

РАССЕЯНИЕ СВЕТА МОНОКРИСТАЛЛАМИ ПАРАТЕЛЛУРИТА И ГЕРМАНИЯ

© 2005 г. И. А. Каплунов*, канд. физ.-мат. наук; А. И. Колесников*, канд. физ.-мат. наук;
С. Л. Шайович**, И. В. Талызин*

* Тверской государственный университет, г. Тверь

** ВНЦ "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", Санкт-Петербург

E-mail: Ivan.Kaplunov@tversu.ru

В монокристаллах парателлуриата (α - TeO_2) рассеяние лазерного света с длинами волн 0,53 и 0,63 мкм изучено путем фиксации и анализа изображений поперечных сечений пучков, прошедших через образцы. В кристаллах германия с помощью метода, основанного на применении фотометрического шара, и спектрофотометрического метода исследовано рассеяние света с длинами волн 2–25 мкм. Установлено, что в обоих материалах имеет место малоугловое рассеяние Ми с соответствующими резонансами. На основании данных о частотах резонансов, а также по виду индикатрис сделаны выводы о размерах, концентрациях и физической природе характерных рассеивающих неоднородностей в кристаллах.

Коды OCIS: 290.0290, 290.4020.

Поступила в редакцию 26.10.2004.

Введение

С целью повышения характеристик оптических и акустооптических устройств проводятся исследования влияния особенностей реальной структуры и примесного состава кристаллов на коэффициенты ослабления света. При этом, как правило, без каких-либо оценок коэффициенты ослабления, вычисленные на основании измеренных посредством оптических способов коэффициентов пропускания, целиком относят к поглощению, не отделяя и не рассматривая вклад в экстинкцию процессов рассеяния [1–5]. Что касается монокристаллов германия, то известно лишь несколько экспериментальных работ, в которых рассеяние измерялось и обсуждалась физическая природа рассеивающих неоднородностей [6–9]. Рассеяние света монокристаллами парателлуриата практически вообще не исследовано. Тем не менее, проблема уменьшения рассеяния света актуальна для обоих материалов. Это в особенности справедливо для тепловизионных устройств на основе германия и для акустооптических фильтров на основе парателлуриата. Рассеянный свет неизбежно создает дополнительные шумы в приемных трактах устройств и снижает качество фиксируемой видеоинформации.

Ослабление света, характеризующееся коэффициентом ослабления (экстинкции) α , подчиняется закону Бугера–Ламберта:

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) = I_0 \exp[-(\alpha_p + \alpha_n)L], \quad (1)$$

где I_0 и I – интенсивности входящего в образец и выходящего из него света; L – толщина образца; α_p и α_n – коэффициенты рассеяния и поглощения. Для некоторых веществ – стекол, кристаллов, жидкостей

и газов – соотношения между рассеянием и поглощением измерены достаточно точно [10]. У ряда материалов в определенных спектральных диапазонах рассеяние не только сопоставимо с поглощением, но может являться и преобладающим механизмом ослабления света. Помимо оптических методов, существует и калориметрический метод измерения световых потерь, который заключается в измерении количества тепла, выделяющегося в образце при прохождении через него света. Следует заметить, что применяющие данный метод исследователи иногда считают, что измеряют чистое поглощение [11]. В действительности для этого нет никаких оснований, поскольку свет, рассеянный в образце, также почти целиком поглощается после многократных переотражений. Поскольку калориметрический метод не позволяет отделить рассеяние от экстинкции, он может давать только завышенные значения коэффициентов поглощения – тем более завышенные, чем интенсивнее рассеяние. В этом смысле более надежными являются оптические методы, при которых вышедший из образцов рассеянный свет измеряется непосредственно.

Рассеяние в монокристаллах парателлуриата

На рис. 1 представлены полученные в ИК диапазоне спектральные зависимости коэффициентов пропускания света монокристаллом парателлуриата с толщиной 10 мм, придвинутого вплотную к входной диафрагме спектрофотометра (ИКС-29) (кривая 1) и отодвинутого от нее на расстояние ΔL , равное 30 мм (кривая 2). В соответствии с методикой измерений и теорией, развитой в [8], по разности в

коэффициентах пропускания, обусловленной тем, что часть рассеянного излучения в положении 2 уже

не попадает в фотоприемник, можно получить данные об индикатрисе рассеяния, а именно:

$$\tau_L/\tau_{L+\Delta L} = \frac{\int_0^{\arcsin(r/\sqrt{L^2+r^2})} I(\lambda, \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\arcsin(r/\sqrt{(L+\Delta L)^2+r^2})} I(\lambda, \theta) \sin \theta d\theta}, \quad (2)$$

где L – расстояние от входной диафрагмы прибора до фотоприемника, r – полуширина фотоприемника, θ – угол рассеяния на воздухе, τ_L и $\tau_{L+\Delta L}$ – коэффициенты пропускания, измеренные вблизи входной диафрагмы прибора и на расстоянии ΔL от нее соответственно.

Хорошо заметно, что отношение (2) действительно является функцией не только угла, но и длины волны. В частности, разница в пропускании между кривыми 1 и 2 достигает максимума ~8% для длины волны в воздухе $\lambda \sim 2,5$ – $2,7$ мкм или в кристалле $\lambda_{кр} \sim 1,1$ – $1,2$ мкм. Это свидетельствует о близости размеров рассеивающих неоднородностей к 1–2 мкм. Углы рассеяния в кристалле θ' могут быть получены из углов рассеяния на воздухе θ по очевидной формуле $\theta' = \arcsin(\sin \theta/n)$, где n – показатель преломления. В качестве значений $n(\lambda)$ выбирались усредненные значения $\bar{n}(\lambda)$ между показателями преломления для необыкновенного (n_e) и обыкновенного лучей (n_o):

$$\bar{n}(\lambda) = [n_e(\lambda) + n_o(\lambda)]/2. \quad (3)$$

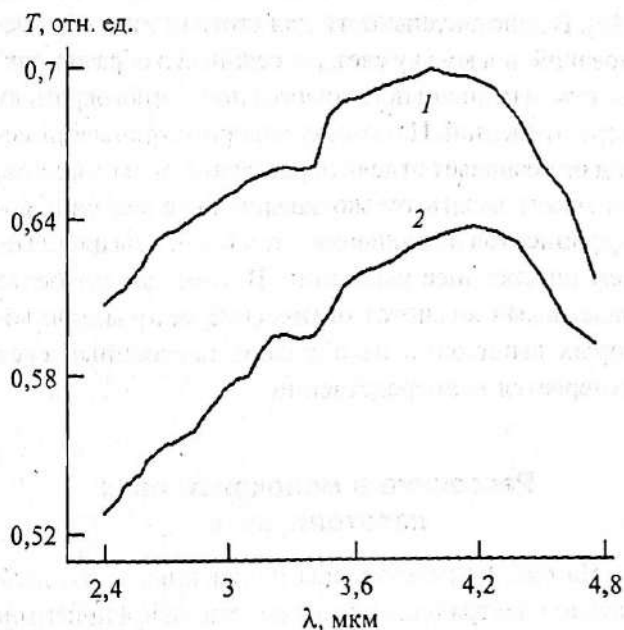


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания света монокристаллом парателлурита толщиной 10 мм. 1 – кристалл придвинут к диафрагме, 2 – кристалл отодвинут на расстояние $\Delta L = 30$ мм. Оптическая ось схемы совпадает с направлением $[001]$ в кристалле.

Значения $n_e(\lambda)$ и $n_o(\lambda)$ были получены из рассчитанных в настоящей работе дисперсионных зависимостей по данным работы [1]. Эти зависимости имеют вид

$$\begin{aligned} n_o(\lambda) &= a_o + b_o/\lambda^2 + c_o/\lambda^4, \\ n_e(\lambda) &= a_e + b_e/\lambda^2 + c_e/\lambda^4, \end{aligned} \quad (4)$$

где a , b , c – коэффициенты; $a_o = 2,1799$, $a_e = 2,3202$; $b_o = 2,5568 \times 10^{-2}$ мкм², $b_e = 2,8532 \times 10^{-2}$ мкм²; $c_o = 2,5622 \times 10^{-3}$ мкм⁴, $c_e = 3,2808 \times 10^{-3}$ мкм⁴.

Приближение (3) оказывается оправданным, поскольку относительная погрешность при измерении коэффициентов пропускания имеет порядок 10^{-2} , в то время как при совпадении направления первичного пучка с оптической осью $[001]$ в кристалле парателлурита для углов рассеяния в пределах 10° отношения $[n_e - n_o]/n_e$ имеют порядки, не превышающие 10^{-3} . Расчеты индикатрисы рассеяния по формуле (2) с учетом (3) и (4) показывают, что в диапазоне длин волн 2–5 мкм основная часть рассеянного потока (от 92 до 99%) сосредоточена в конусе с углом полураствора (в кристалле) менее 2° .

В видимом диапазоне рассеяние в парателлурите изучалось с помощью лазеров. Лазер с диодной накачкой на кристалле YAG:Nd³⁺ с удвоением частоты давал поляризованное в вертикальной плоскости непрерывное излучение зеленого цвета с длиной волны 0,53 мкм и регулируемой мощностью от 5 до 500 мВт. Другой применявшийся лазер – это трехчастотный гелий-неоновый лазер с длинами волн излучения 0,63, 1,15, 3,39 мкм. Для измерений использовалось излучение только на первой длине волны 0,63 мкм мощностью 10 мВт, поляризованное в вертикальной плоскости. Третий, также гелий-неоновый, одночастотный лазер давал неполяризованное излучение с длиной волны 0,63 мкм мощностью 2 мВт. Все лазеры генерировали на поперечной моде TEM₀₀ с поперечным сечением пучка в виде круга с гауссовым распределением интенсивности по радиусу от центра. Ширина пучка (по уровню e^{-2}) составляла у лазера на YAG 2,9 мм, у газовых лазеров – 2,4 мм.

Исследованные кристаллы парателлурита представляли собой прямоугольные параллелепипеды с отполированными гранями. Размеры образцов до-

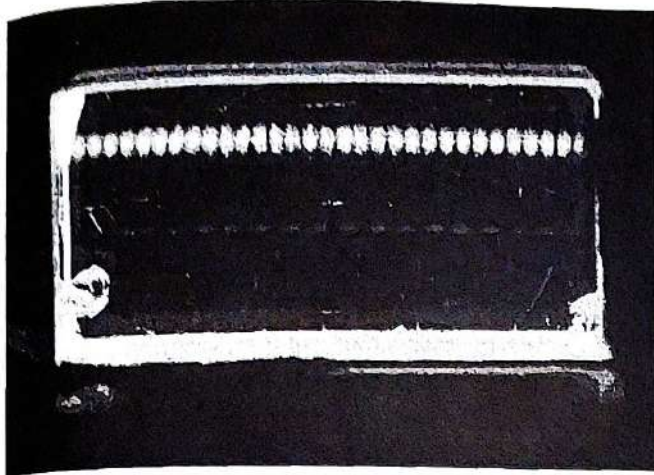


Рис. 2. Дисперсия гиротропии, наблюдаемая при рассеянии поляризованного света монокристаллом TeO_2 . Верхний луч – $\lambda = 0,53$ мкм, мощность излучения 100 мВт. Нижний луч – $\lambda = 0,63$ мкм, мощность излучения 10 мВт.

ходили до $60 \times 25 \times 25$ мм вдоль кристаллографических направлений $[110]$, $[001]$ и $[\bar{1}10]$. В соответствии с принятой в настоящее время качественной, основанной на визуальных наблюдениях, системой оценки парателлурита по интенсивности рассеяния исследованные образцы относились ко всем трем градациям: А, В, С – в порядке ухудшения качества. Средняя плотность дислокаций в образцах находилась в пределах от 7×10^2 до 2×10^5 см $^{-2}$. В них отсутствовали пузырьки, трещины и визуально различимые инородные включения.

Изучались как прошедшие сквозь кристаллы и частично рассеянные пучки света, так и пучки, распространявшиеся по пустому пространству. Последние использовались для вычитания из изображений пучков, прошедших сквозь кристаллы, с целью выявления только рассеянного света. Распределение интенсивности света в лазерных пучках изучалось в полностью затемненном помещении либо непосредственно на экране, расположенном на расстоянии 3,5 м от образцов, с помощью цифровой фотокамеры либо с помощью устанавливаемой на таком же расстоянии соосно с пучком охлаждаемой ПЗС-матрицы.

Рассеяние видимого света в парателлурите градации В и особенно С хорошо заметно даже под углами θ , близкими к $\pi/2$. На рис. 2 сверху линейно поляризованный луч зеленого цвета мощностью 100 мВт входит справа в кристалл парателлурита с градацией качества по рассеянию В. Луч распространяется вдоль оптической оси $[001]$. Внизу – красный луч гелий-неонового лазера (0,63 мкм, 10 мВт). Лазерные лучи разбиваются на периодические светящиеся и темные участки. Данный эффект связан с вращением плоскости поляризации при распространении света в кристаллах парателлурита. Цент-

ры светлых участков соответствуют ориентации вектора напряженности E в плоскости, перпендикулярной к направлению наблюдения. В центрах темных участков ориентация вектора E соответствует направлению наблюдения. Парателлурит обладает чрезвычайно высоким удельным вращением плоскости поляризации света при его распространении вдоль оси $[001]$ – от 400 до 150 град/мм в видимом диапазоне [12]. Дисперсия гиротропии отчетливо видна на рис. 2 – периоды “погасания” для красного света примерно в 1,7 раз больше, чем для зеленого. Таким образом, наблюдается совместное проявление сразу четырех оптических эффектов: рассеяний света, поляризации света при рассеянии, гиротропии и дисперсии гиротропии. Пожалуй, ни в одном из известных минералов или искусственных кристаллов эти эффекты не наблюдаются одновременно и настолько ярко.

Изучение рассеяния на первоначальном этапе заключалось в фиксации изображения луча лазера, распространявшегося по пустому пространству и не проходившего сквозь кристалл. Соответствующее распределение интенсивности, вычисленное с помощью разработанной компьютерной программы путем усреднения по коаксиальным кольцам вокруг центра пучка, представлено на рис. 3.

На рис. 4, 5 представлены картины, полученные при освещении удаленного экрана лучами поляризованного ($\lambda = 0,53$ мкм) и неполяризованного ($\lambda = 0,63$ мкм) лазерного света, прошедшими в направлении $[001]$ сквозь пластинку с толщиной 10 мм, изготовленную из монокристалла парателлурита градации качества А по рассеянию. Для отсечения центральных наиболее ярких областей пучков, соответствующих прямо прошедшему или рас-

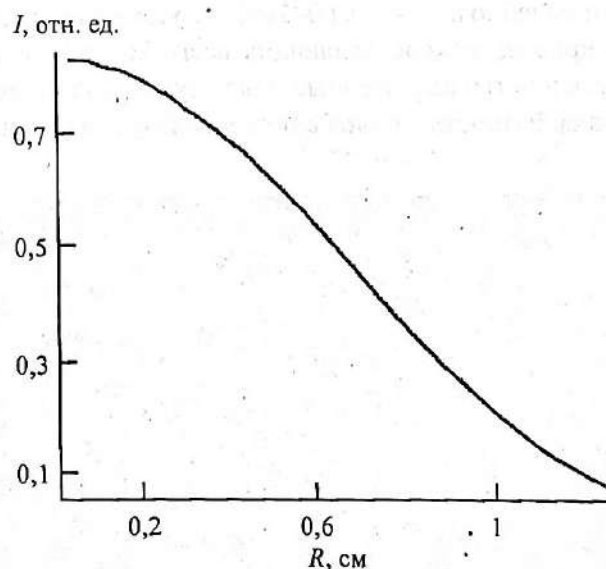


Рис. 3. Гауссово распределение интенсивности в сечении лазерного луча, не прошедшего сквозь кристалл TeO_2 .

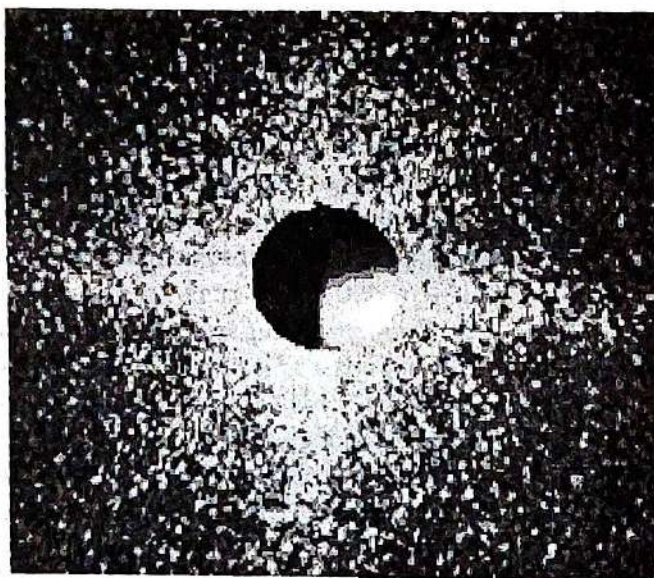


Рис. 4. Рассеяние монокристаллом парателлурита лазерного поляризованного света ($\lambda = 0,53$ мкм), наблюдаемое на удаленном экране.

сеянному свету, на экране вырезано отверстие с радиусом 1 см. При отсутствии отверстия сильная засветка от центра пятна препятствует измерениям рассеянного света.

Результаты компьютерной обработки полученных изображений представлены в виде графиков на рис. 6. Зависимость 2 соответствует красному неполяризованному свету, 1 – зеленому поляризованному.

На графиках рис. 6 и на рис. 5 заметны максимумы и минимумы интенсивности света, предсказываемые теорией Ми при малоугловом рассеянии. В частности, на краю отверстия в экране интенсивность рассеянного света меньше, чем интенсивность в близко расположенном первом максимуме. Далее по радиусу интенсивность рассеяния почти линейно падает на 60–70% для углов рассеяния (в кристалле), составляющих всего $20'-30'$. Имеются и четко выраженные максимумы второго порядка. Разность в положениях максимумов на кри-

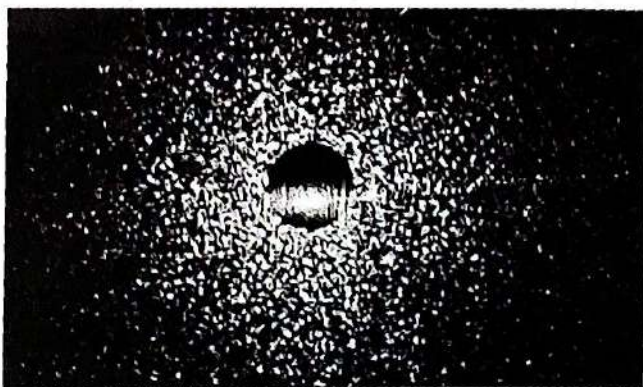


Рис. 5. Рассеяние монокристаллом парателлурита лазерного неполяризованного света ($\lambda = 0,63$ мкм), наблюдаемое на удаленном экране.

вых 1 и 2 коррелирует с различием в длинах волн излучения. Горизонтальная полоса с более высокой интенсивностью рассеянного света на рис. 4 не связана с какими-либо дефектами на поверхностях или внутри кристалла и обусловлена только поляризацией использованного лазерного излучения.

Как следует из теории рассеяния Ми [10], при оценке средних расстояний между рассеивающими неоднородностями можно с достаточной точностью пользоваться формулами для дифракции Брэгга на объемной периодической структуре. Таким образом, среднее расстояние между неоднородностями $\bar{a}$ может быть найдено из соотношения

$$\bar{a} = \frac{nm\lambda}{2 \sin \arctg(r/L)}, \quad (5)$$

где n – показатель преломления кристалла, m – порядок максимума, λ – длина волны света, L – расстояние от кристалла до экрана, r – расстояние от оси пучка до дифракционного максимума. Расчеты по формуле (5) дают для величины $\bar{a}$ значение 180 мкм. Следует отметить, что данное расстояние соответствует среднему расстоянию между дислокациями при их средней плотности $3 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$. А именно такая средняя плотность дислокаций была зафиксирована в исследованном образце посредством метода селективного химического травления. Средние размеры самих неоднородностей $\sim 1-2$ мкм приблизительно соответствуют размерам примесных облаков и дислокационных петель. Во всех изученных монокристаллах парателлурита интенсивности рассеянного света коррелируют с концентрациями примесей и плотностями дислокаций.

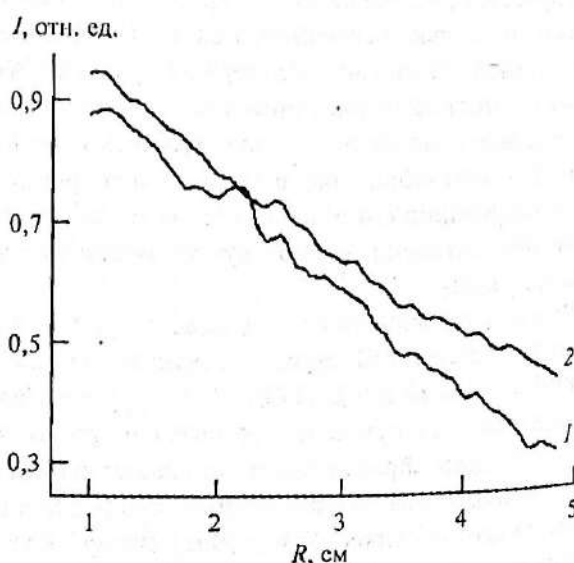


Рис. 6. Зависимости средней интенсивности света, рассеянного монокристаллом парателлурита, от расстояния до центра луча. 1 – поляризованный свет, $\lambda_{\text{зел}} = 0,53$ мкм; 2 – неполяризованный свет, $\lambda_{\text{кр}} = 0,63$ мкм.

Рассеяние в кристаллах германия

Изучение рассеяния света проводилось на образцах, вырезанных в виде плоскопараллельных пластин с толщиной 1 см из монокристаллов и поликристаллов германия с диаметром 28–50 мм, выращенных по способу Чохральского.

С помощью метода, использующего кривые пропускания, получаемые на спектрофотометре ИКС-29 при различных положениях образцов относительно входной диафрагмы прибора [8], исследовано рассеяние света чистыми и легированными кремнием и сурьмой монокристаллами германия в диапазоне длин волн 2,4–25 мкм. Для легированных сурьмой монокристаллов индикатриса рассеяния, рассчитанная по формуле (2) для длины волны 10,6 мкм, показана на рис. 7. Обнаруженные резонансы Ми дают для размеров рассеивающих неоднородностей значения, лежащие в интервале 5–15 мкм.

Другой метод, использованный при изучении рассеяния света кристаллами германия – это метод фотометрического шара, применяемый при проверке оптических систем ИК устройств. Он позволяет регистрировать долю рассеиваемого излучения в виде отношения освещенности в изображении черного объекта (т. е. неизлучающего и неотражающего) к освещенности в изображении яркого фона.

Результаты измерений для монокристаллов, выполненные в области спектра 2–3 мкм, представлены на рис. 8. Рассеяние для всех исследуемых кристаллов имеет высокие значения в начале и конце слитков, минимальные значения наблюдаются в средней части (за исключением образцов, совмест-

но легированных сурьмой и кремнием). Несколько меньшие значения рассеяния отмечаются для нелегированного германия. Исследования показывают, что близкие значения рассеяния могут отвечать кристаллам со значительно отличающейся структурой – плотность дислокаций и количество малоугловых границ намного выше в кристалле, легированном кремнием. Однако существует прямая связь плотности дислокаций и концентрации примесей (электроактивных) с величиной рассеяния.

Как показывают измерения, поликристаллический германий значительно сильнее рассеивает свет, чем монокристаллы германия; уровень рассеяния в них выше, чем в монокристаллах на несколько процентов.

Возникновение эффекта рассеяния излучения в ИК диапазоне длин волн в германии может определяться наличием термоупругих напряжений, дефектов кристаллической решетки – дислокаций и малоугловых границ, примесей (электрически активных и нейтральных) – легирующих и фоновых.

Максимальная зафиксированная в опытах доля рассеянного света 23% соответствует коэффициенту рассеяния $\alpha_{p(\max)} = 0,26 \text{ см}^{-1}$, а минимальная – 0,6% – коэффициенту рассеяния $\alpha_{p(\min)} = 6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Следует заметить, что данные значения определяют лишь нижнюю границу для коэффициентов рассеяния, поскольку в связи с частичным поглощением рассеянного света внутри образцов истинные значения α_p на самом деле выше. Таким образом, найденные коэффициенты рассеяния оказываются вполне сопоставимыми с коэффициентами, приписываемыми поглощению.

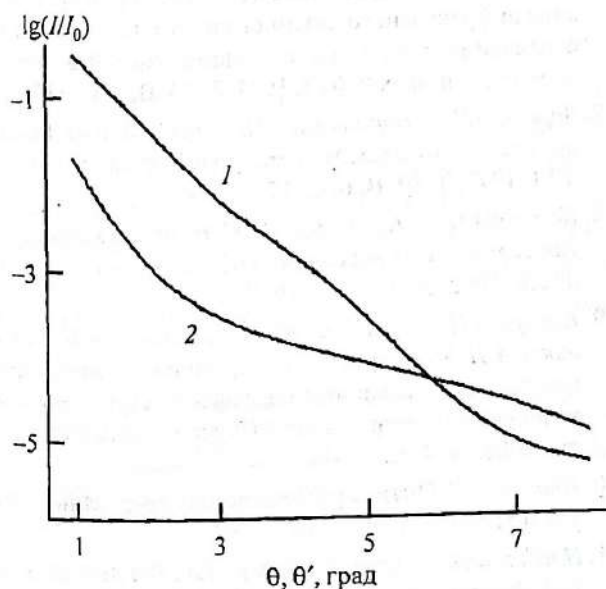


Рис. 7. Угловые зависимости светового потока ($\lambda = 10,6 \text{ мкм}$), рассеянного монокристаллом Ge, легированным сурьмой. 1 – для света, вышедшего из образца (θ); 2 – рассеяние внутри образца (θ').

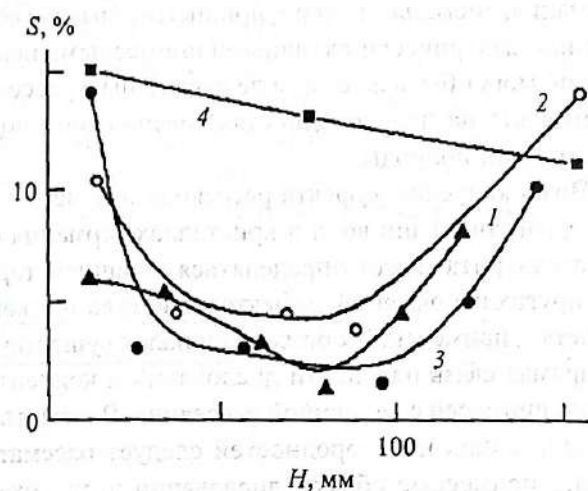


Рис. 8. Изменение доли рассеянного излучения (S) по длине (H) кристаллов германия: 1 – нелегированного, 2 – легированного сурьмой, 3 – легированного кремнием, 4 – легированного сурьмой и кремнием.

Закключение

Применение прямых и косвенных методов измерения света, рассеиваемого монокристаллами парателлурита и германия в диапазонах длин волн 0,35–5 и 2–25 мкм соответственно, выявило ряд общих для обоих материалов закономерностей.

В указанных диапазонах имеет место малоугловое рассеяние Ми, при котором до 99% рассеянного света идет под углами (в кристаллах) к оси первичного пучка, не превышающими 1° – 2° . При этом размеры рассеивающих неоднородностей близки к длинам волн излучения. Обнаружены резонансы Ми: в германии – в диапазоне длин волн 5–15 мкм, в парателлурите – при 1–2 мкм.

В индикатрисах рассеяния, относящихся к парателлуриту, обнаружены максимумы и минимумы, отличные от 0° , 90° и 180° , по которым определены средние расстояния между неоднородностями. Эти расстояния – от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров – коррелируют со средними расстояниями между дислокациями при их плотности в кристаллах от 10^2 до 10^5 см $^{-2}$. В обоих типах кристаллов при толщине образцов 1 см общие световые потери, связанные с рассеянием, могут достигать от 0,5 до 20% в зависимости от дефектов структуры: дислокаций, малоугловых границ, линий скольжения и примесей. Поликристаллы германия с размером зерен 1,5–3 мм рассеивают свет в несколько раз интенсивнее, чем монокристаллы.

Соответствующие потерям коэффициенты рассеяния α_r для TeO_2 и Ge (от 10^{-3} до 10^{-1} см $^{-1}$), входящие в коэффициенты ослабления (экстинкции) света, во многих образцах соизмеримы с самими коэффициентами экстинкции. Это необходимо учитывать при интерпретации результатов измерений коэффициентов ослабления особенно в кристаллах германия, поскольку потери, приписываемые поглощению электрически-активными примесными центрами, могут быть на самом деле связаны с рассеянием света на неоднородностях совершенно иной физической природы.

Возникновение эффекта рассеяния излучения в ИК диапазоне длин волн в кристаллах германия и парателлурита может определяться наличием термоупругих напряжений, дефектов кристаллической решетки, примесей. В обоих материалах существует прямая связь плотности дислокаций и концентрации примесей с величиной рассеяния. В качестве рассеивающих неоднородностей следует рассматривать примесные облака, дислокации и дислокационные петли, декорированные примесями.

Отжиг кристаллов германия при температуре 790–880 °С в течение 14–28 ч приводит к снижению

интенсивности рассеяния света в несколько раз. Это свидетельствует об изменении размеров и формы неоднородностей, а также о возможном их распаде.

Полученные результаты указывают на возможные пути снижения световых потерь, связанных с рассеянием. Это и длительный высокотемпературный отжиг, и применение сверхчистого исходного сырья и в первую очередь совершенствование технологий выращивания германия и парателлурита по способу Чохральского. Оно должно заключаться в создании условий, обеспечивающих максимальную структурную однородность материалов за счет снижения флуктуаций температуры расплава и мгновенных скоростей роста кристаллов парателлурита и германия.

Авторы выражают благодарность В.Я. Молчанову (НТЦ акустооптики) за помощь в предоставлении оборудования, проведении экспериментов и участие в обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В. и др. Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука, 1982. 632 с.
2. Hass H., Bendow B. Residual Absorption in Infrared Materials // Appl. Opt. 1977. V. 16. № 11. P. 2882–2890.
3. Карлов Н.В., Сисакян Е.В. Оптические материалы для CO_2 -лазеров // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44. № 8. С. 1631–1638.
4. Bishop P.J., Gibson A.F. Absorption coefficient of Germanium at 10,6 μm // Appl. Opt. 1973. V. 12. № 11. P. 2549–2550.
5. Маколкина Е.Н., Пржевальский А.К. Влияние структурных дефектов на оптические параметры кристаллов германия // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 11. С. 64–67.
6. Воронков В.В., Воронкова Г.И., Зубов Б.В. и др. Рассеяние инфракрасного лазерного излучения – метод исследования локальных неоднородностей в чистых полупроводниках // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 1. С. 117–125.
7. Воронков В.В., Воронкова Г.И., Зубов Б.В. и др. Рассеяние света, обусловленное микродефектами в Si и Ge // ФТТ. 1977. Т. 19. В. 6. С. 1784–1791.
8. Каплунов И.А., Колесников А.И. Влияние характеристик германия на рассеяние ИК излучения // Поверхность. 2002. № 2. С. 14–19.
9. Каплунов И.А., Смирнов Ю.М., Долматов А.Б., Колесников А.И. Монокристаллы германия для инфракрасной техники: выращивание, дефекты структуры и оптические характеристики // Перспективные материалы. 2003. № 4. С. 35–41.
10. Иванов А.П. Оптика рассеивающих сред. Минск: Наука и техника, 1969. 571 с.
11. Hutchinson C.J., Lewis C., Savage J.A., Pitt A. Surface and bulk absorption in Germanium at 10,6 μm // Appl. Opt. 1982. V. 21. № 8. P. 1490–1495.
12. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. С. 304.