

На правах рукописи

Гавалян Мамикон Юрьевич

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

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2016

Работа выполнена на кафедре прикладной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Тверской государственной академии наук и техники"

Научный руководитель **Каплунов Иван Александрович**,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Ветров Василий Николаевич**, доктор технических наук, АО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», ведущий научный сотрудник

Афанасьева Людмила Евгеньевна, кандидат физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Тверской государственной академии наук и техники», доцент кафедры технологии металлов и материаловедения

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита состоится 27 мая 2016 г. в 15.30 на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при ФГБОУ ВО «Тверской государственной академии наук и техники» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.263.09

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Кристаллы германия и парателлурита 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, работающих 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 усилился (активировался) в связи с развитием глобальных спутниковых сетей, в частности для бортового питания спутников требуются 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 см^{-2}), отсутствие дислокационных дефектов. Актуальными являются вопросы получения кристаллов германия таких размеров с высоким структурным совершенством.

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

стик 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 парателлурита, что делает исследования свойств, а также контроль характеристик кристаллов актуальной задачей. Несмотря на относительно высокую проработку оптических характеристик кристаллов германия и парателлурита, информация о диэлектрических и тепловых свойствах монокристаллов парателлурита 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, а также разработка критериев отбора материала для изготовления оптических элементов. 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 их кристаллографической ориентации.
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 см^{-1} и 855 см^{-1} , обусловленных ростом концентрации кислорода от 10^{15} до 10^{17} 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 расширением применения совершенных кристаллов германия и парателлурита в различных отраслях науки, техники и медицины.

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

Численные значения коэффициентов теплопроводности парателлурита используются 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; 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 г.), 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 исследованию 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 и списка литературы. Работа содержит 169 страниц основного текста, 51 рисунков, 15 таблиц, список литературы из 251 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель исследований и основные задачи работы. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования. Представлены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

В первой главе приведен литературный обзор по теме диссертации. Рассматриваются области применения и современные требования к качеству кристаллов германия и парателлурита, необходимость улучшения их характеристик в зависимости от направлений использования. Описан общий подход к экспериментальному исследованию и теоретической интерпретации диэлектрических свойств. Указана необходимость увеличения размеров кристаллов, улучшения их однородности и уменьшения оптических потерь. Рассмотрена возможность снижения коэффициента ослабления германия на основе легирования и совершенствования структуры.

Во второй главе приведены используемые в работе методики исследования оптических, диэлектрических и теплофизических свойств германия и парателлурита. Рассмотрены методы диэлектрической спектроскопии (для исследования диэлектрических характеристик), метод резонанса–антирезонанса (для исследования пьезоэлектрического эффекта), методы ИК спектроскопии и интерферометрии (для исследования оптических характеристик), метод лазерной вспышки и метод динамического пироэффекта (для исследования теплофизических характеристик). Приведено описание приборов и оборудования, на которых производились экспериментальные исследования. Представлены образцы для исследований, полученные на основе кристаллов, выращенных в Тверском государственном университете методом Чохральского (германий и парателлурит) и методом направленной кристаллизации (германий).

В третьей главе представлены результаты исследований диэлектрических и теплофизических свойств монокристаллов парателлурита.

Измерения диэлектрической проницаемости, коэффициентов теплопроводности и температуропроводности проводились по направлениям $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[001]$, и $[010]$. Установлено, что диэлектрическая проницаемость кристалла парателлуриата, соответствующая кристаллографическому направлению $[1\bar{1}0]$, которое использовалось при вытягивания кристалла по методу Чохральского, на 25% больше, чем в направлениях $[110]$ и $[010]$ (рис. 1), несмотря на то, что все эти направления для кристаллов, принадлежащих классу симметрии 422, эквивалентны с кристаллографической точки зрения. 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

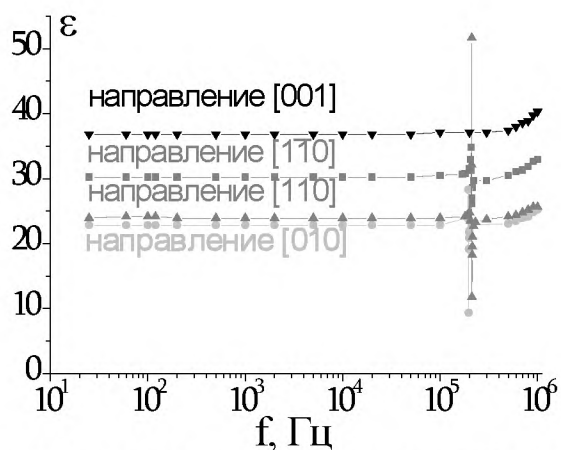


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные на пластинах парателлуриата, вырезанных в разных направлениях из одного монокристалла

пьезоэлектрического резонанса, поскольку резонансные и антирезонансные пики наблюдались при измерении спектра диэлектрической проницаемости в указанных направлениях. Величина диэлектрической проницаемости, измеренная в направлении $[1\bar{1}0]$ больше, чем в направлении $[110]$ (рис. 1). Это обусловлено тем, что монокристалл, из которого вырезались образцы, выращивался в направлении $[1\bar{1}0]$.

Частотные зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости пластин, измерены в температурном интервале от 30°C до 360°C . По результатам частотных зависимостей действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости были построены диаграммы диэлектрической дисперсии (рис. 2, 3).

При всех исследованных температурах 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 (рис. 2). 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. Данное поведение хорошо описывается теорией Коула – Коула. Линейные участки зависимостей $\epsilon''(\epsilon')$, измеренных по направлению $[1\bar{1}0]$ и $[010]$ можно описать, используя эмпирический расчетный прием, основан-

ный на введение величины, обратной комплексной диэлектрической проницаемости, называемой электрическим модулем (β). Частота, при которой происходит изменение типа дисперсии, не зависит от температуры и лежит в интервале от 0,9 до 1,5 кГц. Полученные в результате расчета наиболее вероятные времена релаксации соответствуют поляризации, обусловленной тепловым движением.

У образца, вырезанного перпендикулярно [001], дисперсия диэлектрической проницаемости имеет принципиально другой вид (рис. 3), претерпевающий сильное изменение при температуре выше 60°C. Эти экспериментальные зависимости имеют качественное различие с известными теориями дисперсии и на данный момент их анализ затруднен.

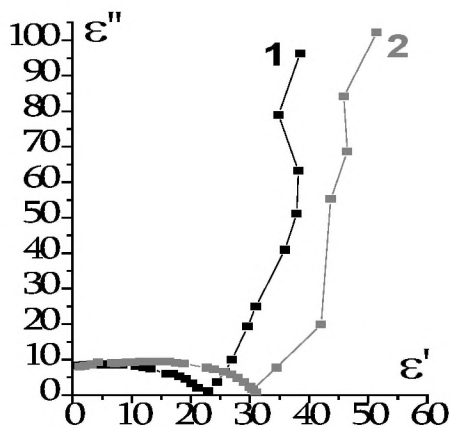


Рис.2. Диаграмма дисперсии диэлектрической проницаемости, измеренной по направлениям [010] (кривая 1) и $[1\bar{1}0]$ (кривая 2)

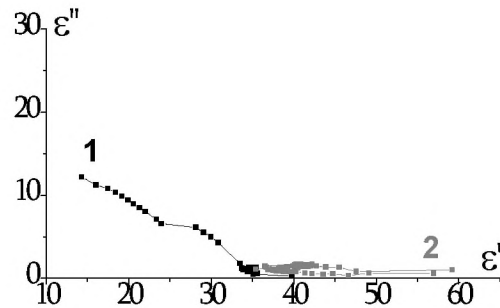


Рис. 3. Диаграмма дисперсии диэлектрической проницаемости, измеряемой по направлению [001]. Кривая 1 – 30°C, 2 – 90°C

В результате исследования теплофизических характеристик установлено, что величины коэффициентов теплопроводности и диэлектрической проницаемости пластин кристалла парателлурифта 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 наблюдается 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.

Четвертая глава посвящена изучению оптических и тепловых характеристик кристаллов германия.

Исследовалась спектральная зависимость пропускания кристаллов германия, легированных примесями *n* и *p* – типа проводимости (Sb, Bi, Co, Ga, Al, Ni), а также легированного сурьмой бездислокационного германия. Представлял интерес основной используемый частотный диапазон (соответствующий длинам волн 8 – 12 мкм), а также прилегающая длинноволновая область, в которой фиксируются основные пики фоннного поглощения (в том числе «кислородной» природы). Спектральные зависимости исследованных монокристаллов германия приведены на рис. 4. Максимальным пропусканием обладают монокристаллы, легированные примесью электронного типа проводимости (Sb, Bi) до уровня $\sim 5 - 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Зафиксированное положение пиков фоннного поглощения в рассматриваемом диапазоне отвечает частотам – 841, 749, 645 см^{-1} . Абсолютная величина коэффициента поглощения, соответствующая германию с заданной примесью, определяется, прежде всего, типом проводимости и концентрацией примеси. На положение пиков поглощения не оказывает влияния ни тип, ни концентрация легирующей примеси, ни величина коэффициента пропускания.

Результаты исследований спектрального пропускания германия с разным типом и природой примесей показывают наличие «кислородной» полосы поглощения на частоте 841 см^{-1} (рис. 4) для монокристаллов, выращенных из среды с низким содержанием кислорода (вакуум, специально очищенные газы). 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. Кроме того, проблемы, связанные с получением бездислокационного германия, обусловлены, в том числе, и наличием внедренного кислорода.

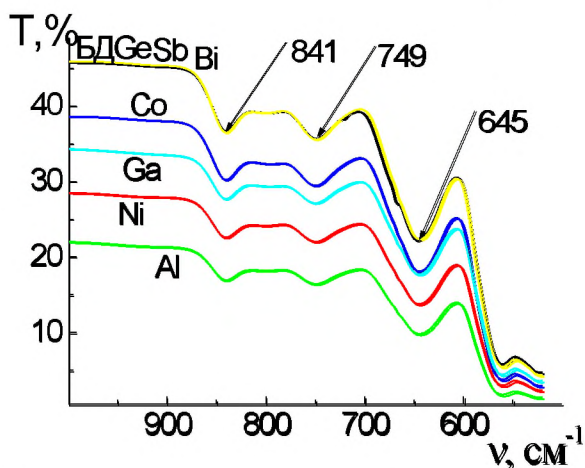


Рис. 4. Спектральные зависимости пропускания легированных монокристаллов германия (стрелками показаны максимумы фоннных полос поглощения с указанием соответствующих волновых чисел)

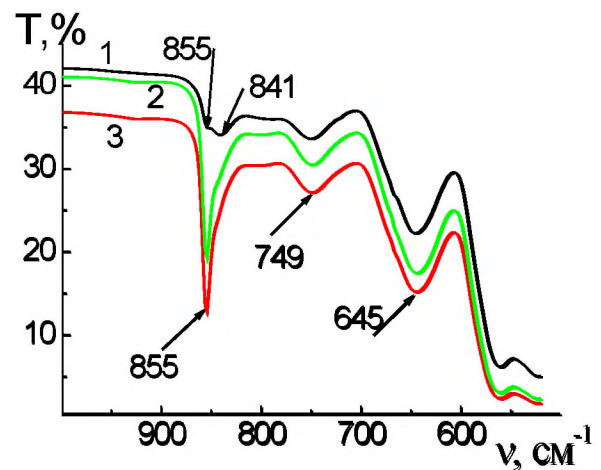


Рис. 5. Спектральные зависимости пропускания «кислородных» (кривая 1 - $5.0 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, кривая 2 - $5.0 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, кривая 3 - $1.0 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) монокристаллов германия (стрелками показаны максимумы фоннных полос поглощения с указанием соответствующих волновых чисел)

Выполнены спектральные исследования монокристаллов германия с высоким содержанием кислорода (рис. 5). На частоте 855 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 см^{-1} , характерной для германия с низкой концентрацией кислорода, и на частоте 855 см^{-1} . Зафиксировано формирование второго пика, характерного для германия с высокой концентрацией кислорода.

Экспериментальные исследования оптического пропускания германия в терагерцовом диапазоне проводились при использовании Новосибирского лазера на свободных электронах на длине излучения 130 мкм ; те же образцы контролировались в спектральном диапазоне $2,5 - 25 \text{ мкм}$ с помощью ИК спектрометра. Исследовались монокристаллы, легированные сурьмой и совместно сурьмой–галлием (компенсированные); исследовались как полированные, так и шлифованные образцы. Полученные результаты пропускания и рассчитанные коэффициенты ослабления приведены в таблице 1.

Таблица 1

Оптические параметры и характеристика образцов	Номер образца (толщина образцов $1,0 \text{ см}$)				
	1	2	3	4	5
Пропускание, $\lambda = 130 \text{ мкм}$ ($n = 4$)	$1,3841 \cdot 10^{-5}$	$5,5882 \cdot 10^{-5}$	0,1469	0,050	0,1375
Коэф.ослабления α , см^{-1} , 130 мкм	10,30	8,90	1,04	2,11	1,11
Пропускание $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$; ($n = 4,0048$)	0,135	0,364	0,456	0,451	0,447
Коэф.ослабления α , см^{-1} , $10,6 \text{ мкм}$	1,159	0,184	0,024	0,032	0,041
Концентрация примеси, 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, $\text{Ом} \cdot \text{см}$	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, 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 $1,25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

Спектральные зависимости образцов германия в ИК диапазоне приведены на рисунке 6. Номера кривых на спектральных зависимостях в инфракрасном диапазоне соответствуют номерам образцов в таблице.

В инфракрасном диапазоне коэффициенты ослабления на длине волны $10,6 \text{ мкм}$ полированных и шлифованных образцов отличаются на порядок.

Результаты эксперимента показывают резкую зависимость пропускания излучения терагерцового диапазона от концентрации примеси (таблица 1). Оптические исследования 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 $\alpha = 0,75 \text{ см}^{-1}$. На длине волны 130 мкм также зафиксировано количественное отличие пропускания излучения полированным образцом германия по сравнению со шлифованным ($T_1/T_2 = 4,04$), что объясняется тем, что при наличии высокого поглощения даже незначительное увеличение оптического пути за счет отклонения излучения от нормали к поверхности дает большое дополнительное ослабление излучения.

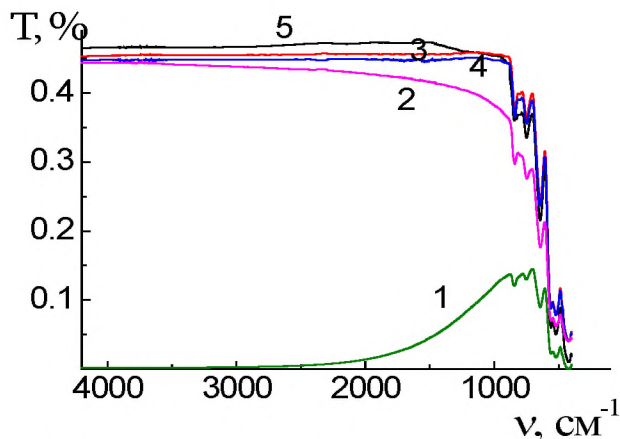


Рис. 6. Оптическое пропускание германия в инфракрасном диапазоне

впадин в поверхности и показателем преломления вещества образца, многократные отраженные 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.

Для крупногабаритных монокристаллов германия в работе выполнены комплексные исследования, которые могут максимально характеризовать монокристаллы с точки зрения оптического качества. Изучались легированные сурьмой монокристаллы: диаметром 200 мм и толщиной 18 мм, вырезанный из слитка, выращенного способом Чохральского; диаметром 200 мм и толщиной 15 мм, изготовленный из монокристалла, полученного способом направленной кристаллизации. Монокристалл германия диаметром 150 мм и толщиной 15 мм был изготовлен из монокристалла, выращенного способом Чохральского из нелегированного расплава.

Спектральные зависимости измеренных кристаллов представлены на рисунке 7. 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 несколько более низким уровнем спектрального пропускания (ниже на 1,5-2,0%) в спектральном диапазоне $4200-900 \text{ см}^{-1}$ (2,38-11,1 мкм) (кривая 1).

полнительное ослабление излучения.

На кривых пропускания в области длин волн 5–10 мкм 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

Проведен комплекс измерений, включающий в себя получение спектральных зависимостей исследуемых монокристаллов германия (рис. 7), измерение спектрального направленного пропускания и рассеяния излучения (Таблица 2) и интерферометрические исследования. Показано, 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.

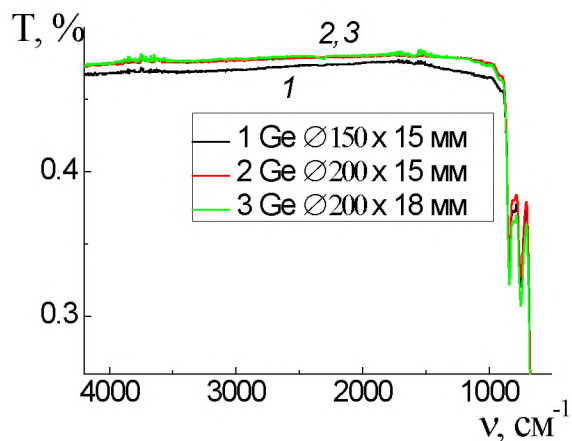


Рис. 7. Спектральные зависимости исследуемых монокристаллов германия

Предварительная оценка качества материала по представленным результатам измерений позволяет сделать вывод, что настоящие кристаллы германия по проверенным параметрам удовлетворяют требованиям для заготовок широкого назначения элементов 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 2. 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

На рисунке 8 приведены топограммы распределения неоднородности показателя преломления (Δn) исследуемых кристаллов, которые показывают наличие существенного различия в величинах Δn для кристаллов разных размеров и выращенных разными методами.

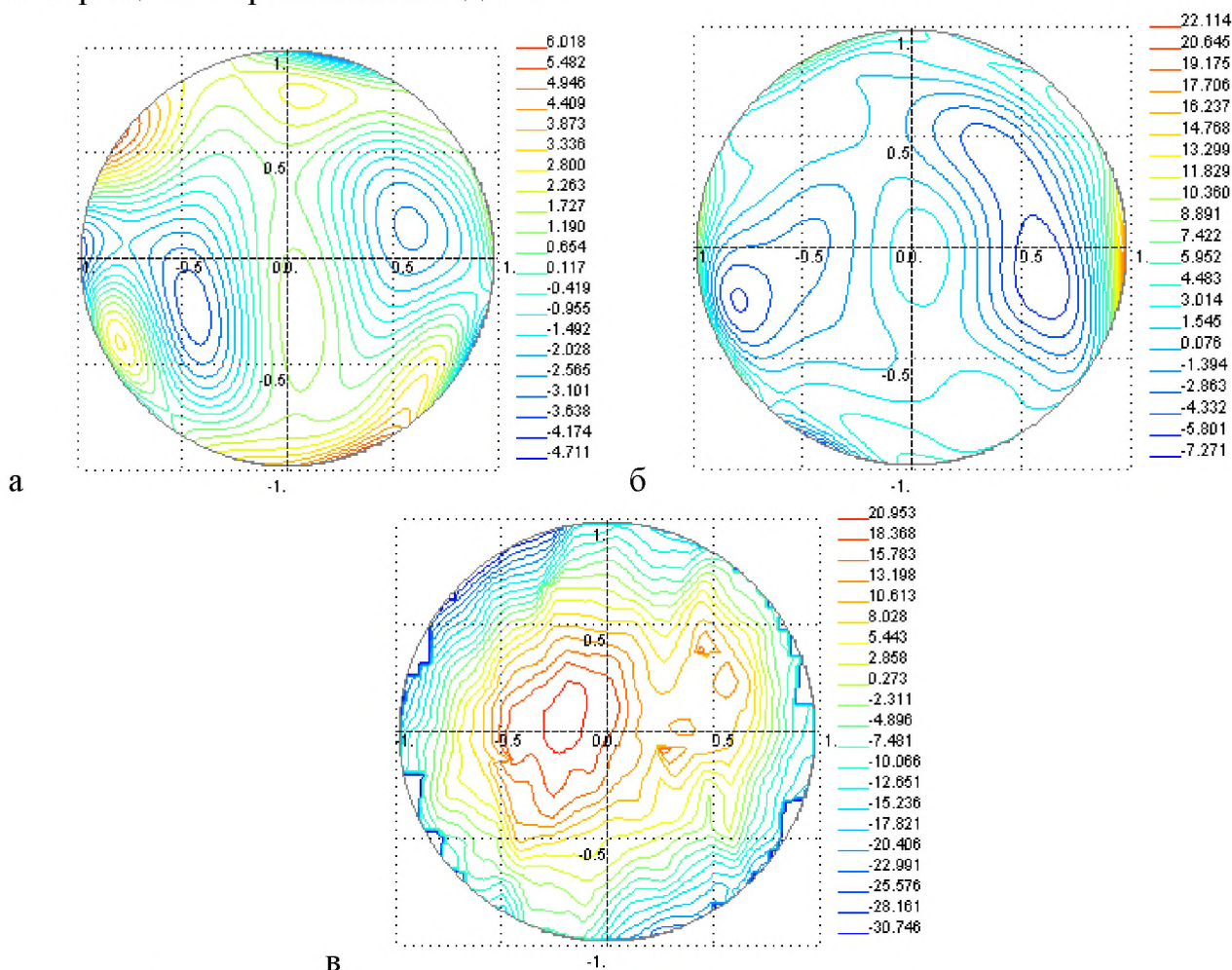


Рис. 8. Топограмма распределения неоднородности показателя преломления германия: а) $\varnothing 200 \times 15$ мм; неоднородность показателя преломления $\Delta n = 1,07 \times 10^{-4}$; б) $\varnothing 150 \times 15$ мм; неоднородность показателя преломления $2,94 \times 10^{-4}$; в) $\varnothing 200 \times 18$ мм; неоднородность показателя преломления $5,17 \times 10^{-4}$

Результаты интерферометрического метода исследования существенно более подробно раскрывают оптические характеристики исследуемых образцов. Значение неоднородности показателя преломления (Δn) и распределение по сечению, как показал эксперимент, существенно отличается для кристаллов, полученных в разных технологических режимах. В крупногабаритных монокристаллах германия, выращенных разными методами, зафиксирован размах величины неоднородности показателя преломления от $1,07 \times 10^{-4}$ до $5,17 \times 10^{-4}$.

Все картины распределения неоднородности показателя преломления являются несимметричными относительно центра заготовки. Такое распределение приводит к ухудшению оптических характеристик разрешений объективов по сравнению с симметричным распределением с тем же самым размахом не-

однородности показателя преломления. 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.

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

Наибольшие значения, как коэффициента теплопроводности, так и коэффициента тепловой диффузии образцы германия n -типа с удельным сопротивлением $4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ имеют в направлении [111]. В направлениях [110] и [100] зафиксированы практически одинаковые значения коэффициента теплопроводности, а величина коэффициента тепловой диффузии незначительно различается. Поликристаллический германий близок по значению тепловых характеристик к последним двум направлениям.

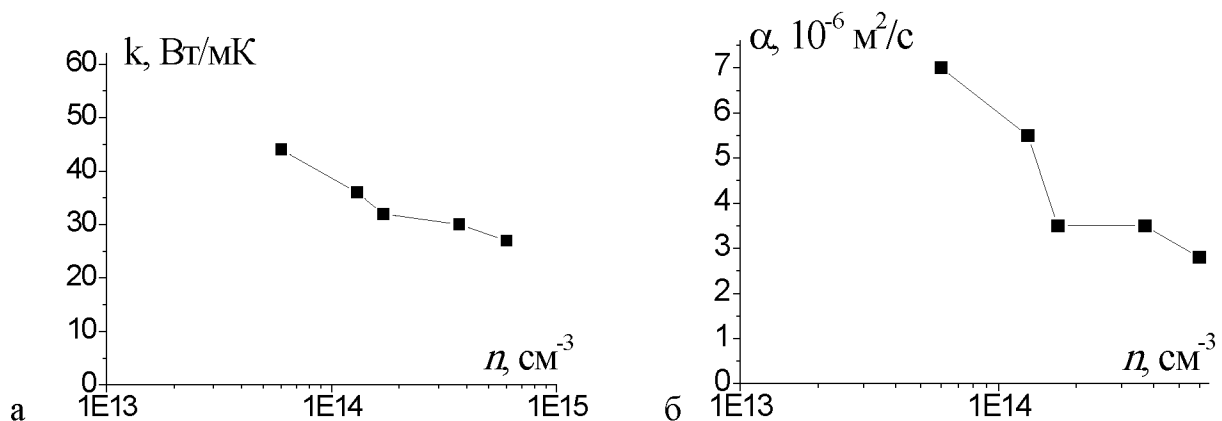


Рис. 9. Зависимость теплопроводности (а) и температуропроводности (б) монокристаллов германия n -типа от концентрации примеси сурьмы

Экспериментальным путем было установлено, что коэффициенты теплопроводности и температуропроводности монокристаллов германия n -типа уменьшаются с ростом концентрации примеси сурьмы (рис. 9). В эксперименте поверхность образца нагревалась модулированным тепловым потоком; в этом случае в образце существует градиент температуры, направленный от освещаемой поверхности к тыльной поверхности. В связи с этим в образце возникает тепловое движение неосновных носителей заряда (в данном случае электро-

нов), 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.

Импульсным методом были исследованы температурные зависимости температуропроводности образцов монокристаллического германия, легированных галлием (Ga) и сурьмой (Sb), имеющих кристаллографическую ориентацию [111]. Измерения проводились в вакууме в температурном диапазоне от -40°C до 100°C . Наблюдалось незначительное уменьшение температуропроводности с увеличением температуры у образцов легированных галлием и увеличения у образцов, легированных сурьмой (рис. 10 – 12).

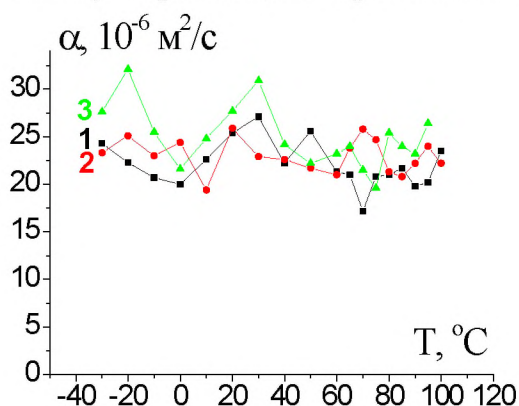


Рис. 10. Температурные зависимости коэффициента тепловой диффузии кристаллов Ge легированных Sb с различными УЭС (кривая 1 – 7,5 Ом·см, кривая 2 – 15 Ом·см, кривая 3 – 30 Ом·см)

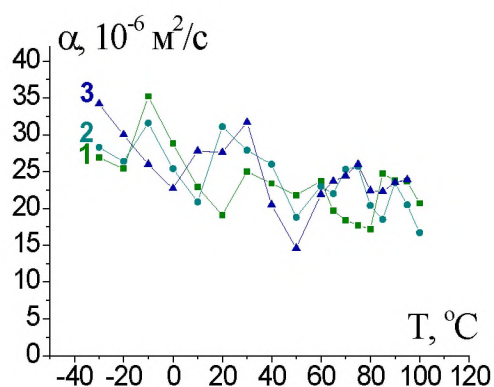


Рис. 11. Температурные зависимости коэффициента тепловой диффузии кристаллов Ge легированных Ga с различными УЭС (кривая 1 – 4 Ом·см, кривая 2 – 5 Ом·см, кривая 3 – 30 Ом·см)

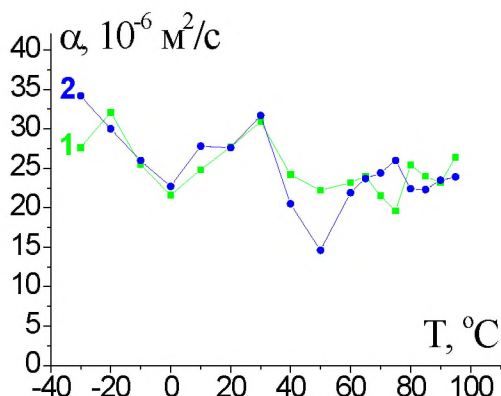


Рис. 12. Температурные зависимости коэффициента тепловой диффузии кристаллов Ge легированных Sb (кривая 1) и Ga (кривая 2) с одинаковым УЭС (30 Ом·см)

Было обнаружено увеличение значения коэффициента температуропроводности образца, легированного сурьмой с удельным электросопротивлением 30 Ом·см, по сравнению с образцом, легированным сурьмой с удельным электросопротивлением 7,5 Ом·см. У образцов, легированных галлием, в исследуемом температурном диапазоне изменение значений коэффициента температуропроводности для различных значений удельного электрического сопротивления выражено слабо.

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 1 кГц), 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} см^{-3}), полоса поглощения соответствует частоте 841 см^{-1} . Для монокристаллов германия с высоким содержанием кислорода ($10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$) наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 855 см^{-1} .

8. В терагерцовом спектральном диапазоне (длина волны 130 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 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Гавалян, М.Ю. Особенности спектрального пропускания монокристаллического германия в диапазоне 1000-520 см⁻¹ / М.Ю. Гавалян, И.А. Каплунов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2014. – № 2. – С. 63–71.
2. Каплунов, И.А. Влияние примесного и изотопического состава монокристаллического германия на оптическое пропускание в области 520–1000 см⁻¹ / И.А. Каплунов, В.Е. Роголин, М.Ю. Гавалян // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118. – № 2. – С. 254–260.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

9. 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:

10. 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.
11. 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.
12. Каплунов, И.А. Влияние изотопической чистоты на оптическое пропускание германия / И.А. Каплунов, В.Е. Рогалин, М.Ю. Гавалян // Сборник докладов VI Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы». – Красноярск: 2014. – С. 651-658.
13. 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.

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 24.03.2016. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,2. Тираж 100 экз. Заказ №111.
Тверской государственной университет
Редакционно-издательское управление
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.