

УДК 535.243:543.42

## Определение коэффициента поглощения кристаллов оптического германия по удельному сопротивлению

И. М. Несмелова, Н. И. Астафьев

ФГУП «НПО "Государственный институт прикладной оптики"», г. Казань, Россия

*Рассмотрены критерии отбора кристаллического германия с минимальным коэффициентом поглощения, используемого в качестве оптической среды для инфракрасной (ИК) области спектра. Показано, что для определения максимальной прозрачности образцов по электрофизическим параметрам кроме удельного сопротивления необходимо знать подвижность носителей заряда материала. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными, полученными на реальных образцах кристаллов германия.*

Основными требованиями к кристаллическим материалам для качественной оптики являются максимальная прозрачность в рабочем диапазоне длин волн; однородность по показателю преломления и минимальное количество дефектов кристаллической решетки (малоугловых границ, блоков, дислокаций, вакансий, фазовых включений). Для ИК-области спектра, в которой в основном используются полупроводниковые материалы, до настоящего времени имеется ряд нерешенных проблем и в первую очередь отсутствие критерия отбора материала с минимальным коэффициентом поглощения.

Известно, что основным материалом в качестве оптической среды для приборостроения (линзы, объективы, окна, фильтры и т. д.) на области спектра 3—5 и 8—14 мкм является монокристаллический германий *n*-типа проводимости. В работе [1] сообщается, что за краем основной полосы поглощения на длине волны 10,6 мкм промышленный высокоомный монокристаллический германий имеет коэффициент поглощения  $\alpha \sim (4 \pm 2) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ , и только специальные методы очистки исходного материала и усовершенствование технологии выращивания позволяют получать образцы с  $\alpha \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ .

Определение столь малой величины  $\alpha$  из измерения пропускания, определяемого с помощью обычных спектральных приборов, связано с необходимостью использования толстых образцов [2]. Из-за большой величины показателя преломления германия ( $n = 4$ ) измерение пропускания толстых образцов сопряжено с расфокусировкой излучения в спектральных приборах и, как следствие, с ошибками в измеряемой величине пропускания [3]. Корректное определение  $\alpha$  может быть выполнено иными методами на специальном оборудовании [4], что не всегда доступно. Оценку оптического качества германия проводят по косвенным параметрам, неоднозначно характеризующим его оптические свойства. В частности, это относится к величине удельного сопротивления, кото-

рая приводится в сертификате на заготовки оптического германия.

Известно, что удельное сопротивление  $\rho$  наряду с другими физическими параметрами определяет коэффициент поглощения  $\alpha$ . Однако литературные данные о характере зависимости  $\alpha(\rho)$  и оптимальной величине  $\rho$  существенно различаются. В работах [5—7] зависимости  $\alpha(\rho)$  проходят через  $\alpha_{\min}$  при значениях  $\rho$  от 4 до 15 Ом·см. Из работы [8] следует, что максимальной прозрачностью в области 2,3—14 мкм обладают монокристаллы германия *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 2—20 Ом·см.

Цель настоящего сообщения — изучение корреляции между  $\alpha$  и  $\rho$  для кристаллов германия *n*-типа проводимости при 300 К и  $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$  в зависимости от концентрации свободных носителей заряда и примесей с учетом различных механизмов рассеяния носителей заряда, а также поглощения, обусловленного межподзонами переходами дырок в валентной зоне. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными.

Коэффициент поглощения реальных образцов германия есть сумма членов, описывающих различные механизмы поглощения излучения, т. е.

$$\alpha = \alpha_n + \alpha_p + \alpha_{V1V2} + \alpha_{ad} + \alpha_{lat} + \alpha_{def}. \quad (1)$$

Первые два члена (1) описывают поглощение, обусловленное рассеянием свободных носителей электронов  $\alpha_n$  и дырок  $\alpha_p$ , на колебаниях решетки и ионизированных примесях. По классической теории Друде имеем

$$\alpha_n = \frac{e^3 \lambda^2 N}{\pi c^3 n \mu_n m_n^2}; \quad \alpha_p = \frac{e^3 \lambda^2 P}{\pi c^3 n \mu_p m_p^2}, \quad (2)$$

где  $N$  и  $P$  — концентрации электронов и дырок;  $\mu_n$  и  $\mu_p$ ,  $m_n$  и  $m_p$  — их подвижности и эффективные массы, соответственно.

Третий член уравнения (1)  $\alpha_{V1/2}$  определяет поглощение, связанное с межподзонными переходами дырок в валентной зоне, и записывается как

$$\alpha_{V1/2} = \sigma_p \cdot P,$$

где  $\sigma_p$  — сечение поглощения фотона дырками, равное  $5,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , при 300 К и  $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$  [9].

Известно, что в германии величина  $\sigma_p$  (в области длины волны 10,6 мкм) почти на порядок больше величины сечения поглощения фотона электронами [10].

Мы полагали, что кристаллы не содержат примесные центры с энергией ионизации  $\sim 0,1 \text{ эВ}$ , и примесное поглощение  $\alpha_{ad}$  на длине волны 10,6 мкм отсутствует. Решеточное поглощение, обусловленное взаимодействием излучения с колебанием кристаллической решетки  $\alpha_{lat}$ , нами не учитывалось, так как в германии оно наблюдается при  $\lambda \approx 12\text{—}25 \text{ мкм}$ , т. е. вне рассматриваемой спектральной области. Вне нашего рассмотрения находится и ослабление света, связанное с рассеянием проходящего через образец излучения различными типами дефектов кристаллической решетки  $\alpha_{def}$ , т. е. с оптической неоднородностью материала [11—13]. Поскольку неоднородность индивидуальна для каждого образца и зависит в первую очередь от технологии получения материала, то это ослабление света трудно поддается расчету.

Особенностью реального полупроводника является неизбежное присутствие в нем нескольких типов примесей, как доноров, так и акцепторов. Специальные методы очистки могут уменьшить влияние неконтролируемых (фоновых) примесей, но ни один из методов не исключает их полностью. В особо чистых кристаллах германия имеется заметное количество термоакцепторов с концентрацией  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$  [11]. Фоновой акцепторной примесью  $N_a$  является главным образом медь, имеющая большой предел растворимости и коэффициент диффузии. Для получения образцов германия электронного типа проводимости кристалл необходимо компенсировать донорной примесью  $N_d$ , например, сурьмой, мышьяком. В случае компенсированного полупроводника для температур выше 100 К, где доноры и акцепторы полностью ионизованы, концентрации свободных электронов и дырок определяются из решения уравнения электрической нейтральности [14]

$$N = \left[ \frac{(N_d - N_a)^2}{4} + n_i^2 \right]^{1/2} + \frac{N_d - N_a}{2},$$

$$P = \left[ \frac{(N_d - N_a)^2}{4} + n_i^2 \right]^{1/2} - \frac{N_d - N_a}{2},$$

где  $n_i$  — собственная концентрация носителей заряда в германии при 300 К.

Так как величина  $N_a$  заранее не известна и зависит как от степени очистки исходного материала, так и от самого процесса выращивания кристалла, то количество компенсирующей примеси  $N_d$  подбирается экспериментально для получения кристалла  $n$ -типа проводимости с заданной концентрацией электронов.

Расчет удельного сопротивления проводился по формуле

$$1/\rho = e(N\mu_n + P\mu_p).$$

Подвижности электронов  $\mu_n$  и дырок  $\mu_p$  рассчитывались с учетом их рассеяния на акустических и оптических фононах и на ионизированных примесях.

Проведенные расчеты показали, что в зависимости от величины суммарной концентрации примеси как удельное сопротивление, так и коэффициент поглощения при фиксированных значениях  $N$  значительно изменяются. В кристаллах, легированных мелкой донорной примесью (сурьма, мышьяк), концентрация свободных электронов вблизи комнатной температуры является, по сути, разностной концентрацией  $(N_d - N_a)$  и может иметь одно и то же значение при различных суммарных величинах примесей  $N_{ad} = (N_d + N_a)$ , т. е. при различных значениях  $N_d$  и  $N_a$ .

Подвижности, входящие в соотношения (2), зависят от суммарной концентрации примеси.

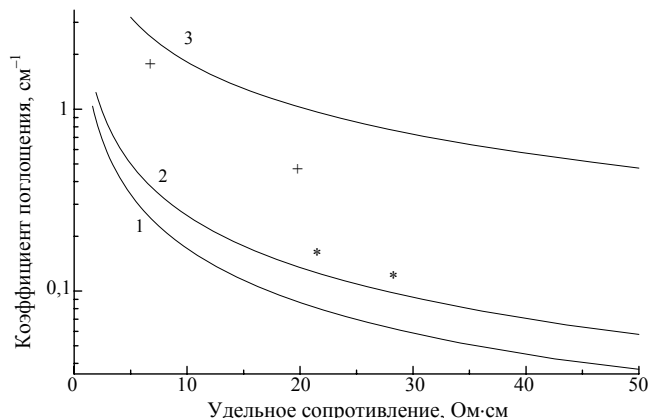
Таким образом,  $\alpha$  и  $\rho$  являются функциями двух переменных, и невозможно сопоставить измеренному значению удельного сопротивления определенное значение коэффициента поглощения материала. На рисунке представлена рассчитанная нами зависимость  $\alpha(\rho)$  для нескольких значений  $N_{ad}$ . Кривые 1, 2, 3 относятся к соответствующим подвижностям носителей заряда. Нетрудно видеть, что коэффициент поглощения германия может быть однозначно определен, если данные об удельном сопротивлении дополнить сведениями о величине подвижности.

На основании проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

- наблюдается монотонное уменьшение  $\alpha$  с увеличением  $\rho$ ;
- образцы кристаллов германия с минимальным значением  $\alpha$  имеют  $N_{ad} < 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $N < 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $\rho > 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ;
- для образцов с  $N_{ad} > 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  по значению удельного сопротивления коэффициент поглоще-

ния образцов германия однозначно не определяется;

- коэффициент поглощения германия может быть однозначно определен, если данные об удельном сопротивлении дополнить сведениями о величине подвижности носителей заряда.



Зависимость коэффициента поглощения от удельного сопротивления (300 К, 10,6 мкм).  $N_{\text{пр}} \text{ см}^{-3}$ :  
1 —  $5 \cdot 10^{15}$ ; 2 —  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 —  $5 \cdot 10^{17}$ .

Образцы ГМО обозначены знаком "\*", образцы ГЭС — знаком "+"

По всей вероятности, зависимости  $\alpha(\rho)$ , представленные в опубликованных ранее работах, получены без учета в образцах суммарной концентрации примесей. Не последнюю роль в зависимости  $\alpha(\rho)$  играют условия и точность измерения пропускания монокристаллов германия. В частности, при измерениях, когда образец устанавливается перед входной щелью монохроматора и освещается без фильтрации излучения из собственной области поглощения германия, вблизи поверхности образца генерируются электронно-дырочные пары, создавая дополнительные электроны и дырки. Вклад этих дополнительных носителей заряда в поглощение ИК-излучения за краем основной полосы зависит от интенсивности излучения, обработки поверхности и концентрации рекомбинационных центров [15, 16].

Для образцов германия *n*-типа проводимости марок ГМО (два образца) и ГЭС (два образца) были измерены коэффициент поглощения при  $T = 300 \text{ К}$  и  $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$ , удельное сопротивление и постоянная Холла ( $R_H$ ) в интервале температур 80—340 К.

Результаты измерений  $\alpha$  и  $\rho$  представлены на рисунке. Из сопоставления эксперимента с расчетными кривыми получено, что образцы марки ГМО имеют меньшую суммарную концентрацию примесей ( $\sim 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) по сравнению с концентрацией образцов марки ГЭС ( $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Для всех образцов наклон кривых  $R_H(T)$  вблизи комнатной температуры характеризовался энергией 0,24—0,26 эВ, что практически совпадает с энергией ионизации трехкратно заряженных атомов меди.

Подвижность электронов изменялась с температурой слабее, чем при рассеянии на акустических фононах.

Таким образом, из проведенного рассмотрения следует, что зависимость  $\alpha(\rho)$  представляет собой функцию, монотонно убывающую с ростом  $\rho$ . Для получения достоверных сведений о пропускании образцов германия по электрофизическим параметрам необходимо, кроме удельного сопротивления, определить величину подвижности носителей заряда. Наибольшей прозрачностью обладают монокристаллы германия *n*-типа проводимости с концентрацией примесей  $< 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (подвижность носителей заряда  $> 3600 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и удельным сопротивлением  $\rho > 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Теоретические данные сравниваются с экспериментальными величинами, полученными на реальных образцах германия.

### Л и т е р а т у р а

1. Карлов И. В., Сисакян Е. В. Оптические материалы для CO<sub>2</sub>-лазеров//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44. № 8. С. 1631—1638.
2. Несмелова И. М., Астафьев Н. И. Оптические характеристики монокристаллического германия//Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 1. С. 68—72.
3. Курик М. В. О точности определения коэффициента поглощения полупроводников//Опт. и спектр. 1965. Т. 19. № 6. С. 964—967.
4. Чудаков В. С., Праве Г. Г., Янусова Л. Г. Фотоупругий метод исследования слабого оптического поглощения в кристаллах при параллельном прохождении лучей// Кристаллография. 1987. Т. 31. № 6. С. 1445—1448.
5. Capron E. D., Brill O. L. Absorption Coefficient as a Function of Resistance for Optical Germanium at 10,6 μm//Appl. Opt. 1973. V. 12. № 3. P. 569—572.
6. Bishop J., Gibson A. F. Absorption coefficient of Germanium at 10,6 μm//Ibid. № 11. С. 2549—2552.
7. Hutchison C. J., Lewis C., Savage J. A., Pitt A. Surface and bulk absorption in germanium at 10,6 μm//Ibid. 1982. V. 21. № 8. P. 1490—1495.
8. Каплунов И. А., Смирнов Ю. М., Колесников А. И. Оптическая прозрачность кристаллического германия// Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 2. С. 61—68.
9. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. — М.: ИЛ, 1962. С. 558.
10. Kaiser W., Collins R. J., Fan H. Y. Infra-red absorption in *p*-type germanium//Phys. Rev. 1954. V. 91. № 6. P. 1380—1383.
11. Калинушкин В. П. Исследование примесных дефектов в полупроводниках методом рассеяния лазерного излучения ИК-диапазона//Тр. ИОФ АН СССР. 1986. Т. 4. С. 3—59.
12. Маколкина Е. Н., Пржевуский А. К. Влияние структурных дефектов на оптические параметры кристаллов германия//Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 11. С. 64—67.
13. Каплунов И. А., Колесников А. И., Шайович С. Л., Талызин И. В. Рассеяние света монокристаллами парателлуриата и германия//Там же. 2005. Т. 72. № 3. С. 51—56.
14. Тауц Я. Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках. — М.: ИЛ, 1962. С. 253.
15. Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. — М.: Мир, 1964. С. 392.

16. Гаррик Н. Измерение времени жизни избыточных носителей тока в полупроводниках//Сб. Рекомбинация носите-

лей тока в полупроводниках. — М.: ИЛ, 1959. С. 140.

Статья поступила в редакцию 15 марта 2007 г.

## Determination of absorption coefficient of optical germanium from the resistivity

I. M. Nesmelova, N. I. Astafev

FSUI SPA "State Institute of Applied Optics", Kazan, Russia

*Selection criteria for crystalline germanium with minimal absorption coefficient for IR spectroscopy are discussed. It is shown that transparency of germanium depends not only on resistivity but on charge carriers' mobility as well. Experimental and computational results for real samples of germanium are compared.*

УДК 546.56+536.651

## Исследование тепловых характеристик халькогенида меди

Г. С. Хагба

Абхазский государственный университет, г. Сухум, Абхазия

*В широкой области температур проведено исследование теплопроводности  $\kappa$  селенида (халькогенида) меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  стационарным методом, электропроводности  $\sigma$  и коэффициента термоЭДС,  $\alpha$  — компенсационным методом. Изучены отдельные механизмы переноса тепла. Показано, что основной вклад в перенос вносят решеточная  $\kappa_{\text{lat}}$  и электронная теплопроводности  $\kappa_{\text{el}}$ . Определены значения  $\kappa_{\text{lat}}$  и число Лоренца. Проанализирована зависимость  $\kappa_{\text{lat}}$  от состава селенида меди.*

Изучению теплофизических свойств полупроводников посвящено достаточное число работ, что вызвано необходимостью уточнения внутреннего строения конкретного материала [1—12]. Известно, что одним из перспективных полупроводниковых материалов является селенид одновалентной меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [1—5], тем не менее теплопроводность селенида меди мало изучена. Имеющиеся литературные данные по теплопроводности относятся в основном к соединениям, близким к стехиометрии.

В настоящей работе приведены результаты исследований теплопроводности селенида меди в области составов  $0,015 \leq x \leq 0,125$ .

Селенид одновалентной меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  является дырочным полупроводником с температурой плавления  $1150^\circ\text{C}$  [1]. Он характеризуется областью гомогенности  $0 \leq x \leq 0,212$  и существует в двух модификациях [2]. Температура полиморфного превращения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  равна  $\sim 410\text{ K}$ . С отклонением от стехиометрии она уменьшается, и на составах  $2-x > 0,012$  высокотемпературная модификация становится устойчивой уже при комнатной

температуре. Катионная подрешетка селенида меди сильно разупорядочена, что обуславливает сравнительно низкие значения теплопроводности.

Образцы для исследований приготавливали синтезом элементов (медь марки ОСЗ, селен марки В-3) в отпаянных кварцевых ампулах с последующим размолом слитков и горячим прессованием порошков в условиях вакуума. Пористость образцов не превышала 1 %. Теплопроводность измеряли абсолютным стационарным методом с тепловыми экранами на установке, описанной в [6]. Одновременно с теплопроводностью  $\kappa$  измерялись электропроводность  $\sigma$  и коэффициент термоЭДС  $\alpha$  компенсационным методом.

Точность измерений для теплопроводности  $\kappa$  составляла  $\pm 7\%$ , соответственно, для  $\sigma$  и  $\alpha$  она лежала в пределах  $\pm 3\%$ . По химическому составу сплавов определяли концентрацию  $n$  носителей тока, при этом принималось, что одной вакансии соответствует одна дырка [2]. В таблице приведены характеристики сплавов при комнатной температуре.

