

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

*На правах рукописи*

**Гавалян Мамикон Юрьевич**

**Влияние кристаллографической ориентации и  
примесного состава на оптические, диэлектрические и  
теплофизические характеристики  
кристаллов германия и парателлурита**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д-р техн. наук, профессор Каплунов И.А.

Тверь 2016

## Содержание

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор по теме исследования	11
1.1. Применение и свойства кристаллического германия	11
1.2. Оптическая спектроскопия германия	16
1.3. Монокристаллы парателлурита и их свойства	23
1.4. Общий подход к описанию дисперсии диэлектрической проницаемости	29
1.5. Особенности распространения звуковых волн в кристаллах	38
1.5.1. Распространение звука в кристаллах с кубической решеткой	39
Глава 2. Методики и аппаратура исследований	43
2.1. Исследования диэлектрических свойства монокристаллов парателлурита	43
2.1.1. Измерение диэлектрической проницаемости с помощью измерителя иммитанса E7-20 и фазочувствительного измерителя Вектор-175	43
2.1.2. Определение пьезомодуля методом резонанса-антирезонанса	46
2.2. Исследование оптических характеристик германия	48
2.2.1. Общие требования	48
2.2.2. Аппаратура	49
2.2.2.1. Измерение оптического пропускания в ИК области спектра	49
2.2.2.2. Измерение оптического пропускания в терагерцовом диапазоне	51
2.2.2.3. Измерение направленного пропускания кристаллов германия	52
2.2.2.4. Измерение светорассеяния кристаллов германия	53
2.2.2.5. Измерение неоднородности показателя преломления кристаллов германия	53
2.2.3. Методики исследований	54
2.2.3.1. Определение пропускания и коэффициентов ослабления в ИК диапазоне длин волн	54
2.2.3.2. Определение пропускания и коэффициентов ослабления в терагерцовом диапазоне длин волн	55
2.2.3.3. Определение светорассеяния в германии	55
2.2.3.4. Определение оптической однородности германия в инфракрасной области спектра интерферометрическим способом	56
2.2.3.5. Определение направленного пропускания в кристаллах германия	60

2.3. Исследование теплофизических характеристик	60
2.3.1 Общий подход	60
2.3.2. Измерение коэффициента температуропроводности с помощью анализатора температуропроводности и теплопроводности Linseis XFA 500	63
2.3.3. Определение коэффициента температуропроводности динамическим методом	64
2.4. Исследуемые образцы	72
2.5. Погрешность	73
Глава 3. Исследования диэлектрических и тепловых характеристик монокристаллов парателлуриата	76
3.1. Исследования диэлектрической проницаемости	76
3.2. Исследования теплофизических характеристик.	89
Глава 4. Исследования оптических и тепловых характеристик кристаллов германия	93
4.1. Измерение коэффициентов ослабления света в германии в ИК диапазоне	93
4.1.1. Методика измерений	93
4.1.2. Влияние примесного состава на оптическое пропускание германия	94
4.1.3. Кислород в монокристаллах германия	97
4.2. Измерение коэффициентов ослабления света в германии в терагерцовом диапазоне	101
4.3. Оптические свойства крупногабаритных монокристаллов германия	107
4.3.1. Монокристаллы германия и методика эксперимента	108
4.3.2. Результаты измерений оптических характеристик монокристаллов	111
4.4. Термодинамические свойства газообразного GeO	119
4.5. Исследование тепловых характеристик германия TSW методом	131
4.5.1. Зависимость теплопроводности и температуропроводности от кристаллографического направления	131
4.5.2. Зависимость теплопроводности и температуропроводности от концентрации примеси (сурьмы)	134
4.6. Определение коэффициента температуропроводности с помощью Linseis XFA 500	138
Основные результаты и выводы	141
Список литературы	146

## Введение

Актуальность темы Кристаллы германия и парателлурида являются широко востребованными в промышленности, в науке (фундаментальные и прикладные разработки) и технике.

Кристаллический германий (моно- и поликристаллы) применяется в качестве оптического материала для линз и входных окон тепловизионных систем инфракрасной (ИК) техники, работающие в диапазоне длин волн 2,5-14,0 мкм.

На качество инфракрасных оптических систем на основе германия, используемых для формирования и передачи изображений, существенное влияние оказывают такие свойства кристаллов, как ослабление и рассеяние излучения, а также оптическая однородность (которая оценивается по величине изменения показателя преломления по объему оптического элемента). Рассеяние излучения и повышенная неоднородность показателя преломления приводят к размытию изображения и снижению качества изображения, формируемого изготовленными на основе кристаллов объективами ИК систем.

В последние годы интерес к германию активировался в связи с развитием глобальных спутниковых сетей, в частности для бортового питания спутников радиационностойкие фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) с высоким к.п.д.; наиболее эффективные ФЭП с к.п.д. до 40% изготавливают на германиевых подложках диаметром 100 мм. Необходимые параметры кристаллов – низкая плотность дислокаций (менее  $250 \text{ см}^{-2}$ ), отсутствие дислокационных дефектов типа. Актуальными являются вопросы получения кристаллов германия таких размеров с высоким структурным совершенством.

Наиболее востребованным для создания приборов и устройств акустооптики является парателлурид. Монокристаллы парателлурида – тетрагональной модификации диоксида теллура ( $\alpha\text{-TeO}_2$ ) – обладают рядом уникальных для диэлектриков свойств. Кристаллы имеют широкий

диапазоном прозрачности (0,35–6,0 мкм) без заметных полос поглощения, практически нерастворимы в воде, имеют невысокую твердость, легко обрабатываются. В силу принадлежности к тетрагональной сингонии кристаллы парателлуриата обладают двулучепреломлением, причем достаточно большим, что позволяет использовать их в акустооптических электронно-перестраиваемых фильтрах и акустооптических дисперсионных линиях задержки. Высокие значения показателей преломления (2,4–2,6) обыкновенного и необыкновенного лучей, в сочетании с уникально малыми для твердых тел скоростями распространения ультразвука, в направлении [110] обеспечивают парателлуриату необычно большое значение коэффициента акустооптического качества  $M_2$ , что и определяет его главное техническое преимущество перед другими акустооптическими материалами.

Особенности технологического и климатического использования приборов на основе германия и парателлуриата, а также работа в качестве активных элементов акустооптических устройств и использование в виде изделий проходной оптики, могут предполагать нагрев оптических элементов с возникновением в них температурных градиентов. С учетом теплофизических характеристик материалов возможно как подбирать кристаллы, оптимальные для конкретного использования, так и конструировать систему теплоохлаждающих элементов в приборах и устройствах.

Повышение требований к оптическим системам определяет и соответствующий уровень требований к качеству германия и парателлуриата, что делает исследование свойств, а также контроль характеристик кристаллов актуальной задачей. Несмотря на относительно высокую проработку оптических характеристик кристаллов германия и парателлуриата, информация о диэлектрических и тепловых свойствах монокристаллов парателлуриата крайне ограничена, а тепловые свойства германия недостаточно отражены в научно-технических источниках. Актуальной является оценка применимости методов исследования и методов контроля

характеристик, в частности, оптической однородности. Особенно это важно для кристаллов больших диаметров, так как теоретическое прогнозирование их свойств, как правило, проблематично.

Высокие характеристики обоих видов кристаллов актуальны для таких областей, как оптика, лазерная техника, оптоэлектроника, акустооптика и фотоэлектроника, в которых в качестве материала активных или пассивных элементов устройств должны использоваться германий и парателлурит.

Цель настоящей работы: выявление закономерностей влияния кристаллографической ориентации и примесного состава на оптические, диэлектрические и теплофизические характеристики кристаллов германия и парателлурита.

Выбор объектов исследования обусловлен технической значимостью кристаллов и возможностью совершенствования их параметров на основе имеющихся технологий выращивания.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать диэлектрические и тепловые характеристики монокристаллов парателлурита с учетом кристаллографической ориентации пластин, вырезанных из монокристаллов.
2. Выполнить комплексное исследование оптических свойств крупногабаритных монокристаллов (диаметром 150-200 мм) германия, выращенных разными способами, имеющих различную концентрацию дислокационных и иных дефектов и отличающихся примесным составом.
3. Провести оценку влияния примесного состава в кристаллах германия на особенности оптического спектра в инфракрасном диапазоне длин волн и определить особенности оптического пропускания германия в терагерцовом спектральном диапазоне.
4. Исследовать теплофизические характеристики монокристаллов и поликристаллов германия с учетом примесного состава и кристаллографической ориентации (для монокристаллов).

### Научная новизна

- обнаружено наличие сразу 2-х «кислородных» пиков поглощения в монокристаллах германия, максимумы которых соответствуют частотам  $841 \text{ см}^{-1}$  и  $855 \text{ см}^{-1}$ , обусловленных ростом концентрации кислорода от  $10^{15}$  до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;
- выявлены закономерности влияния примеси и ее концентрации на оптическое пропускание в монокристаллическом германии в инфракрасном и терагерцовом спектральном диапазоне;
- впервые исследована зависимость коэффициента теплопроводности для монокристаллов парателлурита и германия от кристаллографического направления и для кристаллов германия *n*-типа от концентрации примеси;
- впервые проведен анализ дисперсии диэлектрической проницаемости кристаллов парателлурита в широком диапазоне частот 100 Гц – 1МГц.

Практическая значимость выполненной работы определяется потребностями промышленных и опытных производств, а также научно-технических применений в использовании совершенных кристаллов германия и парателлурита в различных отраслях науки, техники и медицины.

Комплексные методы определения оптических параметров кристаллов германия для ИК оптики были применены для контроля качества выращенных кристаллов для оптических элементов систем тепловидения. Знание тепловых характеристик может быть использовано для анализа использования оптики на основе германия, работающей в условиях повышенных температур.

Численные значения коэффициентов теплопроводности парателлурита могут использоваться при расчете оптимальных формы и размеров конструктивных элементов, окружающих акустооптические элементы (светозвукопроводы различных применений) на основе монокристаллов парателлурита.

Методология и методы исследования В работе использовалась методология комплементарного применения различных методов и средств, включающих: комплексные оптические измерения (спектральное и направленное пропускание, рассеяние, определение неоднородности показателя преломления) в инфракрасном и терагерцовом спектральном диапазоне для кристаллов германия; исследования тепловых характеристик германия и парателлурита TWS методом и импульсным методом; исследования дисперсии диэлектрических характеристик парателлурита методом диэлектрической спектроскопии. Для контроля параметров кристаллов использовали оптическую просвечивающую и отражательную микроскопию, растровую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ, методы определения электрофизических характеристик германия.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Содержание оптически активного кислорода в монокристаллах германия определяет положение максимума соответствующей полосы решеточного поглощения и величину коэффициента ослабления в полосе.
2. Оптическое пропускание германия в терагерцовом спектральном диапазоне (длина волны 130 мкм) существенно ниже, чем в инфракрасном диапазоне, что определяется относительно высокой концентрацией носителей заряда в собственном германии.
3. Структура монокристаллов германия для оптического применения и их электрофизические характеристики не связаны в явном виде с основными оптическими характеристиками германия: со спектральным и направленным пропусканием, а также с неоднородностью показателя преломления.
4. В монокристаллах парателлурита поведение дисперсии диэлектрической проницаемости и коэффициента теплопроводности зависит от кристаллографического направления.



Достоверность результатов диссертации обеспечивается проверкой теоретических положений экспериментальными исследованиями; обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов исследования и обработки экспериментальных результатов; апробацией на международных и всероссийских конференциях; публикациями основных результатов работы в рецензируемых центральных изданиях; использованием результатов работы на практике.

Основное содержание работы опубликовано в 13 печатных работах, включая 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК.

Апробация работы Основные результаты диссертационной работы были представлены на 21-ой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2014» (г. Москва 23-25 апреля 2014), XI Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (г. Курск, 13-14 мая 2014 г.), VI Международном конгрессе «Цветные металлы и минералы – 2014» (г. Красноярск, 15-18 сентября 2014), Шестой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (г. Москва, 26-28 мая 2015 г.), XXI Международной научной конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (СТТ-2015) (г. Томск, 5-9 октября 2015 г.).

Работа по теме диссертации проводилась в соответствии с тематическими планами НИР, в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (Соглашение 14.577.21.0004 (RFMEFI57714X0004), в плане исследования оптических и тепловых свойств кристаллов германия и Соглашение 14.574.21.0113 (RFMEFI57414X0113), в плане исследования диэлектрических и тепловых характеристик

монокристаллов парателлурита), проектной части государственного задания №11.1937-2014/К.

Личный вклад автора Диссертантом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов. Автором самостоятельно выполнены эксперименты по исследования диэлектрических свойств монокристаллов парателлурита, тепловых характеристик монокристаллов парателлурита и германия, исследованию спектральных характеристик в ИК диапазоне монокристаллов германия. Автором проведены расчеты, обработаны полученные результаты. Измерения коэффициентов теплопроводности производилось по методике, разработанной Малышкиной О.В. и Калугиной О.Н.

Структура и объём диссертационной работы Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Работа содержит 169 страниц основного текста, 51 рисунок, 15 таблиц, список литературы включает 251 наименования.

## **Глава 1. Литературный обзор по теме исследования**

### **1.1. Применение и свойства кристаллического германия**

Кристаллический германий нашел широкое применение в различных отраслях науки и техники. Германий используется в металлургии, в медицине, в электронике и электротехнической промышленности, в оптике, для производства волоконной оптики, в производстве бытовых пластмасс. В настоящее время основными сферами потребления германия являются: инфракрасная оптика (доля потребления Ge около 30%); оптические волокна (20%); производство пластмасс, где Ge используется в качестве катализатора синтеза (20%); электроника и солнечные батареи (20%); детекторы ионизирующих излучений (10%).

Первоначально применение кристаллов германия началось в полупроводниковой технике [1 - 4]. В относительно массовом масштабе они стали применяться а качестве материала для выпрямительных диодов и триодов, в усилительных каскадах электронных схем. При этом использовались исключительно электрические свойства p-n-переходов. Вплоть до конца 50-х–начала 60-х гг. германий являлся основным материалом для производства биполярных транзисторов.

В 50-х–60-х годах прошлого столетия начались активные исследования и работы по использованию германия в инфракрасной технике [5-6] на основе разработок оптических и электронно-оптических систем двойного назначения.

В настоящее время применение германия достаточно широкое. Он используется в производстве полимерных материалов в качестве катализатора (в форме диоксида Ge), в металлургии и медицине, в высокотехнологических областях электронике и электротехнической промышленности, производстве волоконной оптики, люминофоров. В электронике, кроме полупроводниковых диодов и триодов, на основе германия изготавливают терморезисторы, фотоэлементы с запирающим

слоем, термоэлементы, пленочные сопротивления, в детекторы гамма-излучения [7-8].

За последние несколько десятилетий использование кристаллов германия в ИК оптике и фотоэлектронике приобрело достаточно массовый характер, в том числе, и в технике, выпускаемой в десятках тысяч экземпляров – в тепловизионных камерах для измерения температуры объектов, в фотоэлектрических преобразователях (солнечных элементах) и т.д.

На фоне развития кремниевых технологий микроэлектроники германий оказался неконкурентоспособным как из-за менее благоприятного сочетания электрофизических и физико-химических параметров (сильная температурная зависимость электропроводности, низких пассивационных свойств оксида германия  $\text{GeO}_2$ ), так и из-за более высокой стоимости и ограниченности сырьевых ресурсов.

Другие сферы применения германия обусловлены как разработкой устройств с новыми функциональными возможностями, так и усовершенствованием технологий выращивания самих кристаллов (что в многом обусловлено повышением характеристик современных ростовых установок). Существенно увеличены максимальные размеры получаемых различными методами кристаллов германия. И если 15-20 лет тому-назад диаметр кристалла 150 - 200 мм считался почти рекордным, то в настоящее время кристаллы такого диаметра уже являются продукцией промышленного производства. Немаловажную роль в развитии технологий и в расширении применения кристаллов германия играют успехи, достигнутые за последнее время в области повышения структурного совершенства, однородности и воспроизводимости электрофизических и оптических свойств материала.

Обязательным требованием к германию от наиболее наукоемких и высокотехнологичных промышленных производств, потребляющих монокристаллический германий (производство инфракрасной оптики, электроники; изготовление солнечных элементов; производство детекторов

ионизирующих излучений), является низкое содержание дефектов, низкое содержание фоновых примесей (в том числе электронейтральных), контролируемый уровень легирующих примесей.

Не смотря на то, что германий является уникальным оптическим материалом для инфракрасной оптики, долгое время основное внимание уделялось его полупроводниковым свойствам, поскольку он является классическим полупроводником [9]. Глубокое изучение оптических характеристик германия началось лишь в 80-х годах 20 века.

На данный момент германий является одним из самых распространенных материалов инфракрасной (ИК) оптики [10-108] вследствие высокой механической прочности, устойчивости к атмосферным воздействиям, относительно высокой прозрачности и возможности получения кристаллов больших размеров. Германий обычно применяется в спектральном диапазоне длин волн 2,5 - 14 мкм, на который приходится основная часть энергии излучения, испускаемого объектами. Благодаря прочности и твердости кристаллов германия, получают высококачественные оптические поверхности, стойкие к механическим воздействиям при эксплуатации, особенно при использовании алмазоподобных просветляющих покрытий [109, 110]. Германий обладает достаточно широкой областью прозрачности (1,8 - 23 мкм), в которой имеются несколько окон прозрачности атмосферы, а в двух из них (3 - 5 мкм и 8 - 14 мкм) работает большинство приборов инфракрасной техники.

На основе монокристаллов и поликристаллов германия, используемых в оптике, изготавливают оптические элементы (окна и линзы) тепловизионных приборов различного типа (систем инфракрасного наведения, приборов ночного видения и др.). Серийно производимые в России оптико-электронные системы «Goes» (ФГУП "ПО "УОМЗ", г. Екатеринбург, <http://www.uomz.ru/>) имеют тепловизионный канал для диапазона 8 - 12 мкм и предназначены для круглосуточного применения на наземных, морских и воздушных объектах. Системы имеют гражданское и

военное применение и используются для поиска и спасательных действий на земле и в море; для охраны государственных границ; при поиске лесных и торфяных пожаров; для осмотра нефте- и газопроводов, линий электропередач; для измерения расстояний и угловых координат. Диапазон обнаружения составляет: 1 - 1,5 км для человека; 1,5 - 2 км для лодки; 4 - 5 км для автомобиля; 15 - 20 км для судна.

В лазерной оптике германий используется для изготовления окон, зеркал, линз и фотоприемников [28-30, 32-35, 69]. Например, в непрерывных ИК лазерах мощностью до 1 кВт применяются охлаждаемые оптические элементы из германия [16, 28, 32-34]. В импульсном режиме на длине волны 10,6 мкм германий прозрачен при мощности излучения до  $4 \cdot 10^7$  Вт·см<sup>-2</sup> с длительностью импульса 5 мкс [16], а при импульсах 1,5 мкс - до  $(0,6-1,0) \cdot 10^8$  Вт·см<sup>-2</sup> [33]. Ограничение по мощности обусловлено возникновением в оптическом элементе тепловой линзы из-за сравнительно высокого поглощения и неоднородного распределения излучения.

Для регистрации коротких (до  $10^{-8}$  с) мощных импульсов  $CO_2$  - лазеров применяются неохлаждаемые фотоприемники на основе эффекта фотонного увлечения свободных дырок в германии [35]. Фотоприемники обладают малой инерционностью, большим динамическим диапазоном, хорошей помехоустойчивостью.

Германий, за счет наличия в материале нелинейных эффектов [12, 13, 25, 36], также используется в акустооптических и электрооптических устройствах, которые применяются для модуляции и сканирования излучения в лазерных устройствах отображения информации, лазерных локаторах, элементах оптических запоминающих устройств и т.д..

В последние годы интерес к германию усилился в связи с развитием глобальных спутниковых сетей, а также других телекоммуникационных проектов [5]. Для бортового питания спутников, являющихся основой подобных проектов, требуются радиационно-стойкое фотозлектрические преобразователи (ФЭП) с высоким к.п.д. Наиболее эффективные ФЭП с

к.п.д. до 39-40% - каскадные солнечные элементы, устанавливаемые в настоящее время на космических аппаратах, изготовлены на германиевых подложках диаметром до 100 мм. Необходимые условия, предъявляемые к такому германию - это низкая плотность дислокаций (на уровне менее  $\sim 10^3$  см<sup>-2</sup>), отсутствие дислокационных дефектов типа малоугловых границ, диаметр 100 мм и выше. Проблема получения кристаллов германия таких размеров с высоким структурным совершенством является актуальной и до конца не решенной.

Для ряда практических применений пригодны монокристаллы только с низким содержанием посторонних примесей. Кристаллы, предназначенные для изготовления детекторов ионизирующих излучений, для приемников инфракрасного излучения, требуют концентрацию электроактивных примесей не более  $10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Для применения в электронике, оптике, акустоптике германий легируют, концентрация легирующей электроактивной примеси составляет  $10^{13}$  см<sup>-3</sup> и выше. При этом в германии всегда содержатся фоновые примеси, такие как кислород (концентрация которого может достигать  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>), углерод, азот и др., попадающие в кристалл из сырья, из материалов оснастки, атмосферы, деталей установки. Кислород в германии является электронейтральной примесью и не влияет непосредственно на электропроводность полупроводника, однако наличие кислорода приводит к образованию дислокаций, микродефектов, термодоноров, влияет на время жизни неравновесных носителей заряда [111]. Кроме того, проблемы, связанные с получением бездислокационного германия, обусловлены, в том числе, и наличием внедренного кислорода [112].

Проблемы увеличения размеров кристаллов германия, улучшения их однородности, уменьшения оптических потерь в материале, связанных с поглощением и рассеянием света инфракрасного диапазона, по-прежнему остаются актуальными. Их разрешение требуется в рамках современных разработок в областях ИК оптики, лазерной техники, оптоэлектроники,

акустооптики и фотоэлектроники, в которых в качестве материала активных или пассивных элементов устройств должен использоваться германий.

В диапазоне прозрачности германия (2 - 20 мкм) появились длины волн, соответствующие излучению лазеров новых типов, например, лазеров на основе кристаллов  $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Dy}^{3+}$ , генерирующих не только на длине волны 4,33 мкм, но и на длинах волн 4,2; 4,53 и 4,68 мкм. Между тем, такие важные оптические характеристики кристаллов германия, как показатели поглощения и индикатрисы рассеяния, зависящие от типов и концентраций различных структурных дефектов, и, в том числе, от наноразмерных дефектов, в отличие от классической длины излучения  $\text{CO}_2$ -лазеров (10,6 мкм), для многих длин волн излучения недавно созданных лазеров исследованы явно недостаточно. То же самое относится и к вопросу о влиянии наноразмерных шероховатостей полированных поверхностей на индикатрису диффузно отражаемого оптическими элементами и выходящего из них света. Этот вопрос является особенно актуальным в связи с использованием наиболее мощных современных импульсных и непрерывных лазеров ИК диапазона. Их применение сопровождается значительным нагревом материала, что требует как можно более точного учета многих параметров материала. А они подробно исследованы и измерены далеко не для всех участков диапазона прозрачности кристаллов германия. Недостаточно разработанной и уже не удовлетворяющей текущим потребностям является и традиционная и закрепленная в ИСО и отечественных ГОСТах метрология основных оптических параметров германия.

## **1.2. Оптическая спектроскопия германия**

Работы по исследованию оптического пропускания германия [13-17, 25, 27, 32-34, 37-53, 71-77] включают в себя изучение поглощения (ослабления) ИК излучения в области прозрачности чистых и легированных



кристаллов в зависимости от вида и концентрации легирующих примесей, от дефектов, от температуры.

В экспериментальном исследовании, выполненном в работе [37], получена зависимость коэффициента поглощения (для длины волны 10,6 мкм) от удельного сопротивления ( $\rho$ ) легированного сурьмой германия; максимальное пропускание наблюдалось для диапазона  $\rho$  - (5-10) Ом·см.

Теоретическое обоснование наличия минимума поглощения [38] в диапазоне (5-10) Ом·см было показано на анализе поглощения излучения на свободных носителях заряда, которое имеет место в рассматриваемом диапазоне прозрачности германия. Для полупроводников (для германия, в частности) коэффициент поглощения  $\alpha(\lambda)$  при произвольной длине волны  $\lambda$  может быть представлен в виде [38, 39]:

$$\alpha(\lambda) = E(\lambda) + L(\lambda) + A_h P + A_e N + I(\lambda) \quad (1.1)$$

В формуле (1.1):  $E(\lambda)$  - описывает процесс поглощения излучения, характерный для коротковолнового края области оптической прозрачности, и обусловлен основными межзонными электронными переходами.  $L(\lambda)$  - описывает процесс, происходящий на длинноволновой границе пропускания - поглощение на колебаниях кристаллической решетки германия.  $A_h$  и  $A_e$  - величины, характеризующие вклад механизмов поглощения, обусловленных переходами свободных носителей заряда в валентной зоне и зоне проводимости, соответственно:  $A_h$  - эффективное сечение дырочного поглощения;  $A_e$  - эффективное сечение электронного поглощения [14].  $I(\lambda)$  - характеризует примесное поглощение, которое может быть электронным или колебательным по природе и обусловлено присутствием примеси в объеме или на поверхности материала. В большинстве случаев примесное поглощение зависит от оптической обработки - примеси вносятся в приповерхностный слой в процессе шлифовки и полировки и могут приводить к значительному увеличению оптического поглощения.

На длинах волн 2-12 мкм коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) для заданной длины волны  $\lambda$  имеет вид:

$$\alpha = L + A_h P + A_e N \quad (1.2)$$

В рассматриваемой спектральной области дырочное поперечное сечение намного больше электронного [15, 16, 39], а произведение концентраций электронов и дырок постоянно при данной температуре, коэффициент поглощения, определяемый уравнением (1.2) можно снизить, уменьшая концентрацию дырок, путем легирования примесью электронного типа проводимости.

Концентрации электронов ( $N$ ) и дырок ( $P$ ) связаны с электропроводностью следующим соотношением:

$$\sigma = e\mu(P + bN), \quad (1.3)$$

где  $e$  - заряд электрона;  $\mu$  - подвижность дырок;  $b\mu$  - подвижность электронов,  $b$  - коэффициент.

Температурная зависимость коэффициента поглощения определяется:

$$\alpha(T) = L + A_e N(300) + A_h n_i^2(T)/N(300). \quad (1.4)$$

В рассматриваемой спектральной области дырочное поглощение больше электронного (в 40 [15], 20 [39], 16 [16] раз - для длины волны 10,6 мкм), и поэтому коэффициент поглощения можно снизить, уменьшая концентрацию дырок, путем легирования примесью электронного типа. Учитывая, что определенные в работах [15, 16, 39] величины абсолютных значений эффективных сечений поглощений и их соотношений различаются, можно утверждать, что будет существовать разный характер зависимости величины коэффициента поглощения от удельного сопротивления германия. На рисунке 1.1 представлены результаты исследования зависимости поглощения от удельного электросопротивления [38]. Сплошная линия представляет наилучший подгоночный расчет, выполненный в работе [38], а точками обозначены экспериментальные результаты работы [37].

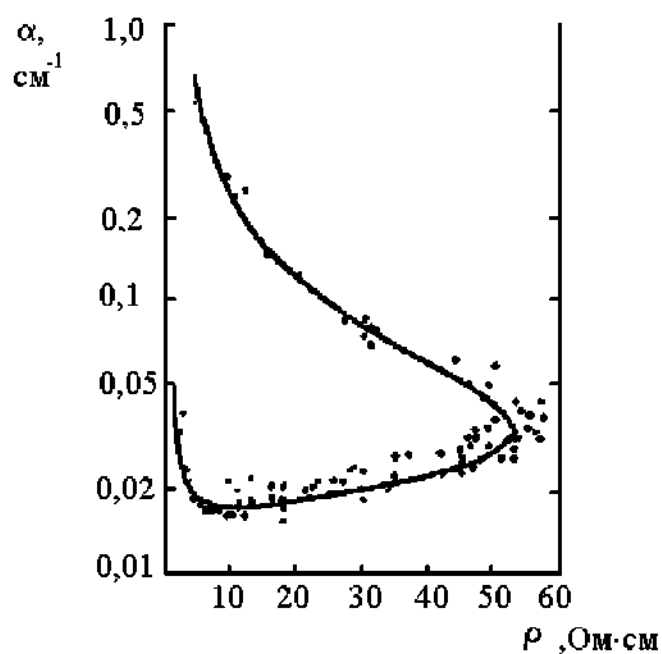


Рис. 1.1. Зависимость коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) Ge (на длине волны 10,6 мкм) от удельного сопротивления ( $\rho$ ) [38]

Авторы [39], исследуя поверхностное и объемное оптическое поглощение (на длине волны 10,6 мкм) в монокристаллах, полученных способом Чохральского в атмосфере аргона, выявили минимум поглощения в диапазоне удельного сопротивления (10 - 20) Ом·см и коэффициент решеточного поглощения -  $0,0073 \text{ см}^{-1}$ . Коэффициент решеточного поглощения по данным [38] составлял  $0,013 \text{ см}^{-1}$ . В работах [32, 48] на основе теоретического и экспериментального изучения определен диапазон минимального поглощения при значениях  $\rho$  - (15 - 20) Ом·см; рекомендуемый для применения кристаллов диапазон  $\rho$  составляет (10 - 40) Ом·см. По экспериментальным данным [40] минимальный коэффициент поглощения наблюдается в кристаллах при (5 - 10) Ом·см; исследования были выполнены на монокристаллах, полученных способом Степанова.

Исследования оптического пропускания чистых (нелегированных) и высокочистых монокристаллов германия [33, 41] позволяют считать, что с повышением чистоты коэффициент поглощения снижается.

Зависимость поглощения от концентрации свободных носителей заряда приводит к существенному изменению прозрачности германия с температурой - в работах [13, 25, 34, 40] теоретически и экспериментально рассматривался этот эффект.

В рассматриваемой области прозрачности германия имеет место степенная зависимость коэффициента  $\alpha$  от длины волны (что объясняется поглощением на свободных носителях заряда) [43, 64 - 66, 68, 69]:

$$\alpha \sim \lambda^\gamma. \quad (1.5)$$

Степенной коэффициент  $\gamma$  зависит от общей концентрации примесей, концентрации свободных носителей, температуры; для германия приведены значения  $\gamma$  от 1,2 до 3 [39, 40, 43].

Анализ опубликованных экспериментальных и теоретических исследований оптического поглощения в германии показал, что рекомендуемый для применения диапазон удельного сопротивления германия электронного типа проводимости составляет от (5-10) Ом·см до 40 Ом·см; минимум поглощения при этом относят к (5-15) Ом·см. Для работы при повышенных температурах предпочтительно использование материала с более низким  $\rho$  - (4 - 5) Ом·см (повышенным уровнем легирования). Технические условия на оптический германий марки КГО [78] определяют диапазон удельного сопротивления (5 - 40) Ом·см. Можно отметить, что в большинстве случаев рассчитывался коэффициент ослабления (включающий рассеяние), а не поглощения. Для оценки минимальных значений поглощения необходимо учитывать вклад рассеяния, который, несомненно, будет определяться структурой материала, примесным составом, зависеть от метода получения германия [79].

Значительный вклад в исследование оптических характеристик германия были сделаны авторами [54, 79, 82, 114-119]. Экспериментально исследовано влияние на пропускание типа примеси и ее концентрации, исследованы температурные зависимости, изучалось рассеяние в

кристаллическом германии. Большая роль в выполнении измерений уделялась метрологическим аспектам [55, 86, 102, 103, 106, 120].

На рисунке 1.2 представлены зависимости коэффициента ослабления от удельного электросопротивления германия, легированного сурьмой и висмутом, а на рисунке 1.3 влияние температуры на коэффициент ослабления чистого и легированного примесью n- типа проводимости германия.

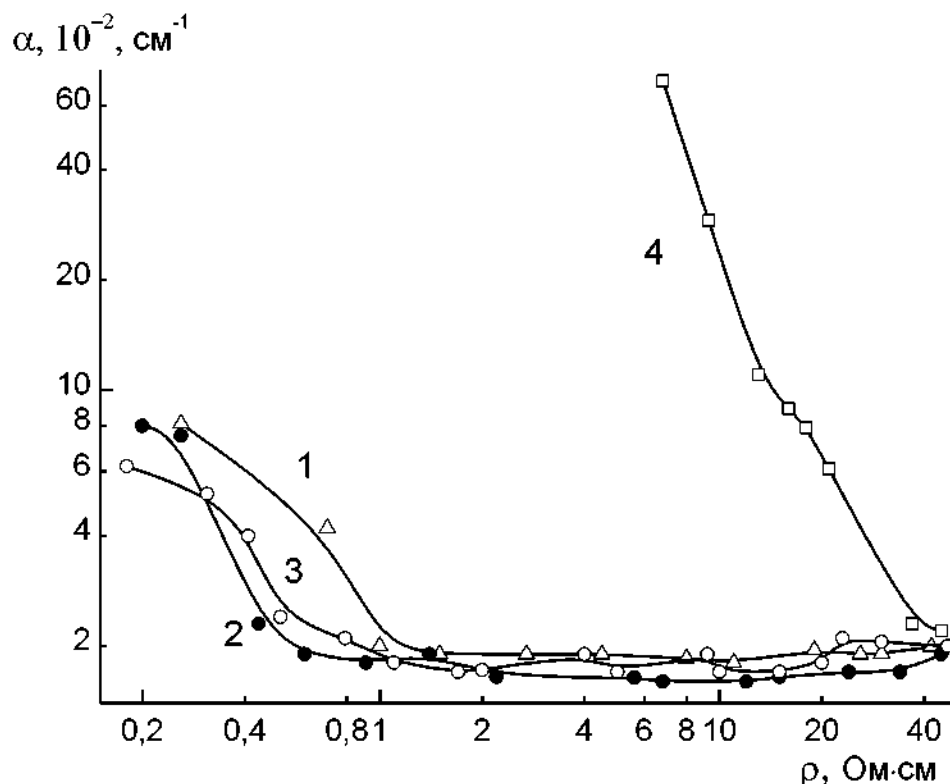


Рис. 1.2. Зависимость коэффициента ослабления ( $\alpha$ ) на длине волны 10,6 мкм от удельного сопротивления ( $\rho$ ) легированных монокристаллов германия; примеси: 1 - сурьма; 2 - висмут; 3 - сурьма + висмут; 4 – галлий [54]

Авторами [54, 79, 82, 114-119] установлено, что максимальным оптическим пропусканием в диапазоне длин волн 2,3 - 14 мкм обладают монокристаллы германия n-типа проводимости в диапазоне удельного сопротивления (2 - 20) Ом·см, в качестве основных легирующих добавок можно применять сурьму и висмут. Показано, что сочетание максимального

оптического пропускания и температурной стабильности при температурах 293 - 370 К достигается в монокристаллах германия электронного типа проводимости в диапазоне удельного сопротивления (2 - 5) Ом·см.

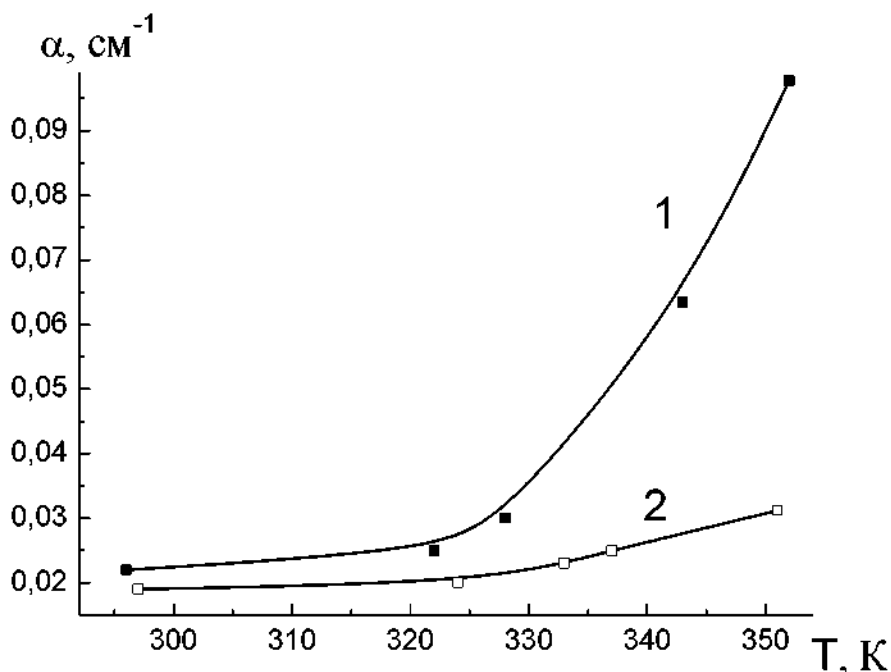


Рис. 1.3. Зависимость коэффициента ослабления ( $\alpha$ ) от температуры ( $T$ ) для монокристаллов германия ( $\lambda=10,6$  мкм): 1 – нелегированный; 2 - легированный сурьмой [54]

Поликристаллический и монокристаллический германий требует для использования определенного содержания примесей. Применение германия для детекторов излучений, чувствительных фотоприемников инфракрасного излучения требует низкого содержания примесей. Для оптики, микроэлектроники, акустооптики германий легируют; в качестве электроактивных примесей используют элементы III и V групп Периодической системы (мелкие уровни энергии в запрещенной зоне), а также другие примеси с разным типом уровней и глубиной их залегания в запрещенной зоне.

Полосы поглощения германия в области длин волн 12-17 мкм обусловлены взаимодействием света с фононами [14, 40, 123]. На положение полос и их интенсивность существенно влияет концентрация кислорода.

Физико-химические свойства, оптика германия исследована подробно на материале природного изотопического состава. Природный германий (атомный номер – 32, атомная масса – 72.59) состоит из смеси стабильных изотопов с массовыми числами 70, 72, 73, 74, 76. Разделение изотопов является технически сложным процессом, и в литературе почти отсутствуют сведения о влиянии изотопического состава на свойства кристаллов. В работах [124, 125] было предсказано, что в химически чистых и структурно совершенных кристаллах изотопический беспорядок приводит к снижению коэффициента теплопроводности. Экспериментальное изучение данного эффекта в изотопически чистых монокристаллах германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$  показало, что такой германий может иметь теплопроводность в 8.5 раз выше, чем кристалл природного состава, что связано с характером фононного спектра [126, 127].

### **1.3. Монокристаллы парателлуриата и их свойства**

Наиболее востребованным кристаллическим акустооптическим материалов для создания дисперсионных линий задержки является парателлуриат. Монокристаллы парателлуриата – тетрагональной модификации диоксида теллура ( $\alpha - \text{TeO}_2$ ) – обладают рядом уникальных для диэлектриков физических свойств, удачное сочетание которых и дает этим кристаллам большие преимущества перед многими другими акустооптическими материалами [36, 128-130]. Кристаллы обладают широким диапазоном прозрачности (0,35–6,0мкм) без заметных полос поглощения, они практически нерастворимы в воде, имеют невысокую твердость, вследствие чего легко обрабатываются – режутся, шлифуются и полируются. В силу принадлежности к тетрагональной сингонии (точечная группа симметрии – 422) кристаллы парателлуриата обладают

двулучепреломлением, причем достаточно большим, что позволяет использовать их в акустооптических электронно-перестраиваемых фильтрах и в акустооптических дисперсионных линиях задержки (АОДЛ). Высокие значения показателей преломления (2,4–2,6) обыкновенного и необыкновенного лучей, в сочетании с уникально малыми для твердых тел скоростями распространения ультразвука, в направлении [110] –  $600 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$  – обеспечивают парателлуриту необычно большое значение коэффициента акустооптического качества  $M_2 = n^6 p^2 / \rho C_{ЭВ}^3$ , где  $n$  – показатель преломления,  $p$  – действующая константа фотоупругости,  $\rho$  – плотность,  $C_{ЭВ}$  – скорость звука.

Эффективность АО устройств зависит от ряда констант материала СЗП. При дифракции Брэгга интенсивность дифракционного поля равна [131]

$$I_1 = I^0 \sin^2 \left( \frac{\pi}{\lambda_0 \cos \theta_B} \sqrt{\frac{P_a L}{2H}} M_2 \right), \quad (1.6)$$

где  $I^0$  – интенсивность падающей световой волны,  $P_a$  – акустическая мощность,  $L$  – длина взаимодействия,  $H$  – ширина пьезопреобразователя,  $\lambda_0$  – длина волны света,  $\theta_B$  – угол Брэгга,  $M_2$  – комбинация констант данного материала. Величина  $M_2$  определяется формулой:

$$M_2 = \frac{n^6 p^2}{\rho V^3}, \quad (1.7)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $p$  – фотоупругая константа,  $\rho$  – плотность,  $V$  – скорость звука.

Величина  $M_2$ , называемая коэффициентом акустооптического качества или акустооптической добротностью, определяет интенсивность дифрагированного света независимо от размеров пьезопреобразователя и акустической мощности и является важнейшей характеристикой акустооптического материала. Среди материалов, прозрачных в видимом диапазоне длин волн, самым большим коэффициентом  $M_2$  обладают монокристаллы парателлурита. Удачное сочетание констант дает для них



значение  $M_2$  (при распространении света по оптической оси), равное  $793 \cdot 10^{-18}$   $\text{с}^3/\text{г}$ . Это в 22 раза больше, чем у молибдата свинца  $\text{PbMoO}_4$ , считавшегося ранее наилучшим материалом для частот ниже 1 ГГц, и в 510 раз больше, чем у кварца –  $\text{SiO}_2$ . Необычность упругих свойств парателлуриита определила три основных варианта его использования в акустооптических устройствах. В одном из вариантов используются исключительно медленные (616 м/сек) поперечные волны, распространяющиеся в направлении [110]. Вторым вариантом используется продольные волны, распространяющиеся вдоль оси [001], и имеет высокий критерий качества  $M_1 = n^7 p^2 / \rho V$  и малое акустическое поглощение. Третьим вариантом используются в плоскости (001) под углом  $35,9^\circ$  к оси X поперечные волны и характеризуется слабой температурной зависимостью и высоким значением критерия  $M_2 = 200 \cdot 10^{-18}$   $\text{сек}^3/\text{г}$ . Наличие в кристалле поперечной моды с нулевым температурным коэффициентом скорости очень важно, что следует из значительных искажений в работе акустооптических устройств, вызываемых нагревом светозвукопроводов в процессе работы. Коэффициенты поглощения ультразвука в монокристаллах парателлуриита для поперечных волн, распространяющихся в направлениях [110] и [001] составляют 1,3 дБ/см и 1,1 дБ/см на частоте 30 МГц, т.е. находятся в пределах, допустимых для акустооптических устройств. Сочетание вышеперечисленных свойств с другими достоинствами материала: невосприимчивостью к влаге, химической амфотерностью, небольшой твердостью, позволяющей легко обрабатывать кристаллы, и определяет широкое использование парателлуриита.

Поскольку эффективность АО устройства  $\eta$  ( $\eta = I_d / I_0$ , где  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $I_d$  – интенсивность дифрагированного света) зависит от величины  $M_2$  таким же образом, как и от мощности ультразвука, рекордно высокое значение (для своего диапазона прозрачности)  $M_2$  парателлуриита и определяет его главное техническое преимущество перед другими акустооптическими материалами [131]. Оно состоит в возможности

эффективного управления световыми потоками с помощью относительно небольшой электрической мощности (0,5–5 Вт), подаваемой с генератора высокой частоты (~ 50–150 МГц) на пьезопреобразователь [36, 128, 131]. Это исключает необходимость принудительного охлаждения АО устройства и обеспечивает сравнительно невысокие оптические и акустические искажения, вызываемые выделением тепла в материале СЗП вследствие поглощения ультразвуковой энергии.

При комнатной температуре и атмосферном давлении  $p \approx 10^5 \text{N/m}^2$  (1bar) кристалл парателлурита  $\text{TeO}_2$  имеет структуру слегка искаженного рутила. Симметрия рутила описывается пространственной группой  $D_{4h}^{14}$  с числом формульных единиц в примитивной ячейке  $z = 2$  [132]. Уточненная симметрия  $\text{TeO}_2 - D_4^4$  и  $z = 4$ , причем отношение периодов решетки  $\alpha$ -парателлурита вдоль тетрагональной оси и в перпендикулярном направлении примерно в два раза превосходит аналогичное отношение, характеризующее решетку рутила [133-138].

Парателлурит сохраняет свою структуру при нормальном давлении и понижении температуры до 10 К [139]. Однако при комнатной температуре и давлении  $p = 8.86 \text{ kbar}$   $\text{TeO}_2$  претерпевает фазовый переход с понижением симметрии до орторомбической ( $D_2^4$ ) с сохранением числа формульных единиц в примитивной ячейке кристалла [133-137, 139-141]. Следовательно, трансляционная симметрия параметра порядка (ПП) Ландау ( $\eta$ ), описывающего фазовый переход, характеризуется звездой вектора  $k = 0$  (точка  $\Gamma$  зоны Бриллюэна [142]). Симметрия  $\eta$  относительно поворотов ( $C_4^z|\tau$ ) и ( $C_2^x|\tau$ ), определяющих группу  $D_4^4$  [134], совпадает с симметрией разности диагональных компонент тензора деформаций  $u_{xx} - u_{yy}$  [139-141, 143] (или  $e_1 - e_2$  в обозначениях Voight [144]). По принятой классификации [143, 145] такие фазовые переходы называются собственно-сегнетоэластическими переходами первого типа [145]. Зависимость скорости поперечных звуковых волн, распространяющихся в направлении  $[110]$  и поляризованных вдоль  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , от давления также указывает на то, что

фазовый переход  $D_4^4 - D_2^4$  является собственно-сегнетоэластическим [135, 136, 139, 143]. Возможность выращивать большие (сантиметрового размера) монокристаллы  $\text{TeO}_2$  [146, 147] позволила на основе геометрической теории [148] установить с точностью не хуже нескольких процентов значения всех шести независимых констант жесткости парателлурита второго порядка ( $c_{ik}$  - в обозначениях Voight или компонент тензора жесткости четвертого ранга  $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ) в декартовых координатах) [134, 136, 143, 149-153]. Затем при интерпретации изменения скорости различных «чистых звуковых мод» под влиянием одноосного давления в [147] на основе геометрической теории [154] с относительно хорошей точностью были установлены все константы жесткости третьего порядка  $c_{ikl}$  ( $c_{\alpha\beta\gamma\delta\mu}$ ). В ряде работ уточнялись и перепроверялись зависимости параметров решетки кристалла  $\text{TeO}_2$  и координат атомов от давления ( $p$ ) и температуры ( $T$ ) [134-137, 139, 155]. Столь полный набор данных сделал кристаллы парателлурита уникальным объектом исследования, допускающим возможность проверять и сравнивать разные теоретические подходы к описанию фазовых переходов.

Зависимость констант жесткости второго порядка  $\text{TeO}_2$  от давления [134, 136, 143, 149-152] показывает, что концепция мягкой моды [156] полностью применима для описания фазового перехода в  $\text{TeO}_2$ . Первую теорию изменения свойств парателлурита при понижении симметрии от  $D_4^4$  до  $D_2^4$  построили Fritz и Peercy [140]. Реально в [140] рассматривалось изменение симметрии от  $D_{4h}^{14}$  до  $D_{2h}^{12}$ . В теории [140] потенциал Ландау  $\Phi$  зависит от  $\eta$  и от полностью симметричного ПП  $\xi$ , однако, все вычисления проведены в рамках концепции, предполагающей малость „несобственных“ искажений структуры [156]. В [140], как и во всех последующих теориях свойств  $\text{TeO}_2$  [132, 135, 160], в отличие от [131, 157-159] сделано предположение, что потенциал Ландау не содержит слагаемых, линейных по  $\xi$ . Поэтому в [139-141, 143, 150] предсказательная сила теории Ландау значительно занижена. Из-за отсутствия данных о константах жесткости четвертого порядка в [139-141, 143] приходится дополнительно принимать

гипотезу о малых значениях несобственных ПП ( $\xi$  в [139-141],  $\xi_4$  и  $e_3$  в [143]) и вместо прямого решения уравнений состояния и сопоставления этих решений с экспериментом предполагать, что  $\xi \sim \eta^2$  [139-141, 143] и  $e_3 \sim \eta^2$  [143]. Как показано далее, эта гипотеза противоречит результатам, получаемым путем решения уравнений состояния и известным экспериментальным данным о зависимости размеров элементарных ячеек  $\text{TeO}_2$  от давления [136, 155]. Кроме этого, теория [139-141, 143] вместо того, чтобы предсказывать зависимость скорости звука от давления, опирается на экспериментально полученную в [140, 143, 155] зависимость ( $c_{11} - c_{12}$ ) от  $T$  и зависимость  $\eta^2(p)$ , полученную Worlton и Beyerlein [155]. Данные [155] использованы в [143] для вычисления некоторых, дополнительных к константам жесткости третьего порядка, параметров, которые, так же как и  $c_{ikl}$  определяют зависимость  $c_{ik}(p)$ . Неоправданным представляется и сделанное в [143] предположение о зависимости от давления констант жесткости третьего порядка ( $c_{ikl}$ ), входящих в исходный неравновесный потенциал.

Подчеркнем, что одно из достижений теории Ландау состоит в том, что от внешних условий зависит только один феноменологический параметр, а именно стоящий в неравновесном потенциале при нижней степени ПП [138].

Кристаллы парателлурида ( $\alpha\text{-TeO}_2$ ) – тетрагональной модификации двуокиси теллура – обладают рядом уникальных физических свойств, и в том числе – большими значениями коэффициентов акустооптической добротности  $M_2$  в видимом и ближнем ИК-диапазонах длин волн излучения. Поэтому помимо возможного применения в качестве материала поляризационных и двупреломляющих призм, обусловленного значительной разницей показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей  $N_e - N_o$ , кристаллы парателлурида в основном используются при изготовлении светозвукопроводов акустооптических устройств: модуляторов, дефлекторов и электронно-перестраиваемых фильтров [161, 162]. Из-за отсутствия центра инверсии в структуре с точечной группой симметрии 422 кристаллы

парателлурита характеризуются гиротропией, проявляющейся в довольно значительном по сравнению с большинством кристаллов других веществ, вращении плоскости поляризации света, распространяющегося вдоль оптической оси [163-166].

#### **1.4. Общий подход к описанию дисперсии диэлектрической проницаемости**

Экспериментальные исследования по диэлектрическим свойствам материалов начали проводиться более 100 лет назад. Эти исследования, включая процессы проводимости и процессы поляризации, получили первую систематическую интерпретацию в работе Дебая [165].

На практике диэлектрические измерения проводятся в широком диапазоне частот ниже и выше  $10^7$  Гц. Процессы диэлектрической релаксации кристаллических систем в основном наблюдаются при частотах ниже  $10^7$  Гц.

При описании поведения диэлектриков в переменном электрическом поле для удобства математической обработки и физической интерпретации экспериментальных данных вводится понятие комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (1.8)$$

где  $\varepsilon'$  является относительной диэлектрической проницаемостью (относительно диэлектрической проницаемости в вакууме), а  $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ .

Для получения более полной информации о поведении диэлектрика в переменном поле исследуют зависимости  $\varepsilon''$  и  $\varepsilon'$  в определенном интервале частот и температур. Зависимость от частоты электрического поля комплексной диэлектрической проницаемости называется дисперсией.

Отклик вещества на воздействие внешнего электромагнитного поля, меняющегося во времени по гармоническому закону, описывается материальным уравнением:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) E(\omega), \quad (1.9)$$

где  $D$  – электрическое смещение. Функция отклика зависит от характера теплового движения полярных молекул. Динамику молекул обычно связывают со временем релаксации. Время релаксации  $\tau$  впервые было введено в качестве параметра в релаксационную теорию Дебая. Данный параметр в общем случае характеризует процесс самопроизвольного перехода неравновесной макроскопической системы в состояние термодинамического равновесия. Время релаксации зависит от температуры и потенциала межмолекулярного взаимодействия. Эта величина определяется непосредственно из эксперимента и в общем случае соответствует частоте, при которой достигается максимум диэлектрических потерь в зависимости  $\varepsilon''=f(\nu)$ . Обратное время релаксации  $1/\tau$  характеризует скорость установления поляризации диполей за время действия поля.

Наиболее оправдано использование термина релаксация при описании динамики молекулярных процессов как скорость установления равновесного состояния после снятия внешнего воздействия. Именно такой смысл вкладывается в параметр релаксации, входящий в уравнение релаксационной теории Дебая.

*Теория Дебая* является исторически первой и повсеместно известной физической моделью диэлектрического отклика. Она исходит из характеристики среды посредством единственной температурно-зависимой постоянной времени  $\tau$ , которая и определяет релаксацию среды в условиях приложения электрического поля. Теория дает следующее соотношение:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_\varepsilon}, \quad (1.10)$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$  - соответственно низко- и высокочастотные пределы области дисперсии.

Диэлектрический отклик, описываемый функцией Дебая, характерен для упорядоченных систем (имеющих дальний порядок). На практике чаще встречаются системы (разупорядоченные системы, полимеры, композиты, спиновые и дипольные стекла и др.), описываемые не одним, а несколькими

временами релаксации. Спектр времен релаксации извлекается из наблюдаемой экспериментально частотной зависимости диэлектрической проницаемости (рис.1.4 а, б, в). Для этого обычно используется модель суперпозиции нескольких релаксационных процессов с различными временами релаксации, описываемых законом Дебая. В такой модели динамические характеристики (частотная зависимость поляризации, диэлектрической восприимчивости и т.п.) могут быть рассчитаны путем усреднения с использованием функции распределения времен релаксации в предположении параллельных (независимых) релаксационных процессов. Ключевой проблемой такого подхода остается отсутствие расчетов этой функции в рамках какой-либо физической модели. Функция распределения времен релаксации выводится из эмпирических законов Коула-Коула, Девидсона-Коула, Кольрауша-Вильяса-Ватса, Гаврильяка-Негами и др., описывающих реальный диэлектрический отклик.

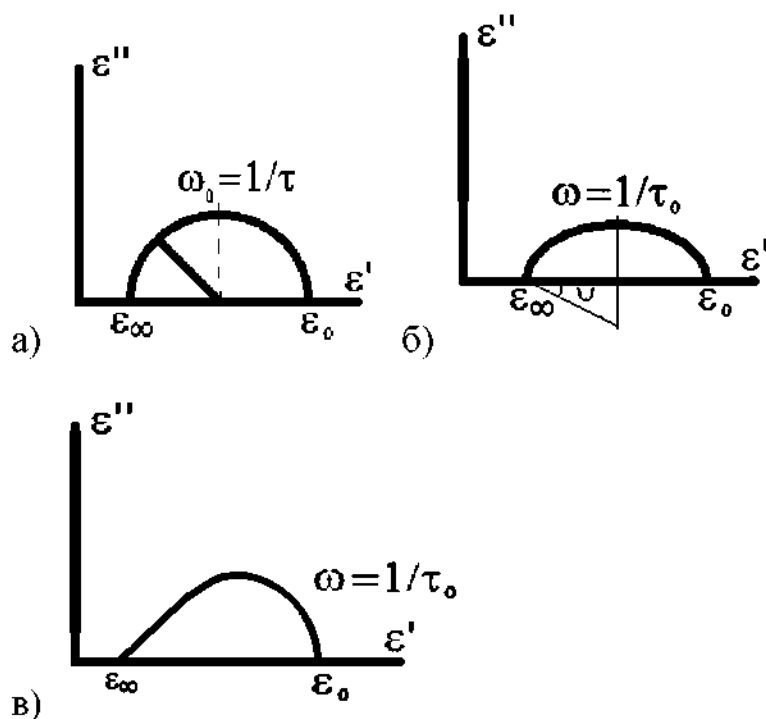


Рис. 1.4. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости соответствующие теории Дебая (а), Коула-Коула (б) и Гаврильяка-Негами (в)

*Теория Коула-Коула* является модификацией теории Дебая, выражающейся в утверждении, что диэлектрическая среда характеризуется не одним фиксируемым температурно-зависимым временем релаксации, а некой совокупностью времен, симметрично распределенных около центра группирования  $\tau_\varepsilon$  - наиболее вероятного времени релаксации. Выводы теории исходят из следующего соотношения:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}}, \quad (1.11)$$

где  $\lambda = 2\psi/\pi$  - ширина спектра времен релаксации,  $\psi$  - угол раствора диаграммы. Значение  $\tau_\varepsilon$  вычисляется по формуле:

$$(\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda} = \frac{\sqrt{(\varepsilon_0 - \varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}}{\sqrt{(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2 + (\varepsilon'')^2}}. \quad (1.12)$$

Наиболее общей теорией, предполагающей асимметричное распределение времен релаксации, присущих диэлектрической среде, является *теория Гаврильяка-Негами*. Выводы теории базируются на следующем соотношении:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}]^\alpha}, \quad (1.13)$$

где  $\alpha$ -асимметричность спектра времен релаксации.

Если в этом уравнении положить  $\alpha = 1$ , получим выражение для функции распределения Коула-Коула. При условии  $\alpha = 1$  и  $\lambda = 0$  получаем функцию Дебая.

Но многочисленные эксперименты с разными типами диэлектриков, сегнетоэлектриков, полупроводников, полимеров и биологических объектов свидетельствуют о крайне редкой применимости соотношения Дебая (соответственно и диаграмм Коула-Коула) к реальным экспериментальным объектам. Вне сферы применимости этих соотношений, как правило, остаются диапазоны частот ниже звуковых и выше приблизительно 100 кГц.



Поэтому более полное и объективное описание дается в рамках других развитых представлений [166] и так называемого «универсального закона диэлектрической дисперсии», обоснованного в ряде работ [167] и экспериментально подтвержденного применительно к сегнетоэлектрикам [169].

*Эмпирический расчетный прием* [166, 168] был создан для анализа экспериментально определяемых диаграмм типа линейной дисперсии (такого же типа диаграммы были получены нами в результате эксперимента) (рис. 1.5). Этот прием позволяет определить хотя бы один параметр диэлектрической среды (некое эффективное значение постоянной времени релаксационных процессов), который в дальнейшем рассматривается как объективная количественная мера диэлектрического отклика.

Суть приема состоит в оперировании с величинами, обратными компонентам комплексной диэлектрической проницаемости. Спектр  $\varepsilon^*$  имеет вид линейной зависимости между величинами  $\varepsilon''$  и  $\varepsilon'$ , образующей угол  $\varphi$  с осью  $\varepsilon'$ . В логарифмических координатах графики зависимости величин  $\varepsilon''$  и  $\varepsilon' - \varepsilon_\infty$  от  $1/\omega$  являются прямыми с одинаковым тангенсом угла наклона  $(1-\lambda)$ . Величины  $(1-\lambda)$  и  $\varphi$  взаимосвязаны,  $\varphi \approx (1-\lambda)\pi/2$ , причем угол  $\varphi$  также связан с углом раствора диаграммы дисперсии  $\beta^*$ :  $\varphi = \pi/2 - \psi$ .

Величина  $\varepsilon_\infty$  определяется при экстраполяции линейного участка  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  до пересечения с осью  $\varepsilon'$ . Отмеченные закономерности описанной области дисперсии явились основанием для предлагаемого в [168] эмпирического уравнения:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty}{(i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}}, \quad (1.14a)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty}{1+i\omega\tau_\varepsilon}, \quad (1.14б)$$

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_\infty''}{i} \left( \frac{i}{\omega\tau_\varepsilon} + 1 \right), \quad (1.14в)$$

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_\infty''}{i} \left[ \left( \frac{i}{\omega\tau_\varepsilon} \right)^{1-\lambda} + 1 \right], \quad (1.14г)$$

где  $\lambda$  – ширина спектра времен релаксации ( $\lambda=2\psi/\pi$ ),  $\tau_\varepsilon$  – наиболее вероятное время релаксации. В соответствии с этой формулой действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости равны:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_\infty (1 + \text{Cos}((1-\lambda)\pi/2))(\omega\tau)^{-(1-\lambda)} \\ \varepsilon'' &= \varepsilon_\infty (\text{Sin}((1-\lambda)\pi/2))(\omega\tau)^{-(1-\lambda)}\end{aligned}\quad (1.15)$$

Вводя обратные величины  $\beta_\infty = 1/\varepsilon_\infty$  и  $\tau_\varepsilon = \tau_\beta$ , автор [166] получает соотношение:

$$\beta^* = \beta_\infty - \frac{\beta_\infty}{1+i\omega\tau_\beta}, \quad (1.16a)$$

$$\beta^* = \beta_\infty - \frac{\beta_\infty}{(1+i\omega\tau_\beta)^{1-\lambda}}, \quad (1.16б)$$

$$\beta^* = \frac{\beta_\infty'' i}{1+i/(\omega\tau_\beta)}, \quad (1.16в)$$

$$\beta^* = \frac{\beta_\infty'' i}{1+[i/(\omega\tau_\beta)]^{1-\lambda}}, \quad (1.16г)$$

формально подобное соотношению Коула-Коула для одного времени релаксации, диаграмма диэлектрической дисперсии которого позволяет количественно определить постоянную времени релаксации  $\tau_\beta$  и высказать мнение о ее физическом механизме. Графическое представление этих типов дисперсионных кривых  $\varepsilon^*$  и  $\beta^*$  приведено на рисунке 1.5.

Для сравнения можно рассмотреть случаи дебаевской и коуловской дисперсии  $\varepsilon^*$  и  $\beta^*$ , причем для них характерно различие времен релаксации  $\tau_\varepsilon$  и  $\tau_\beta$ , определяемых по спектрам  $\varepsilon^*$  и  $\beta^*$ .

<i>Коуловская дисперсия:</i>	<i>Дебаевская дисперсия:</i>
$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon^* &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}} \\ \beta^* &= \beta_\infty - \frac{\beta_0 - \beta_\infty}{1 + (i\omega\tau_\beta)^{1-\lambda}} \end{aligned} \right\},$	$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon^* &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_\varepsilon} \\ \beta^* &= \beta_\infty - \frac{\beta_0 - \beta_\infty}{1 + i\omega\tau_\beta} \end{aligned} \right\}. \quad (1.17)$

**Эмпирический универсальный закон Йоншера** [167, 170, 171, 172] позволяет описать с единых позиций совокупность множественных исследований диэлектрического отклика самых разнообразных сред.

Экспериментальный массив можно разделить на две группы по виду частотной зависимости диэлектрических потерь: 1 – присутствие пика потерь  $\varepsilon''$ ; 2 – монотонный рост потерь в низкочастотной области.

Для первой группы материалов характерно присутствие в диэлектрической среде дипольных моментов, «подвижки» которых конечны во внешнем поле.

В этом случае формулы зависимости компонент диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(\omega) \propto \chi'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega) \propto \chi''(\omega)$  имеют вид:

$$\begin{cases} \chi'(\omega) \propto \omega^{n-1}, \text{ когда } \omega \gg \omega_p \\ \chi'(\omega) = \text{const}, \text{ когда } \omega \ll \omega_p \end{cases}, \quad (1.18)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{A}{(\omega/\omega_p)^{-m} + (\omega/\omega_p)^{1-n}}, \quad (1.19)$$

где  $\omega_p$  – частота, соответствующая пику потерь  $\varepsilon''$ .

Показатели степени  $m$  и  $(1-n)$ , как правило, оказываются дробными  $0 < \left\{ \begin{matrix} m \\ 1-n \end{matrix} \right\} < 1$ , что служит основанием для привлечения пространственно-временных фрактальных представлений в физические механизмы, объясняющие такое поведение.

Во второй группе диэлектрический отклик рассматривается как реакция на внешнее поле носителей зарядов, участвующих в общей проводимости. Формула для комплексной диэлектрической восприимчивости  $\chi^*(\omega) \propto \varepsilon^*(\omega)$  в этом случае имеет вид:

$$\chi^*(\omega) = A_l(i\omega)^{n_2-1} + A_h(i\omega)^{n_1-1} \quad (n_2 \sim 0 \text{ и } n_1 \sim 1), \quad (1.20)$$

где  $A_l$  и  $A_h$  — коэффициенты для низко- и высокочастотной частей общей частотной зависимости  $\chi^*$ ;  $n_1$  и  $n_2$  — соответствующие показатели степеней.

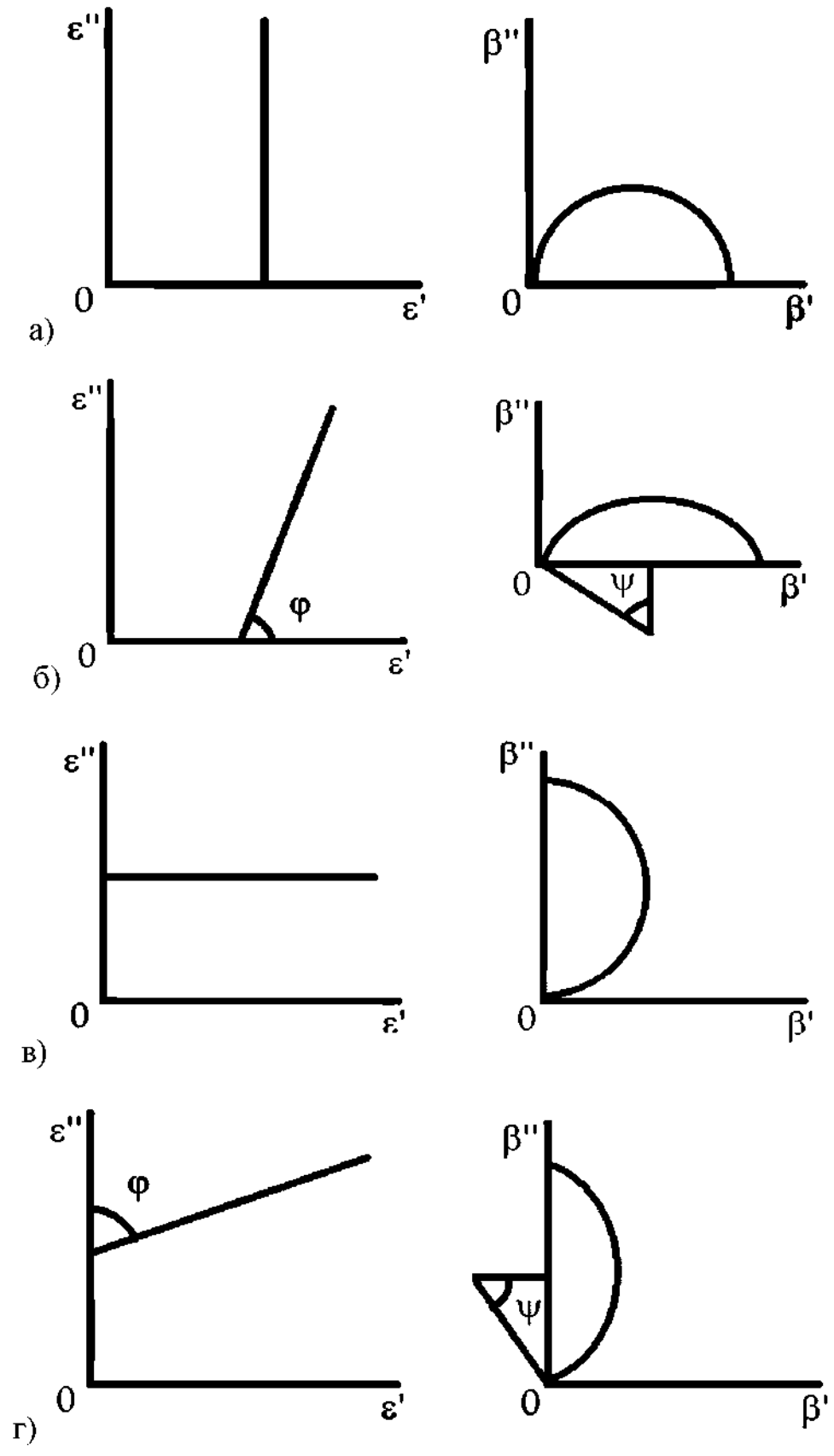


Рис. 1.5. Диаграмма линейной диэлектрической дисперсии  $\epsilon^*$  и соответствующая ей диаграмма дисперсии электрического модуля  $\beta^*$

На некоторых материалах диаграммы могут иметь вид двух дуг окружностей (рис.1.6 а) или окружность, переходящую в прямую (рис.1.6 б) [173], что обычно связывают с различием свойств в объеме материала и вблизи поверхности. Для описания особенностей поверхностных свойств в литературе иногда используется термин «барьерные» свойства [173]. Если диаграмма имеет вид двух дуг окружностей, объемные свойства представляются параллельной схемой замещения емкость-сопротивление, если дуга окружности, переходящая в прямую – схема замещения только емкость.

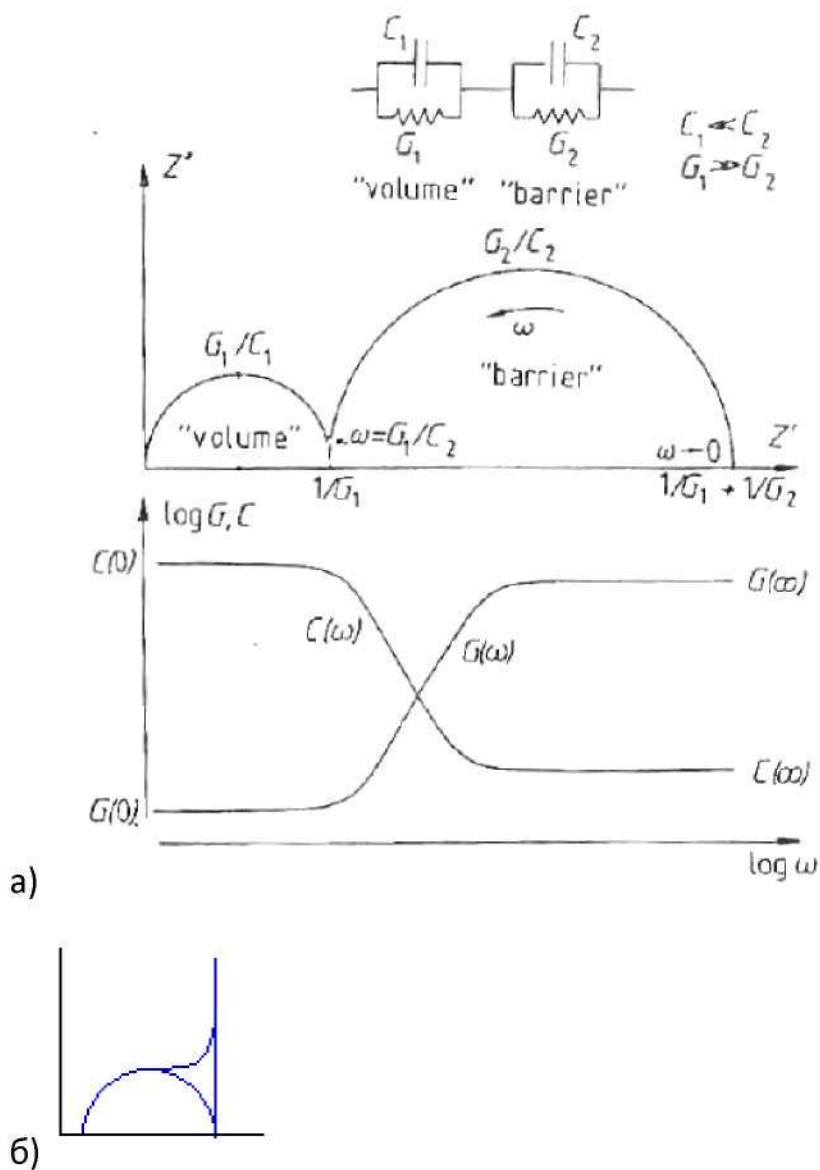


Рис. 1.6 Диаграммы комплексного иммитанса [173]

## 1.5. Особенности распространения звуковых волн в кристаллах

Характеристики распространения плоских звуковых волн в анизотропных твердых телах могут быть найдены из уравнения Кристоффеля, представленном в следующем виде [174]:

$$[k^2 \Gamma_{ij} - \rho \omega^2 \delta_{ij}] [v_j] = 0 \quad (1.21)$$

Уравнение дисперсии получается путем приравнивания характеристического определителя уравнения (1.21) нулю:

$$\Omega(\omega, k_x, k_y, k_z) = |k^2 \Gamma_{ij}(l_x, l_y, l_z) - \rho \omega^2 \delta_{ij}| = 0, \quad (1.22)$$

где  $\omega$  – циклическая частота,  $v_j$  – компонента скорости,  $\Gamma_{ij}$  – тензор Кристоффеля,  $\mathbf{k}$  – волновой вектор,  $\rho$  – плотность,  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $l_x = k_x/k$ ,  $l_y = k_y/k$ ,  $l_z = k_z/k$  направляющие  $\mathbf{k}$ .

При фиксированном  $\omega$  уравнение (1.22) задает поверхность в  $k$ -пространстве, в результате имеем зависимость  $k$  от направления  $\hat{l}$ . Данная поверхность называется волновой поверхностью (поверхность волнового вектора).

Так как первое слагаемое в уравнении дисперсии пропорционально  $k^2$ , а второе пропорционально  $\omega^2$ , то дисперсионная зависимость, которую определяет уравнение (1.21), может быть выражена в виде отношения  $k / \omega$ . Следовательно, волновой вектор  $\mathbf{k}$  всегда пропорционален  $\omega$ , таким образом, удобнее будет рассматривать *поверхностность обратной скорости*, которая представляет из себя величину, обратную фазовой скорости  $k/\omega = 1/V_\phi$ , зависящую от направления распространения звуковой волны и не зависящую от  $\omega$ .

После решения уравнения (1.22), скорость определяется из (1.21). Однако, в особых случаях, расчет может быть выполнен аналитически.

Характерные размеры этих кривых определяются параметрами материала, пренебрегая пьезоэлектрический эффект. Рассмотрим распространение акустической волны в изотропном твердом теле.

Как показано в [174] фазовая скорость  $V_\phi = \omega/k$  зависит от направления и имеет два значения. Для продольной волны

$$V_l = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} = \sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}} \quad (1.23)$$

и для двух поперечных волн

$$V_s = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}. \quad (1.24)$$

Поверхность обратной скорости состоит из двух концентрических сфер (рис. 1.7). Так как постоянные Ламе  $\lambda$  и  $\mu$  положительны, внутренняя сфера, с радиусом  $R_1 = \left(\frac{\rho}{c_{11}}\right)^{1/2}$ , описывает чисто продольную волну, а внешняя, с радиусом  $R_2 = \left(\frac{\rho}{c_{44}}\right)^{1/2}$ , чисто поперечные волны.

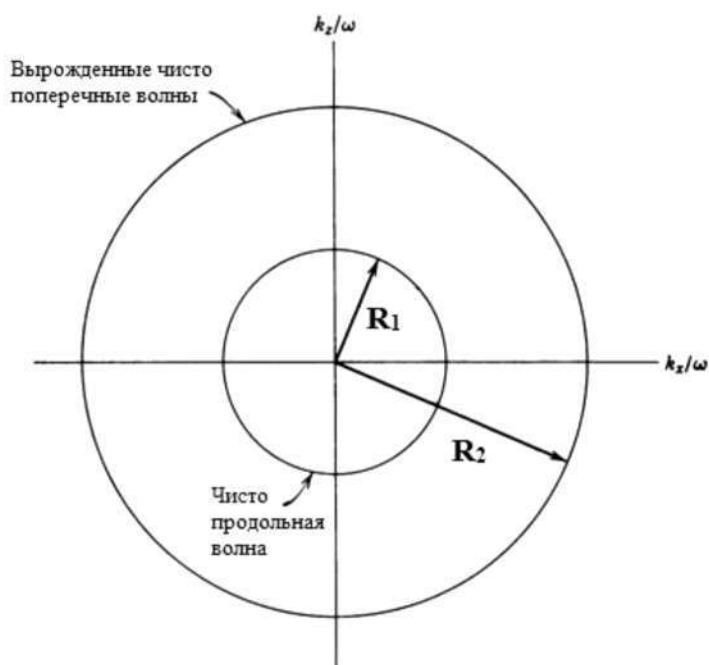


Рис. 1.7. Изотропное распространение звуковых волн в произвольной плоскости

### 1.5.1. Распространение звука в кристаллах с кубической решеткой

При распространении звуковой волны вдоль грани куба, характерное уравнение имеет линейный и квадратичный члены. Существуют чисто поперечная волна, которая поляризована нормально на грани куба

$$\left(\frac{k}{\omega}\right)_1 = \left(\frac{\rho}{c_{44}}\right)^{1/2}, \quad (1.25)$$

квазипоперечная волна

$$\left(\frac{k}{\omega}\right)_2 = (2\rho)^{1/2} \cdot \{c_{11} + c_{44} - \sqrt{(c_{11} - c_{44})^2 \cdot \cos^2 2\phi + (c_{12} + c_{44})^2 \cdot \sin^2 2\phi}\}^{-1/2}, \quad (1.26)$$

и квазипродольная волна

$$\left(\frac{k}{\omega}\right)_3 = (2\rho)^{1/2} \cdot \{c_{11} + c_{44} + \sqrt{(c_{11} - c_{44})^2 \cdot \cos^2 2\phi + (c_{12} + c_{44})^2 \cdot \sin^2 2\phi}\}^{-1/2}, \quad (1.27)$$

где  $\cos \phi = l_x$ . Кривые обратной скорости для арсенида галлия показаны на рис. 1.8. Из общего вида кривых можно вывести вид кривых для любого кубического кристалла. При распространении волны в плоскости, проходящей через грани куба по диагонали характеристическое уравнение также содержит линейные и квадратичные члены. Существуют чисто поперечная волна, поляризованная перпендикулярно плоскости распространения

$$\left(\frac{k}{\omega}\right)_2 = \left(\frac{\rho}{\frac{c_{11} - c_{12}}{2} \cos^2 \theta + c_{44} \cdot \sin^2 \theta}\right)^{1/2}, \quad (1.28)$$

квазипоперечная волна

$$\left(\frac{k}{\omega}\right)_1 = \left(\frac{2\rho}{B - \sqrt{B^2 - C}}\right)^{1/2}, \quad (1.29)$$

и квазипродольная волна

$$\left(\frac{k}{\omega}\right)_3 = \left(\frac{2\rho}{B + \sqrt{B^2 - C}}\right)^{1/2}. \quad (1.30)$$

Здесь

$$B = (c_{11} + c_{12} + 4c_{44}) \frac{\cos^2 \theta}{2} + (c_{11} + c_{44}) \cdot \sin^2 \theta,$$

$$C = (c_{11} \cdot c'_{11} - c_{12}^2 - 2c_{12} \cdot c_{44}) \cdot \sin^2 2\theta + 4c_{44}(c'_{11} \cdot \cos^4 \theta + c_{11} \cdot \sin^4 \theta),$$

где

$$c'_{11} = \frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2}.$$



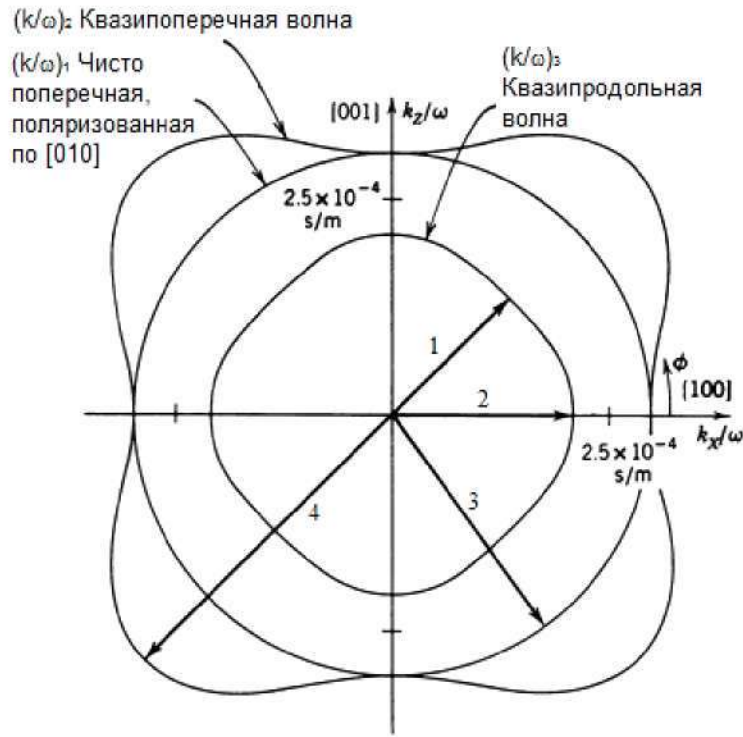


Рис. 1.8. Класс кубических кристаллов. Распространение вдоль грани куба. Кривые приведены для GaAs, без учета пьезоэлектрического эффекта

Данная модель может быть использована для других материалов, имеющих кубическую симметрию. Обратные скорости по направлениям 1, 2, 3 и 4, указанных на рис. 1.8, определяются соответственно по следующим формулам:

$$1) \left( \frac{\rho}{c_{11} + c_{44} \cdot (1 - 1/A)} \right)^{1/2},$$

$$2) (\rho/c_{11})^{1/2},$$

$$3) (\rho/c_{44})^{1/2},$$

$$4) (\rho \cdot A/c_{44})^{1/2},$$

где фактор анизотропии  $A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}$ .

Угол  $\theta$  определяется с использованием рис. 1.9, который дает кривые для GaAs, а также некоторые характерные размеры.



Рис. 1.9. Класс кубических кристаллов. Распространение вдоль грани куба. Кривые приведены для GaAs, пьезоэлектрический эффект игнорируется

Обратные скорости по направлениям 1 – 9, указанных на рис. 1.9, определяются по следующим формулам:

$$1), 2) \left( \frac{\rho}{c_{44}} \right)^{1/2},$$

$$3) \left( \rho \cdot \frac{A}{c_{44}} \right)^{1/2},$$

$$4) \left( \frac{\rho}{c_{11}} \right)^{1/2},$$

$$5) \left( \frac{3\rho \cdot A}{(2+A) \cdot c_{44}} \right)^{1/2},$$

$$6) \left( \frac{\rho}{c_{11} + c_{44} \cdot \left( \frac{A-1}{A} \right)} \right)^{1/2},$$

$$7) \left( \frac{3\rho}{3c_{11} + 4c_{44} \cdot \left( \frac{A-1}{A} \right)} \right)^{1/2},$$

$$8), 9) \cot^{-1} \cdot \sqrt{2} \cdot \left( \frac{A-1}{A+2} \right),$$

где  $A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}$  – фактор анизотропии.

## **Глава 2. Методики и аппаратура исследований**

### **2.1. Исследования диэлектрических свойства монокристаллов парателлурита**

#### **2.1.1. Измерение диэлектрической проницаемости с помощью измерителя иммитанса Е7-20 и фазочувствительного измерителя Вектор-175**

Диэлектрические свойства исследовались с помощью измерителя иммитанса Е7-20 (МНИПИ) и фазочувствительного измерителя ВЕКТОР-175.

В основу работы прибора Е7-20 положен метод вольтметра-амперметра. Напряжение рабочей частоты от генератора подается на измеряемый объект. Преобразователь формирует два напряжения, одно из которых ( $U_T$ ) пропорционально току, протекающему через измеряемый объект, другое ( $U_n$ ) – напряжению на нем. Отношение этих напряжений равно комплексной проводимости ( $Y$ ) или комплексному сопротивлению ( $Z$ ) объекта.

При измерении высокоомных объектов (пределы измерений  $|Z|$  от 1 кОм до 10 МОм), когда генератор сигнала является источником напряжения, предпочтительнее осуществлять измерения в виде составляющих проводимости ( $U_x=U_T$ ,  $U_o=U_T$ ).

В случае измерения низкоомных объемных объектов, сигнал работает как генератор тока (пределы измерений  $|Z|$  от 1 Ом до 100 Ом) и более удобным является измерение в форме составляющих полного сопротивления ( $U_x=U_T$ ,  $U_o=U_T$ ). Требуемая форма иммитанса достигается пересчетом из первичной формы и осуществляется контролером. Расширение пределов измерения достигается за счет изменения коэффициента передачи усилительного тракта логометра при измерении составляющих числителя  $U_x$  в 10, 100 и 1000 раз.

Устройство интерфейсное обеспечивает согласование уровней сигналов и гальваническую развязку измерительных цепей прибора и подключаемой аппаратуры.

В данной работе измерялась реактивная составляющая комплексного сопротивления. И высчитывалась мнимая и действительная компонента диэлектрической проницаемости.

Величина действительной компоненты  $\varepsilon'$  рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}. \quad (2.1)$$

Для расчета мнимой компоненты диэлектрической проницаемости использовалась формула:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta. \quad (2.2)$$

ВЕКТОР-175 – автономный измерительный прибор с одним выходным и двумя входными каналами, набор функций которого предназначен для проведения испытаний электронных устройств.

Выход встроенного широкополосного генератора используется в качестве генератора испытательных сигналов синусоидальной и прямоугольной формы. К испытательному сигналу можно добавить постоянную составляющую.

Два входа ВЕКТОР-175 дифференциальные, широкополосные. Подаваемые на входы сигналы напряжения обрабатываются методом прямого цифрового преобразования на низких частотах, для повышения точности на высоких частотах используется гетеродинный метод.

В приборе ВЕКТОР-175 установлены два процессора:

ЦСП (цифровой сигнальный процессор), осуществляющий обработку данных;

ЦП (центральный процессор), используемый для управления и отображения информации.

Основу измерительной системы составляет ПЛИС-матрица (программируемая логическая интегральная схема), к которой подключены различные функциональные элементы схемы.

Такая универсальная структурная схема обеспечивает функциональную гибкость, позволяющую, не затрагивая аппаратной части, программно реализовать в приборе следующие функции:

- Генератор испытательных сигналов.
- Двухканальный вольтметр истинных среднеквадратических (true rms) значений.
- Фазочувствительный вольтметр (векторный вольтметр).
- Анализатор частотных характеристик (анализатор амплитудно-частотной и фазо-частотной характеристики).
- Анализатор гармоник.

При использовании дополнительных принадлежностей, например, токовых шунтов, в приборе реализуются следующие функции:

- Измерение истинных среднеквадратических (true rms) значений тока.
- Измерение параметров LCR.
- Измерение мощности.

Выходной синусоидальный сигнал формируется методом прямого цифрового синтеза (DDS). Амплитуда устанавливается в 2 этапа – с помощью точной и грубой регулировки, что позволяет добиться оптимального разрешения в пределах всего диапазона. Сигнал прямоугольной формы получается путем преобразования синусоидального сигнала с помощью высокоскоростного компаратора. Выходной сигнал может быть дополнен постоянной составляющей, после чего он фильтруется и подается на быстродействующий буферный усилитель с высокой нагрузочной способностью.

Входная цепь каждого канала включает два высокоимпедансных буферных усилителя переменного или переменного + постоянного напряжения, один – для основного входа, другой – для вспомогательного. Можно запрограммировать основной и вспомогательный входы канала как два независимых, что приведет к объединению двух сигналов в этом канале.

Также можно использовать входы как один дифференциальный вход, на котором из основного сигнала вычитается вспомогательный.

Сигнал после блоков гетеродинирования и фильтрации поступает на усилительные каскады, а затем в блок АЦП. Выбор коэффициента передачи входа, гетеродинирования и частоты дискретизации АЦП осуществляется с помощью команд от ЦСП.

В данной работе измерения выполнялись в режиме измерения импеданса (LCR).

### 2.1.2. Определение пьезомодуля методом резонанса-антирезонанса

Для определения пьезомодуля используется метод резонанса-антирезонанса. Блок-схема соответствующей экспериментальной установки представлена на рис. 2.1 [175]. Если на пьезоэлектрический кристалл приложить переменное электрическое поле, то под воздействием этого поля кристалл будет совершать вынужденные колебания [176]. Переменные электрические колебания с генератора 1 подаются на пьезоэлектрический элемент 2, последовательно соединенный с сопротивлением  $R=100$  Ом. Напряжение на сопротивлении измеряется ламповым вольтметром 3. Частота электрических колебаний измеряется частотомером 4.

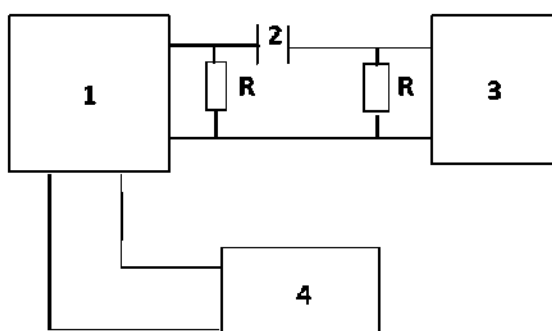


Рис. 2.1. Блок-схема экспериментальной установки для определения пьезомодулей методом резонанса-антирезонанса: 1 – генератор; 2 – пьезоэлектрический элемент; 3 – ламповый вольтметр; 4 – частотомер

Характер поведения пьезоэлектрического кристалла вблизи резонансной частоты анализируется на основе рассмотрения эквивалентной

ему электрической схемы [175-177]. Пока частота поля много меньше частоты собственных колебаний кристаллической пластинки, амплитуда колебаний мала. Однако когда частота приближается к частоте собственных колебаний пластины, амплитуда резко возрастает. Следовательно, увеличивается и электрическая энергия, потребляемая пьезорезонатором, т.е. возрастает электрический ток, текущий через пьезоэлектрический резонатор 2, достигая максимального значения при резонансной частоте  $f_r$ . При дальнейшем увеличении частоты задающего генератора достигается частота  $f_a$ , называемая антирезонансной, при которой полное сопротивление эквивалентной схемы (импеданс) становится максимальным, а ток в цепи - минимальным. По максимуму и минимуму тока в цепи можно регистрировать частоты резонанса  $f_r$  и антирезонанса  $f_a$ . Эти частоты определяются размерами, упругими, диэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами пьезорезонатора. Они связаны в первом приближении с коэффициентом электромеханической связи соотношением:

$$k = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\Delta f}{f_r}}, \quad (2.3)$$

где  $\Delta f = f_a - f_r$ . Если происходит преобразование энергии, связанное с  $i$ -й компонентой электрического поля и  $j$ -й компонентой деформации, то коэффициент электромеханической связи выражается соотношением (в системе СГС):

$$k = \frac{d_{ij}}{\sqrt{\frac{\epsilon_i^T}{4\pi} s_{ij}^E}}, \quad (2.4)$$

где  $d_{ij}$  – пьезоэлектрические модули, которыми описывается пьезоэлектрическое возбуждение,  $\epsilon_i^T$  - диэлектрическая проницаемость механически свободного кристалла,  $s_{ij}^E$  - действующие коэффициенты упругой податливости, измеренные при постоянном электрическом поле.

Методом резонанса-антирезонанса можно определить упругие постоянные путем измерения импеданса кристалла в широком диапазоне частот [176-178]. Наинизшая и наивысшая частоты резонанса вычисляются по формулам:

$$f_r = \frac{1}{2l\sqrt{\rho s_{ij}^E}}, \quad (2.5)$$

$$f_a = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{c_{nl}^D}{\rho}}, \quad (2.6)$$

где  $l$  – частото задающий размер пластины или размер стороны, вдоль которой происходят колебания кристалла,  $s_{ij}^E$  и  $c_{nl}^D$  - значения коэффициента упругой податливости,  $\rho$  - плотность.

Вычисление  $d_{33}$  производится по формуле (в СИ):

$$d_{14} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\Delta f}{f_r} \cdot \frac{\varepsilon_2 \cdot \varepsilon_0}{(C_{11} - C_{12})}}, \quad (2.7)$$

где  $\varepsilon_2$  – диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $C_{11}$  и  $C_{12}$  упругие постоянные. Согласно [36]

$$\frac{C_{11} - C_{12}}{2} = 0.2275 \cdot 10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 2.275 \cdot 10^9 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}.$$

## 2.2. Исследование оптических характеристик германия

### 2.2.1. Общие требования

#### *Требования к образцам*

Определение оптических параметров кристаллического германия проводится для оптических деталей, имеющих форму плоскопараллельной пластины.

Размер образца в направлении прохождения излучения (толщина) должен обеспечивать получение фактического значения коэффициента пропускания не менее 0,1. Рекомендуемая минимальная толщина измеряемых образцов должна быть не менее 10 мм.



Форма светового отверстия образцов не имеет значения. Наименьшие размеры светового отверстия образца должны превышать не менее чем на 2 мм размеры падающего на образец пучка лучей.

Клиновидность контролируемых образцов не должна быть более 30'.

Шероховатость полированных поверхностей должна быть  $R_z \leq 0,05$  мкм на базовой длине 0,08 мм по ГОСТ 2789-73. На рабочих поверхностях не должно быть царапин, пятен, налетов, недополировок и других дефектов, видимых невооруженным глазом.

Чистота полированных поверхностей должна быть не хуже VI÷VII класса по ГОСТ 11141-76.

#### *Требования к условиям проведения измерений*

При проведении контроля должны быть обеспечены следующие условия:

температура воздуха в рабочем помещении должна быть  $(+ 22 \pm 4)$  °С;

скорость изменения температуры не должна превышать  $\pm 0,5$  градусов/час;

относительная влажность воздуха должна быть не более 80%.

## **2.2.2. Аппаратура**

### **2.2.2.1. Измерение оптического пропускания в ИК области спектра**

Одной из основных оптических характеристик кристаллов, входящей в ГОСТы, международные стандарты (ИСО), ТУ, а также используемыми в научно-технической литературе при описании исследований оптического качества материалов [14, 54, 113, 179], является коэффициент пропускания излучения, который определяется как:

$$T = I / I_0, \quad (2.8)$$

где  $I_0$  – интенсивность светового потока, падающего на кристалл,  $I$  – интенсивность света, выходящего из кристалла.

Измерения коэффициентов пропускания кристаллов германия производятся с помощью инфракрасных спектрофотометров или спектрометров. Как-правило, такие приборы измеряют коэффициенты

пропускания  $T(\lambda)$  почти во всем диапазоне прозрачности германия. В настоящей работе измерения проводились с помощью ИК-Фурье спектрометров Vertex-70 и Tensor 27.

На рисунках 2.2 и 2.3 приведены оптические схемы спектрометров.

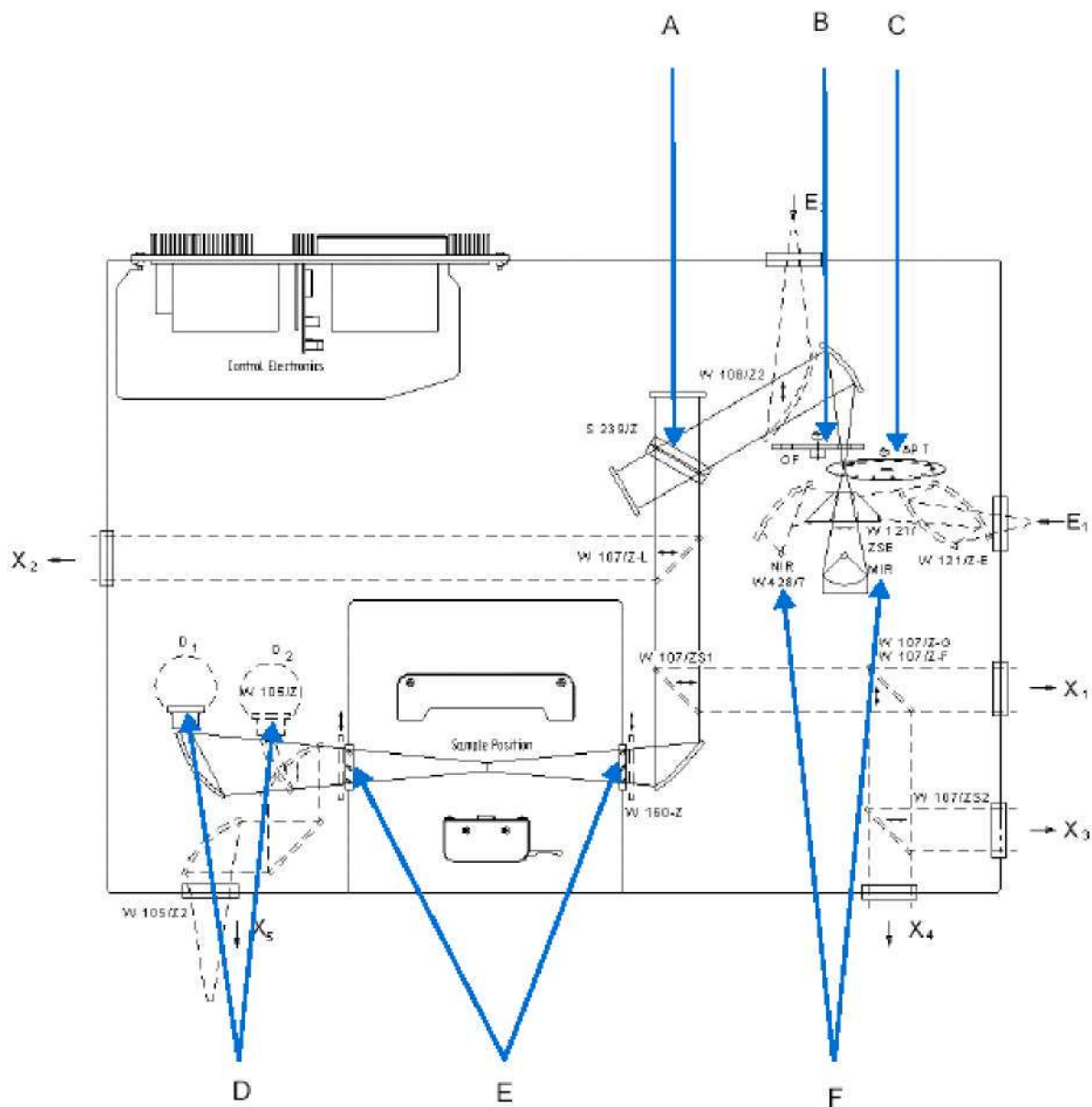


Рис. 2.2. Оптическая схема прибора VERTEX 70. А – светодиод; с указанием компонентов, В - диск оптического фильтра (IVU), С - диск апертуры, D - детектор (D1 - стандартный и D2 - опционный), E - окно кюветного отсека, F - источник света (MIR & NIR)

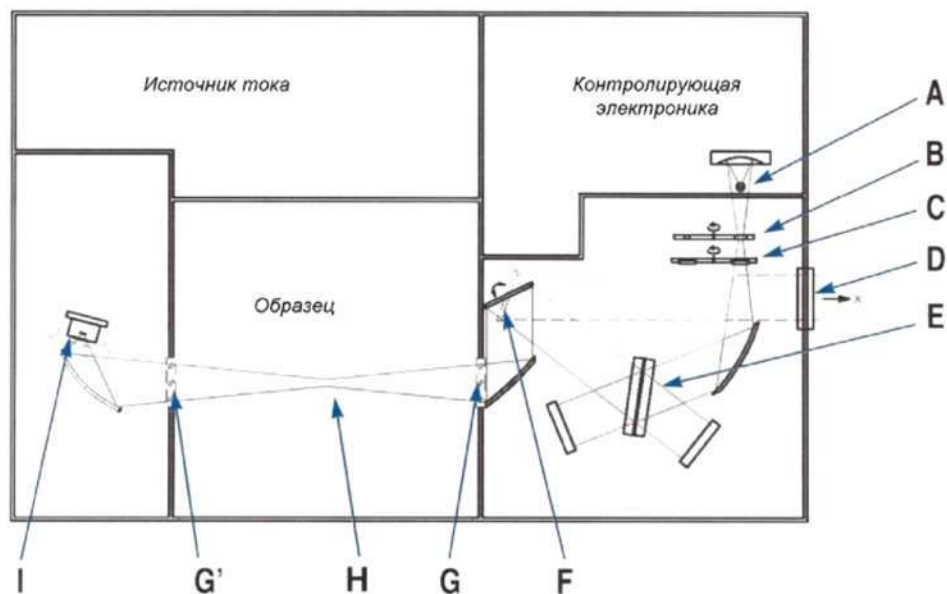


Рис. 2.3. Оптическая схема прибора TENSOR 27 с указанием компонентов: А – ИК источник, В – Апертурный диск, С – Диск с фильтрами (IVU), D – Выходной порт, Е – Светоделитель, F – Переключающее зеркало, G – Окно кюветного отсека, G' – Дополнительное окно, H – Держатель образца, I – Детектор

#### 2.2.2.2. Измерение оптического пропускания в терагерцовом диапазоне

Эксперименты были проведены в институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН в Новосибирске (<http://budker.ru/>). В качестве источника излучения для исследования оптического пропускания использовали Уникальную научную установку - Лазер на свободных электронах (ЛСЭ).

Новосибирский ЛСЭ построен на базе электронного ускорителя-рекуператора. Он предназначен для генерации узких спектральных линий с плавной непрерывной перестройкой в диапазоне длин волн от 5 до 240 микрон. На данный момент получена и используется в научных и прикладных исследованиях генерация излучения в диапазоне от 50 до 240 микрон с частотой повторения импульсов излучения 5,6 МГц. Средняя мощность излучения ЛСЭ в данном диапазоне составляет 400 Вт (что на несколько порядков превосходит мощность всех существующих в мире

источников терагерцового диапазона). Такие параметры позволяют проводить уникальные, не имеющие аналогов в мире научные и прикладные исследования.

В настоящей работе измерения пропускания были выполнены на длине излучения 130 мкм.

### 2.2.2.3. Измерение направленного пропускания кристаллов германия<sup>1</sup>

Измерение направленного пропускания проводили по ГОСТ 26307-93 «Определение коэффициентов направленного пропускания и отражения света» с помощью Фурье-спектрометра ФСМ 1201 с приставкой параллельного хода; оптическая схема измерений приведена на рисунке 2.4.

Источник излучения (1), представляющий собой глобар, располагается в фокусе внеосевого параболического объектива (2) и совместно с плоским зеркалом (3) формирует параллельный пучок, проходящий через исследуемый образец (7). Параллельный пучок собирается аналогичной оптической системой (4 и 5) на входной диафрагме Фурье-спектрометра (6). Для уменьшения влияния виньетирования в параллельный ход включается ограничивающая диафрагма (8).

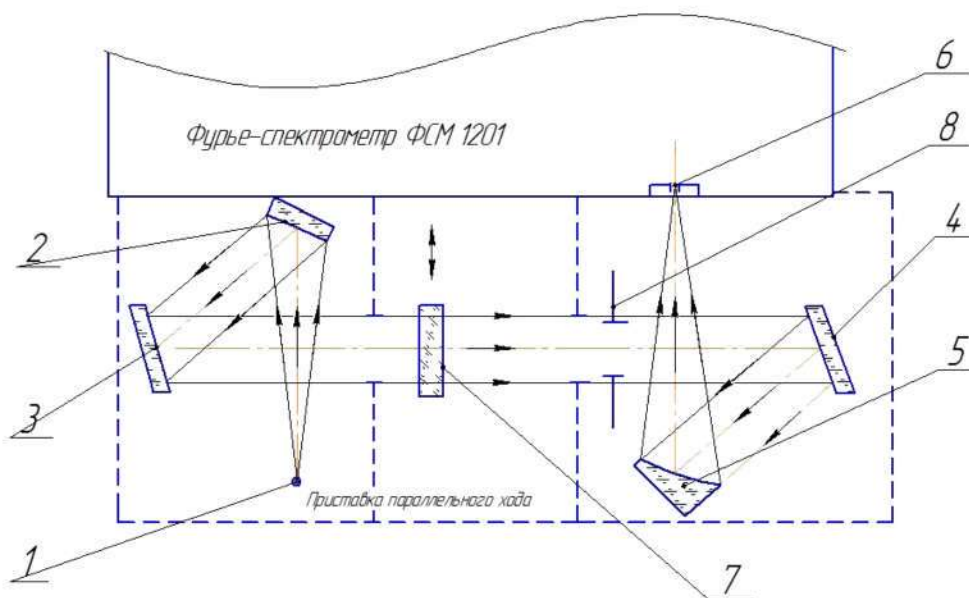


Рис.2.4 Схема измерений направленного пропускания

<sup>1</sup> Оптические измерения выполнялись в ОАО «НИИ ОЭП» (г. Сосновый Бор Ленинградской обл.).

#### 2.2.2.4. Измерение светорассеяния кристаллов германия<sup>2</sup>

Измерение рассеяния излучения в монокристаллах германия выполняли на установке ФШ2М по методике, соответствующей ГОСТ 24724-81 «Объективы для кино- и фотоаппаратов» (рисунок 2.5). На пути излучения источника (1) коллиматором (зеркала 2, 3) формируется параллельный пучок излучения и направляется во входное окно фотометрического шара (4) через апертурную диафрагму (с размером отверстия, меньшим размера светового пучка, чтобы уменьшить долю засветок, вызванных расходимостью) и через образец германия (6). Рабочая спектральная область устанавливается модулятором (9) и отрезающим светофильтром (7).

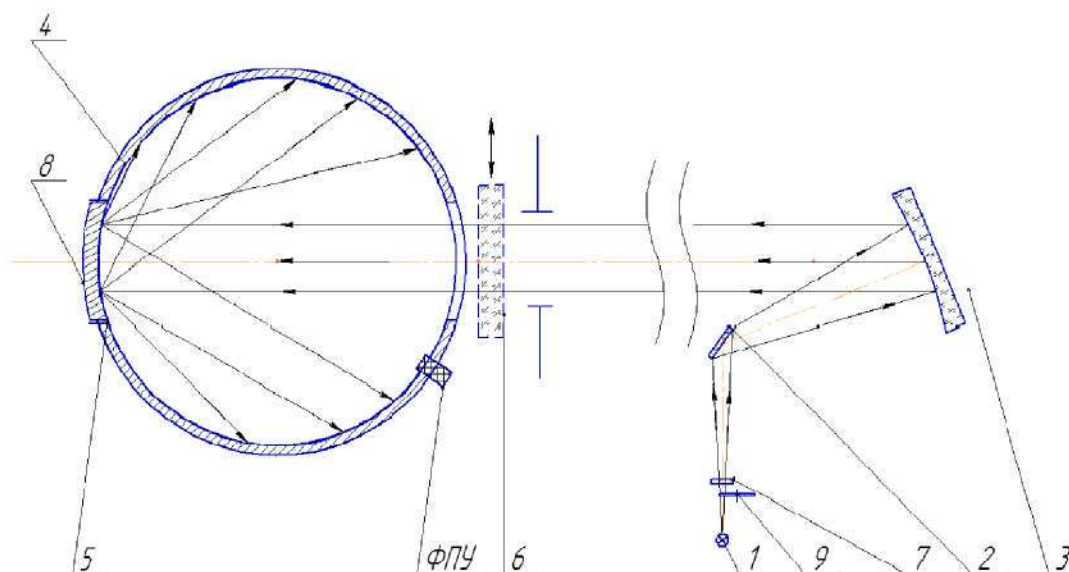


Рис.2.5 Схема установки для измерения коэффициента рассеяния излучения

#### 2.2.2.5. Измерение неоднородности показателя преломления кристаллов германия<sup>3</sup>

Интерферометрический контроль оптической однородности заготовок проводится на установке УКОПП.000, в состав которой входят: ИК – интерферометр ИКИ-3,5, коллиматор с внеосевой параболой в качестве объектива, плоское эталонное автоколлимационное зеркало, изделие-

<sup>2</sup> Оптические измерения выполнялись в ОАО «НИИ ОЭП» (г. Сосновый Бор Ленинградской обл.).

<sup>3</sup> Оптические измерения выполнялись в ОАО «НИИ ОЭП» (г. Сосновый Бор Ленинградской обл.).

держатель.

Обработка и анализ интерферограмм проводятся на персональном компьютере (ПК) типа IBM PC по интегрированному пакету для анализа интерферограмм "WinFringe".

### 2.2.3. Методики исследований

#### 2.2.3.1. Определение пропускания и коэффициентов ослабления в ИК диапазоне длин волн

Экспериментальные исследования оптического пропускания кристаллов германия проводились на инфракрасном спектрофотометре Vertex-70 и Tenzor 27 с рабочим диапазоном измерений 2,3 - 25 мкм. Методика заключается в измерении коэффициента пропускания образца  $T$  и последующем расчете коэффициента ослабления  $\alpha$ .

Учет многократных отражений приводит к известным формулам для коэффициентов пропускания  $T$  и ослабления  $\alpha$  [38, 49, 73, 82]: по формуле [14, 55, 73]:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{\alpha h}}{e^{2\alpha h} - R^2}, \quad (2.9)$$

$$\alpha = \frac{1}{h} \ln \left[ \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \right], \quad (2.10)$$

где  $h$  – толщина образца;  $R$  – коэффициент отражения германия для заданной длины волны при нормальном падении,  $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$  – коэффициент отражения света,  $n$  – показатель преломления.

При  $\alpha \rightarrow \infty$  имеем  $T_{\min} = 0$ . При  $\alpha \rightarrow 0$  имеем  $T_{\max} = (1 - R)/(1 + R)$ . Для германия ( $n \approx 4$ ) максимальное теоретически возможное пропускание  $T_{\max} = 0,47$ .

### 2.2.3.2. Определение пропускания и коэффициентов ослабления в терагерцовом диапазоне длин волн

Измерения пропускания германия в терагерцовом диапазоне длин волн проводились на длине излучения 130 мкм Новосибирского лазера на свободных электронах.

Для оптических исследований использовался лазерный пучок с апертурой 5 мм; в связи с высокой мощностью излучения лазера использовали ослабитель (поляризатор) с коэффициентом ослабления 425.

Приемником излучения служила ячейка Голея, требующая амплитудной модуляции интенсивности лазерного пучка с частотой 10 Гц.

Проведение измерений в терагерцовом диапазоне:

На пути распространения лазерного пучка устанавливается ослабитель (поляризатор) и приемник излучения. В том случае, если образец недостаточно прозрачный, ослабитель излучения не устанавливался.

Образец устанавливается перед приемником излучения. Открывается лазерный затвор излучения направляется на исследуемый образец. Записывается прошедший сигнал  $I_{\text{прош.}}$ . Удаляется поляризатор и записывается значение падающего излучения  $I_{\text{пад.}}$ . Вычисляется коэффициент пропускания по формуле:  $T = I_{\text{прош.}}/I_{\text{пад.}}$ .

### 2.2.3.3. Определение светорассеяния в германии<sup>4</sup>

Определение светорассеяния в германии осуществлялось с помощью фотометрического шара, который основан на сравнении освещенностей изображений черного предмета, расположенного на равномерном ярком фоне, и фона. Изображение создается контролируемым образцом и вспомогательным объективом. Доля рассеянного излучения определяется для центра поля вспомогательного объектива.

Измерение коэффициента рассеяния оптических элементов производилось на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 2.5.

---

<sup>4</sup> Оптические измерения выполнены в ОАО «НИИ ОЭП» (г. Сосновый Бор Ленинградской обл.).

Измерение рассеяния в монокристаллах осуществляли в следующей последовательности:

- первоначально с установленной в шаре (4) в выходном окне (5) диффузно отражающей заглушкой (8) и с установленным перед входным отверстием шара образцом германия (6) фотоприемным устройством (ФПУ) измеряли опорный сигнал, пропорциональный сумме направленного прошедшего  $\Phi_{\text{НП}}$  и рассеянного  $\Phi_{\text{РАС}}$  потоков -  $\sum U_{\text{ОП}}(\Phi_{\text{ПАД}} + \Phi_{\text{РАС}})$ ;

- на выходном окне шара удаляли заглушку (8) (диаметр отверстия под заглушкой должен превышать диаметр коллимированного пучка) и измеряли сигнал, пропорциональный только рассеянной  $\Phi_{\text{РАС}}$  образцом доли излучения -  $U_{\text{РАС}}(\Phi_{\text{РАС}})$ ;

- перед источником излучения устанавливали заглушку, на выходное окно шара также устанавливали диффузную заглушку и измеряли уровень фонового излучения  $\Phi_{\text{Ф}}$  в шаре -

$$U_{\text{Ф}}(\Phi_{\text{Ф}}).$$

Производили расчёт коэффициента рассеяния  $\alpha_{\text{РАС}}$ :

$$\alpha_{\text{РАС}} = (U_{\text{РАС}}(\Phi_{\text{РАС}}) - U_{\text{Ф}}(\Phi_{\text{Ф}})) / \sum U_{\text{ОП}}(\Phi_{\text{ПАД}} + \Phi_{\text{РАС}}) \quad (2.13)$$

#### **2.2.3.4. Определение оптической однородности германия в инфракрасной области спектра интерферометрическим способом<sup>5</sup>**

Оптическая однородность монокристаллов германия определялась интерферометрическим методом на длине волны 3,39 мкм по измеренной топографии деформаций волнового фронта, прошедшего через контролируемый образец, с учетом измеренных ошибок поверхностей заготовок. По результатам интерферометрического контроля определяется распределение неоднородности показателя преломления по площади заготовки, проинтегрированной вдоль оптической оси.

---

<sup>5</sup> Оптические измерения выполнены в ОАО «НИИ ОЭП» (г. Сосновый Бор Ленинградской обл.).



### Проведение измерений

Для определения однородности показателя преломления в работе реализован интерферометрический метод переворачивания (рис. 2.6).

#### Описание метода

Однородность показателя преломления определяется по четырем интерферометрическим измерениям в четырех схемах контроля, где измеряются:

- деформации волнового фронта интерферометрической схемы  $W_1$ ,
- деформации волнового фронта, прошедшего через заготовку  $W_2$ ,
- деформации волнового фронта, отраженного от первой поверхности заготовки  $W_3$ ,
- деформации волнового фронта, отраженного от второй поверхности заготовки  $W_4$ .

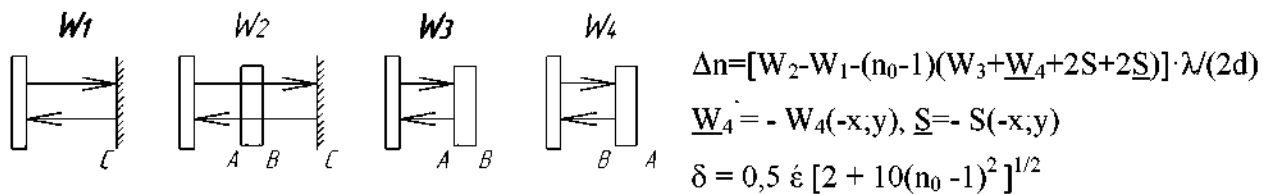


Рис. 2.6. Схема измерений в методе переворачивания.

$\underline{W}_4$  – развернутый вокруг оси поворота волновой фронт  $W_4$ ,  $\underline{S}$  – развернутая вокруг оси поворота ошибка калибровки интерферометра  $S$ ,  $\delta$  – среднеквадратичная погрешность определения деформации волнового фронта из-за неоднородности заготовки,  $\epsilon$  – среднеквадратичная случайная погрешность интерферометра

При всех измерениях необходимо соблюдать правило знаков.

Для определения деформаций волнового фронта интерферометрической схемы  $W_1$  интерференционную картину от плоского эталонного зеркала с помощью юстировочных подвижек зеркала настраивают на вертикальные полосы (10 - 15 полос).

Математическое выражение для  $W_1$  :

$$W_1 = 2C + 2S + k_1,$$

где  $C$  – погрешность поверхности плоского эталонного зеркала;  $S$  – системная ошибка;  $k_1$  – константа.

Для определение деформаций волнового фронта  $W_2$ , прошедшего через заготовку, заготовку при помощи подвижек изделиедержателя наклоняют в горизонтальной плоскости до исчезновения интерференционных полос от поверхностей. Далее с помощью юстировочных подвижек эталонного зеркала интерферометр настраивают на вертикальные полосы (10 - 15 полос).

Математическое выражение для  $W_2$  :

$$W_2 = 2(1-n_0)A + 2(n_0-1)B + 2C + 2\Delta + 2S + k_2,$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  – погрешности передней поверхности, задней поверхности и плоского эталонного зеркала;  $n_0$  – номинальный показатель преломления;  $\Delta$  - отклонение волнового фронта из-за оптической неоднородности пластины;  $S$  – системная ошибка;  $k_2$  - константа.

Для определения деформаций волнового фронта, отраженного от первой поверхности заготовки  $W_3$ , заготовку устанавливают в изделиедержатель ребром клина в горизонтальной плоскости. С помощью юстировочных подвижек изделиедержателя интерферометр настраивают на вертикальные полосы (10 - 15 полос). Математическое выражение для  $W_3$  :

$$W_3 = 2A + 2S + k_3,$$

где  $A$  – погрешность передней поверхности;  $S$  – системная ошибка,  $k_3$  – константа.

Для определения деформаций волнового фронта, отраженного от второй поверхности заготовки  $W_4$ , заготовку разворачивают на 180 град относительно горизонтальной оси и устанавливают в изделиедержатель ребром клина в горизонтальной плоскости. С помощью юстировочных подвижек изделиедержателя интерферометр настраивают на вертикальные полосы (10 - 15 полос). Математическое выражение для  $W_4$  :

$$W_4 = -2B + 2S + k_4,$$

где  $B$  – погрешность второй поверхности,  $2S$  – системная погрешность,  $k_4$  – константа.

Вычитая из деформаций волнового фронта, прошедшего через заготовку, деформации, связанные с поверхностями и деформации волнового фронта интерферометрической схемы и решая систему линейных уравнений относительно  $\Delta$ , получаем следующее выражение для деформаций волнового фронта из-за неоднородности материала заготовки:

$$\Delta = [W_2 - W_1 - (n_0 - 1)W_3 + \underline{W}_4 + 2S + 2\underline{S}] / 2,$$

где  $\underline{W}_4 = -W_4(-x; y)$ ,  $\underline{S} = -S(-x; y)$ ,  $\underline{W}_4$  – развернутый вокруг оси поворота волновой фронт  $W_4$  из-за разворота заготовки,  $\underline{S}$  – развернутая вокруг оси поворота ошибка калибровки интерферометра  $S$ .

Для получения неоднородности показателя преломления деформации волнового фронта необходимо умножить на длину волны и разделить на среднюю толщину образца.

$$\Delta n = [W_2 - W_1 - (n_0 - 1)W_3 + \underline{W}_4 + 2S + 2\underline{S}] \lambda / 2d, \quad (2.14)$$

где  $\lambda$  – рабочая длина волны,  $d$  – толщина образца.

Данные для расчета по формуле (1) берутся из результатов обработки интерферограмм, полученных в четырех схемах контроля. Обработка интерферограмм и расчет по формуле (2) производится по программе "WinFringe" в режиме «Операции с волновыми фронтами».

Распределение неоднородности показателя преломления по площади заготовки представляется в виде топограммы или сечений (выводится как стандартная функция из программы "WinFringe").

### **2.2.3.5. Определение направленного пропускания в кристаллах германия<sup>6</sup>**

Направленное пропускание в кристаллах германия, обеспечивающее получение информации от наличия рассеяния в кристаллах определялось по методикам согласно схемы рис. 2.4 раздела 2.2.2.3.

Измеряя опорный сигнал  $U_{оп}$  в отсутствие измеряемого образца и регистрируя сигнал с исследуемым образцом  $U_{и}$  для заданных длин волн получали коэффициенты спектрального направленного пропускания:  $T_{нп}(\lambda)$ :

$$T_{нп}(\lambda) = U_{и}(\lambda) / U_{оп}(\lambda). \quad (2.15)$$

Измерения коэффициента направленного пропускания выполнялись в диапазоне длин волн 2,4-3,0 мкм.

## **2.3. Исследование теплофизических характеристик**

### **2.3.1. Общий подход**

На настоящий момент основным методом определения теплофизических свойств материалов возможно с использованием импульсного метода. Основными достоинствами импульсного метода являются: возможность исследования широкого круга материалов, в том числе алмазов, керамики, полимеров и металлов, относительно малое время измерений (несколько секунд), малые размеры исследуемых образцов, широкий интервал измерения температур. Образцы, которые могут представлять из себя как твердые тела, так и порошки, жидкости и даже многослойные композиты.

Суть метода состоит в следующем: исследуемый образец облучается коротким импульсом лучистой энергии, которая поглощается в тонком слое фронтальной поверхности плоского образца, вызывая изменение температуры тыльной поверхности образца, которое регистрируется температурным датчиком с очень малым временем термической реакции (Рис. 2.7).

---

<sup>6</sup> Оптические измерения выполнены в ОАО «НИИ ОЭП» (г. Сосновый Бор Ленинградской обл.).

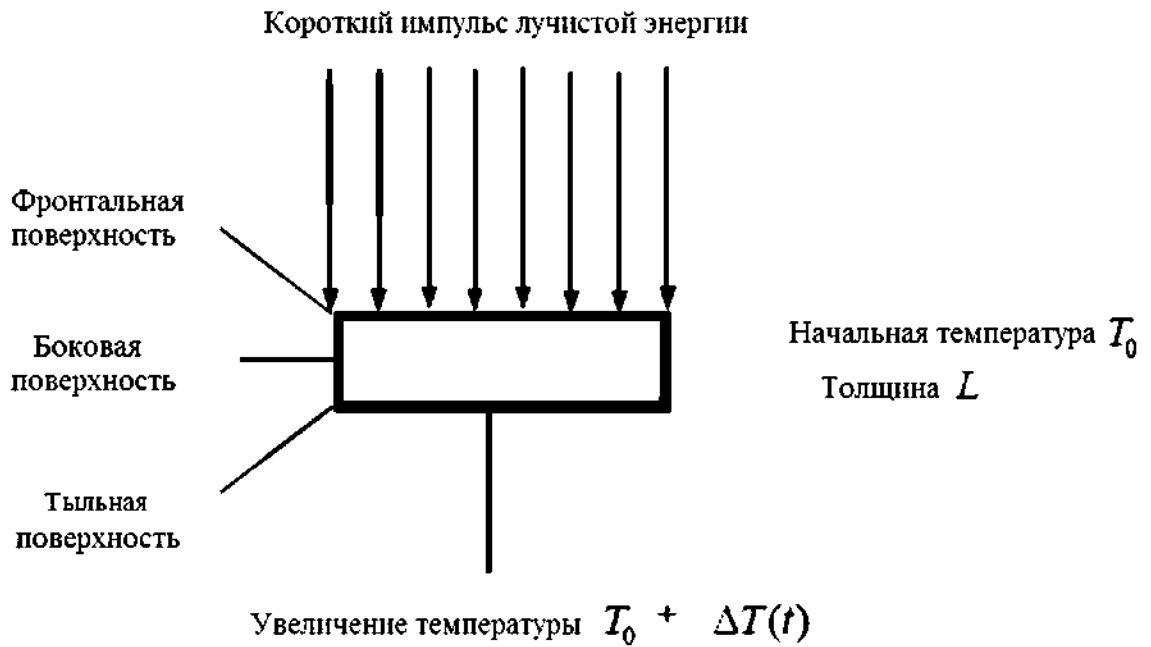


Рис. 2.7. Схема метода лазерной вспышки

По зависимости температуры обратной поверхности образца от времени определяют температуропроводность (коэффициент термической диффузии). При помощи полученного коэффициент термической диффузии можно получить теплоемкость и теплопроводность образца:

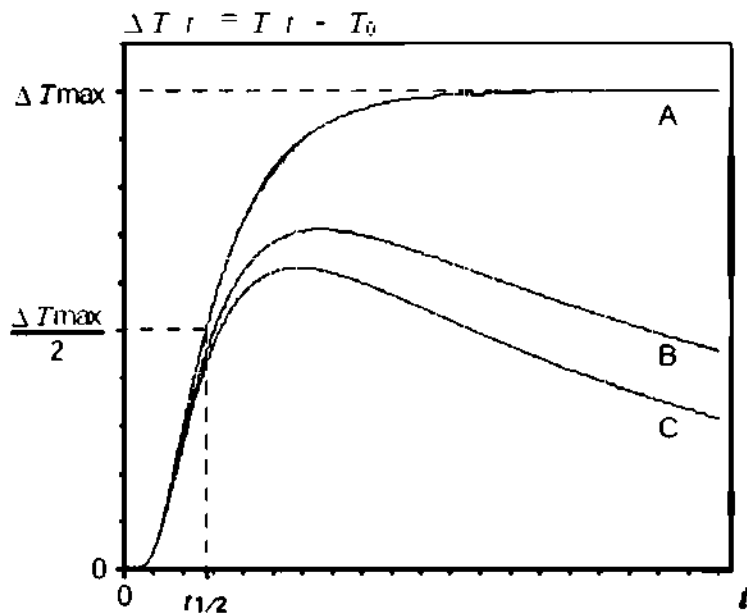


Рис. 2.8. Термограмма тыльной поверхности образца А – идеальная кривая; В, С – реальные кривые

$$T(l, t) = T_{max} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 a t}{l^2}\right) \right], \quad (2.16)$$

$$a = \frac{1.388 \cdot l^2}{\pi^2 \tau_{1/2}}, \quad (2.17)$$

$$C_p = \frac{Q}{T_{max} \cdot m}, \quad (2.18)$$

$$\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho, \quad (2.19)$$

где  $a$  – температуропроводность ( $\text{м}^2/\text{с}$ );  $l$  – толщина образца ( $\text{м}$ );  $m$  – масса образца ( $\text{кг}$ );  $\rho$  – плотность образца ( $\text{кг}/\text{м}^3$ );  $\tau_{1/2}$  – время достижения половины амплитуды перегрева образца ( $\text{с}$ );  $C_p$  – теплоемкость образца,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$ ;  $Q$  – энергия, поглощенная образцом ( $\text{Дж}$ );  $T_{max}$ ,  $^{\circ}\text{C}$  – амплитуда перегрева образца;  $\lambda$  – теплопроводность,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$ .

После измерения температуропроводности и теплоемкости можно рассчитать теплопроводность образца.

Для интерпретации результатов применяется метод, разработанный Паркером.

Оригинальный метод Паркера применяется если имеют место следующие условия: образец адиабатный, гомогенный и изотропный, нагрев однородный и импульсный, длительность импульса стремится к 0 (импульс должен описываться распределением Дирака).

Для применения метода Паркера к реальным условиям используются различные техники и программные модели, учитывающие неидеальность условий эксперимента:

- потери тепла и излучения поверхности образца,
- конечность лазерного импульса,
- неоднородность импульсного нагрева,
- негомогенность и неизотропность материала (например, в случае композитов).

При облучении идеального образца при идеальных условиях температура обратной поверхности образца после облучения возрастает до определенного значения и затем остается постоянной (рис.2.8, кривая А)

На практике идеальные условия труднодостижимы, поэтому на реальных кривых (рис.2.8, кривые В и С) после постижения максимума значения начинают уменьшаться.

Для уменьшения потерь тепла и излучения поверхности исследуемых образцов обрабатывают специальными материалами (например графитом).

Отличие от 0 длительности импульса компенсируют при помощи специального преобразования (finite correction).

Остальные неидеальности учитываются при помощи специальных моделей, заложенных в программном обеспечении.

### **2.3.2. Измерение коэффициента температуропроводности с помощью анализатора температуропроводности и теплопроводности Linseis XFA 500**

Коэффициента температуропроводности исследуемых образцов измерялся с помощью анализатора температуропроводности и теплопроводности Linseis XFA 500(рис. 2.9). Эго работа основана на методе лазерной вспышки, который является наиболее известным, быстрым и точным методом определения температуропроводности. Образец, помещенный в специальный держатель, облучается высокоинтенсивным коротким импульсом лучистой энергии. Энергия импульса, поглощаясь на фронтальной поверхности, вызывает подъем температуры на обратной стороне образца. Величина температуропроводности вычисляется из толщины образца и времени, необходимого для подъема температуры на обратной стороне образца до определенной доли от его максимального значения.

При помощи данного анализатора температуропроводность может быть измерена в температурном диапазоне от -50°C до 500°C.

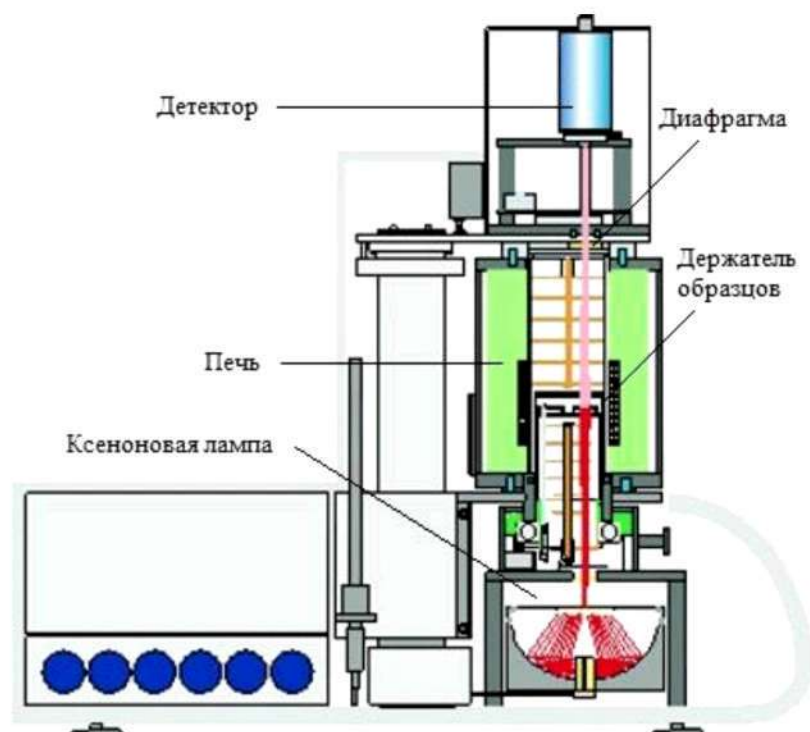


Рис. 2.9 Импульсный анализатор температуропроводности Linseis XFA 500

### 2.3.3. Определение коэффициента температуропроводности динамическим методом

Методика, в основе которой лежит периодический нагрев одной поверхности образца, была впервые предложена А. Дж. Ангстремом в 1863 году, как описано в работе [180]. С. Лэнг [181] модифицировал метод, предложив верхнюю поверхность исследуемого материала, расположенного на пироэлектрическом детекторе, освещать синусоидально модулированным тепловым потоком. Тепловая волна, проходя через исследуемый образец, распространяется в детекторе. Изменение температуры в пироэлектрическом кристалле детектора вызывает изменение поляризации, что приводит к протеканию пироэлектрического тока во внешней цепи. С помощью синхронного усилителя (Lock-In amplifier) регистрируется амплитуда пироэлектрического тока, идущего с детектора, и разность фаз между падающим на исследуемый образец тепловым потоком и пиротоком. С использованием методов математического моделирования, производится расчет частотной зависимости пиротока и разности фаз между падающей на



образец синусоидально модулированной тепловой волной и пирооткликом. Коэффициент тепловой диффузии исследуемого образца подбирают таким образом, чтобы рассчитанная кривая частотной зависимости разности фаз совпадала с экспериментальной [181]. Авторами [183,184] было предложено использовать для определения коэффициента температуропроводности метод прямоугольной тепловой волны (TSWM – Thermal Square Wave Method at single-frequency), когда поверхность образца нагревается прямоугольно модулированным тепловым потоком. Данный метод [184-188] изначально был разработан для анализа профиля поляризации объемных сегнетоактивных материалов в качестве альтернативы LIMM методу (The Laser Intensity Modulation Method – LIMM) [189-193], позволяющему исследовать только тонкопленочные материалы. По сравнению с LIMM методом, TSWM имеет более простой математический аппарат. Координатные зависимости (профиль) поляризации по толщине сегнетоэлектрического образца в нем рассчитываются по временной зависимости пиротока, регистрируемой с использованием аналого-цифрового преобразователя (АЦП). В дальнейшем было показано, что TSW метод позволяет анализировать не только состояние поляризации в объемных материалах и тонких пленках [187, 194], но и в слоистых структурах [195], а также проводить оценку коэффициента тепловой диффузии (температуропроводности) несегнетоэлектрических материалов, расположенных на сегнетоэлектрическом кристалле [183, 184, 196].

В основе метода лежат измерения пироэлектрического тока, индуцированного в сегнетоэлектрическом кристалле, на который помещен несегнетоэлектрический материал, с помощью прямоугольно модулированного теплового потока (т.е. при периодическом изменении температуры образца) (рис. 2.10). В эксперименте в качестве сегнетоэлектрического кристалла авторы [184] используют сегнетоэлектрический кристалл танталата лития (TL). Данный выбор обусловлен тем, что данный материал имеет стабильную, однородную по

толщине спонтанную поляризацию, которую практически невозможно изменить воздействием внешнего поля или температурного градиента.



Рисунок 2.10. Схема регистрации пироотклика при измерении коэффициента температуропроводности TSM методом

При использовании в пироэлектрических исследованиях прямоугольно модулированного теплового потока, пироотклик однородно поляризованного сегнетоактивного материала повторяет его форму, если глубина проникновения температурной волны в образец ( $l$ ) меньше одной трети толщины образца ( $h$ ), в противном случае наблюдается так называемый «пленочный» отклик [197]. Авторы [198] отмечают, что пироотклик повторяет форму тепловых импульсов, когда частота модуляции теплового потока ( $\omega = 2\pi f$ ) много больше обратного времени термической релаксации ( $\tau_r$ ) [199]:

$$\frac{1}{\tau_r} \equiv \omega = \frac{2\alpha}{l^2}, \quad (2.20)$$

где  $\alpha$  – коэффициент тепловой диффузии. В контексте формулы (2.20), глубина проникновения температурной волны в вещество, равная согласно [200]

$$l = \sqrt{2\alpha/\omega} \quad (2.21)$$

может интерпретироваться как длина термической релаксации.

Форма пиротока, т.е. зависимость от времени, за один период модуляции теплового потока, рассчитывается по формуле [201]

$$I(t) = \frac{S}{h} \int_0^h \gamma \frac{\partial \Theta(t, x)}{\partial t} dx, \quad (2.22)$$

где  $\gamma$  – пирокоэффициент сегнетоэлектрика,  $h$  – его толщина,  $S$  – площадь электродов,  $\Theta(t, x)$  – распределение температуры, которое находится из решения уравнения теплопроводности для случая многослойной системы с разными тепловыми характеристиками слоев,  $x$  – координата (в направлении, перпендикулярном поверхности, на которую воздействует тепловой поток).

Сравнение экспериментальных форм пироотклика с расчетными, позволяет оценить величину коэффициента температуропроводности и теплопроводности материала, через который проходит температурная волна.

Авторами [184] проанализирован случай, когда на сегнетоэлектрик помещен несегнетоэлектрический материал. Для расчета пироотклика сегнетоэлектрика используется формула для расчета пироотклика в условии, что глубина проникновения температурной волны в сегнетоэлектрический материал меньше 1/3 его толщины [187]:

$$I_{TL} = \frac{S\beta_o W_o \gamma}{\rho c(d+h)} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega\tau) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{sh[\varphi_2 h]}{\left[ ch(\varphi_1 d) + \frac{H_1}{\varphi_1} sh(\varphi_1 d) \right] \times sh(\varphi_2 h) + \left[ \frac{k_1 H_1}{k_2 \varphi_2} ch(\varphi_1 d) + \frac{k_1 \varphi_1}{k_2 \varphi_2} sh(\varphi_1 d) \right] \times ch(\varphi_2 h)} \right\} \right\} \quad (2.23)$$

Здесь  $h$  – толщина сегнетоэлектрика,  $d$  – толщина несегнетоэлектрического материала,  $I_{TL}$  – пироэлектрический ток сегнетоэлектрика,  $S$  – площадь освещаемой поверхности ( $\text{м}^2$ ),  $\beta_o$  – коэффициент поглощения падающего излучения поверхностью образца,  $W_o$  – плотность мощности теплового потока ( $\text{Вт}/\text{м}^2$ ),  $\gamma$  – пироэлектрический коэффициент сегнетоэлектрика ( $\text{Кл}/\text{м}^2\text{К}$ ),  $\rho$  – его плотность ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $c$  – удельная теплоемкость ( $\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$ ),  $\tau$  – длительность светового промежутка импульса (с),  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – коэффициенты тепловой диффузии диэлектрического материала и сегнетоэлектрика, соответственно ( $\text{м}/\text{с}^2$ ),  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты теплопроводности диэлектрической пленки и сегнетоэлектрической подложки, соответственно ( $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ),  $H_1 = 4\beta_o\sigma T_0^3 / k_1$  – характеризует потери на излучение,  $\sigma$  –

постоянная Стефана-Больцмана ( $5.6704 \cdot 10^{-8}$  кг/с<sup>3</sup>К<sup>4</sup>),  $T_0$  – температура окружающей среды (К),  $\varphi_m = (1 + i)\sqrt{n\omega/2\alpha}$ ,  $m=1, 2$ .

Величина «завала», появляющегося в начале импульса пироотклика (рис. 2.11), определяется толщиной несегнетоэлектрического слоя и коэффициентом тепловой диффузии исследуемого материала [184].

Авторами [184] предложено использовать TSW метод для определения коэффициента температуропроводности тонкопленочных материалов, а в работе [196] показано, что его можно применять и для анализа массивных материалов.

Авторами [196] проведен анализ формы и величины пироотклика TL в зависимости от значений коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии материала, через который проходит температурная волна (рис. 2.12) и отмечается, что использование описанной в работе [184] методики позволяет варьировать при расчете два параметра, а именно – значения коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии. Это объясняется тем, что, рассчитанное по формуле (5) значение пироотклика (при прочих равных условиях) тем больше, чем меньше значение коэффициента теплопроводности (рис. 2.12, а). При уменьшении значения коэффициента тепловой диффузии имеет место обратная зависимость – величина пироотклика также уменьшается (рис. 2.12, б). В тоже время, если изменение значения коэффициента теплопроводности изменяет только величину пироотклика, то уменьшение коэффициента тепловой диффузии ведет и к изменению его формы – увеличивается «завал», наблюдаемый вначале отклика (на рис. 2.12 отмечено пунктиром).

Когда толщина исследуемого материала много меньше толщины сегнетоэлектрика, частота модуляции теплового потока, используемого в эксперименте, может быть определена из условия  $l \leq h/3$ . При анализе массивных образцов с толщиной ( $h$ ) большей толщины образца, необходимо выполнение условия  $l > h$ , т.е. чтобы длина термической релаксации температурной волны была больше толщины исследуемого материала. С

другой стороны, как и для случая тонкопленочных материалов, формула (5) применима только тогда, когда  $l \leq h/3$ .

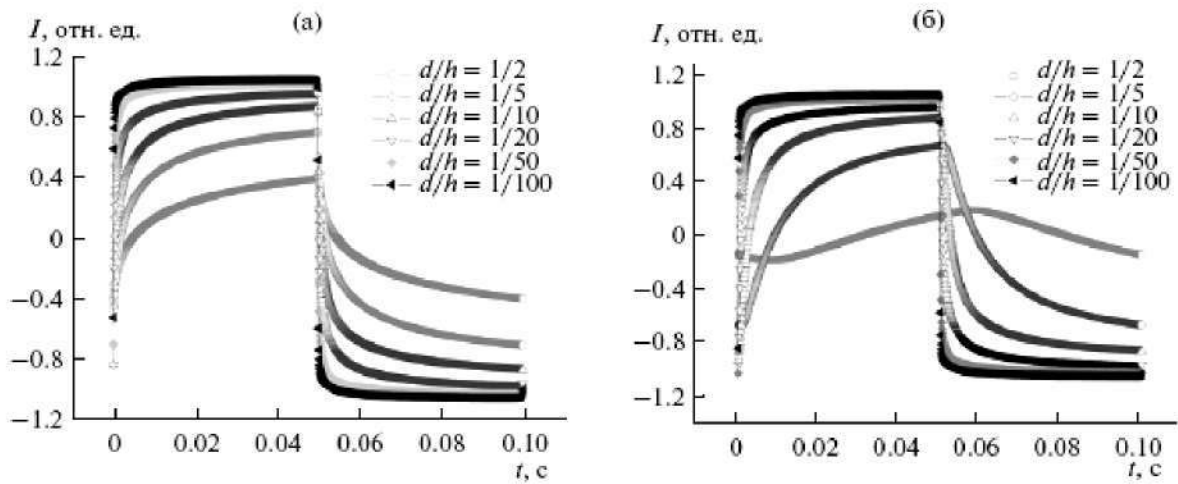


Рис. 2.11. Зависимость формы пироотклика системы от соотношения толщины диэлектрической пленки к сегнетоэлектрической подложке при различных коэффициентах тепловой диффузии пленки: (а) -  $\alpha_1=10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ , (б) -  $\alpha_1=10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$

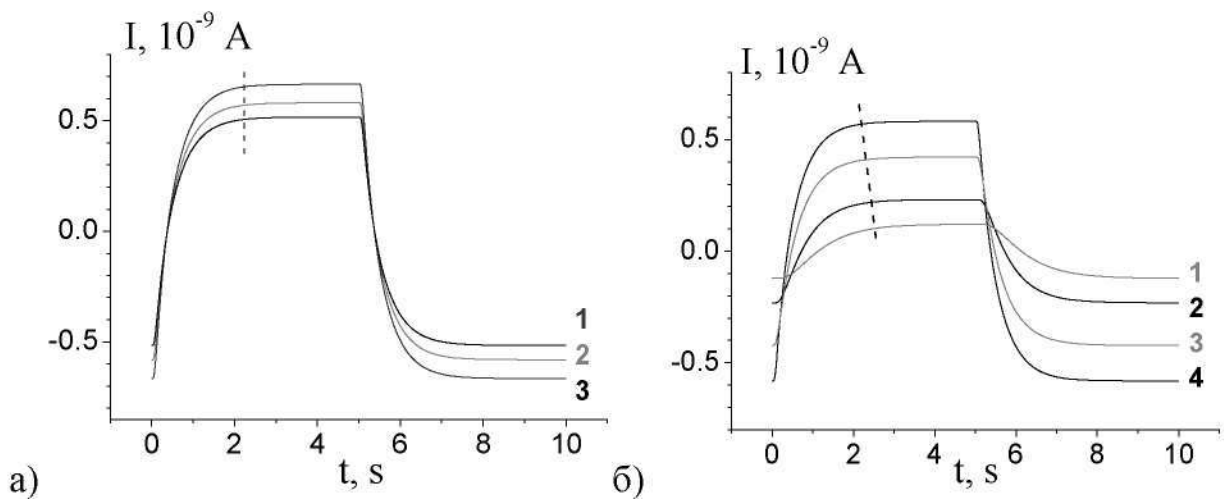


Рис. 2.12. Расчетные формы пироотклика ТЛ при постоянном значении а) коэффициента тепловой диффузии ( $30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$ ) и значениях коэффициента теплопроводности: 1 –  $70 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , 2 –  $60 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , 3 –  $50 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ; б) коэффициента теплопроводности ( $60 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ) и значениях коэффициента тепловой диффузии: 1 –  $5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$ , 2 –  $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$ , 3 –  $20 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$ , 4 –  $30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$ . Толщина образца, помещенного на ТЛ –  $5 \text{ mm}$ .  $f = 0.1 \text{ Hz}$

Если условие  $l \leq h/3$  не выполняется, то, как отмечено в работе [197], необходимо учитывать переход температурной волны из сегнетоэлектрического материала в металлическую подложку, на которой расположена тыльная сторона сегнетоэлектрика. В случае, когда толщина подложки ( $D$ ) много больше толщины сегнетоэлектрика, можно считать  $D \rightarrow \infty$ . Формула для расчета пиротока сегнетоэлектрика с учетом перехода тепла в металлическую подложку будет иметь вид:

$$I_{substr} = \frac{SW_o \gamma}{h} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega\tau) \times \frac{in\omega}{\varphi_2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left[ \frac{ch(\varphi_2 l_2) - ch(\varphi_2 l_1)}{B + B \cdot A} - \frac{sh(\varphi_2 l_2) - sh(\varphi_2 l_1)}{B/A + B} \right] \right\} \right\}, \quad (2.24)$$

где

$$A = \frac{k_2 \varphi_2 ch[\varphi_2 l_2] + k_3 \varphi_3 sh[\varphi_2 l_2]}{k_3 \varphi_3 ch[\varphi_2 l_2] + k_2 \varphi_2 sh[\varphi_2 l_2]}$$

$$B = k_2 \varphi_2 sh[\varphi_2 l_1] \cdot ch[\varphi_1 l_1] - k_1 \varphi_1 ch[\varphi_2 l_1] \cdot sh[\varphi_1 l_1].$$

$$B = k_1 \varphi_1 sh[\varphi_2 l_1] \cdot sh[\varphi_1 l_1] - k_2 \varphi_2 ch[\varphi_2 l_1] \cdot ch[\varphi_1 l_1]$$

Здесь  $k_m$  – коэффициент теплопроводности,  $l_m$  – толщина,  $\alpha_m$  – коэффициент температуропроводности  $m$ -ого слоя,  $\varphi_m = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha_m}$ ,  $m=1, 2, 3$ .

На рис. 2.13 показаны рассчитанные по формуле (6) формы пиротклика TL для случая, когда  $l > h/3$ , в зависимости от коэффициента теплопроводности ( $k_1 < k_2 < k_3$ ) (рис. 2.13 а) и от коэффициента температуропроводности ( $\alpha_1^1 > \alpha_2^1 > \alpha_3^1$ ) (рис. 2.13 б) помещенного не него несегнетоэлектрического материала, через который проходит температурная волна. Как видно из расчетных графиков, форма пиротклика определяется глубиной прохождения температурной волны в TL (меньше чем на  $1/3h$  или больше). Во втором случае появляется «завал» и в конце полупериода, крутизна которого зависит как от тепловых характеристик исследуемого несегнетоэлектрического материала

(2.13), так и от коэффициента теплопроводности металлической подложки, на которую помещен ТЛ (рис. 2.14).

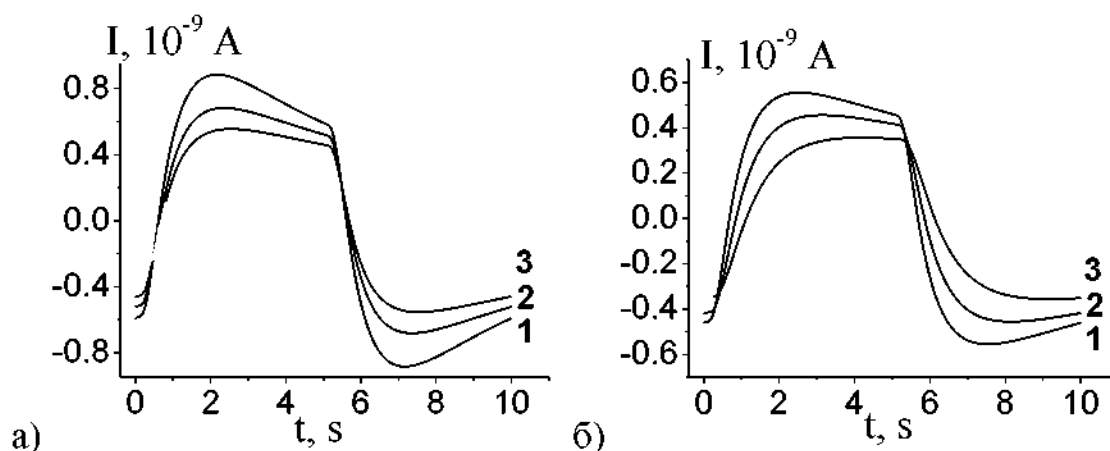


Рис. 2.13. Расчетные формы пироотклика ТЛ расчет произведен по формуле (6) а – при постоянном значении коэффициента тепловой диффузии и различных значениях коэффициента теплопроводности несегнетоэлектрического материала; б – при постоянном значении коэффициента теплопроводности и различных значениях коэффициента тепловой диффузии ( $\alpha_1^1 > \alpha_2^1 > \alpha_3^1$ )

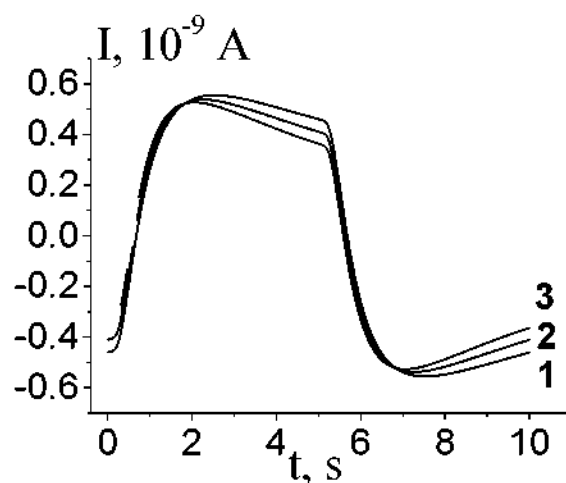


Рис. 2.14. Рассчитанные по формуле (6) формы пироотклика ТЛ при постоянных тепловых характеристиках материала и различном коэффициенте теплопроводности подложки ( $k_1^3 < k_2^3 < k_3^3$ )

Поскольку по форме пироотклика сегнетоэлектрического материала, на который помещен не сегнетоэлектрический материал, можно определить

какое условие выполняется  $l \leq h/3$  или  $l > h/3$ , для оценки величины тепловых характеристик германия и парателлурита формула для расчета выбиралась из вида экспериментально наблюдаемого пироотклика.

#### 2.4. Исследуемые образцы

В работе были исследованы срезы монокристалла парателлурита имеющие форму плоскопараллельных пластин, вырезанных перпендикулярно следующим направлениям:  $[110]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[001]$ ,  $[010]$  и 2 кубика, имеющих различные оптические свойства, сторона которых равна 1 см. Образцов имели следующие размеры:  $d_1=0.87$  мм,  $S_1=37$  мм<sup>2</sup>;  $d_2=0.7$  мм,  $S_2=37$  мм<sup>2</sup>;  $d_3=0.91$  мм,  $S_3=36$  мм<sup>2</sup>;  $d_4=0.67$  мм,  $S_4=37$  мм<sup>2</sup>, соответственно. Исследовались образцы монокристаллов парателлурита, выращенные методом Чохральского. Вытягивание производилось в направлении  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

Монокристаллы германия получали с кристаллографической ориентацией  $\langle 111 \rangle$ , отклонение от ориентации не превышало  $1,5^\circ$ . Легирование осуществлялось путем введения лигатуры в исходную загрузку. Выращивание монокристаллов производилось в вакууме в графитовом тепловом узле; в случае легирования висмутом выращивание осуществляли в атмосфере азота. Методом Чохральского выращивали монокристаллы в форме цилиндрических слитков диаметром 40 - 45 мм, длиной 200 - 300 мм. Методом направленной кристаллизации получали крупногабаритные монокристаллы диаметром 150 и 200 мм.

В качестве исходного сырья использовали зонноочищенный поликристаллический германий (марки ГПЗ). Химическая чистота ГПЗ определяет удельное сопротивление материала - более 47 Ом·см (при температуре  $23^\circ\text{C}$ ); концентрация носителей заряда составляет  $1,5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, а подвижность носителей заряда на уровне  $3,7 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с.

В выращенных монокристаллах концентрация электроактивных примесей определялась косвенным методом - на основе измерений удельного сопротивления (УЭС) четырехзондовым методом на шлифованных торцевых поверхностях образцов с помощью прибора ПИУС-1УМ (диапазон



измеряемого УЭС 0,0001-800,0 Ом·см при погрешности измерения: +/- 2%). Однородность распределения примеси по сечению и высоте образцов находилась в пределах 10% для значений удельного сопротивления (15 - 47) Ом·см и 5 - 8 % для диапазона (0,1 - 15,0) Ом·см.

Кристаллы для оптических исследований имели размеры  $\varnothing 39 \times 11$  мм,  $\varnothing 150 \times 16$  мм,  $\varnothing 200 \times 16$  мм,  $\varnothing 200 \times 18$  мм. Кристаллы полировались по методике раздела 2.2.1.

Кристаллы для исследований теплофизических характеристик выращивались из расплава способом Чохральского. В качестве легирующей примеси использовали сурьму и галлий. Образцы для измерений вырезали размером  $10 \times 10 \times 5$  мм с ориентацией плоскости  $10 \times 10$  мм в направлениях  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ .

Средняя плотность дислокаций в кристаллах составляла  $(0,5-1,2) \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup>. Кроме того, проведены оптические измерения образцов бездислокационного германия, легированного сурьмой.

Образцы для исследования влияния концентрации кислорода на спектр фононного поглощения готовили на основе нелегированных монокристаллов, выращенных из расплава методом Чохральского в атмосфере азота под слоем флюса В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> с добавлением в состав флюса двуокиси германия GeO<sub>2</sub> [112, 202-204]. Концентрацию оптически активного кислорода определяли по интенсивности кислородного пика поглощения [112].

## **2.5. Погрешность**

### *Измерения оптического пропускания*

Точность измерения спектрального пропускания определяется приборной и методической составляющими.

Точность измерения ИК-Фурье спектрометра TENSOR 27 в спектральном диапазоне  $340-8000$  см<sup>-1</sup> составляет: минимальное спектральное разрешение  $0,9$  см<sup>-1</sup>; диапазон измерения коэффициентов пропускания: 0,01-100 %; точность по волновому числу на длине волны  $2000$  см<sup>-1</sup> -  $0,01$  см<sup>-1</sup>; фотометрическая точность 0,1%. Vertex-70 имеет несколько

более высокие характеристики - минимальное спектральное разрешение  $0,5 \text{ см}^{-1}$  в спектральном диапазоне  $370\text{-}7500 \text{ см}^{-1}$ .

Абсолютная погрешность  $\Delta\alpha$  может быть найдена с помощью известного из теории ошибок соотношения:

$$\Delta f = \sum_{i=1}^b \Delta\alpha_i \left| f'_{x_i}(a_1, \dots, a_k) \right|, \quad (2.11)$$

где  $\Delta f$  - абсолютная погрешность функции;  $a_i$  -  $i$ -ый аргумент функции;  $\Delta\alpha_i$  - абсолютная погрешность этого аргумента. Применительно к формуле (2.10) получается следующий результат:

$$\begin{aligned} \Delta\alpha = & \frac{\Delta h}{h^2} \left| \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2T} \right| + \\ & + \frac{2\Delta R}{h} \left| \frac{(1-R)\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} + (1-R)^3 - 2RT^2}{\left[ (1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} \right] \cdot \left[ \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} \right]} \right| + \\ & + \frac{2\Delta T}{hT} \left| \frac{2R^2T + 4T^2R^2 + (1-R)^4}{\left[ (1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} \right] \cdot \left[ \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} \right]} \right| \end{aligned} \quad (2.12)$$

где  $\Delta R$  и  $\Delta T$  - абсолютные погрешности при определении коэффициентов отражения и пропускания соответственно.

### *Измерения рассеяния*

Суммарная относительная погрешность измерений доли рассеянного излучения коэффициента рассеяния  $\Delta\alpha_{\text{РАС}}$  состоит из относительных погрешностей измерения освещенностей изображений черного предмета и фона. Согласно методике относительная погрешность измерения освещенности в изображении черного предмета включала: систематические относительные погрешности измерения коэффициента рассеяния вспомогательного объектива (10%), определения остаточной относительной яркости черного предмета (10%), обусловленную нелинейностью фотоприемного устройства (2%), случайную относительную погрешность измерения фототока (1%).

Относительная погрешность измерения освещенности в изображении фона включала в себя случайную относительную погрешность измерения фототока (1%).

В соответствии с методами расчета погрешности при измерениях с однократным наблюдением при доверительной вероятности 0,95 суммарная относительная погрешность измерений коэффициента рассеяния  $\Delta S$  составляла 9%.

#### *Измерения неоднородности показателя преломления*

Систематические ошибки интерферометрической схемы и поверхностей заготовок в данной методике исключаются вычитанием ошибок, связанных с формой поверхностей заготовки и формой волнового фронта интерферометрической схемы.

Погрешность измерения толщины заготовки и погрешность отклонения среднего по заготовке показателя преломления от номинального не учитываются в связи с незначительным влиянием на результат определения оптической однородности.

Случайная погрешность зависит от погрешностей измерения координат экстремумов интерференционных полос и восстановления волнового фронта и подчиняется нормальному закону распределения.

Погрешность восстановления волнового фронта по дискретным отсчетам получена опытным путем. Для этого многократно регистрировались и расшифровывались интерферограммы от плоских поверхностей (число измерений – N), находилась усредненная топограмма ошибки поверхности

$$\bar{W} = \sum_{i=1}^N W_i / N$$

и среднеквадратическое отклонение ошибки от среднего значения

$$\text{RMS} = \sqrt{\sum (W_i - \bar{W})^2 / N}$$

Расчеты производились по программе "WinFringe" в режиме «Операции с волновыми фронтами».

Для интерферометра ИКИ-3,5 среднеквадратичная случайная погрешность интерферометра  $\epsilon = 0,015 \lambda_k$  ( $\lambda_k$  – длина волны при контроле).

Среднеквадратическая погрешность определения однородности показателя преломления для метода переворачивания составляет

$$\delta = 0,5 \epsilon [2 + 10(n_0 - 1)^2]^{1/2} \text{ и в наших измерениях составляла } 0,49 \times 10^{-5}.$$

### **Глава 3. Исследования диэлектрических и тепловых характеристик монокристаллов парателлуриата**

В работе были исследованы срезы монокристалла парателлуриата имеющие форму плоскопараллельных пластин, вырезанных перпендикулярно кристаллографическим направлениям  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[001]$ , и  $[010]$ . Исследуемые монокристаллы парателлуриата выращивались методом Чохральского в Тверском государственном университете. Вытягивание в процессе роста производилось в направлении  $[1\bar{1}0]$ . Пластины образцов имели следующие размеры:  $d_1=0.87$  мм,  $S_1=37$  мм<sup>2</sup>;  $d_2=0.7$  мм,  $S_2=37$  мм<sup>2</sup>;  $d_3=0.91$  мм,  $S_3=36$  мм<sup>2</sup>;  $d_4=0.67$  мм,  $S_4=37$  мм<sup>2</sup>, соответственно.

Измерения диэлектрической проницаемости, коэффициентов теплопроводности и температуропроводности проводились в указанных выше направлениях.

#### **3.1. Исследования диэлектрической проницаемости**

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости пластин парателлуриата, измеренные с использованием E7-20, вырезанных в разных направлениях из одного монокристалла, представлены на рисунке 3.1.

В области частот 195 – 212 кГц на всех исследуемых срезах (рис.3.1), кроме образца z-среза, наблюдались аномалии. Класс симметрии парателлуриата (422) позволяет иметь данному материалу два отличных от нуля пьезомодуля –  $d_{14}$  и  $d_{25}$ , из них только один независимый –  $d_{14}$ . Данные пьезомодули соответствуют сдвиговым колебаниям при приложении к образцу электрического поля вдоль направлений  $[110]$  и  $[010]$  соответственно. Таким образом, можно предположить, что наблюдаемые аномалии соответствуют частоте пьезоэлектрического резонанса, поскольку резонансные и антирезонансные пики наблюдались при измерении спектра диэлектрической проницаемости в указанных направлениях.

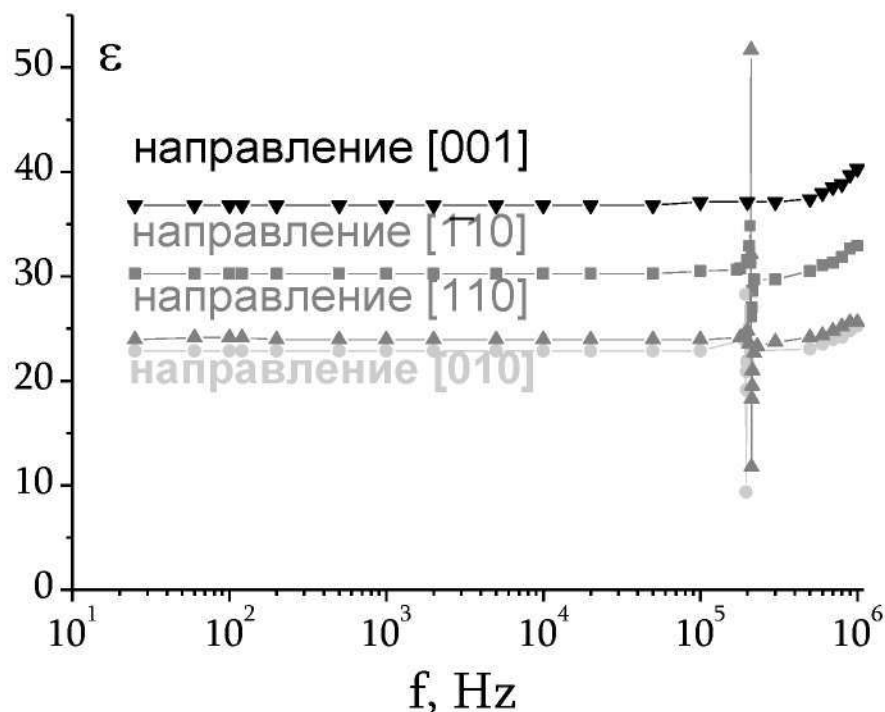


Рис. 3.1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные на пластинах парателлурита, вырезанных в разных направлениях из одного монокристалла

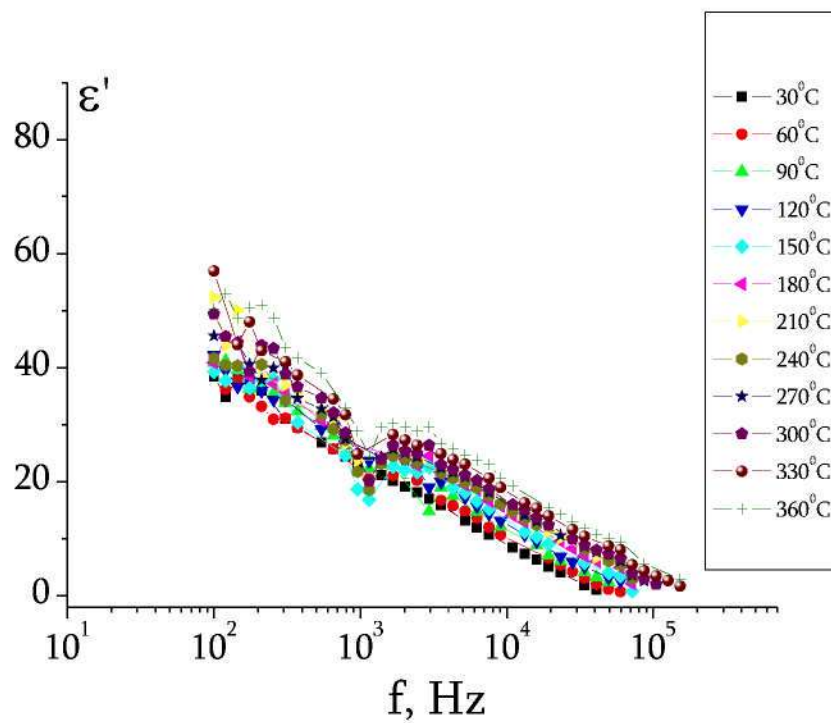
Поскольку пьезомодуль  $d_{14}$  измеряется на  $45^\circ$  XY срезе [175], из кристалла парателлурита была вырезана соответствующая пластина. Расчет пьезомодуля  $d_{14}$  проведенный по формуле (3.1), дал значение пьезомодуля  $4 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, что по порядку величины совпадает с данными, представленными в [36]

$$d_{14} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\Delta f}{f_r} \cdot \frac{\varepsilon_2 \cdot \varepsilon_0}{(c_{11} - c_{12})}}, \quad (3.1)$$

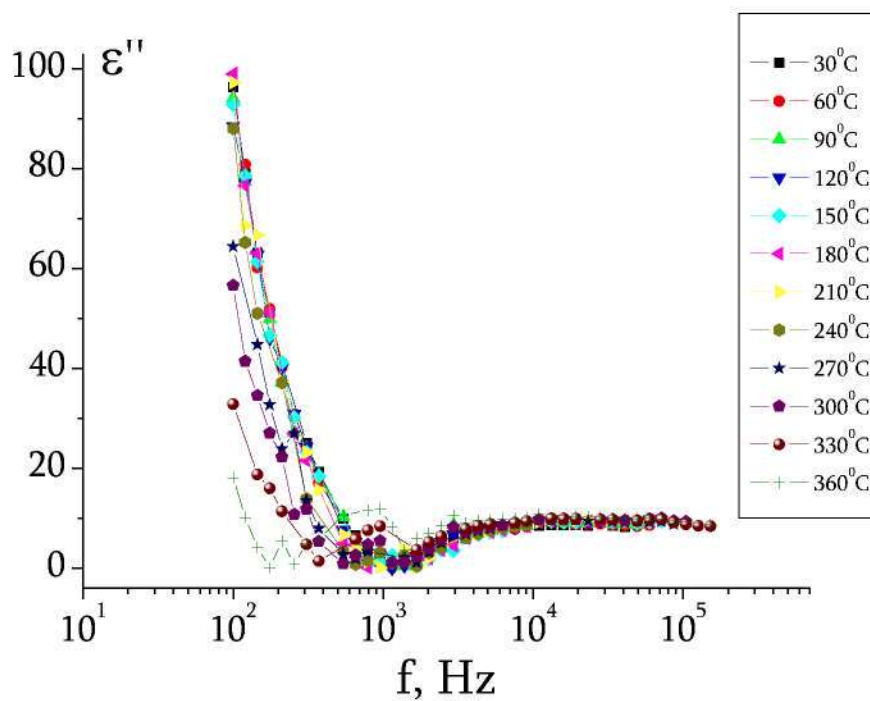
С точки зрения кристаллофизики направления  $[110]$  и  $[\bar{1}\bar{1}0]$  являющиеся осями второго порядка, ортогональными оси  $Z$  ( $[001]$ ), должны быть эквивалентны. В то же время, величина диэлектрической проницаемости, измеренная в направлении  $[\bar{1}\bar{1}0]$  больше, чем в направлении  $[110]$  (рис. 3.1). Это может быть обусловлено тем, что монокристалл, из которого вырезались образцы, выращивался в направлении  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

Частотные зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости пластин, измеренные в температурном интервале от 30°C до 360°C с использованием ВЕКТОР-175, представлены на рисунках 3.2 - 3.4. Обращает на себя внимание аномальное поведение мнимой компоненты диэлектрической проницаемости (рост с уменьшением частоты), наблюдаемое на низких частотах у образцов, вырезанных перпендикулярно направлениям [010] и [1 $\bar{1}$ 0] (рис. 3.2 б и 3.3 б). В районе температур 300 – 330 °С аномалия проявляется в меньшей степени (рис.3.2 б и 3.3 б). У образца, вырезанного перпендикулярно направлению [001] подобная аномалия отсутствует (рис. 3.4 б). В тоже время, у образца этого среза, наблюдается изменение в поведении дисперсии диэлектрической проницаемости на высоких частотах при увеличении температуры (рис. 3.4 а). Так, до температуры 60°C имеет место уменьшение действительной компоненты диэлектрической проницаемости и увеличение мнимой до их соединения на частотах 1 МГц (Т=30°C) и 5МГц (Т=60°C) (рис. 3.4). При более высоких температурах вместо уменьшения действительной компоненты диэлектрической проницаемости наблюдается ее незначительное увеличение с ростом частоты (рис. 3.4 а). «Разбросы» значений диэлектрической проницаемости на низких частотах (рис. 3.2 – 3.4) обусловлены, по всей видимости, особенностью работы измерительной установки и лежат в допустимых значениях погрешности прибора.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные для образцов, вырезанных перпендикулярно направлениям [110], [11 $\bar{0}$ ] и [001] с использованием Е7-20 на частотах 1, 100 и 1000 кГц представлены на рис. 3.5. Как видно из представленных графиков, для всех исследуемых образцов наблюдается слабый рост вещественной компоненты диэлектрической проницаемости с ростом температуры. Следует отметить значительный рост мнимой компоненты диэлектрической проницаемости с ростом температуры, наблюдаемый на частоте измерения 1 кГц для всех исследуемых срезов (рис. 3.5).

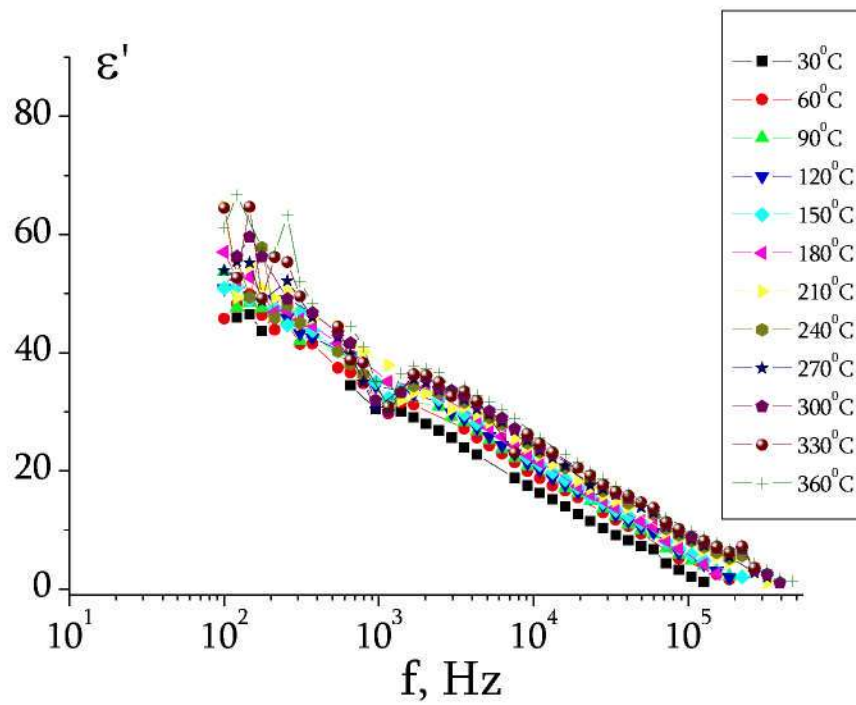


a)

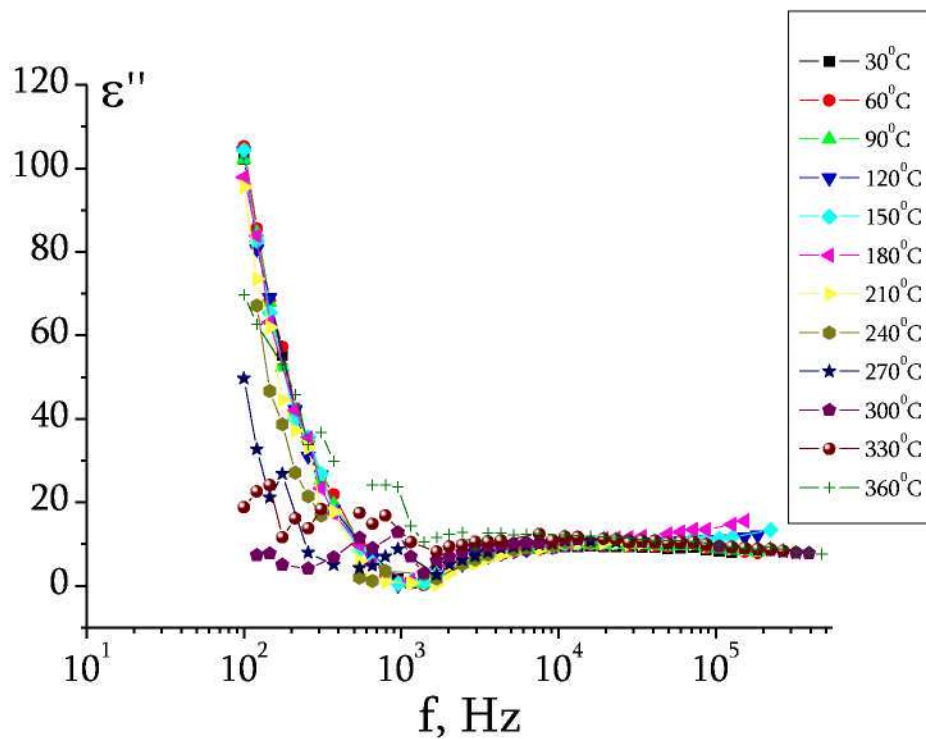


б)

Рис. 3.2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой(б) компонент диэлектрической проницаемости по направлению [010] измеренные при разных температурах



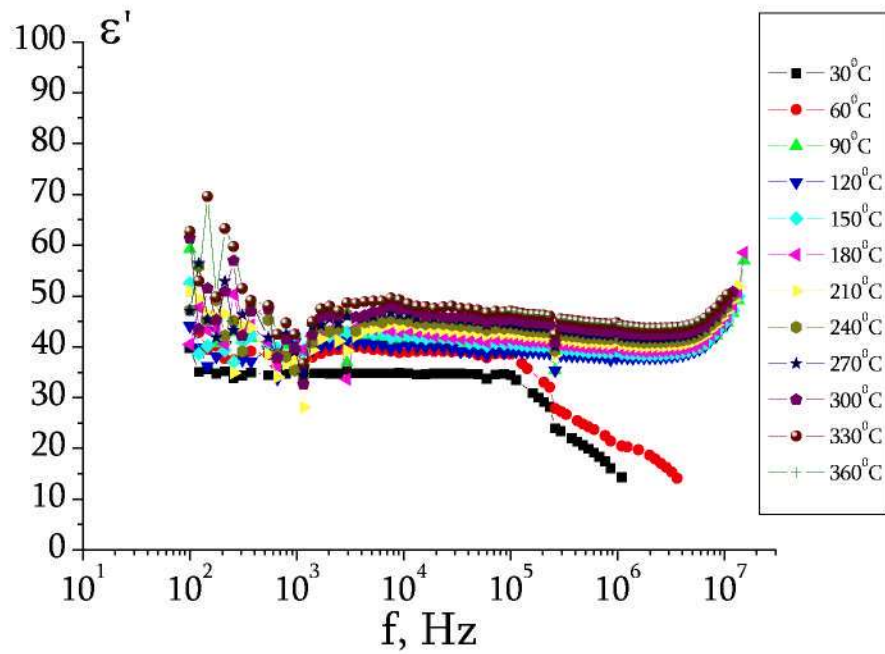
a)



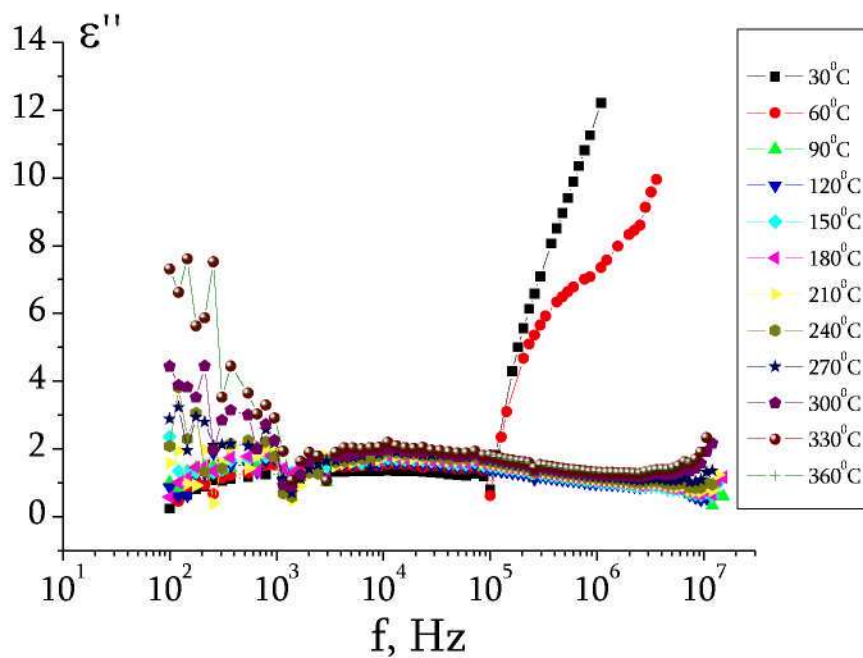
б)

Рис. 3.3. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой(б) компонент диэлектрической проницаемости по направлению  $[1\bar{1}0]$  измеренные при разных температурах





a)



б)

Рис. 3.4. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости по направлению [001] измеренные при разных температурах

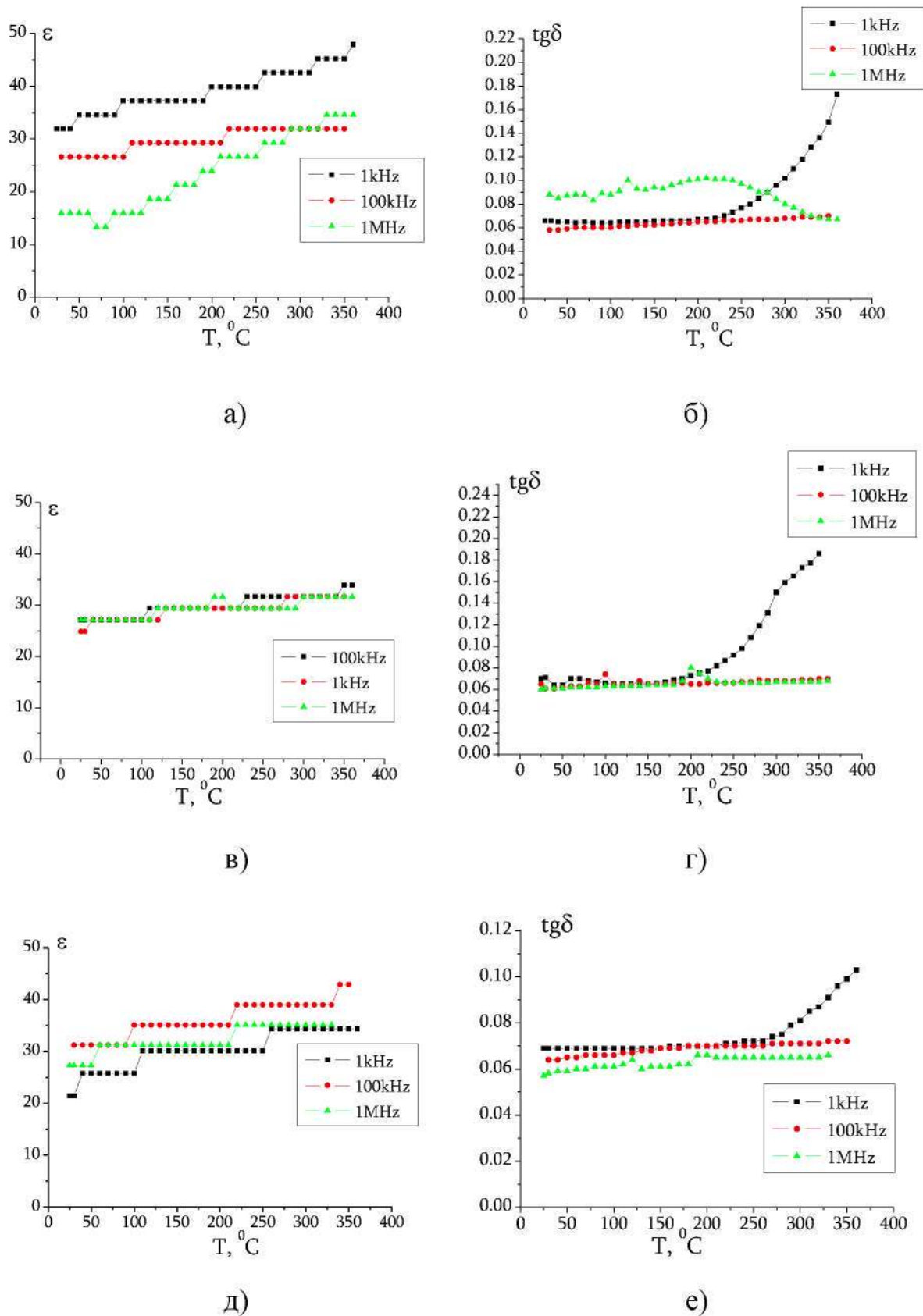


Рис. 3.5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь по направлениям  $[110]$ (а,б),  $[1\bar{1}0]$ (в,г), и  $[001]$  (д,е) измеренные при разных частотах

По результатам частотных зависимостей действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости были построены диаграммы диэлектрической дисперсии (рис. 3.6, 3.7). Как видно из графиков, представленных на рисунке 3.6, у образцов, вырезанных перпендикулярно направлениям  $[010]$  и  $[1\bar{1}0]$ , на зависимости мнимой составляющей диэлектрической проницаемости от действительной ( $\epsilon''(\epsilon')$ ) можно выделить две области с различным поведением комплексной диэлектрической проницаемости. Диаграммы дисперсии, представленные на рис. 3.6, характерны для всех исследованных температур для образцов, вырезанных перпендикулярно направлениям  $[010]$  и  $[1\bar{1}0]$ . Частота, при которой происходит изменение типа дисперсии, не зависит от температуры и лежит в интервале от 0,9 до 1,5 кГц. В области низких частот (меньше 1кГц) наблюдается линейная зависимость мнимой составляющей диэлектрической проницаемости от действительной, в то время как область высоких частот можно аппроксимировать дугой окружности (рис. 3.6). Данное поведение хорошо описывается теорией Коула – Коула (1.11). На графиках зависимости диэлектрических потерь от частоты эта область соответствует размытому максимуму  $\epsilon''$ . При температурах выше 300°C наблюдается увеличение радиуса окружности.

Рассчитанное в рамках теории Коула-Коула, наиболее вероятное время релаксации для данного процесса поляризации представлено в таблицах 3.1 и 3.2 для образцов, вырезанных перпендикулярно направлениям  $[010]$  и  $[1\bar{1}0]$  соответственно. Полученные в результате расчета времена релаксации соответствуют поляризации, обусловленной тепловым движением [205].

У образца, вырезанного перпендикулярно  $[001]$  дисперсия диэлектрической проницаемости имеет принципиально другой вид (рис. 3.7), претерпевающий сильное изменение при температуре выше 60 °С. Эти экспериментальные зависимости имеют качественное различие с известными теориями дисперсии [166-173, 206, 207] и на данный момент их анализ затруднен.

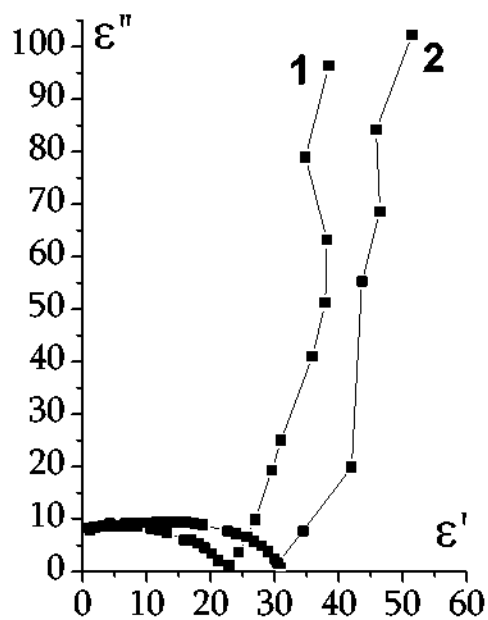


Рис. 3.6. Диаграмма дисперсии диэлектрической проницаемости, измеренной по направлениям  $[010]$  (кривая 1) и  $[1\bar{1}0]$  (кривая 2)

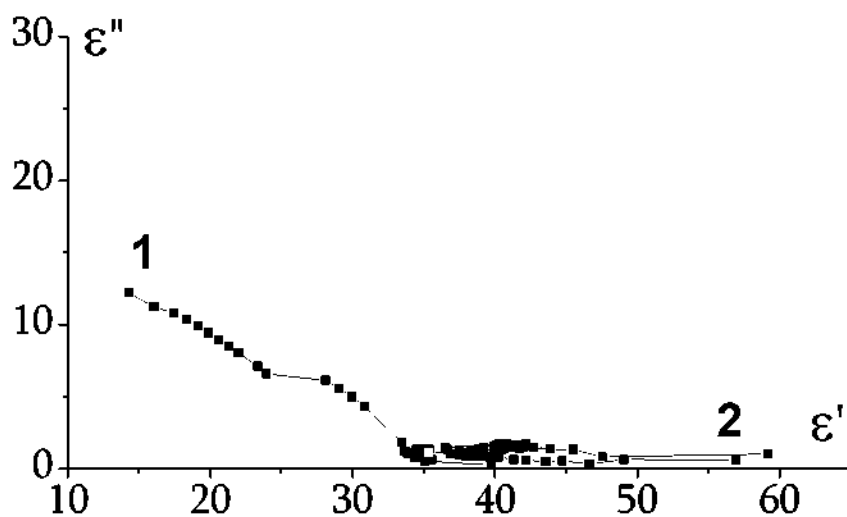


Рис. 3.7. Диаграмма дисперсии диэлектрической проницаемости, измеряемой по направлению  $[001]$ . Кривая 1 –  $30^\circ\text{C}$ , 2 –  $90^\circ\text{C}$

Линейные участки зависимостей  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , измеренных по направлению  $[1\bar{1}0]$  и  $[010]$  можно описать, используя эмпирический расчетный прием, основанный на введении величины называемой электрическим модулем ( $\beta$ ), обратной диэлектрической проницаемости:

$$\beta^* = \frac{1}{\varepsilon^*}, \quad (3.2)$$

где выражения для  $\beta'$  и  $\beta''$  имеют вид

$$\beta' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}, \quad (3.3)$$

$$\beta'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}. \quad (3.4)$$

Если в случае наличия релаксации проводимости на кривой  $\varepsilon''(f)$  максимума нет, то на кривых  $\beta''(f)$  он присутствует. Анализ полученных диаграмм  $\beta'(f)$  и  $\beta''(f)$  аналогичен случаю дипольной релаксации [167, 173, 207].

Рассчитанные по формулам (3.3) и (3.4) диаграммы дисперсии комплексного электрического модуля представлены на рис. 3.9. На данных графиках также четко можно выделить две области с принципиально разным поведением электрического модуля. При этом в низкочастотной области наблюдаемая ранее в координатах  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , линейная дисперсия трансформируется в дугу полуокружности на диаграммах электрического модуля. Данное поведение согласуется с выводами эмпирического расчетного приема и описывается формулами (1.16). Согласно [171] в случае линейной дисперсии диэлектрической проницаемости времена релаксации  $\tau_\beta$  и  $\tau_\varepsilon$  равны между собой. Таким образом, были рассчитаны наиболее вероятные времена релаксации и для области низких частот, (табл. 3.1, 3.2). Значения времен релаксации для данной области частот так же лежат в диапазоне, соответствующему поляризации, обусловленной тепловым движением [205]. Поскольку, как отмечено выше вид диаграмм  $\beta'(f)$  и  $\beta''(f)$  соответствует дипольной поляризации, то, следовательно, для данного частотного диапазона можно говорить о дипольной тепловой поляризации.

Таблица 3.1. Времена релаксации в направлении [010]

T, °C	$\tau_{\alpha}, \text{c} \cdot 10^{-6}$	$\tau_{\beta}, \text{c} \cdot 10^{-4}$
30	9,94	5,15
60	5,66	6,22
90	9,94	5,15
120	12	6,22
150	12	9,06
180	12	6,22
210	12	7,5
240	12	7,5
270	12	9,06
300	14,5	9,06

Как и в случае с дисперсией на высоких частотах (рис. 3.6) при температурах выше 300 °C имеет место трансформация полуокружности на диаграммах комплексного электрического модуля и расчет времен релаксации становится невозможным.

Таблица 3.2. Времена релаксации в направлении  $[1\bar{1}0]$ 

T, °C	$\tau_{\alpha}, \text{c} \cdot 10^{-6}$	$\tau_{\beta}, \text{c} \cdot 10^{-4}$
30	9.94	9.06
60	12	7.5
90	6.82	6.22
120	9.94	5.15
150	12	4.27
180	8.23	6.22
210	4.69	7.5
240	6.83	10.9
270	12	15.9
300	14.4	1.67

Проведенный анализ показывает, что с ростом частоты измерительного поля происходит перекрытие одного механизма диэлектрического отклика другим. Это свидетельствует об отсутствии одиночных механизмов, доминирующих в отклике реальных кристаллов, и необходимости перехода к фрактально степенным законам, разработанным Йоншером [167, 207]. Его

основными отличиями является не экспоненциальная функция отклика, а степенная, в соответствии с чем  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ , ведут себя как степенные функции частоты приложенного поля. При этом обычно разделяются случаи откликов, связанных с дипольной релаксацией и наличием подвижных носителей заряда. Для первого процесса характерен максимум на зависимости  $\varepsilon''(f)$ , для последнего он отсутствует. Для исследуемых образцов реализуются оба случая частотных зависимостей диэлектрического отклика. Первый для высокочастотной области, а второй – для низкочастотной. В то же время, кристаллы парателлуриата имеют достаточно высокое сопротивление, и существование подвижных носителей заряда в данном случае вызывает сомнение.

Поэтому наличие двух разных диэлектрических откликов в кристалле парателлуриата может быть связано с особенностями химической связи атома теллура и атомов кислорода. Как показано в работе [208], кристалл парателлуриата имеет три типа связи атомов кислорода  $O$  с атомом  $Te$  (рис.3.8 [208]): два ближайших атома кислорода отстоят от теллура на расстояниях 1.880 Å (правые), два следующих кислорода удалены на 2.121 Å (средние) и еще два атома кислорода находятся на расстояниях 2.867 Å. Таким образом, наличие нескольких механизмов дисперсии, по всей видимости, обусловлено различием в тепловых колебаниях разных пар атомов кислорода.

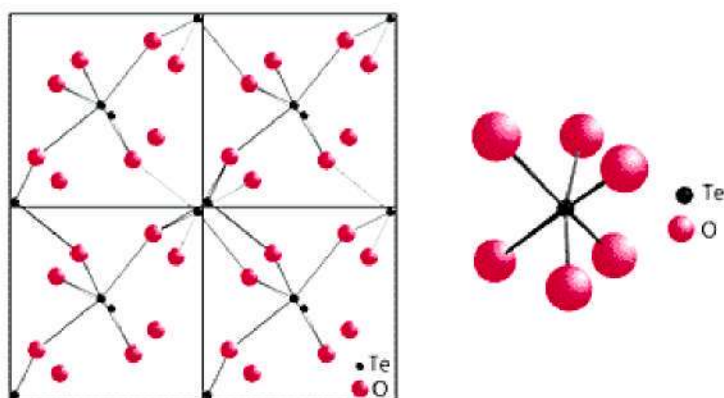


Рис. 3.8. Химическая связь атома теллура и 6 атомов кислорода в кристалле парателлуриата [208]

Необходимо отметить, что описанное выше поведение диэлектрического отклика имеет место только на тех пластинках образца, на которых в силу симметрии кристалла парателлурита присутствует пьезоэлектрический отклик. Как отмечалось ранее, образец, вырезанный перпендикулярно  $[001]$  и не имеющий пьезоэлектрический отклик, обладает другим видом дисперсии, что может свидетельствовать о связи механизмов диэлектрического отклика образцов, вырезанных перпендикулярно направлениям  $[010]$  и  $[1\bar{1}0]$ , с пьезоэлектрической поляризацией. Согласно микроскопической теории [209] существование в кристаллах спонтанной поляризации обусловлено наличием ангармонической составляющей в колебаниях атомов решетки. Поскольку тепловые колебания атомов  $Te$  в кристалле парателлурита имеют гармоническую и ангармоническую составляющие [208], причем в направлении  $[001]$  проявляется только гармоническая составляющая, тогда как в перпендикулярных ему направлениях проявляются обе, то естественно предположить, что различие в типе дисперсии диэлектрической проницаемости, наблюдаемое для разных направлений в кристалле, обусловлено именно этим фактом.

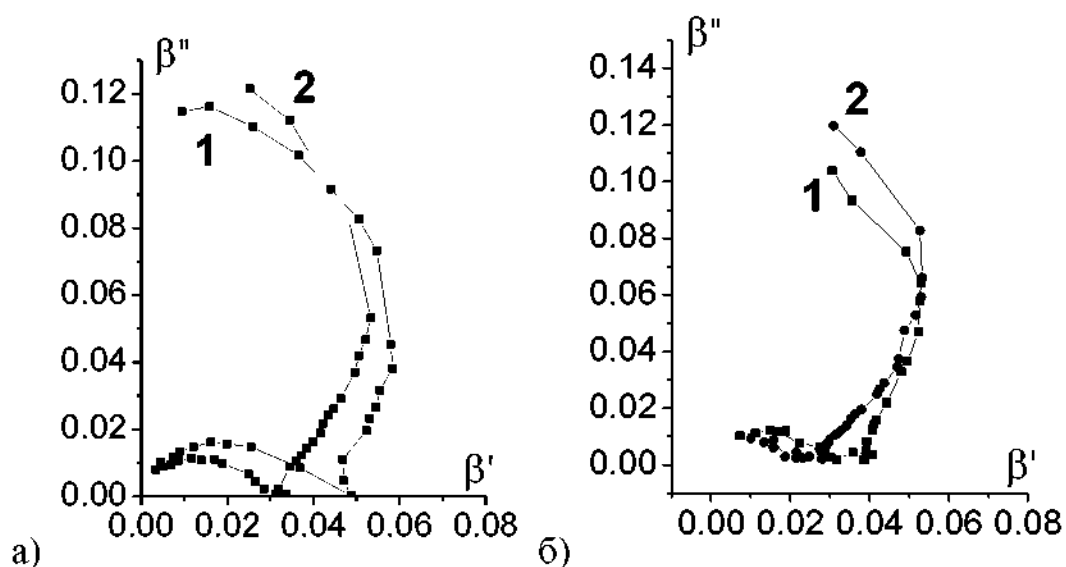


Рис. 3.9. Диаграмма дисперсии комплексного электрического модуля, измеренного по направлению  $[010]$  (кривая 1) и  $[1\bar{1}0]$  (кривая 2). а –  $T=60^{\circ}C$ , б –  $270^{\circ}C$



### 3.2. Исследования теплофизических характеристик

Теплофизические характеристики (коэффициент теплопроводности и температуропроводности) пластин кристалла парателлурита, вырезанных перпендикулярно кристаллографическим направлениям  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  исследовались пирозлектрическим TSW методом, описанном в разделе 2.3.

На рис. 3.10 представлены пироотклики TL наблюдаемые при прохождении температурной волны (частотой 0.1 Hz) через образцы парателлурита различных кристаллографических ориентаций. С точки зрения кристаллофизики направления  $[110]$ ,  $[010]$  и  $[1\bar{1}0]$  являющиеся осями второго порядка, ортогональными оптической оси, направленной вдоль  $[001]$ , должны быть эквивалентны. В тоже время формы пирооткликов практически совпали только при прохождении температурной волны через пластины, вырезанные перпендикулярно плоскостям  $\{110\}$  и  $\{010\}$ . Различие величины пирооткликов TL при прохождении через образцы парателлурита, вырезанные в различных кристаллографических направлениях означает различие тепловых характеристик по данным направлениям. Согласно результатам, представленным на рис. 3.10, теплофизические характеристики отличаются от аналогичных характеристик в направлениях  $[110]$  и  $[010]$ , не только для направления  $[001]$ , но и направления  $[1\bar{1}0]$ , вдоль которого происходило вытягивание кристалла в процессе роста.

Для количественной оценки значений тепловых характеристик было проведено сравнение экспериментальных форм пирооткликов с расчетными (рис. 3.11). Поскольку форма пироотклика TL, наблюдаемая при прохождении температурной волны через образцы парателлурита, имеет четко выраженный «завал» в конце полупериода, для расчетов использовалась формула, учитывающая переход тепла в подложку [197], на которой расположена тыльная сторона сегнетоэлектрика. Значения теплофизических характеристик, при которых расчетные формы пироотклика совпали с экспериментально наблюдаемыми, приведены в таблице 3.3. В

таблице также представлены значения диэлектрической проницаемости, измеренные для этих пластин.

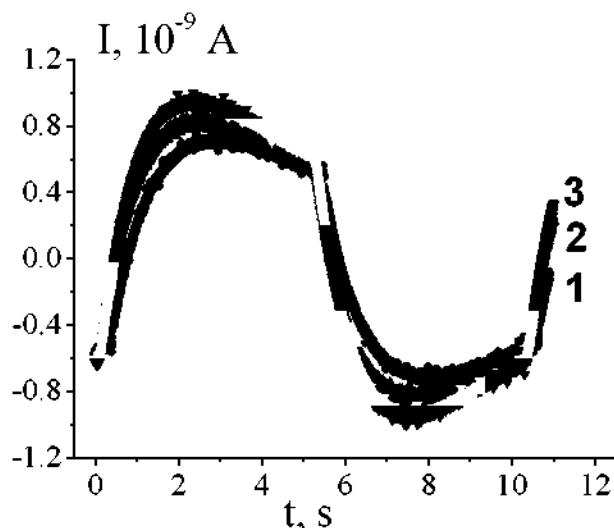


Рис. 3.10. Пироотклик ТЛ, фиксируемый при прохождении температурной волны через образцы кристалла парателлурифта. Кривая 1 – кристаллографическое направление  $[110]$ , кривая 2 –  $[1\bar{1}0]$ , кривая 4 –  $[001]$

Таблица 3.3. Сравнение тепловых и характеристик и диэлектрической проницаемости кристалла парателлурифта по разным кристаллографическим направлениям

	$\alpha, 10^{-7} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$k \text{ (W/m}\cdot\text{K)}$	$\varepsilon$
$[110]$	2.3	0.45	24
$[010]$	2.3	0.45	23
$[1\bar{1}0]$	2.3	0.25	30
$[001]$	2.3	0.04	37

Как и следовало ожидать, существенные отличия в значениях, как коэффициента теплопроводности, так и диэлектрической проницаемости наблюдаются в направлении  $[001]$ . Интересно отметить, что если значения и диэлектрической проницаемости для этого направления максимальны, то коэффициент теплопроводности минимален. Наименьшее значение

диэлектрической проницаемости имеет место для направлений  $[110]$  и  $[010]$ , коэффициента теплопроводности – для направления  $[001]$ . В тоже время если значения диэлектрической проницаемости отличаются максимум в 1,5 раза, то коэффициента теплопроводности на порядок. Зависимости коэффициента температуропроводности от кристаллографического направления установлено не было.

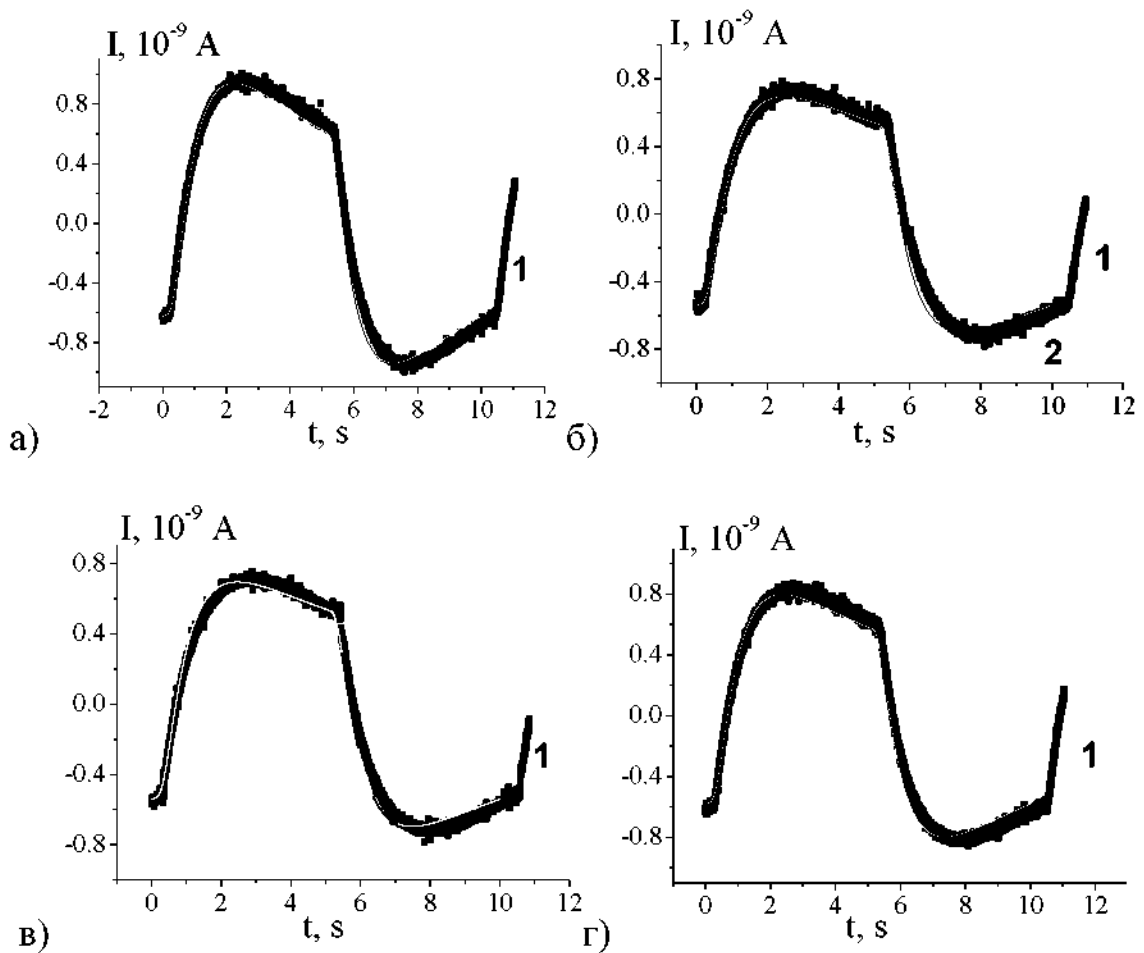


Рис. 3.11. Экспериментальные (кривые 1) и расчетные (кривые 2) формы пироотклика TL, при прохождении температурной волны через образцы парателлурита кристаллографического направления  $[001]$  (а),  $[010]$  (б),  $[110]$  (в) и  $[1\bar{1}0]$  (г).

Отличие характеристик измеренных в направлении  $[1\bar{1}0]$  от аналогичных по направлениям  $[110]$  и  $[010]$  по видимости обусловлено тем,

что монокристалл, из которого вырезались образцы, выращивался в направлении  $[1\bar{1}0]$ .

Таким образом, в результате исследования теплофизических характеристик установлено, что величины коэффициентов теплопроводности и диэлектрической проницаемости пластин кристалла парателлуриата зависят от кристаллографического направления. Вытягивание кристалла в процессе роста оказывает влияние на значение его физических характеристик в данном направлении. Зависимость коэффициента теплопроводности от кристаллографических направлений имеет хорошую корреляцию с аналогичной зависимостью для диэлектрической проницаемости. Максимальное значение диэлектрической проницаемости наблюдаются в направлении  $[001]$ , тогда как коэффициент теплопроводности в данном направлении имеет минимальное значение.

В то же время, если значение диэлектрической проницаемости изменяется в пределах 50 %, то величина коэффициента теплопроводности – в 11 раз.

Полученные зависимости хорошо совпадают с данными по анизотропии скорости роста кристаллов парателлуриата из расплава  $[210]$ , согласно которым наиболее медленно растущими (при одном и том же переохлаждении) гранями для этих кристаллов являются грани  $(110)$ , в то время как в направлении  $[001]$ , для которого в настоящей работе отмечена минимальная теплопроводность, кристаллы растут с максимальной скоростью. Численные значения коэффициентов теплопроводности парателлуриата использованы при расчете оптимальных формы и размеров конструктивных элементов, окружающих светозвукопровод акустооптической дисперсионной линии задержки, предназначенной для сжатия сверхмощных импульсов фемтосекундных лазеров.

## **Глава 4. Исследования оптических и тепловых характеристик кристаллов германия**

### **4.1. Измерение коэффициентов ослабления света в германии в ИК диапазоне**

В работе в диапазоне длин волн 2,3 - 25 мкм изучалось оптическое пропускание монокристаллов германия, легированных галлием, сурьмой, висмутом, никелем, кобальтом, алюминием. В ряде экспериментов исследовался компенсированный (галлий-сурьма) германий.

#### **4.1.1. Методика измерений**

Экспериментальные исследования оптического пропускания кристаллов германия проводились на инфракрасных спектрофотометрах Vertex-70 и Tenzor 27. Методика заключается в измерении коэффициента пропускания образца  $T$  и последующем расчете коэффициента ослабления  $\alpha$ . Методика изложена в разделе 2.3 работы.

Общий анализ литературы показывает, что расчет коэффициентов ослабления света  $\alpha$ , основанный на измерении коэффициентов пропускания  $T$ , требует формул, учитывающих особенности изучаемого вещества. Известные, например, для германия соотношения, связывающие величины  $\alpha$ ,  $T$ ,  $n$  и  $h$  (раздел 2.3), зачастую могут оказываться неточными. С другой стороны, вклад в погрешности при определении коэффициентов ослабления вносит состояние исследуемых поверхностей образца. На границах раздела сред происходят скачкообразные перераспределения потоков света за счет отражения, а также рассеяния на внутренних и внешних сторонах поверхностей. Следует заметить, что внутри кристалла также существует рассеяние, оно подчиняется тому же, что и поглощение, закону Бугера-Ламберта, т.е. уменьшает световой поток непрерывно и экспоненциально.

Определенный и весьма существенный вклад в итоговую погрешность при нахождении коэффициента ослабления света могут вносить также следующие причины: расходимость падающих пучков, непараллельность

передней и задней плоскостей исследуемых образцов, неплоскостность поверхностей.

Учет всех вышеперечисленных факторов достаточно сложен, и соответствующая общая теория, позволяющая рассчитывать коэффициенты ослабления для любых веществ, отсутствует. Для германия важна оценка снижения световых потерь, обусловленных внутренним рассеянием и поглощением. При достижении достаточно высокого структурного совершенства кристаллов, при котором коэффициенты ослабления света в диапазонах прозрачности становятся малыми (на уровне  $10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ), неизменно встает вопрос о погрешностях измерений, снижающих достоверность результатов и искажающих правильное представление о влиянии условий получения монокристаллов на их оптическое качество.

#### **4.1.2. Влияние примесного состава на оптическое пропускание германия**

Германий широко применяется в ИК оптике в спектральном диапазоне 2,5 – 14,0 мкм и преимущественно в окне прозрачности атмосферы 8,0 – 14,0 мкм благодаря удачному сочетанию хороших физико-химических, механических свойств и относительно небольшого коэффициента поглощения. Присутствующие в этой области полосы фононного поглощения заметно ограничивают практическое использование германия. В полупроводниковой технике на основе германия создают высокочувствительные детекторы, фотоприемники и другие полупроводниковые приборы и устройства. Для этих применений германия важна температурная стабильность работы, что напрямую связано с теплопроводностью материала (известно, что рабочая температура большинства изделий из германия ограничена значением  $\sim 70^\circ\text{C}$  и важно при работе обеспечивать хороший теплоотвод от кристалла).

Легирование Ge элементами III-V групп Периодической системы приводит к появлению в запрещенной зоне энергетических уровней, лежащих вблизи границ зон с энергиями порядка 0,01 эВ - это «мелкие»

примеси. Уровни других примесей в германии могут располагаться как вблизи границ зон, так и лежать глубоко в запрещенной зоне, создавая «глубокие» уровни энергии. При этом влияние глубоких центров на параметры полупроводниковых материалов гораздо разнообразнее, чем мелких. Наличие таких уровней сильно влияет на концентрацию, подвижность носителей заряда, проводимость, фотопроводимость.

Согласно теоретическим представлениям о поглощении излучения кристаллической решеткой в одноатомных полупроводниках IV группы наблюдается многофононное поглощение света, связанное, как с оптическими (продольными (TO) и поперечными (LO)), так и с акустическими (по аналогии – TO и LO) модами [125] и поэтому в спектре присутствуют решёточные пики поглощения.

Характеристики легированного германия с используемыми в настоящей работе примесями [211-213], рассчитанные на основе спектральных зависимостей коэффициенты ослабления для фононных пиков поглощения приведены в таблице 4.1. Спектральные зависимости исследованных монокристаллов германия приведены на рис. 4.1.

Максимальным пропусканием обладают монокристаллы легированные примесью электронного типа проводимости до уровня  $\sim 5 - 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Ход кривых пропускания от частоты падающего излучения практически совпадает для германия, легированного сурьмой и висмутом, а также для бездислокационного германия (примесь – сурьма).

Зафиксированное положение пиков фононного поглощения в рассматриваемом диапазоне отвечает частотам  $\nu - 841, 749, 645 \text{ см}^{-1}$ . Абсолютная величина коэффициента поглощения, соответствующая германию с заданной примесью, определяется, прежде всего, типом проводимости и концентрацией примеси. На рисунке 4.1 видно, что на положение пиков поглощения не оказывает влияния ни тип, ни концентрация легирующей примеси, ни коэффициент ослабления.

Таблица 4.1. Характеристики образцов и свойства используемых примесей

Примесь	Удельное сопротивление, Ом·см	Тип проводимости	Свойства примеси		Коэффициент ослабления для максимумов фононных пиков поглощения, см <sup>-3</sup>		
			энергия ионизации, эВ [211, 212]	эффективный коэффициент распределения [213]	$\nu = 841 \text{ см}^{-1}$	$\nu = 749 \text{ см}^{-1}$	$\nu = 455 \text{ см}^{-1}$
Sb	5,5	n	0.0096	$3.0 \cdot 10^{-3}$	0.19	0.23	0.64
	22,0 (бездислокационный германий)						
Bi	7,0	n	0.01	$4.5 \cdot 10^{-5}$	0.19	0.23	0.64
Ga	15,5	p	0.01	$8.7 \cdot 10^{-2}$	0.44	0.45	0.87
Al	5,0	p	0.0102	$7.3 \cdot 10^{-2}$	0.92	0.96	1.42
Ni	24,5	смешанный	0.23 (акцепторный уровень, от потолка валентной зоны); 0.3 (акцепторный уровень, от дна зоны проводимости)	$3.0 \cdot 10^{-6}$	0.64	0.65	1.12
Co	30,0	p	0.09 (донорный уровень, от дна валентной зоны); 0.25 (акцепторный уровень, от потолка валентной зоны); 0.3 (акцепторный уровень, от дна зоны проводимости)	$10^{-6}$	0.36	0.37	0.86



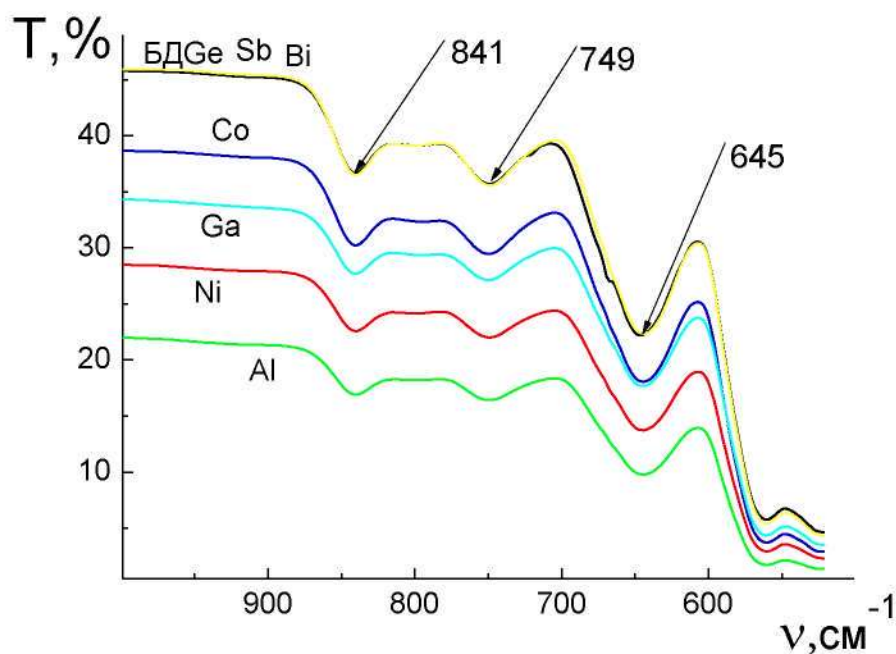


Рис. 4.1. Спектральные зависимости пропускания легированных монокристаллов германия (стрелками показаны максимумы фоновых полос поглощения с указанием соответствующих волновых чисел)

#### 4.1.3. Кислород в монокристаллах германия

Исходное сырье для выращивания монокристаллов – германий поликристаллический зонноочищенный – получают по хлоридной технологии, которая не позволяет обеспечить содержание кислорода в германии менее  $(1-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [214]. Таким образом, кислород является остаточной, в большинстве случаев вредной, примесью (если не попадает в германий на стадии изготовления из него электронных приборов; например, при термообработке, окислении и др.). Концентрация кислорода в монокристаллах зависит от способа выращивания, среды процесса, материалов тигля и оснастки. Кислород в германии, как правило, является атомарной междуузельной, оптически активной примесью. Несмотря на высокую растворимость кислорода в твердом германии (до  $\sim 2,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при температуре плавления), примесь не приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда, и является электрически нейтральной.

Анализ комплексов, образуемых кислородом в германии, предполагает наличие структур в виде квазимолекулы Ge-O-Ge, а также различных преципитатов состава GeO<sub>x</sub>, размеры, концентрация, форма которых зависят от общей концентрации кислорода, условий выращивания, термообработки [111, 122, 215, 216]. Отжиг германия при температуре выше ~ 600 К приводит к активному образованию таких преципитатов, в том числе, влияющих на электропроводность (преципитаты, в основном, донорного типа; так называемые «термодоноры»). Образование преципитатов обычно сопровождается генерацией межузельных атомов германия, которые в зависимости от условий термообработки образуют дефекты структуры типа дислокационных петель или дефектов упаковки.

Рассмотрение поведения кислорода в германии предусматривает расчет и экспериментальную оценку процессов колебаний атомов квазимолекулы Ge-O-Ge [111, 122, 215]. Квантово-механические расчеты колебаний межузельных атомов кислорода [215] показывают наличие полосы поглощения в диапазоне частот 843-849 см<sup>-1</sup>. Экспериментальные исследования показывают наличие основных полос поглощения 856 и 1264 см<sup>-1</sup>, обусловленных примесью кислорода [1]. Полоса 856 см<sup>-1</sup> является наиболее интенсивной и ассоциируется с антисимметричными колебаниями трехатомной молекулы GeO<sub>2</sub> [1, 111]. Эксперименты по выращиванию бездислокационного германия при регулируемой концентрации кислорода также выявили полосу поглощения 856 см<sup>-1</sup> [217]. В работе [218] показано, что полоса 865 см<sup>-1</sup> обусловлена антисимметричными колебаниями. Исследования оптических свойств бездислокационного германия [219], определили полосу поглощения 841 см<sup>-1</sup> как следствие наличия кислорода. В [220] объяснили частоту 843 см<sup>-1</sup> влиянием кислорода на поглощение при концентрации менее 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> в кристаллах, а затем выдвинули гипотезу, о том, что в зависимости от концентрации, «кислородная» полоса поглощения может находиться в диапазоне 841-861 см<sup>-1</sup> [112].

Результаты наших исследований спектрального пропускания германия (рис. 5.1) с разным типом и природой примесей показывают наличие «кислородной» полосы поглощения на частоте  $841 \text{ см}^{-1}$ . Монокристаллы выращивались в вакууме ( $\sim (0.5 \div 1.0) \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст.) (кроме германий-висмут) в графитовой оснастке, что обеспечивало концентрацию кислорода менее  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Характерно, что (таблица 5.1) концентрация и вид примеси не влияет на положение максимума «кислородной» полосы поглощения.

Выполнены спектральные исследования монокристаллов германия с высоким содержанием кислорода; параметры и полученные спектральные зависимости приведены в таблице 4.2 и на рисунке 4.2, соответственно. На частоте  $855 \text{ см}^{-1}$  четко фиксируется интенсивный пик поглощения, амплитуда которого растет с увеличением концентрации кислорода. На спектре образца 1, концентрация кислорода в котором выше, чем для образцов, выращенных в вакууме, обнаружено 2 пика: на частоте  $841 \text{ см}^{-1}$ , характерной для германия с низкой концентрацией кислорода, и на частоте  $855 \text{ см}^{-1}$  начинается формирование второго пика, характерного для германия с высокой концентрацией кислорода. По методике [55] рассчитаны коэффициенты ослабления для всех частот соответствующих пикам поглощения.

Таблица 4.2. Характеристики кислородосодержащих монокристаллов германия

№ образца	Удельное сопротивление, Ом·см	Тип проводимости	Концентрация кислорода, $\text{см}^{-3}$	Коэффициент ослабления для максимумов фоновых пиков поглощения, $\text{см}^{-3}$		
				$\nu = 855 \text{ см}^{-1}$	$\nu = 749 \text{ см}^{-1}$	$\nu = 455 \text{ см}^{-1}$
1	43	p	$5.0 \cdot 10^{15}$	0.23	0.23	0.52
2	42	p	$5.0 \cdot 10^{16}$	0.66	0.29	0.73
3	30	p	$1.0 \cdot 10^{17}$	0.94	0.39	0.85

Содержание оптически активного кислорода в монокристаллах германия определяет положение максимума соответствующей полосы решеточного поглощения и величину коэффициента ослабления в полосе.

Для низкой концентрации кислорода, характерной для монокристаллов, выращиваемых в вакууме (менее  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), полоса поглощения соответствует частоте  $841 \text{ см}^{-1}$ . Для монокристаллов германия с высоким содержанием кислорода ( $10^{16}$ - $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при  $855 \text{ см}^{-1}$ . Для переходных концентраций обнаружено наличие сразу 2-х пиков поглощения в монокристаллах, максимумы которых соответствуют частотам  $841 \text{ см}^{-1}$  и  $855 \text{ см}^{-1}$ . Определены численные значения коэффициентов ослабления в полосах, что важно для расчёта оптических элементов.

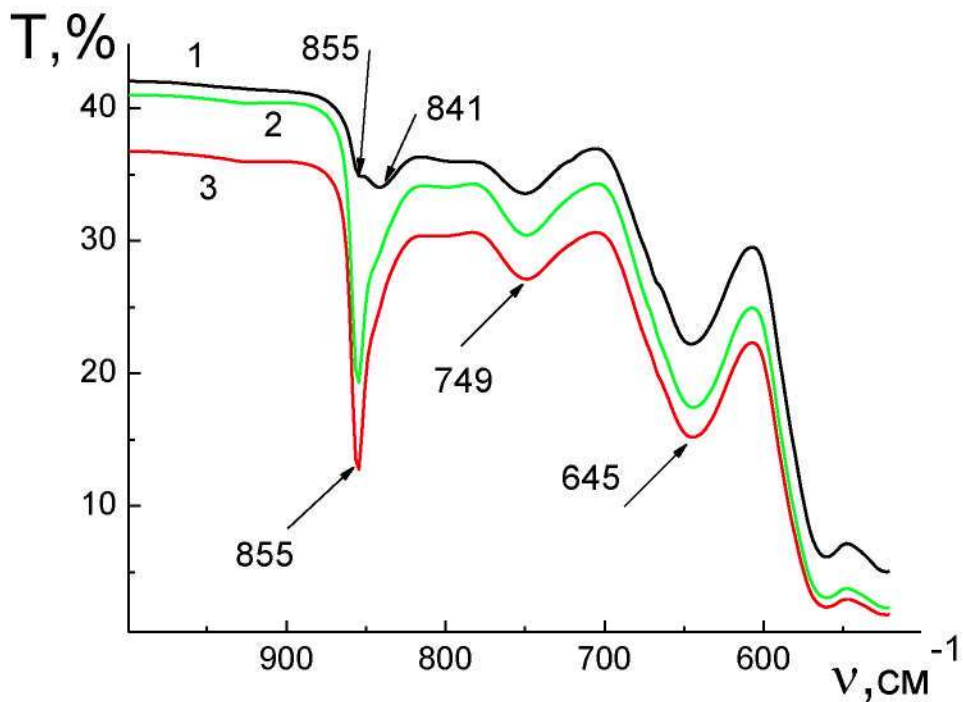


Рис. 4.2. Спектральные зависимости пропускания «кислородных» монокристаллов германия (стрелками показаны максимумы фоновых полос поглощения с указанием соответствующих волновых чисел)

## 4.2. Измерение коэффициентов ослабления света в германии в терагерцовом диапазоне<sup>7</sup>

Терагерцовое (ТГц) излучение находит применение в новых и традиционных приложениях, связанных с исследованием, анализом и контролем материалов и объектов, формированием изображений и др. Для терагерцовой техники используют кремний, кристаллический кварц, сапфир, ряд полимеров. Применение германия как оптического материала и материала акустооптических устройств требует уточнения характеристик в терагерцовом диапазоне длин волн.

Терагерцовое (ТГц) излучение располагается в спектральном диапазоне  $\sim 0,1-10$  ТГц ( $\sim 3$  мм - 30 микрон,  $3$  см<sup>-1</sup> - 300 см<sup>-1</sup>) между микроволновым и дальним инфракрасным диапазонами электромагнитного спектра. В сравнении с видимыми или инфракрасными волнами ТГц излучение может проникать в органические материалы, такие как кожа, пластики, одежда или бумага. Вследствие низкой энергии фотона оно не вызывает повреждений, связанных с ионизирующими излучениями (такими, как рентгеновские лучи, например). ТГц волны не проникают в металлы. Эти свойства могут быть использованы в текущем производственном контроле (например, при производстве лекарств), контроле качества готовой продукции, в ТГц изображении. Также представляет большой интерес использование ТГц излучения в таких приложениях, как: контроль безопасности, проверка упаковок, характеристика полупроводников, анализа химического состава, биохимические исследования

Традиционно для терагерцовых приложений используется высокоомный кремний, выращенный методом зонной плавки как наиболее исследованное вещество, хорошо пропускающее в этом диапазоне. Важную роль для терагерцовых применений играют также кристаллы кристаллического кварца и сапфира. Среди большого разнообразия полимеров есть некоторые, имеющие Высокую прозрачность для

---

<sup>7</sup> Измерения выполнены в институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН в Новосибирске

терагерцовых волн при низком отражении имеют ряд полимеров, в частности, полиметилпентен (TPX), полиэтилен (PE) и политетрафлюорэтилен (PTFE, фторопласт или тефлон).

### *Кремний*

Комплексная диэлектрическая проницаемость кремния зависит от его проводимости, то есть от концентрации свободных носителей. При низкой концентрации примесей диэлектрическая проницаемость является действительной величиной и эквивалентна высокочастотной диэлектрической проницаемости. С увеличением концентрации примесей действительная часть диэлектрической постоянной становится отрицательной, а ее мнимая часть перестает быть пренебрежимо малой; благодаря этому потери в кремнии в ТГц диапазоне возрастают.

### *Германий*

Германий имеет достаточно большую действительную часть показателя преломления. В соответствии с формулой  $n = \sqrt{\epsilon_0}$  (где  $\epsilon_0 = 16$  – статическая диэлектрическая проницаемость) коэффициент преломления стремится к значению 4,0 при стремлении длины волны к бесконечности.

Германий имеет относительно низкий показатель поглощения в терагерцевом диапазоне длин волн. Известны значения коэффициента поглощения в диапазоне  $0,75-1,3 \text{ см}^{-1}$  [221].

### *Экспериментальные исследования оптического пропускания германия*

Эксперименты проводились при использовании Новосибирского лазера на свободных электронах на длине излучения 130 мкм и в спектральном диапазоне 2,5-25 мкм с помощью ИК спектрометра (раздел 2.3). Монокристаллы выращивались из легированного расплава в вакууме из графитовой оснастки. В качестве исходного материала использования

зонноочищенный германий с удельным электросопротивлением более 47 Ом·см. Монокристаллы для исследований выращивались в кристаллографическом направлении  $\langle 111 \rangle$ .

Исследовали монокристаллы легированные сурьмой и совместно сурьмой-галлием (компенсированные кристаллы). Концентрацию примеси определяли по значению электропроводности. Исследовали полированные образцы германия ( $N < 1$ ;  $\Delta N < 0,5$ ) и шлифованные (абразив M10).

Для оптических исследований использовался лазерный пучок с апертурой 5 мм; в связи с высокой мощностью излучения лазера использовали ослабитель (поляризатор) с коэффициентом ослабления  $\times 425$ .

Приемником излучения служила ячейка Голея, требующая амплитудной модуляции интенсивности лазерного пучка с частотой 10 Гц.

Проведение измерений в терагерцовом диапазоне проводили согласно методике раздела 2.3.2.

Полученные результаты пропускания и рассчитанные коэффициенты ослабления приведены в таблице 4.3.

Спектральные зависимости в ИК диапазоне приведены на рисунке 4.3, в таблице приведены величины пропускания и коэффициентов ослабления, а также представлены характеристики образцов.

Номера кривых на спектральных зависимостях в инфракрасном диапазоне соответствуют номерам образцов в таблице. Результаты эксперимента показывают резкую зависимость пропускания излучения терагерцового диапазона от концентрации примеси. Оптические исследования аналогичных образцов в инфракрасном диапазоне характеризуются иными результатами, связанными с преимущественным поглощением в ИК диапазоне на свободных носителях заряда.

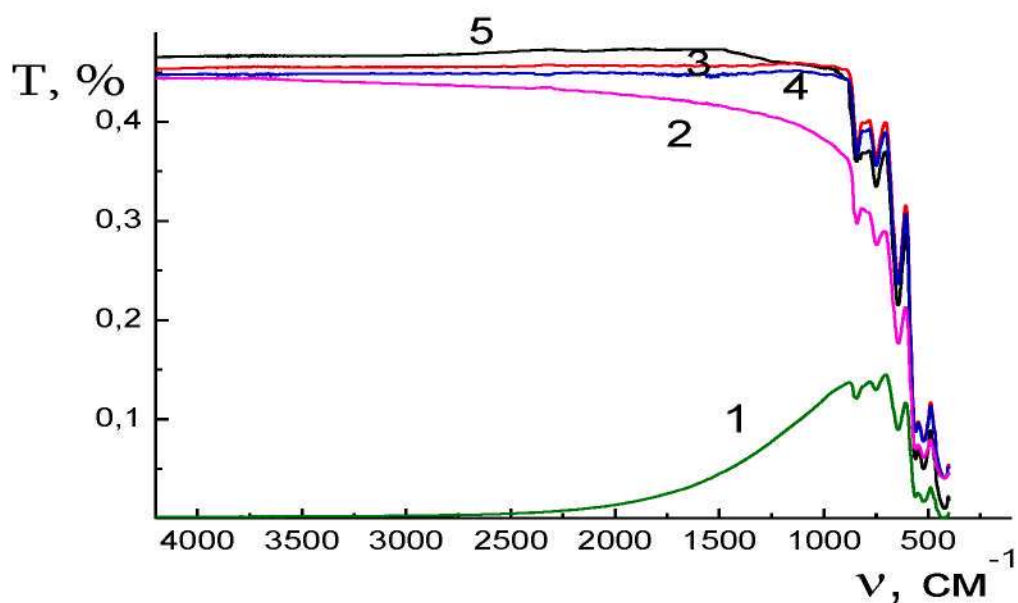


Рис. 4.3. Оптическое пропускание германия в инфракрасном диапазоне

Таблица. 4.3. Пропускание германия в исследуемых спектральных диапазонах

Оптические параметры и характеристика образцов	Номер образца (толщина образцов 1,0 см)				
	1	2	3	4	5
Пропускание, $\lambda = 130$ мкм ( $n = 4$ )	$1,3841 \cdot 10^{-5}$	$5,5882 \cdot 10^{-5}$	0,1469	0,050	0,1375
Коэф.ослабления $\alpha$ , $\text{см}^{-1}$ , 130 мкм	10,30	8,90	1,04	2,11	1,11
Пропускание $\lambda = 10,6$ мкм; ( $n = 4,0048$ )	0,135	0,364	0,456	0,451	0,447
Коэф.ослабления $\alpha$ , $\text{см}^{-1}$ , 10,6 мкм	1,159	0,184	0,024	0,032	0,041
Концентрация примеси, $\text{см}^{-3}$ /примесь	$8,0 \cdot 10^{15}$ /Sb	$8,0 \cdot 10^{15}$ /Sb	$1,3 \cdot 10^{14}$ /Sb	$3,0 \cdot 10^{14}$ /Sb	$5,5 \cdot 10^{13}$ * /Sb-Ga
Удельное сопротивление, Ом·см	0,26	0,26	13,5	5,0	33,0
Тип электропроводности	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>p</i>
Обработка поверхности	Шлифовка	Полировка	Полировка	Полировка	Полировка
Плотность дислокаций, $\text{см}^{-2}$	< 10	< 10	$10^4$	$10^4$	$10^4$

\* - разностная концентрация примеси (концентрация сурьмы  $7,0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ; концентрация галлия  $1,25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ).



Анализ экспериментальных зависимостей пропускания германия в инфракрасном и терагерцовом диапазоне позволил сделать ряд выводов.

Результаты эксперимента показывают резкую зависимость пропускания излучения терагерцового диапазона от концентрации примеси. Оптические исследования аналогичных образцов в инфракрасном диапазоне характеризуются иными результатами, связанными с преимущественным поглощением в ИК диапазоне на свободных носителях заряда.

Пропускание германия в терагерцовом диапазоне существенно ниже, чем в ИК диапазоне. Максимальное зафиксированное значение  $T \approx 20\%$  (140 мкм) - соответствует  $\alpha = 0,75 \text{ см}^{-1}$  [221]. Высокое пропускание монокристаллического кремния в терагерцовом диапазоне (примерно близкое к пропусканию в ИК диапазоне), в отличие от германия, объясняется зонной структурой и электрофизическими характеристиками материалов. Концентрация носителей заряда в кремнии существенно меньше; собственный Ge характеризуется:  $\rho = 47 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ;  $E = 0,67 \text{ эВ}$ ;  $n = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ; собственный Si:  $\rho = 2 \text{ кОм}\cdot\text{см}$ ;  $E = 1,12 \text{ эВ}$ ;  $n = 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ .

Наличие существенного отличия пропускания излучения полированным образцом германия на длине волны 130 мкм по сравнению со шлифованным ( $T1/T2 = 4,04$ ):

- коэффициент ослабления полированного образца –  $8,9 \text{ см}^{-1}$ ;
- коэффициент ослабления шлифованного образца –  $10,3 \text{ см}^{-1}$ .

При наличии высокого поглощения даже незначительное увеличение оптического пути за счет отклонения излучения от нормали к поверхности дает большое дополнительное ослабление излучения. Увеличение среднего расстояния, пройденного лучом в шлифованном образце составляет  $\sim 15\%$  (анализ отношения коэффициентов пропускания  $T1/T2$  из закона Бугера-Ламберта за счет увеличения расстояний, проходимых преломленными на изломах шлифованной поверхности лучами). Это означает, что лучи отклонены от нормали к входной поверхности в среднем на  $\sim 29$  град. Из

закона преломления (для  $n = 4,0$ ;  $\lambda = 130$  мкм) можно найти средний угол отклонения от горизонтали микроплощадок, образующих микрорельеф поверхности шлифованного образца (рисунок 4.4). Этот угол ( $\sim 55$  град) оказывается близким к углам, составляемым плоскостями спайности германия (111) с плоскостью входной оптической поверхности исследованного образца ( $70^{\circ}28'$ )

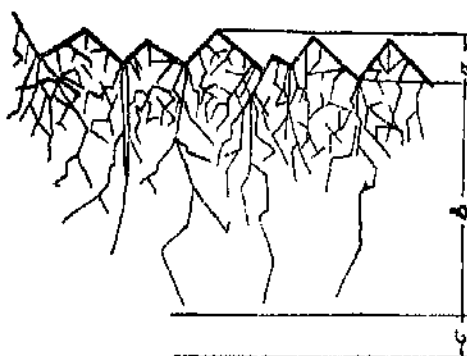


Рис. 4.4. Структура поверхности шлифованного образца ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  – структура нарушенного слоя)

На кривых пропускания в области длин волн 5-10 мкм хорошо заметно, что вблизи края поглощения пропускание полированных образцов германия падает, в то время как пропускание шлифованного образца увеличивается. При рассмотрении взаимодействия потока излучения с шероховатой поверхностью оказывается, что при определенных соотношениях между углами впадин в поверхности и показателем преломления вещества образца, многократные отражения в от стенок впадин лучи не выходят назад и дают вклад в излучение, идущее в первоначальном направлении (в переднюю полусферу), создавая эффект "просветления" шероховатой поверхности и тем больший, чем меньше показатель преломления [222].

В использованном для измерений пропускания диапазоне 5-10 мкм уменьшение показателя преломления германия за счет дисперсии выражено достаточно четко, и эффект «просветления» проявляется вплоть до длин волн, соответствующих краю фонного поглощения.

### **4.3. Оптические свойства крупногабаритных монокристаллов германия**

При использовании кристаллов для изготовления на их основе оптических элементов и оптического оборудования многие важные параметры приборов, такие как разрешающая способность, отношение сигнал/шум (для изображений), спектральная чувствительность, величина оптических потерь и другие напрямую зависят от структурного совершенства и оптических характеристик материала. На качество инфракрасных (ИК) оптических систем на основе германия, которые применяются для формирования и передачи изображений, наиболее существенное влияние оказывают такие свойства кристаллов, как ослабление и рассеяние излучения, а также оптическая однородность (которая оценивается по величине изменения показателя преломления по объему оптического элемента) [50, 54, 102, 223]. Рассеяние излучения и повышенная неоднородность показателя преломления приводят к размытию изображения и снижению качества изображения, формируемого изготовленными на основе кристаллов объективами ИК систем. Для германия оптические аномалии в виде неоднородности показателя преломления связаны, прежде всего, с наличием остаточных термоупругих напряжений, обусловленных технологией получения кристаллов. Ослабление и рассеяние излучения в основном зависит от наличия примесей, их концентрации, а также от дислокационной структуры кристаллов.

Повышение требований к оптическим системам определяет и соответствующий уровень требований к качеству германия, что делает исследования свойств и контроль характеристик кристаллов актуальной задачей. Актуальной является оценка применимости методов исследования и методов контроля характеристик, в частности, оптической однородности. Актуальной является разработка критериев отбора материала по параметру «оптическая однородность» для изготовления оптических элементов [224, 225]. Особенно это важно для кристаллов больших диаметров, так как опыт

показывает, что прогнозирование или моделирование свойств крупногабаритных кристаллов обычно не удается.

Практические исследования показывают, что полноценный контроль качества монокристаллов предполагает проведение комплексных оптических измерений, включающих спектральные исследования в рабочем диапазоне длин волн, контроль светорассеяния и направленного пропускания, а также контроль неоднородности показателя преломления.

В работе проведено комплексное исследование оптических свойств крупногабаритных монокристаллов (диаметром 150-200 мм) германия, выращенных разными способами, имеющих различную концентрацию дислокационных и иных дефектов и отличающихся примесным составом.

#### **4.3.1. Монокристаллы германия и методика эксперимента**

Исследовались оптические характеристики монокристаллов германия диаметром 150 и 200 мм, полученных способами Чохральского и направленной кристаллизации. Изучались легированные сурьмой образцы: а) диаметром 200 мм и толщиной 18 мм, вырезанный из монокристалла, выращенного способом Чохральского; б) диаметром 200 мм и толщиной 15 мм, изготовленный из монокристалла, полученного способом направленной кристаллизации; в) образец германия диаметром 150 мм и толщиной 15 мм, изготовленный из монокристалла, выращенного способом Чохральского из нелегированного расплава. Концентрация легирующей примеси в легированном германии соответствовала оптимальной (удельное электросопротивление монокристаллов находилось в диапазоне 4-12 Ом·см), что обуславливало обеспечение минимальных значений коэффициента оптического ослабления [54]. В нелегированном германии значения удельного электросопротивления составляли 42-46 Ом·см при электронном типе проводимости. Все монокристаллы выращивались в кристаллографическом направлении  $\langle 111 \rangle$ .

Исследования дислокационной структуры образцов методом химического травления показали, что плотность дислокаций в монокристаллах, выращенных способом Чохральского, составляла  $(0,5-1,0) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  при относительно однородном их распределении; линии скольжения и малоугловые границы практически отсутствовали. В образце диаметром 200 мм, полученном способом направленной кристаллизации, плотность дислокаций составляла  $(0,9-1,3) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ , линии скольжения отсутствовали, но наблюдалось небольшое количество (80-120 мм на сечение) малоугловых границ.

Образцы и условия выполнения измерений соответствовали разделу 2.1.1 работы. Предельная допускаемая сферичность плоской поверхности (N) составляла 1,5 кольца, а предельное (местное) отклонения формы от плоскости ( $\Delta N$ ) 0,3 кольца.

Исследовали спектральное пропускание монокристаллов в диапазоне длин волн 2,3-25,0 мкм, измеряли направленное пропускание и светорассеяние для длин волн 2,4-3,0 мкм, измеряли неоднородность показателя преломления монокристаллов интерференционным методом на длине волны 3,39 мкм. Дифрактометрическим методом измеряли снижение функции передачи модуляции эталонного объектива с учетом влияния оптических параметров монокристаллов.

Измерения спектрального пропускания выполнялись на Фурье-спектрометре Tenzog 27 и расчет коэффициентов ослабления выполняли согласно методики раздела 2.2.3.1 Толщина образцов 15 мм и 18 мм позволяла получать фактические значения коэффициента пропускания с фотометрической точностью при измерении коэффициента пропускания 0,1 %.

Измерение направленного пропускания проводили по ГОСТ 26307-93 «Определение коэффициентов направленного пропускания и отражения света» с помощью Фурье-спектрометра с приставкой параллельного хода по методике раздела 2.2.3.4. Измерения коэффициента направленного пропускания выполнялись в диапазоне длин волн 2,4-3,0 мкм.

Измерение рассеяния излучения в монокристаллах германия для спектрального диапазона длин волн 2,4-3,0 мкм выполняли с помощью фотометрического шара по методике, соответствующей ГОСТ 24724-81 «Объективы для кино- и фотоаппаратов» (раздел 2.2.3.3).

Контроль оптической однородности германия осуществляли дифрактометрическим и интерферометрическим методами раздел 2.2.3.4. В основе дифрактометрического метода лежит сравнение качества изображения эталонного объектива с установленным перед ним в параллельном пучке излучения контролируемого образца и без образца. При этом оценивается совокупное влияние рассеяния и неоднородности заготовок по показателю преломления на качество изображения эталонного объектива. Численно дифрактометрический метод основан на определении снижения полихроматической функции передачи модуляции (ФПМ) эталонного объектива дифракционного качества при вводе в параллельный пучок исследуемого образца и определяется по функции рассеяния линии (ФРЛ) [102, 224].

Контроль оптической однородности германия интерферометрическим методом проводился на автоколлимационной установке с рабочей длиной волны 3,39 мкм [224]. Метод основан на измерении топографии деформаций волнового фронта, прошедшего через контролируемый образец, с учетом измеренных ошибок поверхностей заготовок.

По результатам интерферометрического контроля определяется распределение неоднородности показателя преломления по площади заготовки, проинтегрированной вдоль оптической оси. В качестве дополнительных параметров определяются топография и абберрационные коэффициенты волнового фронта, прошедшего заготовку.

### 4.3.2. Результаты измерений оптических характеристик монокристаллов<sup>8</sup>

Спектральные зависимости измеренных кристаллов представлены на рисунке 4.5. Как видно из зависимостей, легированные сурьмой кристаллы имеют высокое спектральное пропускание, близкое к теоретическому; ход зависимостей для разных образцов практически совпадает (кривые 2, 3). Чистый германий (монокристалл германия диаметром 150 мм) характеризуется более низким уровнем спектрального пропускания (ниже на 1,5-2,0%) в спектральном диапазоне 4200-900 см<sup>-1</sup> (2,38-11,1 мкм) (кривая 1).

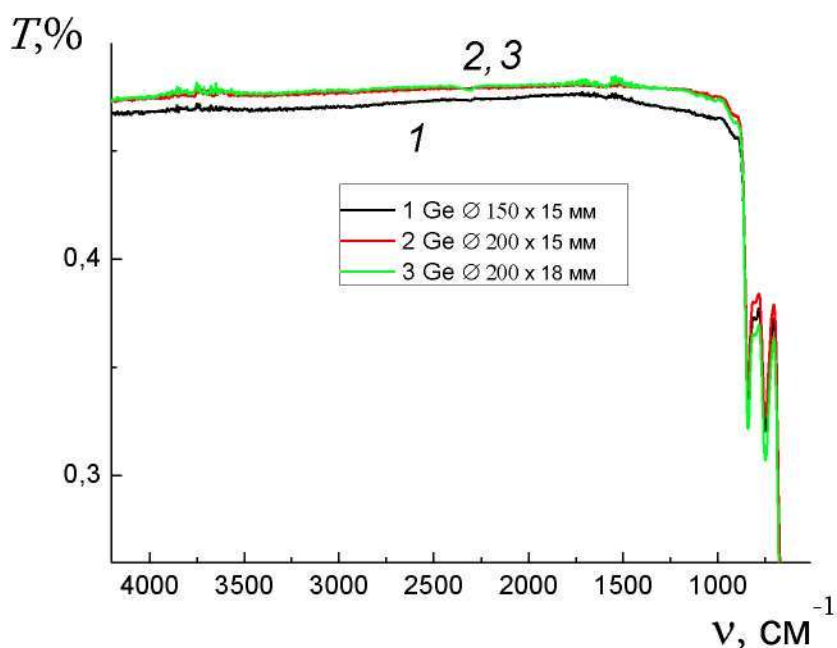


Рис. 4.5. Спектральные зависимости исследуемых монокристаллов германия

Результаты измерений величины направленного пропускания и измерения значений рассеяния излучения представлены в таблице 4.4.

Предварительная оценка качества материала по представленным результатам измерений (рисунок 4.5, таблица 4.4) позволяет сделать вывод, что настоящие кристаллы германия по проверенным параметрам удовлетворяют требованиям для заготовок широкого назначения элементов

<sup>8</sup> Часть оптических измерений выполнены в ОАО «НИИ ОЭП» (г. Сосновый Бор Ленинградской обл.).

оптических систем. Спектральные зависимости (характер спектра, высокое интегральное и направленное пропускание), а также низкий уровень рассеяния излучения кристаллов позволяет предварительно рекомендовать материал для любого вида использования в оптических системах: изготовление на их основе плоских изделий (защитных окон), линз для многолинзовых объективов.

Таблица 4.4. Спектральное направленное пропускание и рассеяние излучения в монокристаллах германия

Светотехнические характеристики		Размеры образцов		
		Ø200 x 15 мм	Ø150 x 15 мм	Ø200 x 18 мм
Спектральный коэффициент направленного пропускания	2,4 мкм	46,6	46,1	46,5
	2,5 мкм	46,6	46,2	46,5
	2,6 мкм	46,7	46,3	46,3
	2,7 мкм	46,7	46,2	46,2
	2,8 мкм	46,7	46,2	46,2
	2,9 мкм	46,8	46,3	46,3
	3,0 мкм	46,8	46,3	46,3
Коэффициент светорассеяния (в спектральном диапазоне 2,4-3,0 мкм, %)		< 1	< 1	< 1

Результаты дифрактометрического и интерферометрического методов исследования существенного более подробно раскрывают оптические характеристики исследуемых образцов. Значение неоднородности показателя преломления ( $\Delta n$ ) и распределение по сечению, как показал эксперимент, существенно отличается для кристаллов, полученных в разных технологических режимах. На рисунке 4.6 приведены интерферограммы на проход при отражении от задней поверхности образцов Ø200 x 15 мм (рис. 4.6, а) и Ø150 x 15 мм (рис. 4.6, б). На рисунке 5.6, в приведена интерферограмма на проход при отражении от плоского автоколлимационного зеркала для германия Ø200 x 18 мм. Характерной особенностью интерферограммы (рис. 4.6, в) является наличие мест



дислокаций волнового фронта (выделенных стрелками) – участков с разветвлениями интерференционных полос. Дислокации волнового фронта могут быть обусловлены структурными нарушениями кристаллической решетки, а также наличием в кристаллах внутренних напряжений, что связано с технологиями их изготовления [226].

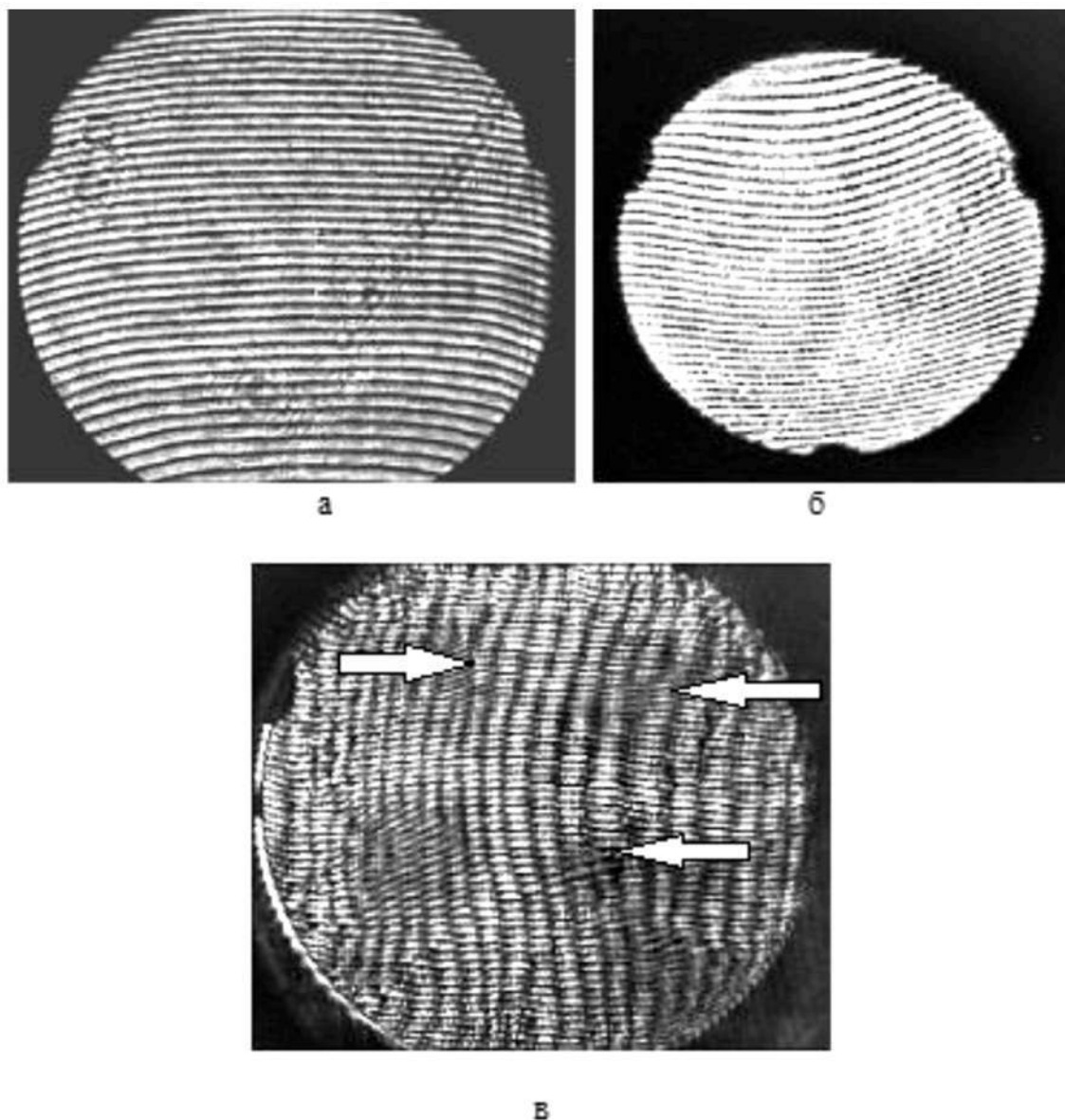


Рис. 4.6. Интерферограмма для образцов германия: а -  $\varnothing 200 \times 15$  мм; б -  $\varnothing 150 \times 15$  мм; в -  $\varnothing 200 \times 18$  мм

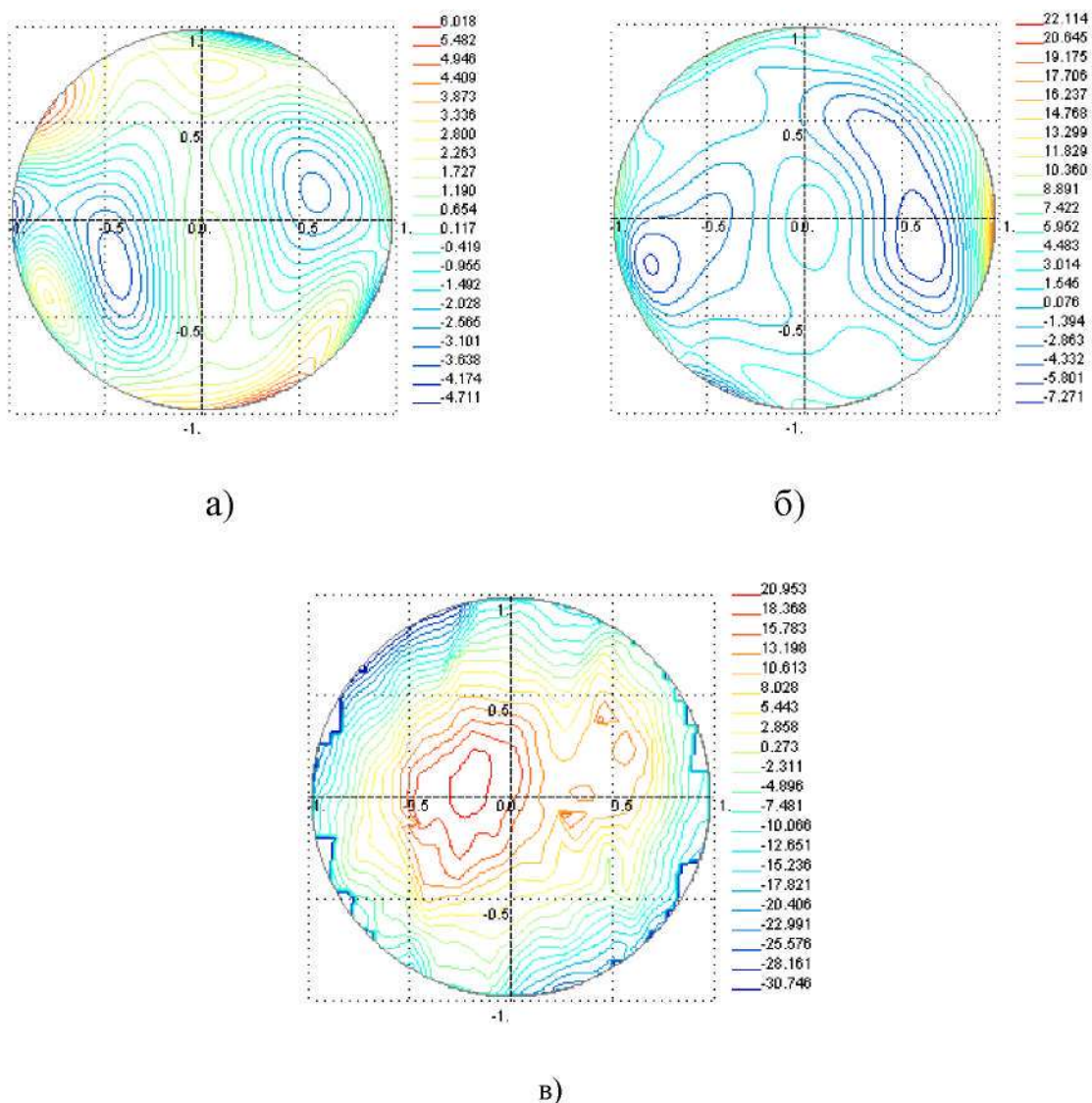
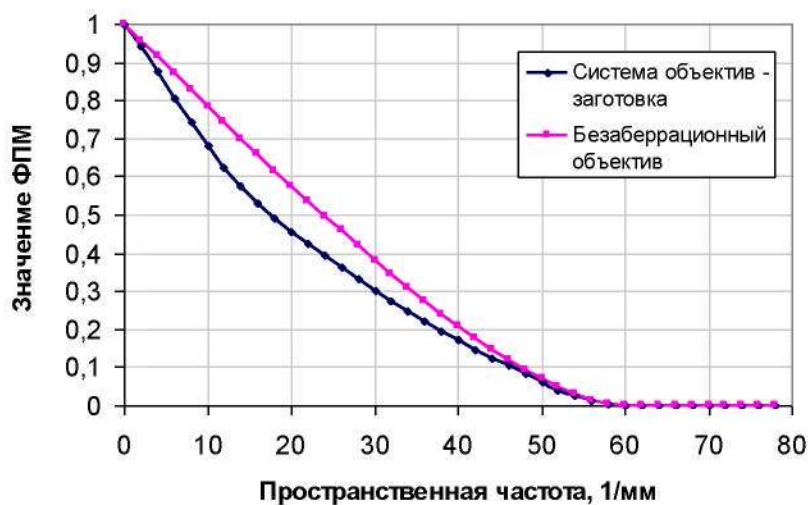


Рис. 4.7. Топограмма распределения неоднородности показателя преломления германия: а)  $\varnothing 200 \times 15$  мм; неоднородность показателя преломления  $\Delta n = 1,07 \cdot 10^{-4} \pm 1,7 \cdot 10^{-5}$ ; б)  $\varnothing 150 \times 15$  мм; неоднородность показателя преломления  $\Delta n = 2,94 \cdot 10^{-4} \pm 1,7 \cdot 10^{-5}$ ; в)  $\varnothing 200 \times 18$  мм; неоднородность показателя преломления  $\Delta n = 5,17 \cdot 10^{-4} \pm 1,4 \cdot 10^{-5}$

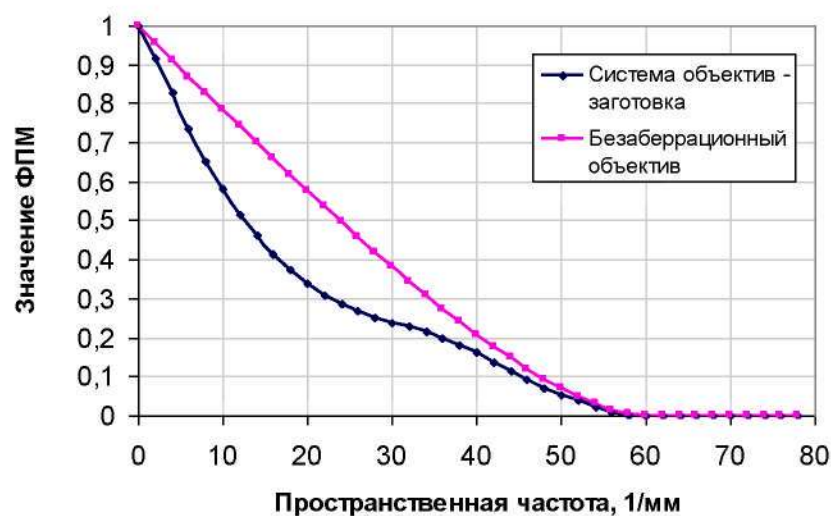
На рисунке 4.7 приведены топограммы распределения неоднородности показателя преломления ( $\Delta n$ ) исследуемых кристаллов, которые показывают наличие существенного различия в величинах  $\Delta n$  для кристаллов разных размеров и выращенных разными методами. Все картины распределения

неоднородности показателя преломления являются несимметричными относительно центра заготовки. Такое распределение приводит к ухудшению оптических характеристик разрешения объективов (функции передачи модуляции ФПМ) по сравнению с симметричным распределением с тем же самым размахом неоднородности показателя преломления. Симметричные ошибки в объективе можно частично компенсировать за счет изменения толщины линз и межлинзовых расстояний, тогда как несимметричные ошибки практически компенсировать нельзя.

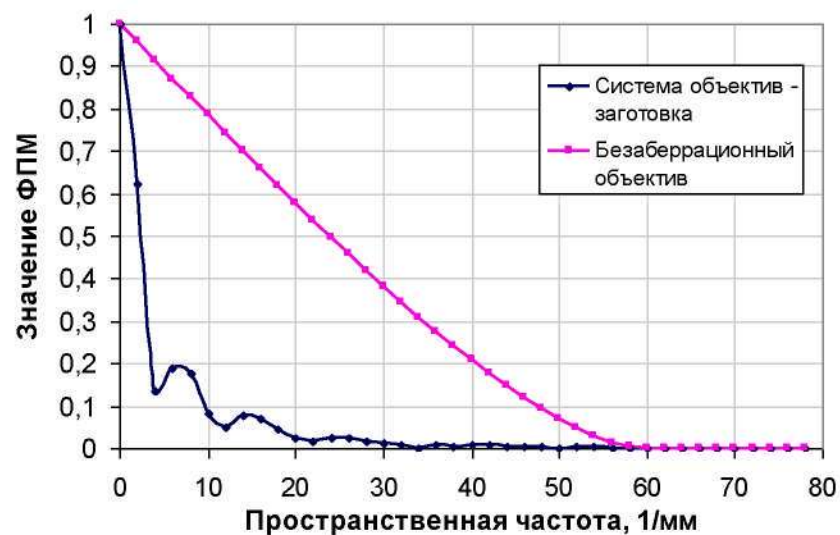
Комплексная оценка качества монокристаллов включала дифрактометрическую методику - измерение полихроматической функции передачи модуляции (ФПМ) эталонного объектива дифракционного качества путем установки перед эталонным объективом исследуемых образцов. Таким способом возможно прогнозирование (рекомендация) использования заготовок при создании объективов дифракционного качества. Прогноз проводили по значениям ФПМ, полученным расчетным путем по экспериментальному волновому фронту заготовок на пропускание с учетом влияния поверхностей. В качестве критерия возможности применения заготовок использовалось относительное уменьшение площади под нормированной кривой ФПМ, рассчитанной для системы безабберационный объектив с дифракционным качеством – исследуемая заготовка по сравнению с площадью под кривой безабберационного объектива с таким же относительным отверстием. Результаты измерения снижения ФПМ приведены на рисунке 4.8 для безабберационного объектива и системы объектив - заготовка с фактическим волновым фронтом, прошедшим через заготовку.



а)



б)



в)

Рис. 4.8. ФПМ безабберационного объектива и системы объектив-образец:

а)  $\varnothing 200 \times 15$  мм; б)  $\varnothing 150 \times 15$  мм; в)  $\varnothing 200 \times 18$  мм

Для образца германия с геометрическими размерами  $\varnothing 200 \times 15$  мм, вырезанного из монокристалла, полученного способом направленной кристаллизации, относительное уменьшение площади под кривой ФПМ системы безаберрационный объектив-заготовка по сравнению с площадью под кривой безаберрационного объектива с таким же относительным отверстием составило 14% (рисунок 4.8, а). Относительное уменьшение площади под кривой ФПМ для образца  $\varnothing 150 \times 15$  мм из кристалла германия, выращенного способом Чохральского, составило 26% (рисунок 4.8, б). Для крупногабаритного кристалла  $\varnothing 200 \times 18$  мм, полученного способом Чохральского, относительное уменьшение площади под кривой ФПМ составило 83% (рисунок 4.8, в).

В практике создания объективов с дифракционным качеством принятое максимально допустимое снижение ФПМ из-за отступлений от требований к материалу оптических деталей, погрешностей их изготовления, сборки и юстировки составляет 25%.

Таким образом, выполненные анализ величины неоднородности показателя преломления и анализ значений снижения ФПМ при использовании исследуемых кристаллов позволяют сделать вывод о существенном различии в оптических характеристиках германия и в особенностях его возможного применения для изготовления оптических деталей. Основываясь на классификации работы [224], заготовка  $\varnothing 200 \times 15$  мм может быть использована при создании двухлинзового объектива дифракционного качества в спектральном диапазоне  $3 \div 5$  мкм, заготовка  $\varnothing 150 \times 15$  мм может быть рекомендована для создания однолинзового объектива дифракционного качества, а заготовка  $\varnothing 200 \times 18$  мм не может использоваться при создании объективов в этом спектральном диапазоне. Высокое значение  $\Delta n$ , наличие дислокаций волнового фронта, приводящих к скачкам фазы волнового фронта и значительному увеличению среднеквадратичной ошибки волнового фронта,

ограничивают применение данной оптической заготовки. Однако практическое применение германия часто находится в области спектра 8-12 мкм, в котором значения снижения ФПМ выражены намного меньше. Опыт показывает, что в данном спектральном диапазоне первые две заготовки могут быть использованы для изготовления линз для объективов без ограничений, а третья заготовка может применяться в качестве защитного окна ИК систем.

Результаты измерений отражают значительное различие в оптическом качестве монокристаллов, выраженное в характере и величине неоднородности показателя преломления, функции передачи модуляции, что накладывает условия на применение заготовок (например, для изготовления защитных окон, однолинзовых или многолинзовых объективов).

В крупногабаритных монокристаллах германия, выращенных разными методами, зафиксирован размах величины неоднородности показателя преломления от  $1,07 \cdot 10^{-4}$  до  $5,17 \cdot 10^{-4} \pm 1,4 \cdot 10^{-5}$ , а соответствующее снижение полихроматической функции передачи модуляции составило от 14 до 83%.

Наличие неоднородностей, снижение качества передачи изображений накладывает дополнительные требования к оптическим заготовкам: выращивание монокристаллов и изготовление на их основе оптических деталей инфракрасных систем (окон и линз) должно сопровождаться комплексом измерений для определения оптического качества материала. Стандартные спектральные методы измерения пропускания, направленного пропускания и рассеяния излучения не всегда могут достоверно гарантировать хорошие оптические характеристики германия, обеспечивающие эффективную работу тепловизионных систем, связанных с приемом и передачей изображений.

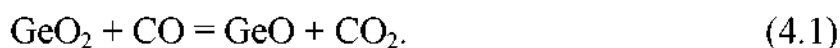
Оптическая однородность германия является определяющим фактором при изготовлении приборов высокого оптического разрешения. Для определения оптической однородности материала эффективно совместное использование дифрактометрического и интерферометрического методов,

позволяющих разделить симметричные и несимметричные составляющие неоднородности и прогнозировать качество изображения проектируемых оптических систем.

Результаты исследований показали, что выявляемая структура монокристаллов на этапе изготовления заготовок для оптических деталей, а также их электрофизические характеристики не связаны в явном виде со всеми оптическими параметрами германия. Оптические параметры германия, наряду с задаваемым примесным составом, также зависят от особенностей конкретных технологических режимов метода выращивания, например, величины температурных градиентов в кристалле, скорости вытягивания или кристаллизации (для разных методов), скорости охлаждения и от применения дополнительной термобработки. В целом, получаемые в результате исследований значения оптических характеристик, знание структурного совершенства монокристаллов, известные характеристики процессов выращивания монокристаллов позволяют вносить изменения в технологический процесс и корректировать ростовую технологию.

#### **4.4. Термодинамические свойства газообразного GeO**

Германий является природным рассеянным элементом и не имеет собственных рудных месторождений. В зависимости от вида исходного сырья применяют различные способы концентрирования германия с последующей переработкой в основные материалы – кристаллический германий и двуокись германия. Переработку углей с получением германиевых концентратов осуществляют путем их сжигания и перевода германия в оксидные соединения. В циклонной печи при температуре 850–1200 °С протекают различные химические реакции, в том числе:



При температуре более 1100 °С имеет место реакция (2):



В процессе циклонной плавки образуются шлак, топочные газы и летучие соединения германия. Газы и возгоны проходят тонкую фильтрацию; степень перехода германия в возгоны существенным образом зависит от температуры, состава шихты и содержания в ней углерода. Улавливаемые возгоны с высоким содержанием германия передают на гидрометаллургическую переработку с получением тетраоксида германия, который переводят в двуокись германия и, затем, в германий высокой чистоты.

Кристаллический германий является неотъемлемой частью большого количества полупроводниковых приборов, узлов и элементов инфракрасной оптики, фотоники. При этом создание современной элементной базы требует использования монокристаллов с низким и сверхнизким содержанием посторонних примесей. Стандартный хлоридный процесс получения кристаллического германия не позволяет достичь содержания остаточного кислорода в нем менее  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При выращивании наиболее распространенными методами монокристаллов германия из расплава над поверхностью растущего кристалла всегда находится пар его оксидов, образующихся, как при реакции поверхностных атомов Ge с кислородом среды, так и десорбцией оксидов из расплава. Поэтому в конечных кристаллах всегда присутствует кислород.

Наличие кислорода приводит к образованию дислокаций, микродефектов, термодоноров, что, в свою очередь, влияет на время жизни неравновесных носителей заряда. Следовательно, анализ состояния кислорода в кристаллическом германии и оценка его влияния на свойства материала представляет собой актуальную задачу.

Свойства атомов кислорода в объеме кристалла, связывание поверхностных атомов Ge с молекулярным кислородом, диффузия молекул окислов и кислорода вглубь вещества определяются термодинамическими и кинетическими параметрами, описывающими процессы взаимодействия соединений. Достоверные термодинамические характеристики (энтальпия,



энергия Гиббса, энтропия) и их температурные зависимости, описывающие образование связей в кристаллическом германии, практически отсутствуют, что ставит задачу проведения расчетного эксперимента. Квантовохимический подход позволяет относительно точно оценивать термодинамические параметры, но необходимо оценивать воспроизводимость параметров и основываться на экспериментальных данных. Для оценки воспроизводимости экспериментальных параметров (геометрии, дипольного момента, частот колебаний, термодинамических свойств) был выбран оксид германия GeO (как наиболее простое соединение с наличием экспериментальных данных).

#### *Выбор расчетной модели*

Корректное описание физических явлений должно опираться на некоторую основу в виде физико-математической модели. Постановка и проведение эксперимента по изучению свойств кислорода в германии является довольно сложной и затратной процедурой. Поэтому желательно, с одной стороны, предварять все предполагаемые измерения теоретическим прогнозом, а с другой стороны, подтверждать возникающие в результате исследований гипотезы теоретическими построениями.

Все квантовохимические расчеты требуют подбора оптимального сочетания «метод/базис» [227], воспроизводящего характеристики изучаемого объекта с приемлемой точностью. Так погрешность длин связей должна быть не более 0.01 Å, а валентных углов и двугранных углов не более 3-5 градусов. Большая погрешность в равновесной геометрии, как правило, приводит к расхождениям в таких характеристиках, как частоты колебаний, дипольный момент, полная электронная энергия, что сказывается на итоговых величинах энтропии, энтальпии, свободной энергии Гиббса и др. К настоящему времени в арсенале квантовой химии накоплено значительное число моделей и методов. Однако часть из них применима к структурам,

состоящим только из 5-10 тяжелых атомов, другие позволяют изучать кластеры из сотен и тысяч атомов, но точность таких расчетов невелика.

Наиболее популярные и часто используемые модели можно условно разделить на: post-HF (*ab initio*) и методы теории функционала плотности (DFT в формализме Kohn - Sham). При этом первые требуют более производительных компьютерных систем. Как правило, с большинством методов, учитывающих электронную корреляцию, можно добиться приемлемых результатов, последовательно увеличивая базис. Здесь основным ограничителем служит ресурсоемкость расчетов. С увеличением числа базисных функций время счета резко возрастает, поэтому, ориентируясь на дальнейшее применение выбранного набора (наборов) метод/базис к большим многоатомным соединениям, исследователь должен ограничиваться средними и умеренно расширенными базисами. Однако и для таких базисов метод взаимодействующих кластеров (CC) и конфигурационное взаимодействие (CI) являются очень ресурсоемкими. Поэтому основным инструментом в подобных исследованиях служат методы DFT, а post-HF расчеты играют роль образцовых, на которые следует ориентироваться при отсутствии экспериментальных данных.

Из всего вышесказанного следует, что изучение свойств кластеров германия, поверхностей кристаллов германия, изучение состояний атомов кислорода в кристаллах германия, а также химических реакций между ними требует предварительной калибровки известных функционалов на менее требовательных задачах. Наиболее простым соединением, где можно провести оценку воспроизводимости экспериментальных параметров (геометрии, дипольного момента, частот колебаний, термодинамических свойств), является оксид германия GeO.

Данная задача может быть решена двумя способами:

а) изучить первоисточники - как были созданы функционалы (их теоретические основы), для каких задач они предназначены, как и на чем были параметризованы, какова их статистическая ошибка определения

реперных свойств, и, исходя из всей совокупности данных, отобрать подходящий функционал (функционалы);

б) провести с известными функционалами расчеты реперных свойств GeO и, из сравнения расчета с экспериментом, выбрать среди функционалов наиболее подходящие.

Температура фазового перехода твердое тело - жидкость в германии равна 1210 К, сам процесс роста кристалла из расплава идет обычно при некотором переохлаждении на фронте кристаллизации, а подготовка расплава и поддержание температуры процесса обеспечиваются локальным перегревом до 1250-1300 К. Поэтому для моделирования процессов с участием GeO, важно знать не только стандартные величины свойств (величины энтальпии  $H_{298}^0 - H_0^0$  и свободной энергии Гиббса  $G_{298}^0 - H_0^0$ , энтропия  $S_{298}^0$ , теплоемкость  $C_{p,298}^0$  вещества, энтальпия  $\Delta_f H_{298}^0$  и свободная энергия Гиббса  $\Delta_f G_{298}^0$  образования из простых веществ и энтальпии разрыва связи  $D_{298}(\text{Ge-O})$ ) при нормальной температуре  $T = 298.15$  К, но и их температурные зависимости при  $T > 298.15$  К. (Для двухатомных веществ энтальпия разрыва связи совпадает с энтальпией атомизации.)

В литературе экспериментальные значения  $D_{298}(\text{Ge-O})$ ,  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $\Delta_f G_{298}^0$  для такой простой молекулы, как GeO, плохо согласуются между собой (см. табл. 4.5, 4.6), а их температурные зависимости отсутствуют. Это связано с тем, что измерение свойств газообразного оксида германия в указанном выше температурном интервале крайне затруднено и связано со значительной погрешностью. Таким образом, основной упор в изучении термодинамических функций GeO (а также свойств других германий-кислород-содержащих веществ), взаимодействие кислорода с поверхностью кристалла и свойств кристаллов Ge с включением кислорода должен быть перенесен на математическое моделирование в рамках DFT.

Таблица 4.5. Стандартная энтальпия образования из простых веществ  $\Delta_f H_{298}^0$ , найденная с учетом скалярной релятивистской поправки ZORA, в кДж/моль,  $\Delta_f H_{298}^0 = -31$  кДж/моль

метод/базис	QZ4P	aug-TZ2P	TZ2P	метод/базис	QZ4P	aug-TZ2P	TZ2P
LDA	-191	-191	-189	LCY-PBE	-26	-25	-25
O3LYP	-181	-180	-180	OPBE	-26	-26	-24
PBEsol	-113	-114	-112	CAMY-B3LYP	-25	-24	-24
PW91	-79	-79	-78	B3LYP	-22	-21	-21
PBE	-77	-77	-76	X3LYP	-22	-21	-20
BLYP	-69	-70	-68	BHandH	-21	-19	-19
BP	-66	-67	-65	TPSSH	-14	-14	-14
mPBE	-66	-67	-65	PBE0	-6	-5	-4
mPW	-64	-64	-62	B1LYP	-2	-2	-1
HTBS	-57	-58	-56	MPW1PW	4	4	5
M06L	-45	-49	-45	M06-2X	6	7	7
M06	-43	-41	-40	B1PW91	8	9	10
revPBE	-42	-42	-40	KMLYP	15	16	16
TPSS	-39	-40	-39	OPBE0	29	31	31
revTPSS	-37	-38	-37	M06-HF	38	39	39
RPBE	-37	-37	-36	MPW1K	47	47	48
OLYP	-36	-36	-34	BHandHLYP	56	57	57
LCY-BLYP	-31	-30	-30	HF	325	326	326
LCY-BP86	-31	-30	-30				

Был проведен анализ экспериментальных и теоретических значений длины валентной связи  $r_e(\text{Ge-O})$ , дипольного момента ( $d$ ) и частоте валентного колебания ( $\omega$ ); затем с помощью различных квантовохимических методов эти характеристики были рассчитаны в базисе гауссовых функций и установлена корреляционная зависимость между  $\omega$  и  $r_e(\text{Ge-O})$  [228]

Таблица 4.6. Стандартная энтальпия образования из простых веществ  $\Delta_f H_{298}^0$ , найденная без учета релятивистской поправки, в кДж/моль,  $\Delta_f H_{298}^0 = -31$  кДж/моль

метод/базис	QZ4P	aug-TZ2P	TZ2P	метод/базис	QZ4P	aug-TZ2P	TZ2P
LDA	-193	-192	-191	LCY-PBE	-30	-27	-28
O3LYP	-184	-182	-182	CAMY-B3LYP	-29	-27	-27
PBEsol	-116	-115	-114	OPBE	-29	-27	-26
PW91	-82	-81	-80	B3LYP	-25	-24	-24
PBE	-80	-78	-78	X3LYP	-25	-23	-23
BLYP	-72	-71	-70	BHandH	-24	-22	-22
BP	-69	-68	-67	TPSSH	-17	-16	-15
mPBE	-68	-68	-67	PBE0	-9	-7	-7
mPW	-67	-65	-65	B1LYP	-6	-4	-4
HTBS	-60	-59	-58	M06-2X	-1	1	2
M06L	-47	-46	-46	MPW1PW	0	2	2
revPBE	-44	-43	-42	B1PW91	5	7	7
M06	-44	-40	-41	KMLYP	11	13	13
TPSS	-42	-41	-40	OPBE0	26	29	29
revTPSS	-40	-39	-38	M06-HF	28	32	32
RPBE	-40	-38	-38	MPW1K	43	45	45
OLYP	-39	-37	-36	BHandHLYP	52	54	54
LCY-BLYP	-35	-33	-33	HF	320	322	322
LCY-BP86	-34	-32	-32				

#### *Анализ частоты валентного колебания и длины связи оксида германия*

Моделирование термодинамических свойств веществ (температурный сдвиг энтальпии  $H_T^0 - H_0^0$ , температурный сдвиг свободной энергии Гиббса  $G_T^0 - H_0^0$ , энтропия  $S^0$ , теплоемкость  $C_p^0$ , энтальпия  $\Delta_f H_T^0$  и свободная энергия Гиббса  $\Delta_f G_T^0$  образования из простых веществ) в приближении разделения движений приводит к представлению этих свойств в виде суммы составляющих (вкладов). В таком формализме основную погрешность в итоговое значение свойства вносят электронное (полная электронная энергия) и колебательное движения. Вклад последнего движения зависит от геометрического строения соединения, массы атомов, частот колебаний и температуры. Ранее было проведено сравнение ошибок различных квантовохимических наборов метод/базис при воспроизведении длины связи

( $\nu(\text{Ge-O})$ ) в газообразном оксиде германия [229]. Молекула GeO была использована при калибровке моделей, как наиболее простое кислородсодержащее соединение германия. В представленной статье мы продолжили сопоставлять наиболее известные методы на примере расчета частоты валентного колебания связи ( $\omega(\text{Ge-O})$ ).

Отобранные из литературных источников частоты валентного колебания связи  $\omega(\text{Ge-O})$  сведены в таблицы 4.7 и 4.8. Спектр газообразного оксида германия содержит большое количество линий, которые при повышении температуры сливаются в широкие полосы. Сложность спектра связана с присутствием в природных образцах GeO нескольких изотопов обоих веществ, и в большинстве расчетных спектров была использована комбинация  $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$ , соответствующая природному изотопическому составу элементов.

Таблица 4.7. Экспериментальные частоты (волновые числа) GeO ( $\omega_{exp}$ ) в разных агрегатных состояниях,  $\text{cm}^{-1}$

соединение	[230 ]	[230 1	[231 ]	[232]	[233]	[234]	[235]	[236] 2	[236] 3	[237] 1	[238]	[239] 4	[240] 4
$^{76}\text{Ge}^{18}\text{O}$			924						926				927
$^{74}\text{Ge}^{18}\text{O}$			926					929	928	925			930
$^{73}\text{Ge}^{18}\text{O}$			927										
$^{72}\text{Ge}^{18}\text{O}$			928					931	930	928			932
$^{70}\text{Ge}^{18}\text{O}$			931					934	933	931			935
$^{76}\text{Ge}^{16}\text{O}$			969					973	971				973
$^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$	978	986	971	975,1	985,5			975	973	970			975
$^{73}\text{Ge}^{16}\text{O}$			972					977	975				
$^{72}\text{Ge}^{16}\text{O}$		989	973					978	976	973			978
$^{70}\text{Ge}^{16}\text{O}$		991	976					980	978	975			980
$\text{Ge}^{16}\text{O}^5$				966		976	976				977	975.1	975.1

<sup>1</sup>  $\omega_{harm}$ , <sup>2</sup> в твердом Ag, <sup>3</sup> в твердом N<sub>2</sub>, твердый GeO, <sup>5</sup> смесь изотопов Ge.

Все рассмотренные в работе теоретические частоты (таблицы 4.8 и 4.9) были найдены в гармоническом приближении ( $\omega_{harm}$ ). Гармоническая частота также может быть получена и при рассмотрении экспериментальных спектров в рамках колебательной теории возмущений. В работе [230]  $\omega_{harm}$  была положена равной  $985.5 \text{ cm}^{-1}$ . В связи с различием в моделях

(гармонический осциллятор – расчет и ангармонический осциллятор - эксперимент) теоретическая  $\omega_{harm}$  не обязана совпадать с экспериментальной ( $\omega_{exp}$ ), в то же время, близость  $\omega_{harm}$  и  $\omega_{exp}$  свидетельствует об адекватности выбранного метода. Как следует из таблицы 4.8, наибольшее согласие с экспериментом показали методы CCSD(T), CISD, MP2 и B3LYP. Однако во многих случаях даже для этой простой молекулы расхождение составило до 60 и более  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 4.8. Теоретические гармонические частоты (волновые числа) GeO ( $\omega_{harm}$ ),  $\text{см}^{-1}$

Метод/базис	$\omega_{harm}$	Метод/базис	$\omega_{harm}$
HF/VTZ	1127 [241]	CCSD(T)/SDB-cc-pVTZ	925 [246]
HF/6-311G**	1141 [240]	CCSD(T)/cc-pVDZ-PP/RECP	930 [245]
HF/DZP	1143 [240]	CCSD(T)/SDB+CPP-pVTZ	931 [246]
HF/SVP	1148 [240]	CCSD(T)/SDB-cc-pVQZ	943 [246]
HF/DZP+f	1166 [240]	CCSD(T)/SDB+CPP-pVQZ	949 [246]
HF/SVP+f	1176 [240]	CCSD(T)/cc-pVTZ-PP/RECP	980 [245]
Dirac-Hartree-Fock/VTZ	1123 [241]	CCSD(T)/cc-pV5Z-DK	980 [245]
PT1/VTZ <sup>1</sup>	1124 [241]	CCSD(T)/cc-pVQZ-PP/RECP	982 [245]
MP2/DZP	944 [240]	CCSD(T)/cc-pV5Z-PP/RECP	982 [245]
MP2/TZVP	944 [231]	CISD/O - 10s6pld/[3s3pld] Ge - 5s5p2d	982 [242]
MP2/6-311G**	953 [240]	B3LYP/6-311G*	993 [244]
MP2/SVP	957 [240]	B3LYP/DZP	1001 [240]
MP2/DZP+f	980 [240]	B3LYP/6-311G**	1006 [240]
MP2/SVP+f	997 [240]	B3LYP/SVP	1010 [240]
B3LYP/6-311++G(d,p)	975 [234]	B3LYP/SVP	1010 [231]
B3LYP/6-311G	976 [243]	B3LYP/DZP+f	1018 [240]
B3LYP/6-311+G(2df, 2pd)	991 [243]	B3LYP/SVP+f	1030 [240]

<sup>1</sup> теория возмущений первого порядка [234]

Ранее [10] было показано, что с увеличением числа базисных функций ( $n_{bas}$ ) длина валентной связи, как правило, уменьшается, а с улучшением учета межэлектронной корреляции увеличивается. Это ( $r = f(n_{bas})$ ) неизбежно приводит к зависимости между размером базиса и  $\omega_{harm}$  при использовании

одного и того же метода расчета<sup>9</sup> (см. табл. 4.8). Поэтому наши расчеты, собранные в таблицу 4.9, были выполнены с разными функционалами DFT, но с одним и тем же декартовым базисом 6-311++G(3df,3pd) 6d 10f.

Таблица 4.9. Теоретические гармонические частоты (волновые числа) GeO  
( $\omega_{harm}$ ), см<sup>-1</sup>

Метод	$\omega_{harm}$	Метод	$\omega_{harm}$	Метод	$\omega_{harm}$	Метод	$\omega_{harm}$
HFB	893	VSXC	978	B972	1015	BHandHLYP	1071
BLYP	937	XAlpha	983	B98	1017	BHandH	1098
HFS	954	SVWN	996	B3P86	1017	UMP2-FC	947
B2PLYP	954	B3LYP	999	M06	1018	MP2(FULL)	954
BPW91	956	B1LYP	1009	PBE1PBE	1025		
HCTH	962	B971	1012	MPW1PW91	1026		
mPW2PLYP	974	B3PW91	1013	B1B95	1028	$\omega_{harm}$ [247]	985,5

Оптимизация равновесного строения и поиск  $\omega_{harm}$  выполнены с помощью программ GAUSSIAN 09 [247]. Расчет гармонических частот  $\omega_{harm}$  методами функционала плотности с базисом 6-311++G(3df,3pd) представлен в таблице 4.9. Выбор базиса обоснован в [248, 249]. Как следует из таблицы 4.9, наиболее приемлемые результаты получены с функционалами mPW2PLYP, VSXC, XAlpha, SVWN и B3LYP. Расхождение составило не более 15 см<sup>-1</sup>, что позволяет использовать найденные величины при расчетах термодинамических свойств газообразного GeO с удовлетворительной точностью [248].

Проведенное исследование дает возможность оценить применимость различных методов теории функционала плотности (в формализме Кона-Шема) к расчету геометрических и спектроскопических свойств GeO, и выбрать среди них наиболее удовлетворяющий критерию согласия с экспериментом. Кроме того, это позволяет дать прогноз по расчету  $\omega_{harm}$  на основании только геометрических параметров (модель Баджера [250]). Для

<sup>9</sup> И с одними и теми же настройками в ключевых словах при выполнении квантовохимических расчетов.



этого нами была рассмотрена корреляции между  $\omega_{harm}$  и  $r(\text{Ge-O})$  и вычислены параметры линейной регрессии (5.3) «гармоническая частота-длина связи»:

$$\omega_{harm} = \rho r + b. \quad (4.3)$$

Параметры (4.3) для полученной совокупности значений найдены дважды (рисунок 4.9):

а) в общем случае (т.е. по данным таблиц 4.8 и 4.9 эта работа и таблиц 1-3 из [229])  $\rho = -2751.37 \text{ см}^{-1} \times \text{Å}^{-1}$  и  $b = 5486 \text{ см}^{-1}$  ( $r_{корр} = -0.846$ ),

б) только наши расчеты (таблица 4.9, представленная работа, и таблица 3 из [229])  $\rho = -2511.33 \text{ см}^{-1} \times \text{Å}^{-1}$  и  $b = 5094 \text{ см}^{-1}$  ( $r_{корр} = -0.966$ ).

Корреляция между длиной связи и частотой валентного колебания известна для многих соединений [250]. Как правило, эта зависимость обычно не является линейной, однако полученный нами коэффициент корреляции Пирсона ( $r_{корр}$ ) говорит о линейности  $\omega_{harm} = f(r)$ . При этом указанная прямая проходит выше экспериментальной точки (на рисунке 4.9 отмечена ромбом), т.е. используемые функционалы (в среднем) завышают либо  $\omega_{harm}$ , либо  $r(\text{Ge-O})$ . Так подстановка в (1) экспериментальной длины  $r(\text{Ge-O}) = 1.625 \text{ Å}$  приводит к  $\omega_{harm} = 1015 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{harm} = 1013 \text{ см}^{-1}$  в случаях а) и б) соответственно.

Если рассмотреть небольшую окрестность около экспериментальной точки (закрашенный черным ромб на рисунке 4.9), то среди всех использованных моделей стоит выделить SVWN и XAlpha, которые удовлетворительно воспроизводят выбранные нами параметры и могут быть рекомендованы к расчету других свойств GeO. Большую погрешность к одновременному расчету реперных значений дают B972, B3PW91, B1LYP и B3P86. Однако сделанные предварительные выводы нуждаются в дополнительной проверке на геометрических и спектроскопических характеристиках других газообразных соединений германия (например,  $\text{GeO}_2$ ), а затем и при моделировании твердого тела.

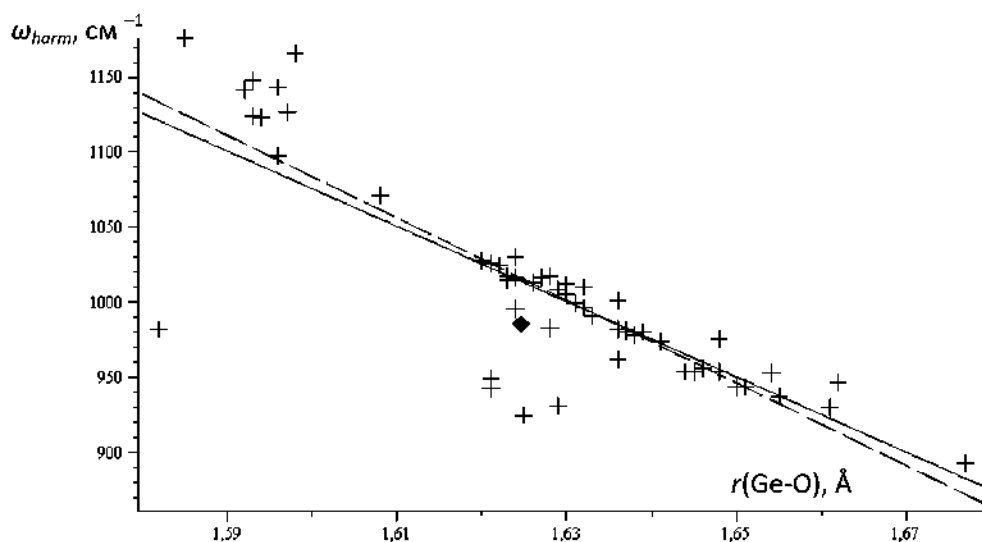


Рис. 4.9. Корреляционное поле и регрессии «гармоническая частота-длина связи». Сплошная линия построена по данным таблицы 3, штриховая линия – по данным таблицы 2 (см. в тексте). Ромбом отмечено экспериментальное значение

В работе проведена калибровка кватовохимических моделей по воспроизведению частоты валентного колебания и длины связи в газообразном оксиде германия. Наилучшее согласие с экспериментом и для частоты, и для длины связи показали функционалы SVWN, XAlpha, B972, B3PW91, B1LYP и B3P86, при этом, если искать параметры по-отдельности, то mPW2PLYP, VSXC, XAlpha, SVWN и B3LYP более точно воспроизводят частоту, а функционалы MB97-2, B972, B3LYP и LDA(SVWN), XAlpha, B3P86, B1B95, B1LYP, B98, B971, B3PW91, MPW1PW91, PBE1PBE, M06 длину связи.

#### 4.5. Исследование тепловых характеристик германия TSW методом

С использованием пироэлектрического TSW метода (глава 2 п. 2.3) были исследованы коэффициенты теплопроводности и температуропроводности монокристаллов германия *n* – типа.

Образцы для измерений тепловых характеристик вырезались из кристаллов германия, выращенных из расплава методом Чохральского и имели размер  $10 \times 10 \times 5$  мм.

##### 4.5.1. Зависимость теплопроводности и температуропроводности от кристаллографического направления

Исследовались зависимости тепловых свойств от кристаллографического направления проводилось для образцов монокристаллического (в кристаллографических направлениях [111], [110], [100]) и поликристаллического германия *n*-типа, легированных сурьмой в концентрации  $3.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , с удельным сопротивлением  $4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

В качестве пироэлектрического материала использовался образец TL толщиной 1 мм и площадью  $10 \times 10 \text{ мм}^2$ . На рис. 4.1 представлены пироотклики TL наблюдаемые при прохождении температурной волны (частотой 0.1 Hz) через образцы монокристаллического германия различных кристаллографических ориентаций, а также поликристаллического германия. Как можно видеть, величины пирооткликов различны, из чего следует различие тепловых характеристик. Интересно отметить, что форма пироотклика отличается только в случае прохождения температурной волны через образец с ориентацией [111] (рис. 4.10 кривая 3) («завал» меньше, чем у остальных, из чего следует большее значение коэффициента тепловой диффузии (см. рис. 2. 23)).

Для количественной оценки значений тепловых характеристик было проведено сравнение экспериментальных форм пирооткликов с расчетными (рис. 4.11). Анализ формы и величины пироотклика TL в зависимости от значений коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии германия производился по формуле (2.12). Значения теплофизических характеристик,

при которых расчетные формы пироотклика совпали с экспериментально наблюдаемыми, приведены в таблице 4.10.

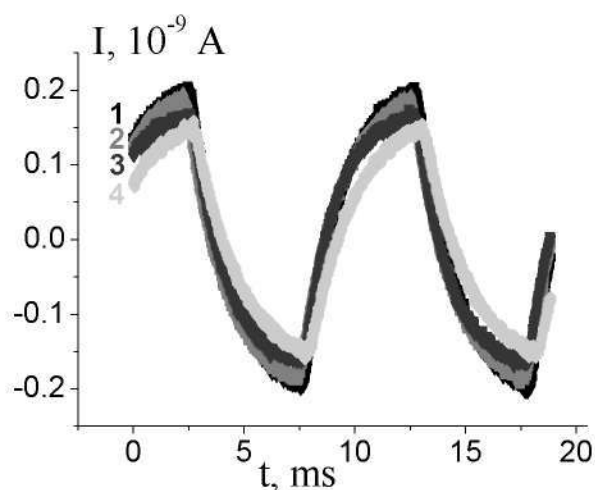


Рис. 4.10. Пироотклик ТЛ, фиксируемый при прохождении температурной волны через образцы германия: поликристаллического (кривая 1); кристаллографическое направление [110] (кривая 2), [111] (кривая 3), [100] (кривая 4)

Таблица 4.10. Теплофизические параметры германия, полученные TSW методом

образец германия	коэффициент теплопроводности, W/m·K	коэффициент тепловой диффузии, m <sup>2</sup> /s
направление [111]	30	$3.5 \cdot 10^{-6}$
направление [100]	22	$2.5 \cdot 10^{-6}$
направление [110]	22	$3.0 \cdot 10^{-6}$
поликристаллический	21	$3.0 \cdot 10^{-6}$

Как видно из представленных результатов, наибольшие значения, как коэффициента теплопроводности, так и коэффициента тепловой диффузии кристалл германия *n*-типа с удельным сопротивлением 4 Ом·см имеет в

направлении [111]. Направления [110] и [100] имеют одинаковые значения коэффициента теплопроводности и незначительно различаются по величине коэффициента тепловой диффузии. Поликристаллический германий близок по значению тепловых характеристик к этим направлениям.

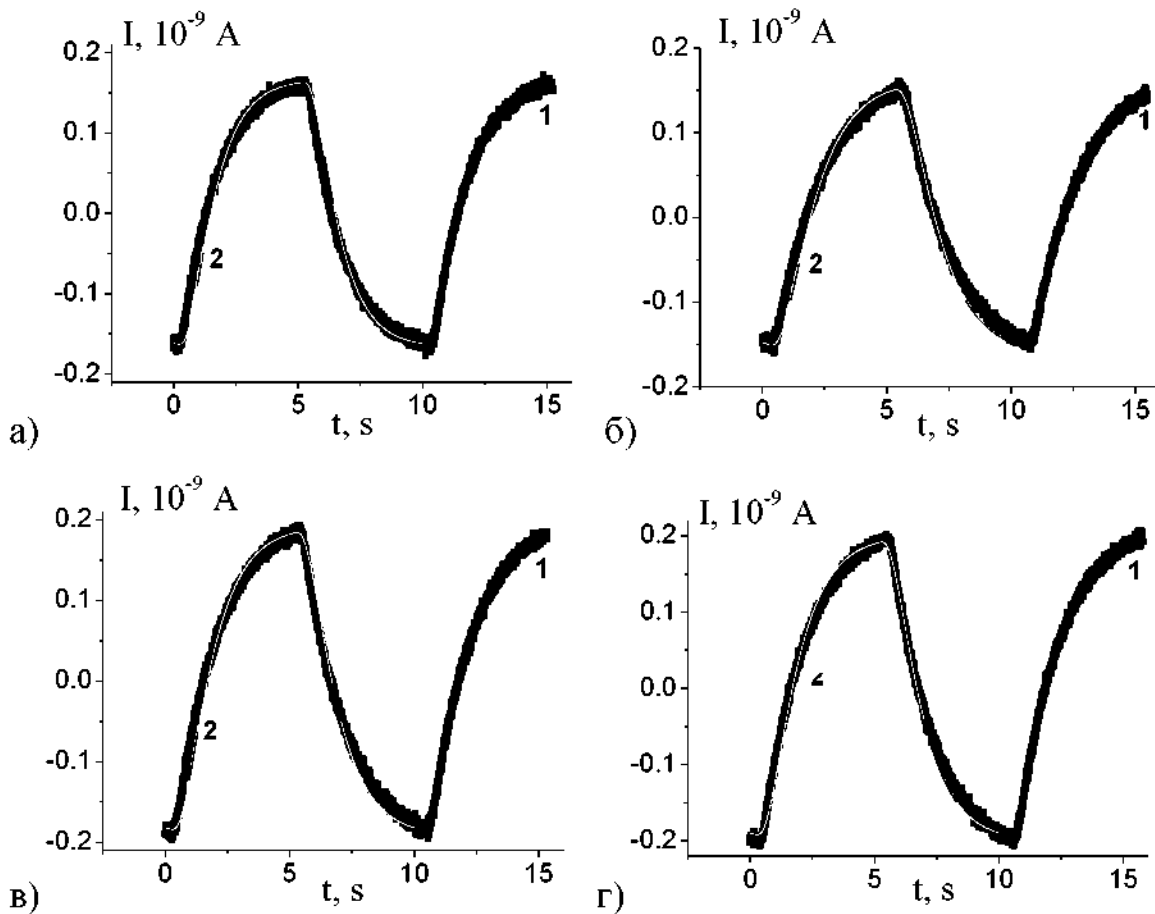


Рис. 4.11. Экспериментальные (кривые 1) и расчетные (кривые 2) формы пироотклика TL, при прохождении температурной волны через образцы германия кристаллографического направления [111] (а), [100] (б), [110] (в) и поликристаллический образец (г)

Таким образом, показано, что величина коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии монокристаллического германия  $n$ -типа, легированных сурьмой в концентрации  $3.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , зависит от кристаллографического направления. Максимальные значения коэффициентов наблюдаются в направлении [111]. Поскольку в

поликристаллическом германии измеренная величина имеет минимальное значение, то, следовательно, структура также оказывает влияние на величину коэффициента теплопроводности.

#### 4.5.2. Зависимость теплопроводности и температуропроводности от концентрации примеси (сурьмы)

Исследованы кристаллы германия *n*-типа с концентрациями примеси  $6 \cdot 10^{13}$ ,  $1.3 \cdot 10^{14}$ ,  $1.7 \cdot 10^{14}$ ,  $3.7 \cdot 10^{14}$  и  $6 \cdot 10^{14}$   $\text{см}^{-3}$  (что соответствует удельному сопротивлению 30, 15, 7.5, 4 и 2.5 Ом·см). Образцы монокристаллического германия имели размер  $5 \times 10 \times 10$  мм (поверхности  $10 \times 10$   $\text{мм}^2$  соответствовали кристаллографической плоскости {111}).

На рис. 4.12 представлен пироотклик TL, регистрируемый с использованием аналого-цифрового преобразователя при прохождении температурной волны через образцы кристаллов германия с разной концентрацией примеси.

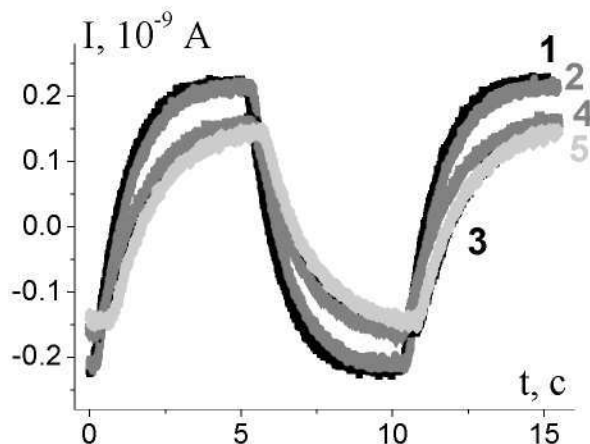


Рис. 4.12. Пироотклик кристалла TL, при прохождении температурной волны через образец кристалла германия с удельным сопротивлением 30 (кривая 1), 15 (кривая 2), 7.5 (кривая 3), 4 (кривая 4) и 2.5 (кривая 5) Ом·см. Частота модуляции теплового потока  $f = 0.1$  Hz

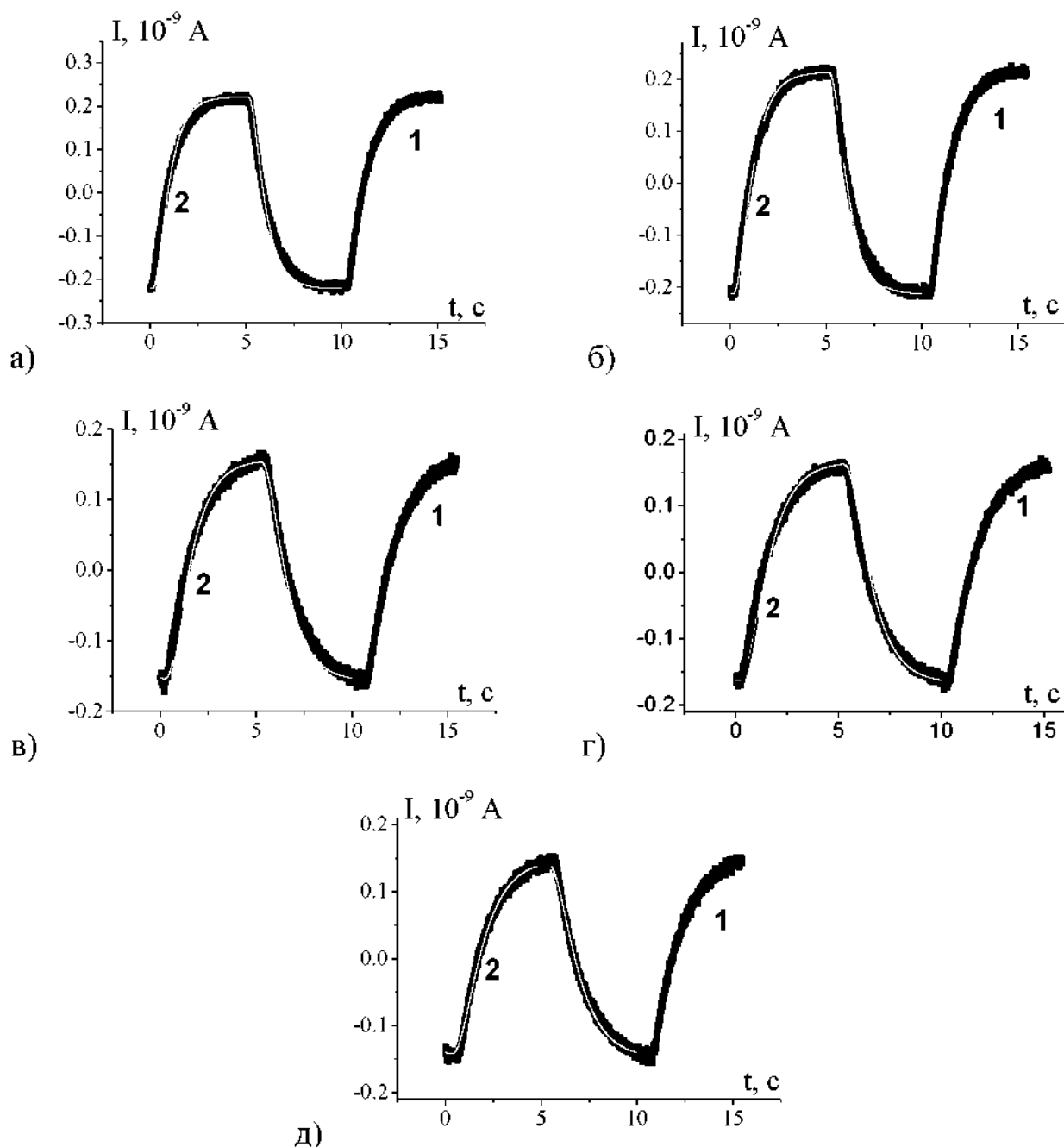


Рис. 4.13. Экспериментальные (1) и расчетные (2) формы пироотклика ТЛ, при прохождении температурной волны через образцы германия с удельным сопротивлением 30 (а), 15 (б), 7.5 (в), 4 (г) и 2.5 (д) Ом·см.

Поскольку величина пироэлектрического тока прямо пропорциональна изменению температуры сегнетоэлектрика, а в случае модулированного изменения температуры – плотности теплового потока, нагревающего поверхность образца, то наблюдаемое различие в величине и форме пироотклика можно объяснить различием коэффициентов теплопроводности

и температуропроводности образцов германия с разной концентрацией примеси сурьмы.

Для количественной оценки значений тепловых характеристик было проведено сравнение экспериментальных форм пирооткликов с расчетными (рис. 4.13).

Значения теплофизических характеристик, при которых расчетные формы пироотклика совпали с экспериментально наблюдаемыми, приведены в таблице 4.11. Как можно видеть из представленных результатов, коэффициенты теплопроводности и температуропроводности монокристаллов германия *n*-типа уменьшаются с ростом концентрации примеси сурьмы (рис. 4.14).

Таблица 4.11. Теплофизические характеристики германия *n*-типа кристаллографической ориентации [111]

концентрация примеси Sb, см <sup>-3</sup>	коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	коэффициент тепловой диффузии, м <sup>2</sup> /с
$6 \cdot 10^{13}$	44	$7.0 \cdot 10^{-6}$
$1.3 \cdot 10^{14}$	36	$5.5 \cdot 10^{-6}$
$1.7 \cdot 10^{14}$	32	$3.5 \cdot 10^{-6}$
$3.7 \cdot 10^{14}$	30	$3.5 \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{14}$	27	$2.8 \cdot 10^{-6}$

Наблюдаемую в эксперименте зависимость теплопроводности германия *n*-типа от концентрации примеси можно объяснить следующим образом. При нагреве поверхности твердого тела модулированным тепловым потоком, в образце существует градиент температуры [251], направленный от освещаемой поверхности к тыльной (которая в условиях нашего эксперимента расположена непосредственно на TL). В связи с этим в образце Ge должно возникнуть тепловое движение неосновных носителей заряда (в данном случае электронов), направленное в противоположную сторону (навстречу распространению в образце температурной волны). Данный факт



и может служить причиной наблюдаемого уменьшения теплопроводности и температуропроводности образцов с большей концентрацией примеси.

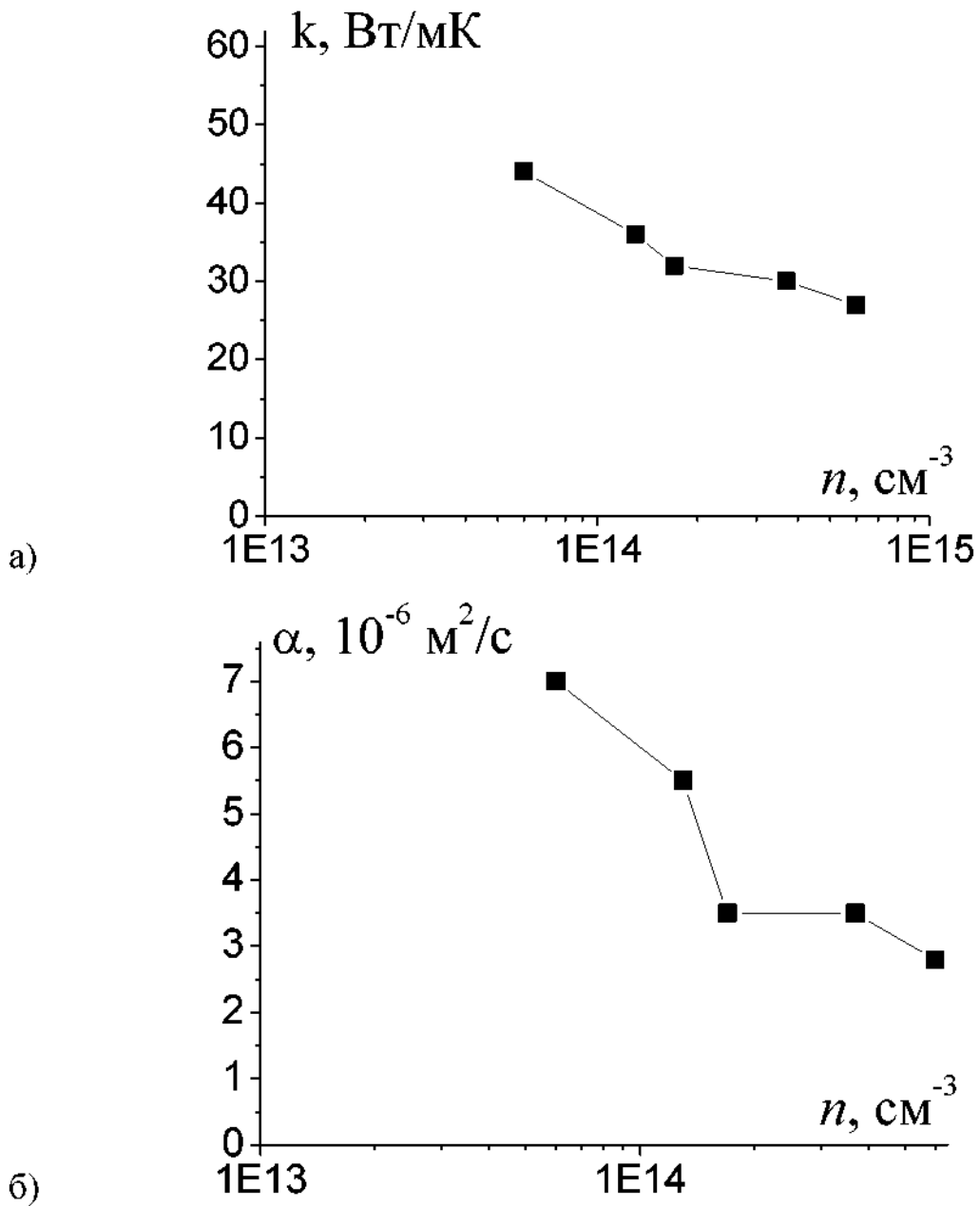


Рис. 4.14. Зависимость теплопроводности (а) и температуропроводности (б) монокристаллов германия  $n$  – типа от концентрации примеси сурьмы

#### 4.6. Определение коэффициента температуропроводности с помощью Linseis XFA 500

Образцы для исследования изготавливались из монокристаллов, выращенных из расплава методом Чохральского (раздел 2.4). Вытягивание производилось в направлении [111].

Исследованы температурные зависимости температуропроводности образцов монокристаллического германия (Ge), легированных галлием (Ga) и сурьмой (Sb), имеющих кристаллографическую ориентацию [111].

Удельное электрическое сопротивление (УЭС) и концентрация примеси исследуемых образцов представлена в таблице 4.12.

Таблица 4.12. Электрофизические характеристики образцов

Концентрация примеси Sb, см <sup>-3</sup>	$1.5 \cdot 10^{14}$	$9,5 \cdot 10^{13}$	$3.5 \cdot 10^{13}$
Удельное электросопротивление, Ом·см	7.5	15	30
Концентрация примеси Ga, см <sup>-3</sup>	$8.5 \cdot 10^{14}$	$6.5 \cdot 10^{14}$	$0.9 \cdot 10^{14}$
Удельное электросопротивление, Ом·см	4	5	30

Измерения температурных зависимостей температуропроводности (коэффициента тепловой диффузии) проводились импульсным методом с использованием импульсного анализатора температуропроводности Linseis XFA 500 в температурном диапазоне от -40°C до 100°C согласно методике раздела 2.3.2. Измерение температуропроводности исследуемых образцов проводилось в вакууме.

На рисунках 4.15 и 4.16 приведены температурные зависимости коэффициента тепловой диффузии легированных сурьмой и галлием образцов германия, а на рисунке 4.17 сравнительная зависимость кристаллов электронного и дырочного типа проводимости (сурьма и галлий).

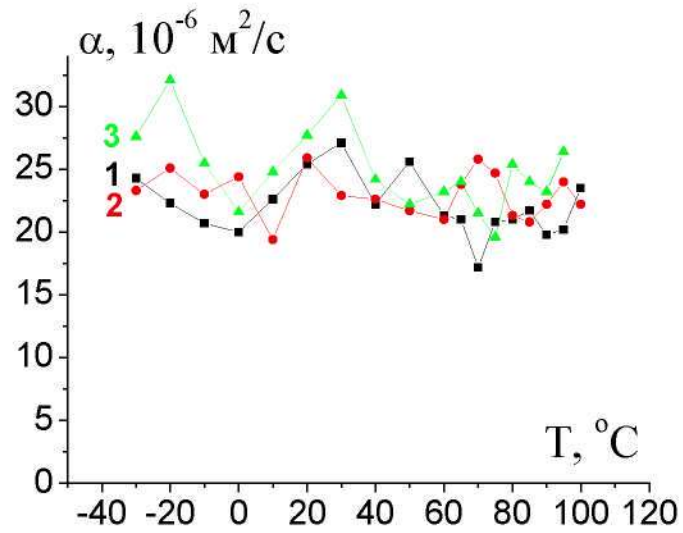


Рис. 4.15. Температурные зависимости коэффициента тепловой диффузии кристаллов Ge легированных Sb с различными УЭС (кривая 1 – 7,5 Ом·см, кривая 2 – 15 Ом·см, кривая 3 – 30 Ом·см)

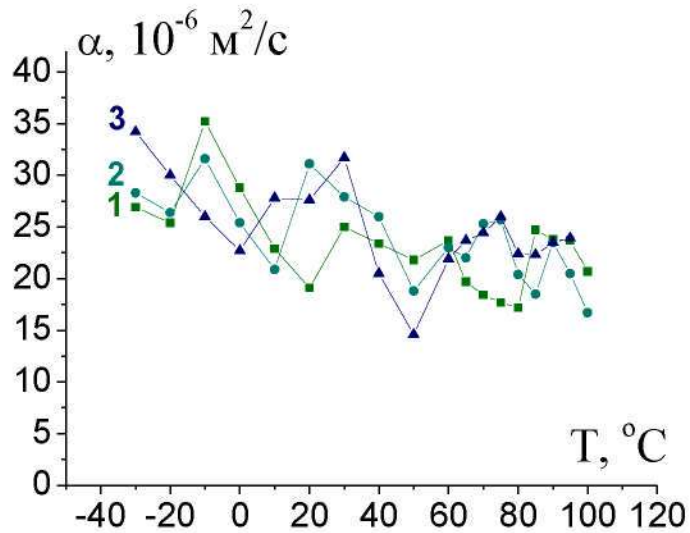


Рис. 4.16. Температурные зависимости коэффициента тепловой диффузии кристаллов Ge легированных Ga с различными УЭС (кривая 1 – 4 Ом·см, кривая 2 – 5 Ом·см, кривая 3 – 30 Ом·см).

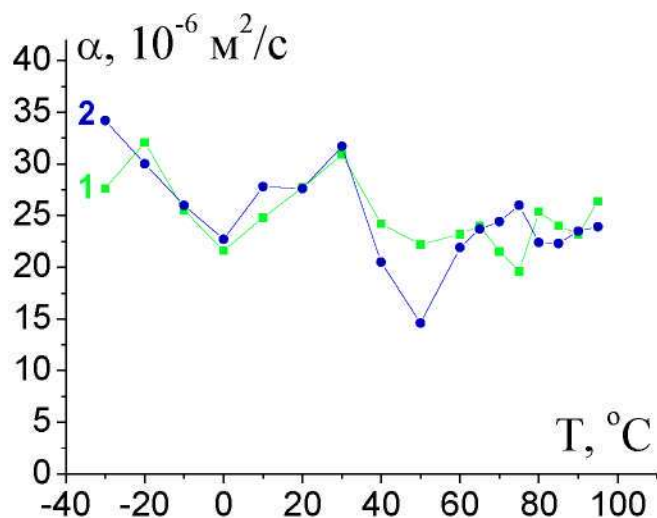


Рис. 4.17. Температурные зависимости коэффициента тепловой диффузии кристаллов Ge легированных Sb (кривая 1) и Ga (кривая 2) с одинаковым УЭС (30 Ом·см)

Наблюдалось незначительное уменьшение температуропроводности с увеличением температуры у образцов легированных галлием и увеличения у образцов, легированных сурьмой.

Было обнаружено увеличение значения температуропроводности у образца, легированного сурьмой с удельным электросопротивлением 30 Ом·см по сравнению с образцом легированным сурьмой и удельным электросопротивлением 7.5 Ом·см.

У образцов, легированных галлием, в исследуемом температурном диапазоне изменение значения температуропроводности для различных значений удельного электрического сопротивления слабо выражено.

## Основные результаты и выводы

1. Диэлектрическая проницаемость кристалла парателлурита, измеренная в направлении вытягивания кристалла  $[1\bar{1}0]$  в процессе роста на 25% больше, чем в направлениях  $[110]$  и  $[010]$ , не смотря на то, что все эти направления для кристаллов, принадлежащих классу симметрии 422, эквивалентны с кристаллографической точки зрения.

2. Выявлено принципиальное различие в поведении дисперсии диэлектрической проницаемости у образцов, вырезанных параллельно и перпендикулярно направлению оптической оси ( $[001]$ ). В первом случае, наблюдается линейная зависимость мнимой составляющей диэлектрической проницаемости от действительной в области низких частот (меньше 1кГц), а в области высоких частот она аппроксимируется дугой окружности. Для второго случая такой зависимости не наблюдается.

3. На диаграммах дисперсии кристаллов парателлурита  $\varepsilon''(\varepsilon')$  обнаружено существование двух областей с различным поведением комплексной диэлектрической проницаемости у образцов, вырезанных перпендикулярно направлениям  $[010]$  и  $[1\bar{1}0]$ . Частота, при которой происходит изменение типа дисперсии, не зависит от температуры и лежит в интервале от 0,9 до 1,5 кГц.

4. Проведена оценка времен релаксации для образцов кристаллов парателлурита, вырезанных перпендикулярно направлениям  $[010]$  и  $[1\bar{1}0]$  для двух разных областей дисперсий. Зависимости времен релаксации от температуры установлено не было. Величина времен релаксации позволяет сделать вывод о том, что поляризация обусловлена тепловым движением.

5. Коэффициент теплопроводности кристалла парателлурита, измеренный в направлении  $[001]$ , на порядок меньше, а в направлении выращивания ( $[1\bar{1}0]$ ) меньше в два раза, чем в направлениях  $[110]$  и  $[010]$ , что коррелирует с поведением диэлектрической проницаемости.

6. Максимальным пропусканием в диапазоне прозрачности обладают монокристаллы германия легированные примесью электронного типа

проводимости до уровня  $\sim 5 - 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Абсолютная величина коэффициента поглощения, соответствующая германию с заданной примесью, определяется, прежде всего, типом проводимости и концентрацией примеси. Зафиксированное положение пиков фононного поглощения в рассматриваемом оптическом диапазоне отвечает частотам  $\nu - 841, 749, 645 \text{ см}^{-1}$ .

7. Для низкой концентрации кислорода, характерной для монокристаллов германия, выращиваемых в вакууме (менее  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), полоса поглощения соответствует частоте  $841 \text{ см}^{-1}$ . Для монокристаллов германия с высоким содержанием кислорода ( $10^{16}-10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при  $855 \text{ см}^{-1}$ .

8. В терагерцовом спектральном диапазоне (длина волны  $130 \text{ мкм}$ ) имеет место резкая зависимость поглощения германия с ростом концентрации примеси. Пропускание германия в терагерцовом диапазоне существенно ниже, чем в ИК-диапазоне, что связано с относительно высокой концентрацией носителей заряда в собственном германии.

9. Выявляемая структура крупногабаритных монокристаллов германия (диаметром  $150-200 \text{ мм}$ ) на этапе изготовления заготовок для оптических деталей, а также их электрофизические характеристики не связаны в явном виде с оптическими параметрами германия.

10. Максимальные значения коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии монокристаллического германия  $n$ -типа наблюдаются в кристаллографическом направлении  $[111]$ , минимальные значения отвечают поликристаллическому германию. Увеличение концентрации легирующей примеси приводит к снижению коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии, эффект более ярко выражен у кристаллов германия  $n$ -типа.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам физико-технического факультета, принявшим участие в обсуждение результатов, полученных в работе, а также оказавшим техническую поддержку по

диссертации: профессорам Каплунову И.А., Малышкиной О.В., Пастушенкову Ю.Г.; доцентам Колесникову А.И., Барабановой Е.В.; сотрудникам: Туровцеву В.В., Иванову А.М., Калугиной О.Н.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в  
следующих печатных работах

*В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

А1. Гавалян, М.Ю. Особенности спектрального пропускания монокристаллического германия в диапазоне  $1000-520\text{ см}^{-1}$  / М.Ю. Гавалян, И.А. Каплунов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2014. – № 2. – С. 63–71.

А2. Каплунов, И.А. Влияние примесного и изотопического состава монокристаллического германия на оптическое пропускание в области  $520-1000\text{ см}^{-1}$  / И.А. Каплунов, В.Е. Роголин, М.Ю. Гавалян // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118. – № 2. – С. 254–260.

А3. Малышкина, О.В. Применение TSW-метода для анализа тепловых характеристик германия / О.В. Малышкина, О.Н. Калугина, М.Ю. Гавалян, И.А. Каплунов // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – № 11. – С. 2102-2105.

А4. Туровцев, В.В. Калибровка квантовохимических моделей расчета свойств соединений кислорода и германия / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, М.Ю. Гавалян, И.А. Каплунов // Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. – 2015. – № 6 (89). – С. 58-63.

А5. Туровцев, В.В. Сравнение квантово-химических моделей расчета спектроскопических свойств  $\text{GeO}$  / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, М.Ю. Гавалян, И.А. Каплунов // Журнал СФУ. Техника и технологии. – 2015. – Т. 8. – № 8. – С. 1056-1062.

А6. Малышкина, О.В. Дисперсия диэлектрической проницаемости монокристаллов парателлурита / О.В. Малышкина, М.Ю. Гавалян, А.И. Колесников, Е.В. Барабанова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2015. – Т. 79. – № 11. – С. 1557.

A7. Kaplunov, I.A. Special Properties of Phonon Absorption of Germanium at the Edge of Transparency Range / I.A. Kaplunov, M.Yu. Gavalyan, A.I. Kolesnikov, V.S. Vitkov // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2015. – V. 6. – №1. – P. 1656-1661.

A8. Gavalyan, M.Yu. A search for the quantum-chemical methods of germanium-oxygen geometric structure calculation / M.Yu. Gavalyan, V.V. Turovtsev, I.A. Kaplunov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. 93. 012028.

A9. Каплунов, И.А. Оптические свойства крупногабаритных монокристаллов германия / И.А. Каплунов, А.И. Колесников, М.Ю. Гавалян, А.В. Белоцерковский // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 120. – №4. – С. 691-696.

*В других изданиях:*

A10. Айдинян, Н.В. Флуктуации профиля боковой поверхности кристаллов парателлурита, связанные с самоорганизацией потоков расплава в тигле / Н.В. Айдинян, М.Ю. Гавалян, К.А. Каравашкина, С.Ю. Козин, В.Ю. Порхун // В сборнике: Синергетика в общественных и естественных науках: Девятые Курдюмовские чтения / Материалы Международной междисциплинарной научной конференции с элементами научной школы для молодежи / Ответственный редактор Г.П. Лапина. – 2013. – С. 83-87.

A11. Гавалян, М.Ю. Анизотропия дисперсии диэлектрической проницаемости монокристаллов парателлурита / М.Ю. Гавалян, И.А. Каплунов // Труды XI Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Курск: ЮЗГУ, 2014. – Ч.2. – С. 371-375.

A12. Каплунов, И.А. Влияние изотопической чистоты на оптическое пропускание германия / И.А. Каплунов, В.Е. Роголин, М.Ю. Гавалян // Сборник докладов VI Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы». – Красноярск: 2014. – С. 651-658.

A13. Гавалян, М.Ю. Температурная зависимость температуропроводности легированных монокристаллов германия / М.Ю. Гавалян, О.В. Малышкина,



О.Н. Калугина, И.А. Каплунов // Тезисы докладов «Шестой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». – М.: МИСиС, 2015. – С. 94.

## Список литературы

1. Claves, C. Germanium Based Technologies: from Materials to Devices / C. Claves, E. Simoen. – Amsterdam : Elsevier, 2007. – 476 p.
2. Claves, C. Extended Defects in Germanium. Fundamental and Technological Aspects / C. Claves, E. Simoen. – Springer. 2009. – 300 p.
3. Claves, C. Si versus Ge for Future Microelectronics / C. Claves, J. Mitard, G. Eneman, M. Meuris, E. Simoen // Thin Solid Films. – 2010. – V. 518. – P. 2301-2306.
4. Bosi, M. Germanium: Epitaxy and its Applications / M. Bosi, G. Attolini // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2010. – V.56. – P. 146-174.
5. Алферов, Ж. И. Тенденции и перспективы развития солнечной энергетики / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. Д. Румянцев // ФТП. – 2004. – Т.38. – Вып.8. – С. 937-948.
6. Тарасов, В. В. Инфракрасные системы 3-го поколения / В. В. Тарасов, И. П. Торшина, Ю. Г. Якушенков. – М. : Логос, – 2011. – 242 с.
7. Brunco, D. P. Germanium MOSFET Devices: Advances in Materials Understanding, Process Development, and Electrical Performance / D. P. Brunco, B. De Jaeger, G. Eneman, J. Mitard, G. Hellings, A. Satta, M. Heyns // Journal of the Electrochemical Society. – 2008. – 155(7). P. 552-561.
8. Brunco, D. P. Germanium: the Past and Possibly a Future Material for Microelectronics / D. P. Brunco, B. De Jaeger, G. Eneman, A. Satta, V. Terzieva, L. Souriau, M. Heyns // ECS Transactions. – 2007. – 11(4). P. 479-493.
9. Kalinushkin, V. P. Application of scanning mid-IR-laser microscopy for characterization of semiconductor materials for photovoltaics / V. P. Kalinushkin, O. V. Astafiev, V. A. Yuryev // Solar energy materials and solar cells. – 2001. – 65(1). – P. 47-54.

10. Наумов, А. В. Обзор мирового рынка германия / А. В. Наумов // Изв.Вузov. Материалы электронной техники. – 2003. – № 4. – С. 7 – 14.
11. Колесников, А. И. Монокристаллы в оптике / А. И. Колесников // Физика кристаллизации. – 1986. – С. 69-76.
12. Молчанов, В. Я. Акустооптические устройства и их применение / В. Я. Молчанов, Л.Н. Магдич. – М. : Радио и связь, 1978. – 112 с.
13. Fox, A. Thermal Design for Germanium Acoustooptic Modulators / A. Fox // Applied Optics. – 1987. – V. 26. – № 5. – P. 872 – 884.
14. Уханов, Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов. – М. : Наука, 1977. – 368 с.
15. Hass, H. Residual Absorption in Infrared Materials / H. Hass, B. Bendow // Applied Optics. – 1977. – V.16. – № 11. – P. 2882 – 2890.
16. Ровинский, Р. Е. Оптические свойства и области применения полупроводниковых монокристаллов германия / Р. Е. Ровинский, В. Е. Роголин, В. А. Шершель // Изв.АН СССР. Сер. физическая. – 1983. – Т. 47. – № 2. – С. 406-409.
17. Gafni, G. Large Diameter Germanium Single Crystals for Infrared Optics / G. Gafni, M. Azoulay, C. Shiloh and other // Optical Engineering. – 1989. – V. 28. – № 9. – P. 1003 – 1007.
18. Фэн, К. Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах / К. Фэн. – М.: Мир, 1969.
19. Хадсон, Р. Инфракрасные системы / Р. Хадсон. – М. : Мир, 1972. – 534 с.
20. Джемисон, Дж. Э. Физика и техника инфракрасного излучения / Дж. Э. Джемисон, Р. Х. Мак-Фи, Дж. Н. Пласс, Р. Г. Грубе, Р. Дж. Ричардс. – М. : Советское радио, 1965. – 643 с.
21. Криксунов, Л. З. Справочник по основам инфракрасной техники / Л. З. Криксунов. – М. : Советское радио, 1978. – 400 с.
22. Криксунов, Л. З. Приборы ночного видения / Л. З. Криксунов. – Киев : Техника, 1975. – 216 с.

23. Левитин, И. Б. Применение инфракрасной техники в народном хозяйстве / И. Б. Левитин. – Л. : Энергоиздат, 1981. – 264 с.
24. Klocek, P. Semiconductor Infrared Optical Materials / P. Klocek // Infrared Optical Proc.SPIE 929, Materials VI. – 1988. – P. 65 – 78.
25. Fox, A. Acousto-optic Figure of Merit for Single Crystal Germanium at 10,6  $\mu\text{m}$  Wavelength / A. Fox // Applied Optics. – 1985. – V. 24. – № 14. – P. 2040 – 2041.
26. Оптические кристаллические материалы. Каталог. ГМП "Оптические материалы, элементы приборов". – Л. : ВНЦ "ГОИ им. С.И.Вавилова", 1991. – 52 с.
27. Deutsch, T. F. Absorption Coefficient of Infrared Laser Window Materials / T. F. Deutsch // J.Phys.Chem.Solids. – 1973. – V. 34. – P. 2091 – 2104.
28. Lussier, F. M. Guide to IR-Transmissive Materials / F. M. Lussier // Laser Focus. – 1976. – V. 12. – № 12. – P. 47 – 50.
29. Marsh, K. J. Infrared Optical Materials for 8-13  $\mu\text{m}$  - Current Developments and Future Prospects / K. J. Marsh, J. A. Savage // Infrared Physics. – 1974. – V. 14. – P. 85 – 97.
30. Fraser, H. Optical Materials and Material Processing for Used with Infra-Red Equipment / H. Fraser, A. J. N. Hope, A. J. Worrall // Int. Conf. Low Light and Thermal Imaging System. London. – 1975. P. 21-37.
31. Оптико-электронная станция кругового обзора "Феникс" // Военный парад. – 2003. – 3 (57).
32. Deutsch, T. F. Laser Window Materials-an Overview / T. F. Deutsch // J.Electronic Material. – 1975. – V. 4. – № 4. – P. 663 – 719.
33. Карлов, Н. В. Оптические материалы для CO<sub>2</sub>-лазеров / Н. В. Карлов, Е. В. Сисакян // Изв.АН СССР. Сер.физическая. – 1980. – Т. 44. – № 8. – С. 1631–1638.
34. Young, P. A. Thermal Runaway in Germanium Laser Windows / P. A. Young // Applied Optics. – 1971. – V. 10. – № 3. – P. 638 – 643.

35. Мосс, Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. – М. : Мир, 1976. – 432 с.
36. Блистанов, А. А. Акустические кристаллы. Справочник / А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, Н. В. Переломова и др. – М.: Наука, 1982. – 632 с.
37. Capron, E. D. Absorption Coefficient as a Function of Resistens for Optical Germanium at 10,6  $\mu\text{m}$  / E. D. Capron, O. L. Brill // Applied Optics. – 1973. – V. 12. – № 3. – P. 566 – 572.
38. Bishop, P. J. Absorption Coefficient of Germanium at 10,6  $\mu\text{m}$  / P.J. Bishop, A. F. Gibson // Applied Optics. – 1973. – V. 12. – № 11. – P. 2549 – 2550.
39. Hutchinson, C. J. Surface and Bulk Absorption in Germanium at 10,6  $\mu\text{m}$  / C. J. Hutchinson, C. Lewis, J. A. Savage, A. Pitt // Applied Optics. – 1982. – V. 21. – № 8. – P. 1490 – 1495.
40. Левинзон, Д. И. Поглощение ИК излучения в германии / Д. И. Левинзон, Р. Е. Ровинский, В. Е. Рогалин и др. // Материалы IX Совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способ Степанова и их применению в народном хозяйстве. – Л.: ЛИЯФ, 1982. – С. 123 – 126.
41. Валявко, В. В. Оптические свойства чистого германия в области 2,5-15 мкм / В. В. Валявко, В. П. Осипов, В. П. Гришин и др. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1979. – Т. 30. – Вып. 4. – С. 729 – 731.
42. Караванов, В. Б. Влияние качества полировки поверхности монокристаллов Ge на их оптические константы / В. Б. Караванов, Н. Ю. Сахновский // Журнал прикладной спектроскопии. – 1986. – Т. 14. – № 4. – С. 623 – 627.
43. Уханов, Ю. И. Исследование влияния легирования на спектры поглощения в p-Ge / Ю. И. Уханов, Л. Н. Морозов // Изв. ВУЗов. Физика. – 1970. – № 6. – С. 68 – 72.

44. Kaiser, W. Infrared Absorption in p-Type Germanium / W. Kaiser, R. J. Collins, H. Y. Fan // *Physical Review*. – 1953. – V. 91. – № 6. – P. 1380 – 381.
45. Paukove, J. I. Optical Absorption of Arsenic-Doped Degenerate Germanium / J. I. Paukove // *Physical Review*. – 1962. – V. 126. – № 3. – P. 956 – 962.
46. Morin, F. M. Conductivity and Hall Effect in the Intrinsic Range of Germanium / F. M. Morin, J. P. Maita // *Physical Review*. – 1954. – V. 94. – № 3. – P. 1525 – 1529.
47. Dash, H. Intrinsic Optical Absorption in Single-Crystal Germanium and Silicon at 77 K and 300 K / H. Dash, R. Newman // *Physical Review*. – 1955. – V. 99. – № 4. – P. 1151 – 1155.
48. Azoulay, M. Sealed Growth in a Soft Lined Crucible: Application to Phosphorus Doped Optical Germanium Single Crystals / M. Azoulay, G. Gafni, M. Roth // *J. Crystal Growth*. – 1986. – V. 79. – P. 326 – 330.
49. Несмелова, И. М. Оптические характеристики монокристаллического германия / И. М. Несмелова, Н. И. Астафьев // *Оптический журнал*. – 1999. – Т. 66. – № 1. – С. 68 – 72.
50. Маколкина, Е. Н. Влияние структурных дефектов на оптические параметры кристаллов германия / Е. Н. Маколкина, А. К. Пржеvusкий // *Оптический журнал*. – 2003. – Т. – 70. – № 11. – С. 64 – 67.
51. Покутный, С. И. Поглощение и рассеяние света в квазиульмерных структурах / С. И. Покутный // *ФТТ*. – 1997. – Т. 39. – № 4. – С. 606 – 609.
52. Klein, Ph. H. Techniques for Measuring Absorption Coefficient in Crystalline Materials / Ph. H. Klein // *Optical Engineering*. – 1981. – V. 20. – № 5. – P. 790 – 794.
53. Курик, М. В. О точности определения коэффициента поглощения полупроводников / М. В. Курик // *Оптика и спектроскопия*. – 1965. Т. – 19. – Вып. 6. – С. 964 – 967.

54. Каплунов, И.А. Оптическая прозрачность кристаллического германия / И. А. Каплунов, Ю. М. Смирнов, А. И. Колесников // Оптический журнал. – 2005. – Т. 72. – № 2. – С. 61–68.
55. Каплунов, И. А. Измерения коэффициентов ослабления света монокристаллами германия и парателлурита / И. А. Каплунов, А. И. Колесников, И. В. Талызин, Л. В. Седова // Оптический журнал. – 2005. – Т. 72. – № 7. – С. 76–84.
56. Смирнов, Ю.М. Оптические свойства монокристаллов германия в ИК области спектра / Ю. М. Смирнов, И. А. Каплунов, Г. С. Блохина, И. К. Долгих // Физика кристаллизации. – 1990. – С. 78–86.
57. Блохина, Г.С. Поглощение ИК излучения в крупногабаритных монокристаллах германия / Г. С. Блохина, И. К. Каплунов, И. К. Долгих // Физика кристаллизации. – 1988. – С. 94–96.
58. Каплунов, И.А. Температурная зависимость поглощения ИК излучения в монокристаллах германия / И. А. Каплунов, Г. С. Блохина, Ю. М. Смирнов // Физика кристаллизации. – 1992. – С. 31–38.
59. Грамацкий, В. И. Оптические свойства легированных кристаллов германия / В. И. Грамацкий, А. П. Макаренко, И. А. Каплунов, Ю. М. Смирнов, Г. С. Блохина // Электронные процессы в кристаллах и тонких пленках. – 1990. – С. 31–36.
60. Каплунов, И. А. Поглощение в кристаллах германия в ИК области спектра / И. А. Каплунов, Ю. М. Смирнов, Г. С. Блохина // Кристаллические оптические материалы. Тезисы докладов. – М.: НТЦ Информтехника, 1992. – С. 89.
61. Иванов, В. В. Поглощение ИК излучения в кремнии и германии / В. В. Иванов, И. А. Каплунов, Ю. М. Смирнов // Тезисы докладов I Всероссийской конференции "Кремний-96". – М.: МИСИС, 1996. – С.55.

62. Каплунов, И. А. Оптический германий для ИК техники / И. А. Каплунов, Ю. М. Смирнов // Тезисы IX национальной конференции по росту кристаллов. – М.: ИК РАН, 2000. – С. 47.
63. Каплунов, И. А. Германий, легированный кремнием – оптическая прозрачность кристаллов / И. А. Каплунов, Т. А. Андреева // Тезисы IX национальной конференции по росту кристаллов. – М.: ИК РАН, 2000. – С. 229.
64. Красюк, Б. А. Полупроводники - германий и кремний / Б. А. Красюк, А. И. Грибов. – М. : Металлургиздат, 1961. – 266 с.
65. Смит, Р. Полупроводники / Р. Смит. – М. : ИЛ, 1962. – 461 с.
66. Панков, Н. С. Оптические процессы в полупроводниках / Н. С. Панков. – М. : Мир, 1973. – 456 с.
67. Воронкова, Е. М. Оптические материалы для инфракрасной оптики / Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер, И. П. Петров. – М.: Наука, 1965. – 335 с.
68. Бонч-Бруевич, В. П. Физика полупроводников / В. П. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. – М. : Наука, 1977. – 672 С.
69. Бьюб, Р. Фотопроводимость твердых тел / Р. Бьюб. – М. : ИЛ, 1962. – 558 с.
70. Бир, Г. Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. – М.: Наука, 1972. – 584 с.
71. Lipson, H. G. Optical properties of plastically deformed germanium / H. G. Lipson, E. Burstein, P. L. Smith // Phys.Rev. – 1955. – V. 99. – P. 444–445.
72. Вакуленко, О. В. Относительно излучения слабого поглощения ИК радиации на толстых образцах полупроводников / О. В. Вакуленко // Вестник Киевского ун-та. Сер.физ. и хим. – 1962. – № 5. – С.73 – 74.
73. Ковтонюк, Н. Ф. Измерения параметров полупроводниковых приборов / Н. Ф. Ковтонюк, Ю. А. Концевой. – М.: Металлургия, 1970. – С. 222 – 252.



74. Несмелова, И.М. Поглощение света в компенсированных полупроводниках с кейновской зонной структурой / И. М. Несмелова // ФТП. – 1991. – Т. 25. – Вып. 12. – С.2215 – 2217.
75. Lukes, F. The temperature dependence of the refractive index of germanium / F. Lukes // Czechosl. J.Phys. – 1960. – № 10. – P. 742 – 748.
76. Icenogle, H. W. Refractive indexes and temperature coefficients of germanium and silicon / H. W. Icenogle, B. S. Platt, W. L. Wolfe // Applied Optics. – 1986. – V.15. – № 10. – P. 2348 – 2351.
77. Gaskin, R. E. Interferometer measurement of refractive index variations in infra-red transmitting materials at 10,6  $\mu\text{m}$  / R. E. Gaskin, C. Lewis // Optical Acta. – 1980. – V. 27. – № 9. – P. 1287 – 1294.
78. ТУ 48-4-522-89. Кристаллы германия оптические. – 1990.
79. Каплунов, И. А. Влияние характеристик германия на рассеяние ИК излучения / И. А. Каплунов, А. И. Колесников // Поверхность. – 2002. – № 2. – С. 14 – 19.
80. Каплунов, И. А. Рассеяние ИК излучения в кристаллическом германии / И. А. Каплунов, Ю. М. Смирнов, А. Б. Долматов, С. Л. Шайович // Физика кристаллизации. – Тверь: ТвГУ, 2002. – С. 118 – 124.
81. Колесников, А. И. Рассеяние света в монокристаллах парателлурита и германия / А. И. Колесников, И. А. Каплунов, А. Б. Долматов, И. А. Терентьев // Сборник докладов. Пьезотехника-2002. Международная научно-практическая конференция "Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения". – Тверь: ТвГУ, 2002. – С. 116 – 123.
82. Каплунов, И.А. Рассеяние света монокристаллами германия и парателлурита / И. А. Каплунов, А. И. Колесников, С. Л. Шайович, И. В. Талызин // Оптический журнал. – 2005. – Т. 72. – № 3. – С. 51– 56.
83. Каплунов, И. А. Рассеяние света монокристаллами германия и кремния / И. А. Каплунов, В. В. Иванов, А. И. Колесников, Н. К. Жохова // Физика кристаллизации. – Тверь: ТвГУ, 1999. – С. 28 – 35.

84. Каплунов, И. А. Рассеяние и направленное пропускание монокристаллов германия / И. А. Каплунов, А. И. Иванова, Т. А. Андреева, С. Л. Шайович // Физика кристаллизации. – Тверь: ТвГУ, 1999. – С. 15 – 17.
85. Брызгалов А.Н. Оптические свойства поликристаллического селенида цинка / А. Н. Брызгалов, В. В. Мусатов, В. В. Бузько // ФТП. – 2004. – Т. 38. – Вып. 3. – С. 322 – 324.
86. Шайович, С. Л. Контроль рассеяния инфракрасного излучения в германии методом фотометрического шара / С. Л. Шайович, И. А. Каплунов, А. И. Колесников // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 9. – С. 47 – 50.
87. Калинушкин, В. П. Исследование примесных дефектов в полупроводниках методом рассеяния лазерного излучения ИК-диапазона / В. П. Калинушкин // Труды ИОФ АН СССР. – 1986. – Т.4. – С. 3-59.
88. Воронков, В. В. Рассеяние света, обусловленное микродефектами в Si и Ge / В. В. Воронков, Г. И. Воронкова, Б. В. Зубов и др. // ФТТ. – 1977. – Т. 19. – Вып. 6. – С. 1784 – 1791.
89. Воронков, В. В. Рассеяние инфракрасного лазерного излучения - метод исследования локальных неоднородностей в чистых полупроводниках / В. В. Воронков, Г. И. Воронкова, Б. В. Зубов и др. // ФТТ. – 1981. – Т. 23. – Вып. 1. – С.117 – 125.
90. Заболотский, С. Е. Определение параметров точечных центров, образующих "слабые" примесные скопления в полупроводниковых материалах / С. Е. Заболотский, В. П. Калинушкин, Б. Б. Крынецкий и др. // ФТП. – 1987. – Т. 21 – С. 65 – 78.
91. Воронков, В. В. Температурная зависимость малоуглового рассеяния света кристаллами чистого кремния / В. В. Воронков, Г. И. Воронкова, В. П. Калинушкин, Д. И. Мурын, Т. М. Мурина, А. М. Прохоров // ФТП. – 1984. – Т. 18. – Вып. 5. – С. 938 – 940.

92. Иванов, А. П. Оптика рассеивающих сред / А. П. Иванов. – Минск: Наука и техника, 1969. – 571 с.
93. Kaplunov, I. A. Irradiation Scattering in Germanium / I. A. Kaplunov, A. I. Kolesnikov, V. V. Ivanov // Thesis of Third International conf. "Single Crustal Grouwth, Strength Problem and Heat Mass Transfer". Obninsk: Institute of Physics and Power Engineering. – 1999. – P.143.
94. Wind, L. Quantification of Scattering Corrections to the Beer-Lambert Law for Transmittans in Turbid Media / L. Wind, W.W. Szymanski // Measurement Science and Technology. – 2002. – V. 13. – P. 270 – 275.
95. Середенко, М. М. Применимость закона Бугера к оценке светорассеивающих свойств гетерогенной среды с плоскими границами / М. М. Середенко // Оптический журнал. – 1999. – Т. 66. – № 1. – С. 29 – 31.
96. Борткевич, А. В. Решение обратной задачи при определении оптических характеристик светорассеивающих материалов в видимой и ИК областях спектра на основе двухпараметрической двухпоточковой теории рассеяния / А. В. Борткевич, А. Ю. Полушкин, М. М. Середенко, А. М. Белых, О. Н. Беляева // Оптический журнал. – 1999. – Т. 66. – № 3. – С. 63 – 65.
97. Борткевич, А. В. Решение обратной задачи при определении оптических характеристик слабомутных сред / А. В. Борткевич, С. М. Лейкин, А. Ю. Полушкин, М. М. Середенко // Оптический журнал. – 1999. – Т. 66. – № 3. – С. 66-68.
98. Воробьев, Н. С. Ослабление и рассеяние вперед лазерного излучения малой длительности в сильнорассеивающей среде / Н. С. Воробьев, В. М. Подгаецкий, А. В. Смирнов, С. А. Терещенко // Квантовая электроника. – 1997. – Т. 24. – № 7. – С. 667 – 670.
99. Кондратьев, А. В. Наблюдение эффекта многократного рассеяния лазерного излучения на светоиндуцированной струе микрочастиц в

- суспензии / А. В. Кондратьев // Квантовая электроника. – 2004. – Т. 34. № 6. – С. 545 – 546.
100. Бункин, Н. Ф. Малоугловое рассеяние лазерного излучения на стабильных образованиях микронного масштаба в дважды дистиллированной воде / Н. Ф. Бункин, Н. В. Суязов, Д. Ю. Ципенюк // Квантовая Электроника. – 2005. – Т. 35. – № 2. – С. 180 – 184.
101. Борн, М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М.: Наука, 1973. – 492 с.
102. Kaplunov, I. A. Methods for Measuring Light Scattering in Germanium and Paratellurite Crystals / I. A. Kaplunov, A. I. Kolesnikov, S. L. Shaiovich // Crystallography Reports. – 2005. V. 50. – Suppl. 1. – P. 546 – 552.
103. Каплунов, И. А. Зависимости коэффициентов пропускания света кристаллами от их толщины / И. А. Каплунов // Оптический журнал. – 2005. – Т. 72. – № 12. – С. 59 – 65.
104. Каплунов, И. А. Определение коэффициентов ослабления света в кристаллах германия различной толщины / И. А. Каплунов // Вестник ТвГУ. Сер. Физика. – 2005. Вып. 4(6). С. 68 – 76.
105. Колесников, А. И. Периодичность областей рассеяния света монокристаллов парателлурита / А. И. Колесников // Физика кристаллизации. – Тверь: ТвГУ, 1994. – С. 82 – 85.
106. Каплунов, И. А. Измерение показателей ослабления света методом направленного пропускания / И. А. Каплунов, А. И. Колесников, С. Л. Шайович, И. В. Талызин, Ю. М. Смирнов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72. – № 4. – С. 24 – 30.
107. Swiggard, E. M. Preparation of doped germanium for far infrared detectors / E. M. Swiggard, H. Shenker // J. Electrochemical Society. – 1966. – V. 133. – № 1. – P. 92 – 93.
108. Kaiser, W. Infrared absorption and oxygen content in silicon and germanium / W. Kaiser, P.H. Keck, C. F. Lange // Physical Review. – 1956. – V. 1091. – № 4. – P. 1264 – 1268.

109. Иванов, А. В. Прочность оптических материалов / А. В. Иванов. – Л.: Машиностроение, 1989. – 144 с.
110. Окатов, М. А. Справочник оптика-технолога / М. А. Окатов, Э. А. Антонов, А. Байгожин и др.; Под ред. М.А. Окатова. – СПб.: Политехника, 2004. – 679 с.
111. Clauws P. // Materials science and Engineering B. – 1996. – V. 36. – P. 213 – 220.
112. Подкопаев, О. И. Выращивание монокристаллов германия с низким содержанием дислокаций и примесей / О. И. Подкопаев, А. Ф. Шиманский. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2013. – 104с.
113. Каплунов, И. А. Монокристаллы германия для инфракрасной техники: выращивание, дефекты структуры и оптические характеристики / И. А. Каплунов, Ю. М. Смирнов, А. Б. Долматов, А. И. Колесников // Перспективные материалы. – 2003. – №4. – С. 35 – 41.
114. Каплунов, И. А. Связь между механическими напряжениями и оптическими аномалиями в германии и парателлурите / И. А. Каплунов, А. И. Колесников, К. П. Скоков, Р. М. Гречишкин, Л. В. Седова, С. А. Третьяков // Оптический журнал. – 2005. – Т. 72. – № 7. – С. 85 – 89.
115. Каплунов, И. А. Внутренние напряжения и дислокационная структура крупногабаритных монокристаллов германия для инфракрасной оптики / И. А. Каплунов // Оптический журнал. – 2006. – Т. 73. – № 2. – С. 85 – 91.
116. Воронович, Д. Ю. Влияние легирования сурьмой и галлием на оптическое пропускание монокристаллов германия / Д. Ю. Воронович, А. В. Шелопаев, А. Б. Залетов, И. А. Каплунов // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2010. – № 25. – Выпуск 8. – С. 64 – 71.
117. Колесников, А. И. Влияние примесей на рассеяние излучения в кристаллическом германии / А. И. Колесников, А. Б. Залетов, И. А. Каплунов // Перспективы науки. – 2011. – № – 3(18). – С. 86 – 89.

118. Каплунов, И. А. Выращивание крупногабаритных монокристаллов германия для инфракрасной оптики / И. А. Каплунов, А. И. Колесников, Е. И. Каплунова // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2013. – Т. 6. – № 3. – С.324–333.
119. Рогалин, В. Е. Исследование влияния изотопической чистоты на оптические свойства германия / В. Е. Рогалин, И. С. Ценина, И. А. Каплунов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2013. – № 4-1 (183). – С. 352 – 358.
120. Колесников, А. И. Распространение света в кристаллах при наличии рассеяния / А. И. Колесников, А. В. Шелопаев, И. А. Каплунов, И. В. Талызин, В. Н. Горшков // Прикладная физика. – 2009. – Т. № 1. – С. 31 – 35.
121. Литвинов, В. В. / В. В. Литвинов, Г. В. Пальчик, В. И. Уренев // ФТП. – 1985. – Т.19. – Вып. 8. – С. 1366 – 1370.
122. Artacho, E. / E. Artacho, F. Yndurain, P. Pajot, R. Ramirez, C. P. Herrero, L. I. Khirunenko, K. M. Itoh, E. E. Haller // Physical Rev. B. – 1997. – V. 56. – N. 7. – P. 3820 – 3833.
123. Кулеев, И. И. Ангармонические процессы рассеяния фононов и кинетические эффекты в кристаллах германия и кремния с изотопическим беспорядком : автореф. дис. ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07 / Иван Игоревич Кулеев. – Екатеринбург, 2005. – 110 с.
124. Померанчук, И. Я. // ЖЭТФ. – 1942. – Т. 12. – С. 245 – 254.
125. Померанчук, И. Я. // ЖЭТФ. – 1942. – Т. 12. – С. 419.
126. Iton, K. M. / K. M. Iton, W. L. Hansen, E. E. Haller, J. W. Farmer, V. I. Ozhogin, A. Rudnev, A. Tikhomirov // J.Mater. Res. – 1993. – № 6. – P. 1341 – 1347.
127. Ожогин, В. И. / 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.

128. Xu, J. *Acousto-Optic Devices: Principles, Design and Applications* / J. Xu, R. Stroud. – New York: John Wiley and Sons, 1992.
129. Goutzoulis, A. P. *Design and Fabrication of Acousto-Optic Devices* / A. P. Goutzoulis, D. R. Pape. – New York: Marcel Dekker, 1994.
130. Смирнов, Ю. М. Новые применения акустооптических устройств предъявляют новые требования к монокристаллам парателлурита / Ю. М. Смирнов, В. Я. Молчанов, А. И. Колесников, И. А. Терентьев, В. Е. Ильин // *Физика кристаллизации*. – 2002. – С. 9 – 17.
131. Magdich, L. N. *Acoustooptic devices and their applications* / L. N. Magdich, V. Ya. Molchanov. – New York: Gordon and Breach Science Pub, 1989. – 238 p.
132. Hirotsugu, O. / Ogi Hirotsugu, Fukunaga Masashi, Hirao Masahiko // *Phys. Rev.* – В 69, 024 104 (2004).
133. McWhan, D. B. / D. B. McWhan, R. J. Birgeneau, W. A. Bonner, H. Taub, J. D. Axe // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* –1975. – V. 8. – L.81.
134. Percy, P. S. / P. S. Percy, I. J. Fritz, G. A. Samara // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1975. – V. 36. – P. 1105.
135. Hiromoto Uwe, Hiroshi Tokumoto. // *Phys. Rev. B* 19, 7, 3700 (1979).
136. Skelton, E. F. / E. F. Skelton, J. L. Feldman, C. Y. Liu, I. L. Spain // *Phys. Rev.* – 1976. – В. 13. – V. 36. – P. 2605.
137. Fritz, I. J. / I. J. Fritz, P. S. Percy // *Sol. Stat. Commun.* – 1975. – V. 16. – P. – 1197.
138. Гуфан, А. Ю. Теория структуры и свойств – парателлурита (TeO<sub>2</sub>) / А. Ю. Гуфан, Ю. М. Гуфан, Zh. Jiao, X. F. Хи // *ФТТ*. 2006. – Т. 48. – № 2. – С. 328 – 333.
139. Percy S. / S. Percy, I. J. Fritz // *Phys. Rev. Lett.* – 1974. – В. 32. – V. 9.– P. 466.
140. Ковалев, О. В. Таблицы неприводимых представлений пространственных групп / О.В. Ковалев. – Киев: Наук. Думка, 1961.– 155 с.

141. Любарский, Г. Я. Теория групп и ее применение в физике / Г. Я. Любарский. – М. : ГИФМЛ, 1958. – 354 с.
142. Toledano, P. / P. Toledano, M. M. Fejer, B. A. Auld // Phys. Rev. – 1983. В. 27. – V. 9. – P. 5717.
143. Anderson, P. W. / P. W. Anderson, E. J. Blount // Phys. Rev. Lett. – 1965. – В. 14. – V. 7. – P. 217.
144. Виноградов, А. В. / А. В. Виноградов, В. А. Ломонов, Ю. А. Першин, Н. Л. Сизова // Кристаллография. – 2002. – Т. 47. – № 6. – С. 1105.
145. Антоненко, А.М. / А. М. Антоненко, М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин // Кристаллография. – 1979. – Т. 24. – № 5. – С. 1071.
146. Brugger, K. // Appl J. Phys. – 1965. – В. 36. – V. 3. – 759.
147. Arilt, G. / G. Arilt, H. Schweppe // Sol. Stat. Commun. – 1968. – V. 6. – P. 783.
148. Ledbetter, H. / H. Ledbetter, R. B. Leisure, H. Ogi // J. Appl. Phys. – 2004. – В. 96. – V. 11. – P. 6201.
149. Uchida, N. / N. Uchida, Y. Ohmachi // J. Appl. Phys. – 1969. – В. 40. – V. 12. – P. 4692.
150. Ohmachi, Y. / Y. Ohmachi, N. Uchida // J. Appl. Phys. – 1970. – В. 41. – V. 6. – P. 2307.
151. Gopala, R.V. / R. V. Gopala, R. Venkatesh // J. Phys. Chem. Sol. – 2003. – V. 64. – P. 897.
152. Thurston, R. N. / R. N. Thurston, K. Brugger // Phys. Rev. A 133, 6, 1604 (1964); J. Appl. Phys. 36, 3, 768 (1965).
153. Worlton, T. G. / T. G. Worlton, R. A. Beyerlein // Phys. Rev. – 1975. – В. 12. – V. 9. – P. 1899.
154. Toledano, K. C. The Landau Theory of Phase Transitions / K. C. Toledano, P. Toledano // World Scientific. – Singapore-New Jersey-Hong Kong, 1986. – 451 p.
155. Гуфан А.Ю. Кристаллография 49, 3, 515 (2004).
156. Гуфан А.Ю. Стрюков М.Б. Изв. АН РФ. Сер. физ. 66, 6, 791 (2002).



157. Гуфан А.Ю. Изв. АН РФ. Сер. физ. 68, 5, 648 (2004).
158. Гуфан А.Ю. Изв. АН РФ. Сер. физ. 68, 11, 1652 (2004).
159. Блистанов, А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А. А. Блистанов. – М.: МИСИС. – 2000. – С. 345 – 354.
160. Сиротин, Ю.И. Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. – М.: Наука. – 1975. – 680 с.
161. Кизель, В. А. Гиротропия кристаллов / В. А. Кизель, В. И. Бурков. – М.: Наука. – 1980. – 304 с.
162. Ярив, А. Оптические волны в кристаллах / А. Ярив, П. Юх. – М.: Мир. – 1987. – 105 с.
163. McCarthy, K. A. Optical rotatory power in crystals of the mercurous halids and tellurium dioxide / K. A. McCarthy et. al. // Optics Communications. – 1987. – P. 157-159.
164. Колесников, А. И. Удельное магнитное вращение в монокристаллах парателлурита / А. И. Колесников, Р. М. Гречишкин, В. Я. Молчанов, Ю. М. Смирнов, С. С. Сошин // Физика кристаллизации. – 1999. – С. 69 – 71.
165. Debye, P.W. Polar molecules / P.W. Debye. – New York : Chemical Catalog Co., 1927.
166. Галиярова, Н. М. Эмпирическое описание областей диэлектрической дисперсии с линейной зависимостью между проницаемостью и потерями / Н.М. Галиярова // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – 1991. – С.98 – 104.
167. Jonscher, A. K. Universal relaxation law / A.K. Jonscher. – London, 1996. – 415 p.
168. Галиярова, Н. М. Медленная релаксация поляризации и особенности низкочастотного диэлектрического спектра триглицинсульфата в области фазового перехода / Н. М. Галиярова // ФТТ. – 1989. – Т.31. – №11. – С. 248.

169. Роллов Б.Н. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах / Б. Н. Роллов, В. Э. Юркевич. – Рига, 1978.
170. Jonscher, A. K. Review A new understanding of the dielectric relaxation of solids / A. K. Jonscher // *Journal of Materials Science*. – 1981. – V.16. – P. 2037 – 2060.
171. Jonscher, A. K. "Universal" response of hopping carriers / A. K. Jonscher // *Journal of Materials Science Letters*. – 1998. – V.17. – P. 1975 – 1977.
172. Jonscher, A. K. Low-loss dielectrics / A. K. Jonscher // *Journal of Materials Science*. – 1999. – V.34. – P. 3071 – 3082.
173. Jonscher, A. K. Dielectric relaxation in solids / A. K. Jonscher. London. – 1983. – 400 p.
174. Auld, B. A. Acoustic Fields and Waves in Solids / B.A. Auld. Vol. 2. – New York : Wiley, 1973. – 423 p.
175. Богомолов, А. А. Практикум по физике пьезоэлектриков и сегнетоэлектриков / А. А. Богомолов, В. В. Иванов. – Калинин, 1987. – 85 с.
176. Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. – М.: Мир. – 1974. – 288 с.
177. Мезон, У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке / У. Мезон. – М., 1952. – 448 с.
178. Рудяк, В. М. Физика пьезоэлектриков / В. М. Рудяк. – Калинин, 1986. – 71 с.
179. Каплунов, И. А. Исследование возможности лазерно-химической очистки металлических поверхностей / И. А. Каплунов, В. Е. Рогалин, С. А. Филин // *Цветные металлы*. – 2014. – № 7. – С. 72 – 75.
180. Parrott, J. E. Thermal Conductivity of Solids / J. E. Parrott, A. D. Stuckes. – London : Pion Limited, 1975.
181. Lang, S. B. Technique for the measurement of thermal diffusivity based on the Laser Intensity Modulation Method (LIMM) / S. B. Lang // *Ferroelectrics*. – 1989. – V. 93. – P. 87 – 93.

182. Malyshkina, O. V. Determination of Thermal Diffusivity Coefficient of Thin Films by Thermal Square Wave Method / O. V. Malyshkina, A. A. Movchikova, O. N. Kalugina, A. V. Daineko // *Ferroelectrics*. – 2011. – V.424:1. – P. 28 – 35.
183. Мовчикова, А. А. Новый метод определения коэффициента тепловой диффузии тонких пленок с использованием сегнетоэлектрических кристаллов / А. А. Мовчикова, О. В. Малышкина, О. Н. Калугина // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2012. – № 1. – С. 37 – 41.
184. Малышкина, О. В. Расчет координатных зависимостей эффективного значения пирокоэффициента в условии прямоугольной модуляции теплового потока с использованием цифровых методов обработки сигнала / О. В. Малышкина, А. А. Мовчикова // *Физика Твердого Тела*. – 2006. – Т. 48. – вып.6. – С. 965 – 966.
185. Малышкина, О. В. Новый метод определения координатных зависимостей пиротока в сегнетоэлектрических материалах / О. В. Малышкина, А. А. Мовчикова, G. Suchaneck // *ФТТ*. – 2007. – Т.49. – №11. – С. 2045 – 2048.
186. Малышкина, О. В. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах / О. В. Малышкина, А. А. Мовчикова // *ФТТ*. – 2009. – Т.51. – №7. – С. 1307 – 1309.
187. Malyshkina, O. V. Use of the Thermal Square Wave Method to Analyze Polarization State in Ferroelectric Materials / O. V. Malyshkina, A. A. Movchikova, R. M. Grechishkin, O. N. Kalugina // *Ferroelectrics*, 2010. – V.400. – P.63 – 75.
188. Малышкина, О.В. Экспериментальный анализ профиля поляризации сегнетоактивных материалов методом прямоугольно модулированной тепловой волны (TSWM) / О. В. Малышкина, А. А. Мовчикова // *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. – 2011. – Выпуск 13. – С. 63 – 72.

189. Lang, S. B. A Technique for Determining the Polarization Distribution in Thin Polymer Electrets Using Periodic Heating / S. B. Lang, D. K. Dasgupta // *Ferroelectrics*. – 1981. – V. 39. – P. 1249 – 1252.
190. Lang, S. B. Fredholm integral equation of Laser Intensity Modulation Method (LIMM): solution with the polynomial regularization and L-curve methods / S.B. Lang // *J. Mat. Science*. – 2006. – V.41. – P. 147 – 153.
191. Ploss, B. Thermal wave probing of pyroelectric distribution in the surface region of ferroelectric materials: A new method for analysis / B. Ploss, R. Emmerich, S. Bauer // *J. Applied. Physics*. – 1992. – V.72. – P. 5363.
192. Bauer, S. Bauer-Gogonea S. Current practice in space charge and polarization profile measurements using thermal techniques / S. Bauer, S. Bauer-Gogonea // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* – 2003. – V.10,N.5. - P. 883-902.
193. Lang, S. B. Laser intensity modulation method (LIMM): review of the fundamentals and a new method for data analysis / S.B. Lang // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* – 2004. – V.11,N.1. - P. 883-902.
194. Малышкина, О. В. Применение метода TSW для исследования профиля поляризации в пленочных сегнетоэлектриках / О. В. Малышкина // *ФТТ*. – 2010. – Т. 52, №4. – С.704-708.
195. Malyshkina, O. V. Analysis of the pyroelectric response of sandwich-type piezoelectric ceramics with inhomogeneous polarization distribution / O. V. Malyshkina, A. A. Movchikova, M. S. Shashkov, O. N. Kalugina, Yu. A. Malyshkin, V. A. Golovnin, A. V. Daineko // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 439. – P.95 – 101.
196. Малышкина, О. В. Применение TSW-метода для анализа тепловых характеристик германия / О.В. Малышкина, О. Н. Калугина, М. Ю. Гавалян, И. А. Каплунов // *ФТТ*. – 2015. – Т. 57, №11. – С. 2102 – 2105.
197. Малышкина, О. В. Физические и математические условия применения прямоугольной тепловой волны для исследования пироэффекта /

- О. В. Малышкина, А. А. Мовчикова, Н. Б. Прокофьева, О. Н. Калугина // Вестник ТвГУ. Серия "Физика". – 2009. Выпуск 7. – С. 48 – 62.
198. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
199. Bauer, S. A Method for the measurement of the thermal, dielectric and pyroelectric properties of thin pyroelectric films and their application for integrated heat sensors / S. Bauer, B. Ploss // J. Appl. Phys. – 1990. – V.68. – P.6361 – 6367.
200. Ландау, Л.Д. Механика сплошных сред. Государственное издательство технико-теоретической литературы / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М., 1953. – 788 с.
201. Головнин, В.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В. А. Головнин, И. А. Каплунов, О. В. Малышкина, Б. Б. Педько, А. А. Мовчикова. – М.: ТЕХНОСФЕРА 2013. – 272 с.
202. Taishi, T. / T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga // J. of Crystal Growth. – 2009. – V. 311. – Iss. 22. – P. 4615 – 4618.
203. Taishia, T. / T. Taishia, H. Isea, Y. Muraoa, T. Osawaa, M. Suezawaa, Y. Tokumotoa, Y. Ohnoa, K. Hoshikawab, I. Yonenagaa // J. of Crystal Growth. – 2010. – V. 312. – Iss. 19. – P. 2783 – 2787.
204. Taishia T. / T. Taishia, I. Yonenagab, K. Hoshikawaa // Acta Physica Polonica A. – 2013. – V. 124. – N. 2. – P. 231 – 234.
205. Рез, И.С. Диэлектрики: Основные свойства и применения в электронике / И. С Рез, Ю. М. Поплавко. – М.: Радио и связь, 1989. – 287 с.
206. Гаврилова, Н. Д. Особенности диэлектрического отклика кристаллов триглицинсульфата вблизи точки Кюри / Н. Д. Гаврилова, А. А. Железняк, А. М. Лотонов, В. К. Новик // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – 2002. – С. 15 – 25.

207. Малышкина, О. В. Особенности низкочастотных диэлектрических спектров кристаллов обычной и дейтерированной сегнетовой соли в окрестности точек верхних фазовых переходов / О. В. Малышкина // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – 2002. – С. 86 – 92.
208. Симонов, В. И. Физическими свойствами кристаллов можно управлять / В. И. Симонов // Природа. – 2003. – №11.
209. Вакс, В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков / В. Г. Вакс. – М.: Наука, 1973. – 327 с.
210. Колесников, А. И. Дефекты различных размерностей в крупногабаритных монокристаллах парателлурита / А. И. Колесников, И. А. Каплунов, И. А. Терентьев // Кристаллография. – 2004. – Т.49. – №2. – С.229 – 233.
211. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и металловедение / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: Металлургия, 1988. – 495 с.
212. Милнс, А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках / А. Милнс. – М.: Мир, 1977. – 568 с.
213. Нашельский, А. Я. Технология полупроводниковых материалов / А. Я. Нашельский. – М.: Металлургия, 1987. – 336 с.
214. Кирьянова, Т.В. / Т. В. Кирьянова, А. Н. Рябец, Д. И. Левинзон // Складні системи і процеси. – 2003. – № 2. – С. 12-17.
215. Cryse, O. / O. Cryse, J. Vanhellemont, P. Clauws // Materials science in semiconductor processing. – 2006. – V. 9. – P. 246-251.
216. Sueoka, K. / K. Sueoka, J. Vanhellemont // Materials science in semiconductor processing. – 2006. – V. 9. – P. 494 – 497.
217. Саханский, С. П. Управление процессом выращивания монокристаллов германия / С. П. Саханский. – Красноярск: Сиб. гос. аэрокосм. ун-та имени акад. М.Ф. Решетнева, 2008. – 104 с.
218. Gordon, D. / D. Gordon, K. K. Kohli, P. Clauws, N. Q. Vinh // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – 113202.

219. Seref, K. / K. Seref, I. Romandicb, A. Theuwis // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2006. – № 9. – P. 753–758.
220. Подкопаев, О. И. / О. И. Подкопаев, А. Ф. Шиманский, П. С. Бычков, В. В. Вахрин // *Вестник Сиб. гос. аэрокосм. ун-та имени акад. М.Ф. Решетнева*. – 2012. – Вып. 1(41). – С. 129 – 132.
221. Волошинов, В. Б. Отклонение пучка монохроматического терагерцевого излучения методами акустооптики / В. Б. Волошинов, П. А. Никитин, В. В. Герасимов, Б. А. Князев, Ю. Ю. Чопорова // *Квантовая электроника*. – 2013. – Т.43. – № 12. – С. 1139 – 1142.
222. Каравашкина, К. А. Приближение геометрической оптики при расчете коэффициентов пропускания света шероховатыми поверхностями прозрачных материалов и его экспериментальная проверка / К. А. Каравашкина, Н. В. Айдинян, С. Ю. Козинов, Д. В. Хохлов, М. Ю. Гавалян, А. А. Колесников, К. Р. Гасимова, П. М. Бурак // *Вестник ТвГУ. Серия «Физика»*. 2013. – Выпуск 18. – С. 62-69.
223. Астафьев, Н. И. / Н. И. Астафьев, И. М. Несмелова, Е. А. Несмелов // *Оптический журнал*. – 2008. – Т.75. – № 9. – С. 90 – 93.
224. Вензель В.И., Горелов А.В., Егорова Е.С., Кузнецова Н.Я., Лаврентьев Е.С., Образцов В.С., Синельников М.И. // *Оптический журнал*. – 2014. –Т. 81. – № 9. – С. 88-94.
225. Оксанич А.П., Малеванный В.В. // *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. – 2013. – Випуск 1 (78). – С. 18 – 22.
226. Basistiy, I.V., Soskin M.S., Vasnetsov M.V. // *Optics Communications*. – 1995. – V. 119. – P. 604-612.
227. Смирнов Ю. М., Каплунов И. А. // *Материаловедение*. – 2004. – Т. 5. – С. 48-52.
228. Туровцев, В.В. Сравнение квантово-химических моделей расчета спектроскопических свойств GeO / В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, М. Ю. Гавалян, И. А. Каплунов // *Журнал СФУ. Техника и технологии*. – 2015. – Т. 8. – № 8. – С. 1056 – 1062.

229. Туровцев, В.В. Поиск оптимального квантово-химического метода расчета геометрического строения соединений германий–кислород / В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, И. А. Каплунов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2015.– № 2.– С. 12-18.
230. Thompson G. A., Maki A. G., Weber A. // J. Mol. Spectr. – 1986. – V. 116. – P. 136 – 142.
231. Hassanzadeh P., Andrews L. // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96. – N. 15. – P. 6181 – 6185.
232. Friesen M., Junker M., Schnoeckel H. // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112. – N. 4. – P. 1782 – 1784.
233. Huber, K, Molecular Spectra and Molecular Structure / K. Huber, G. Herzberg . – Princeton: Van Nostrand, 1979.
234. Teng Y.-L., Jiang L., Han S., Xu Q. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – N. 28. – P. 6225 – 6231.
235. Nefedov, O. M. // Pure and Appl. Chem. – 1991. – V. 63. – P. 231 – 242.
236. Ogden J. S., Ricks M. J. // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 52– P. 352 – 357.
237. Withnall R., Andrews L. // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – P. 2351 – 2357.
238. Boganov S. E., Faustov V. I., Khabashesku V. N., Kerzina Z. A., Kagramanov, N. D., et al. // Rus. Chem. Bul. – 1993. – V. 42. – N. 4. – P. 663 – 671.
239. Zhou M., Shao L., Miao L. // J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106. – N. 27. – P. 6483 – 6486.
240. Zumbusch A., Schnoeckel H. // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 108. – N. 19. – P. 8092 – 8100.
241. Dyall, K. G. // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – N. 3. – P. 2191 – 2197.
242. Igel-Mann G., Stoll H., Preuss H. // Mol. Phys. – 1988. – V. 65. – P. 1329 – 1336.
243. Johnson J.R. Tobias, Panas I. // Chem. Phys. – 1999. – V. 249. – N. 2-3. – P. 273 – 303.



244. Lin C.-L, Su M.-D., Chu S.-Y. // Chem. Phys. – 1999. – V. 249. – N. 2-3. – P. 145 – 160.
245. Peterson K. A. // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 119. – N. 21. – P. 11099 – 11112.
246. Martin J. M. L., Sundermann A. // J. Chem. Phys. – 2001. – V. – 114. – N. 8. – P. 3408 – 3420.
247. Frisch M.J. et all. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
248. Туровцев, В.В. Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур : дисс ... докт. физ.-мат. наук : 25.00.04 / В. В. Туровцев. – Тверь: ТвГУ, 2014. – 373 с.
249. Орлов М. Ю. / М. Ю. Орлов, В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов //Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – № 3 (I). – С. 758 – 760.
250. Тюлин, В.И. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / В. И. Тюлин. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 204 с.
251. Телегин, А.С. Тепло-массоперенос / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. – М.: Академкнига, 2002. – 455 с.