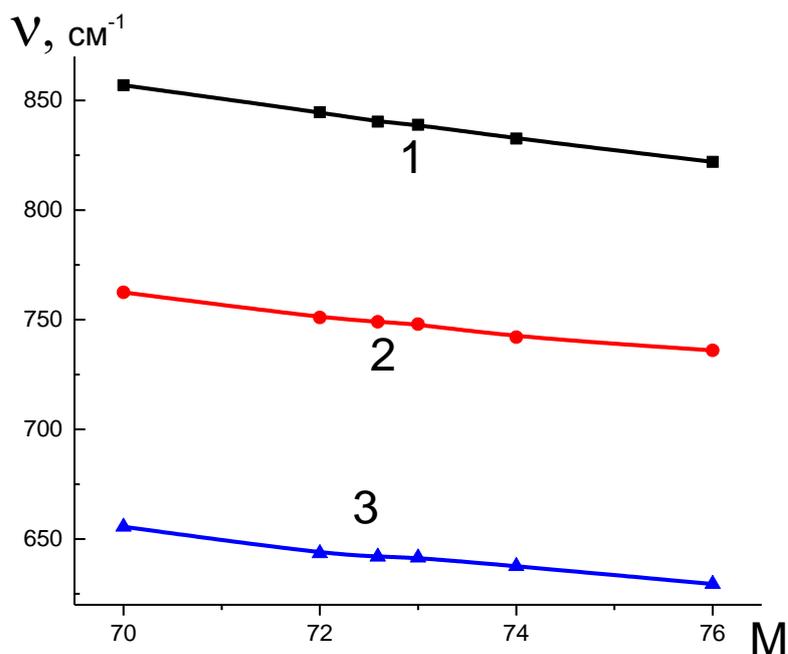


Рис. 2. Зависимости частот ν пиков фонованного поглощения изотопически чистых монокристаллов германия от M – массового числа изотопа

Литература

1. О.И. Подкопаев, А.Ф. Шиманский Выращивание монокристаллов германия с низким содержанием дислокаций и примесей. Красноярск: Сиб. федер. ун-т. 2013. 104 с.
2. И.А. Каплунов, В.Е. Рогалин // Фотоника. 2019. Т. 13. № 1. С. 88-106. Doi:10.22184/FRos.2019.13.1.88.106
3. А.В. Гусев, А.М. Гибин, И.А. Андрющенко, В.А. Гавва, Е.А. Козырев // Физика твердого тела, 2015, том 57, вып. 9, с. 1868-1870.
4. И.Я. Померанчук // ЖЭТФ. - 1942. - Т. 12. - С. 245 – 254.
5. 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. - В. 6. - С. 463 - 467.
6. В.Е. Рогалин, И.С. Ценина, И.А. Каплунов // Научно-техн. ведомости С-Пб. Гос. политех. ун-та. -2013. - № 4-1 (183). - С. 353 – 358.