УДК 543.42:54.16

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МЕЖЗОННЫЕ И ВНУТРИЗОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ

© 2007 г. **Е. Н. Рошак**; **П. С. Ширшнев**; **А. К. Пржевуский**, доктор физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: eugenina@yandex.ru, redshuhart@inbox.ru, przh1939@mail.ru

Показано, что в кристаллах германия спектр поглощения в области 1,6–15 мкм, возникающий из-за пластической деформации, в основном определяется двумя параметрами: исходной концентрацией носителей и степенью пластической деформации. Однозначная связь величины поглощения свободными носителями с электрическими параметрами выполняется только в случае не слишком большой степени деформации (< 6%).

Коды OCIS: 160.4760.

Поступила в редакцию 12.04.2007.

Введение

Настоящая статья посвящена новым данным, полученным в ходе продолжения исследований влияния пластической деформации на оптические спектры кристаллов германия, результаты которых описаны в работах [1, 2]. Эти исследования представляют интерес в практическом аспекте в связи с развитием новых технологий изготовления деталей методом высокотемпературного прессования. Кроме того, влияние пластической деформации на оптические свойства полупроводников практически не изучалось в фундаментальном аспекте.

Новые экспериментальные данные были получены в результате увеличения пластической деформации (от 6,5% до 13%) и за счет расширения круга исследуемых образцов. Были исследованы образцы *n*-типа с существенно большей, чем ранее, исходной концентрацией электронов, соответствующей удельному сопротивлению 0,3–2 Ом см. При обсуждении новых данных они рассматриваются в рамках единой схемы с ранее полученными результатами.

Методика

Исследовались монокристаллы германия *n*-типа, у которых исходное значение удельного сопротивления ($\rho_и$) изменялось в интервале 0,3–15 Ом см и плотность дислокаций не превышала 10^4 см$^{-2}$. Образцы имели форму дисков с типичными диаметром и толщиной 12 и 9 мм. Пластическая деформация образцов осуществлялась по методике, описанной в работе [2], путем сжатия вдоль направления [111]. Степень деформации (δ) определялась по изменению высоты образцов и составляла 4,5–13%.

Спектры поглощения в диапазоне 2,5–15 мкм до и после деформации измерялись на спектрофотометре Specord M82, а в диапазоне 1,6–2,5 мкм на спектрофотометре Cary-500. По результатам измерений определялись значения коэффициента поглощения (k).

Так как показатель преломления кристаллов германия имеет большую величину, при определении коэффициента поглощения по спектрам пропускания необходимо учитывать многократные отражения от обеих поверхностей образца. Для этой цели использовалась формула, приведенная в работах [1, 2]. Она рекомендована ГОСТ 3520-92 и применялась в большинстве работ, в которых изучались оптические свойства германия [3–5]. Оценка величины рассеяния света проводилась на спектрофотометре ИКС-29 по методике, применявшейся для этой цели в работе [6].

У кристаллов германия спектры поглощения и электрические параметры тесно связаны между собой, поэтому для всех образцов определялся тип проводимости и величина удельного сопротивления как до, так и после пластической деформации. Удельное сопротивление измерялось методом Ван дер Пау, а тип проводимости определялся по знаку термоэлектродвижущей силы.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Как уже отмечалось [2], пластическая деформация вызывает увеличение поглощения кристаллов германия во всем исследовавшемся диапазоне (1,6–15 мкм). Эти изменения представляют собой появление новых полос поглощения (на длинах волн 3,0, 4,6 и 10,0 мкм), а также размытие и сдвиг коротковолнового края поглощения. Таким образом, пластическая деформация влияет как на внутризонные, так и на межзонные оптические переходы.

Внутризонные переходы

Особенность германия состоит в том, что его пропускание в "рабочей области" определяется в основном поглощением свободных носителей (электронов и дырок). Поэтому существует зависимость между коэффициентом поглощения и электрическими параметрами [1–4]. Бишоп и Гибсон предложили простую схему, описывающую эту зависимость [3]. В этой схеме произведение концентрации электронов (N_e) и дырок (N_h) является константой C, зависящей только от температуры T и ширины запрещенной зоны E_g, и не зависящей от того, собственный проводник или допированный,

$$N_e N_h = C(T, E_g). \qquad (1)$$

Это соотношение широко используется при анализе полупроводников и получило наименование "закона действующих масс" по сходству его внешнего вида с химическим законом [7].

Ранее нами было установлено, что пластическая деформация образцов германия на 4,5–6,5% приводит к увеличению коэффициента поглощения и изменению электрических параметров – n-тип проводимости трансформировался в p-тип [2]. При этом для изучавшихся образцов с исходным значением удельного сопротивления 5–15 Ом см зависимость коэффициента поглощения от электрических параметров полностью описывалась схемой Бишопа и Гибсона, базирующейся на формуле (1).

Из наблюдавшихся изменений свойств кристаллов германия следовало, что наводимые пластической деформацией дислокации являлись в условиях эксперимента акцепторами. Этим могут быть объяснены как конверсия типа проводимости, так и увеличение поглощения, наблюдающиеся при пластической деформации. У дырок сечение поглощения больше, чем у электронов, поэтому поглощение в германии p-типа больше, чем поглощение в материале n-типа. Величина дырочного поглощения, наведенного пластической деформацией, тем больше, чем больше исходная концентрация электронов при одинаковой степени деформации. На рис. 1 и 2 представлены данные, зарегистрированные при одинаковой степени деформации образцов, имеющих разные значения исходного удельного сопротивления.

Результаты для кристаллов германия n-типа с большой исходной концентрацией электронов, соответствующей удельному сопротивлению 0,37–2,06 Ом см, существенно отличались от описанных выше результатов для кристаллов с удельным сопротивлением 5–15 Ом см. Было установлено, что в низкоомных образцах, также как и в высокоомных, пластическая деформация приводит к увеличению сопротивления и возрастанию коэффициента поглощения. Однако тип проводимости сохранялся даже при максимальной деформации $\delta = 13\%$. Этот факт согласуется с литературными данными о действии деформации на электрические свойства, согласно которым образцы германия n-типа с различным легированием после деформации изменяют тип проводимости на дырочный (конвертируют) при различных значениях степени деформации. При $N_e \approx 10^{12}$ см$^{-3}$ тип проводимости меняется уже при $\delta < 1\%$, а при $N_e \approx 10^{16}$ см$^{-3}$ для ее изменения необходима $\delta \approx 20\%$ [8]. Это представляется естественным: образцы n-типа с малым сопротивлением имеют большую плотность свободных электронов и чтобы их связать с акцепторами, нужно получить очень большое число дислокаций.

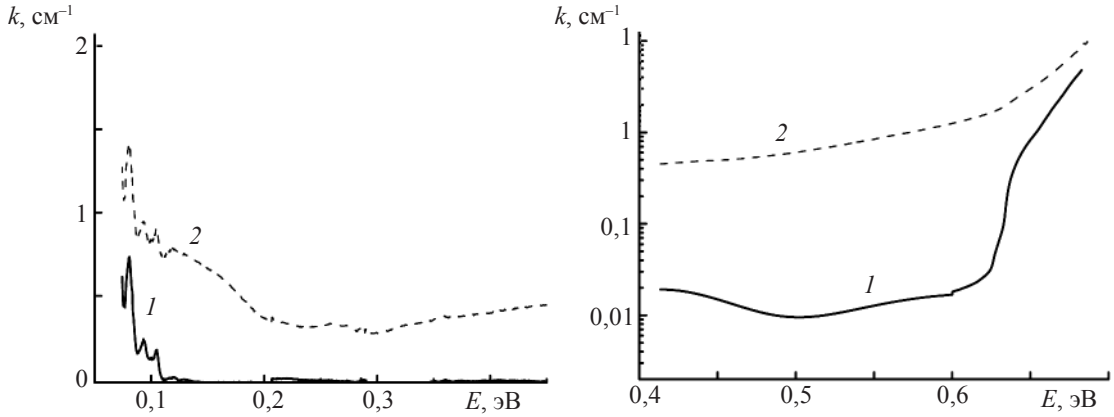


Рис. 1. Влияние пластической деформации на спектры поглощения образца с исходным удельным сопротивлением $\rho_и = 7{,}5$ Ом см. *1* – исходный образец, *2* – деформированный образец, степень деформации 4,5%. После деформации проводимость p-типа с сопротивлением $\rho_д = 6$ Ом см.

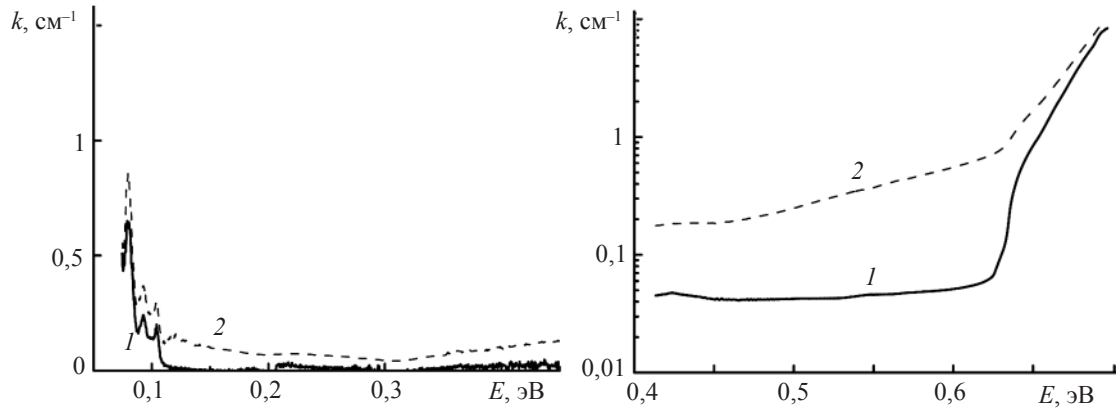


Рис. 2. Влияние пластической деформации на спектры поглощения образца с $\rho_и = 2{,}06$ Ом см. *1* – исходный образец, *2* – деформированный образец, степень деформации 4,5%. Сохранилась проводимость *n*-типа. $\rho_д = 5$ Ом см.

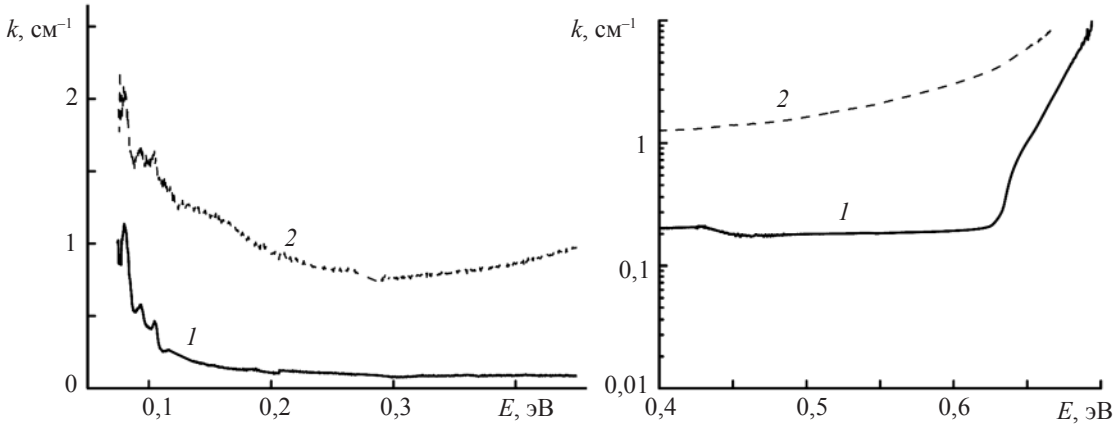


Рис. 3. Влияние пластической деформации на спектры поглощения образца с $\rho_и = 0{,}32$ Ом см. *1* – исходный образец, *2* – деформированный образец, степень деформации 13%. Сохранилась проводимость *n*-типа. $\rho_д = 2$ Ом см.

В отличие от результатов для случая пластической деформации высокоомных образцов данные, полученные для низкоомных образцов, в условиях большой деформации уже не описываются схемой Бишопа и Гибсона. Это говорит о нарушении "закона действующих масс" (1) для больших значений пластической деформации. Таким образом, для этого диапазона легирования возможно существование образцов с одинаковыми значениями электрических параметров и сильно различающимися спектрами поглощения. Например, одинаковые электрические параметры имеют недеформированный образец, представленный на рис. 2, и деформированный со спектром другого вида на рис. 3.

Для анализа результатов в случае большой величины деформации и высокой исходной концентрации электронов необходимо обратиться к сложной электрической модели дислокации, подробно рассматриваемой в [8, 9]. Эта модель исходит из представлений о дислокации в виде заряженной нити, заряды которой возникают в результате разрыва химических связей. Нить окружена областью пространственного заряда противоположного знака. В результате дислокация образует структуры в виде трубок, которые в литературе получили название "трубки Рида". При малых деформациях носители движутся вне дислокационных трубок, с увеличением деформации процент носителей, движущихся внутри трубок, сильно увеличивается и при больших деформациях движение происходит в основном в трубках. Отметим, что эффект очень чувствителен к значению степени деформации.

Согласно этой модели приведенные выше результаты, когда при сходстве электрических параметров спектры различны, можно объяснить разным механизмом проводимости. В одном случае электроны распространяются в свободном пространстве, в другом значительная часть электронов распрост-

раняется по трубкам, но части электронов эти трубки мешают распространяться. Материал становится электрически неоднородным.

Другая причина нарушения при большой деформации простого соотношения между проводимостью и коэффициентом поглощения состоит в том, что константа C в уравнении (1) зависит от ширины запрещенной зоны. При большой деформации в запрещенной зоне возникают дислокационные уровни, что уменьшает эффективную запрещенную зону и константа C становится зависящей от величины деформации.

Кроме поглощения свободных носителей, в широком диапазоне "области прозрачности" германия в поглощение вносят вклад переходы внутри валентной зоны. Значение этого вклада должно увеличиваться с ростом пластической деформации ввиду донорных свойств дислокаций [8].

Межзонные переходы

Межзонные переходы определяют положение и форму коротковолнового края поглощения. Еще в первой работе по влиянию пластической деформации на спектр германия было обнаружено, что этот край при деформации сдвигается в длинноволновую сторону [5]. Наши предыдущие исследования подтвердили эти наблюдения [2]. Спектры образцов, подвергнутых пластической деформации разной величины, показали, что сдвиг края и размытие его формы увеличиваются с ростом деформации.

При рассмотрении рис. 1–3, на которых представлены некоторые из полученных спектров в области коротковолнового края, возникают вопросы как о природе деформационных эффектов, так и о природе малого поглощения в области 0,45–0,60 эВ.

При регистрации этих спектров (рис. 1–3) не выделялся вклад рассеяния света. Вместе с тем, есть основания полагать, что пластическая деформация должна увеличивать рассеяние. Исследование рассеяния света кристаллами германия представляет серьезную экспериментальную проблему, которой в последнее время стало уделяться внимание [10, 11].

Чтобы оценить рассеяние в образцах, мы провели измерения по методике, описанной в работе [6]. На инфракрасном спектрофотометре такого же типа, который использовался в [1] (ИКС-29), прописывались два спектра при двух положениях образца в кюветном отделении (на щели источника и на щели монохроматора).

В результате для диапазона 0,45–0,60 эВ было зафиксировано изменение сигнала примерно на 1% для недеформированных образцов и на 3% для образца с деформацией 6,5%.

При этом отметим, что значение коэффициента поглощения в этом диапазоне для исходных недеформированных образцов коррелирует с величиной удельного сопротивления.

Таким образом, можно сделать вывод, что в диапазоне 0,45–0,60 эВ для недеформированных образцов потери света из-за рассеяния и поглощения носителями примерно равны, а для деформированных потерями при рассеянии можно пренебречь. Наблюдаемое в этом диапазоне довольно значительное поглощение естественно приписать оптическим переходам с участием дислокационных состояний.

Выводы

1. В кристаллах германия действие пластической деформации на спектры свободных носителей в основном определяется двумя параметрами: исходной концентрацией носителей и величиной пластической деформации.

2. В случае деформации образцов германия с малой исходной концентрацией электронов выполняется закон действующих масс: тип проводимости и величина сопротивления полностью определяют спектр.

3. Для образцов с большой исходной концентрацией электронов при больших значениях пластической деформации $\delta > 6\%$ "закон действующих масс" нарушается, что вызвано принципиальной макро- и микронеоднородностью материала.

В заключение авторы выражают благодарность В.Н. Ветрову, А.Б. Борисенкову и В.А. Письменному за проведение экспериментов по пластической деформации кристаллов германия и за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Маколкина Е.Н.*, *Пржевуский А.К.* Влияние структурных дефектов на оптические свойства кристаллов германия // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 11. С. 64–67.
2. *Пржевуский А.К.*, *Маколкина Е.Н.* Влияние пластической деформации на спектр поглощения кристаллов германия // Оптический журнал. 2007. Т. 74. № 2. С. 73–77.
3. *Bishop P.J.*, *Gibson A.F.* Absorption coefficient of germanium at 10,6 mkm // Appl. Opt. 1973. V. 12. P. 2549–2550.
4. *Capron E.D.*, *Brill O.L.* Absorption coefficient as a function of resistance for optical germanium at 10,6 mkm // Appl. Opt. 1973. V. 12. P. 569–572.
5. *Lipson H.G.*, *Burstein E.*, *Smith P.L.* Optical properties of Plastically Deformed Germanium // Phys. Rev. 1955. V. 99. P. 444–445.
6. *Каплунов И.А., Колесников А.И.* Влияние характеристик германия на рассеяние ИК излучения // Поверхность. 2002. № 2. С. 14–19.

7. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
18. *Осипьян Ю.* Электронные свойства дислокаций в полупроводниках. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 320 с.
19. *Матаре Г.* Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974. 464 с.
10. *Каплунов И.А., Колесников А.И., Талызин И.В., Седова Л.В., Шайович С.Л.* Измерение коэффициентов ослабления света кристаллами германия и парателлурита // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 7. С. 76–80.
11. *Каплунов И.А., Колесников А.И., Шайович С.Л.* Рассеяние света монокристаллами парателлурита и германия // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 3. С. 51–54.