

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

© 2007 г. А. К. Пржеvusский, доктор физ.-мат. наук; Е. Н. Маколкина

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

E-mail: przh1939@mail.ru, emakolkina@yahoo.com

Показано, что пластическая деформация кристаллов германия приводит к изменениям его спектра поглощения во всей области прозрачности. Эти изменения приписаны влиянию деформации на три механизма поглощения света: прямой межзонный, прямой внутрizonный и поглощение свободными носителями.

Коды OCIS: 160.4760.

Поступила в редакцию 30.08.2006.

Введение

Исследование влияния пластической деформации на спектр поглощения кристаллов германия в прикладном аспекте представляет интерес по двум обстоятельствам: во-первых, при высокотемпературном синтезе кристаллы подвергаются в той или иной степени пластической деформации и, во-вторых, в последнее время получил развитие метод изготовления оптических деталей сложной формы из германия путем неоднородной пластической деформации [1].

Кроме того, такие исследования представляют интерес в фундаментальном аспекте. На микроскопическом уровне пластическая деформация означает образование большого числа новых дислокаций. Электронные свойства дислокаций в полупроводниках служили предметом многочисленных исследований, которые показали чрезвычайную сложность наблюдаемых при их участии явлений (см. монографии [2, 3]). В частности, было показано, что пластическая деформация кристаллов германия влияет на их удельное сопротивление и может менять n -тип проводимости на p -тип [3, 4]. Эти данные указывают на то, что пластическая деформация должна влиять на спектр поглощения германия, так как он у этого материала тесно связан с электрическими параметрами – типом и величиной проводимости [5–7]. Исследование спектра поглощения можно рассматривать как дополнительный источник информации об электрических свойствах дислокаций.

Имеющиеся экспериментальные данные о влиянии пластической деформации на спектр поглощения германия немногочисленны и порой противоречивы [4, 8–10]. В частности, в работе [4] были отмечены уширение и сдвиг коротковолнового края при пластической деформации. В работах [8–10] наблюдалось влияние пластической деформации на

спектр свободных носителей, измеренный при низкой температуре (77 К). Влияния деформации на спектры поглощения носителей при комнатной температуре авторы не наблюдали, хотя есть основания полагать, что такое влияние существует. В работе [10] электрические параметры не измерялись. Ни в одной из работ не изучалось влияние инверсии типа проводимости, наводимой пластической деформацией, на поглощение носителей. Также не рассматривалось влияние деформации на прямые переходы внутри валентной зоны.

Задача настоящей работы состояла в исследовании влияния пластической одноосной деформации на спектр поглощения кристаллов германия, измеряемый при комнатной температуре, во всей области прозрачности. При этом одновременно определялись изменения электрических параметров образцов.

Методика

Исследовались монокристаллы германия, которые до деформации имели n -тип проводимости, удельное сопротивление 5–15 Ом см и плотность дислокаций не более 10^4 см⁻². Плотность дислокаций измерялась по методике [11]. Удельное сопротивление определялась методом Ван дер Пау [12], а тип проводимости – методом горячего зонда [11]. Германиевые образцы размером $\varnothing 12 \times 9$ мм деформировались в специальной вакуумной печи с прессом при неглубоком вакууме 10^{-3} торр. Чтобы обеспечить возможность пластической деформации, образцы сначала нагревались со скоростью 13 град/мин до температуры 650 °С, затем в течение 20 мин одноосно сжимались давлением 7,9–15,9 кг/мм² вдоль направления [111]. После окончания деформации и снятия нагрузки образцы охлаждались инерционно в печи до комнатной температуры. Степень деформации опреде-

лялась по изменению размера образцов и составляла 4,5–6,5%.

Спектры поглощения в диапазоне 2,5–15 мкм до и после деформации измерялись с помощью спектрофотометра Specord M82, а в диапазоне 1,6–2,5 мкм – с помощью спектрофотометра Cary-500. По результатам измерений определялись значения коэффициента поглощения k и его изменения Δk , вызванные деформацией.

$$k(\lambda) = -1/t \ln \left[\sqrt{\left(\frac{1}{\tau(\lambda)} \frac{8n^2}{(n-1)^4} \right)^2 + \left(\frac{n+1}{n-1} \right)^4} - \frac{1}{\tau(\lambda)} \frac{8n^2}{(n-1)^4} \right], \quad (1)$$

где $\tau(\lambda)$ – измеренный спектральный коэффициент пропускания, t – толщина образца, n – показатель преломления для длины волны λ . Значения показателя преломления германия брались из справочника [13].

Поскольку для кристаллов германия спектры поглощения и электрические параметры тесно связаны между собой, спектр поглощения, тип проводимости и удельное сопротивление определялись как до, так и после пластической деформации.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Проведенные измерения показали, что пластическая деформация вызывает увеличение поглощения кристаллов германия во всем исследованном диапазоне, однако это увеличение не является монотонной функцией длины волны, как должно быть в случае, если бы Δk было обусловлено увеличением рассеяния света. Фактически пластическая деформация приводит к появлению новых широких полос поглощения с максимумами на длинах волн 3,0, 4,6 и 10,0 мкм, а также к размытию и сдвигу коротковолнового края поглощения.

В отдельных экспериментах исследовалось влияние на спектры только нагревания без деформации [14]. Оказалось, что нагревание до температуры 650 °С, при которой проводилась деформация, без деформации не приводит к появлению выраженных максимумов в спектре поглощения.

Согласно имеющимся представлениям [15, 16] наблюдаемые при пластической деформации изменения спектров могут быть интерпретированы как результат влияния деформации на оптические переходы трех типов: межзонные прямые, внутрizonные прямые и переходы, соответствующие поглощению свободными носителями – электронами и дырками.

Так как кристаллы германия имеют высокий показатель преломления, при определении коэффициента поглощения по спектрам пропускания необходимо учитывать многократные отражения от обеих поверхностей образца. Для этого использовалась формула, рекомендованная ГОСТом 3520-92 и применявшаяся в большинстве работ, в которых изучались оптические свойства германия [4–10]:

Межзонные прямые переходы между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости формируют коротковолновый край области прозрачности германия. При деформации край смещается в длинноволновую область и несколько размывается (рис. 1), что находится в согласии с данными работы [3]. Такой эффект типичен для увеличения беспоряд-

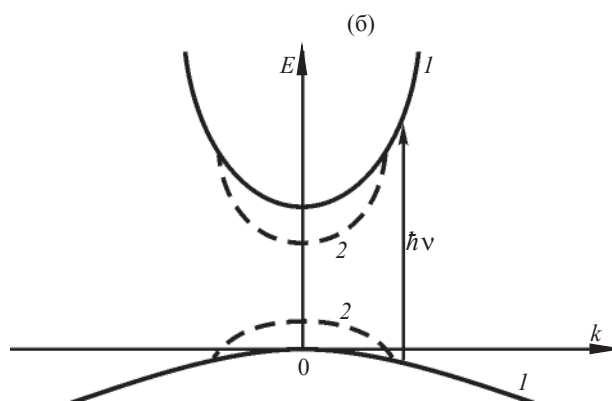
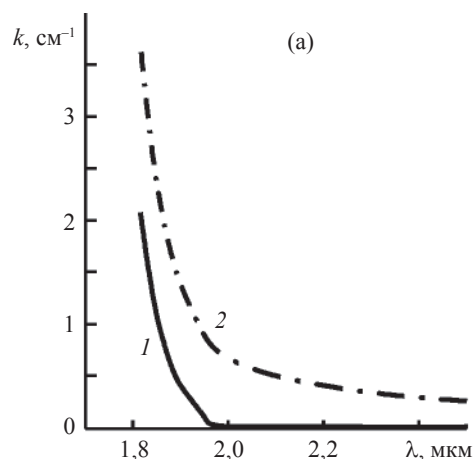


Рис. 1. Влияние пластической деформации на прямые межзонные переходы в германии. а – изменение коэффициента поглощения. Степень деформации 4,5%; б – изменение схемы энергетических зон. 1 – недеформированный образец, 2 – деформированный.

ка в структуре. Например, подобный сдвиг имеет место при появлении дефектов упаковки в кристаллах. Предельным случаем появления очень большого беспорядка является аморфизация кристаллов. Во всех случаях структурный беспорядок приводит к образованию так называемых “хвостов” у валентной зоны и зоны проводимости, что вызывает сдвиг и размытие края в спектре поглощения [17].

В случае пластической деформации беспорядок вносит существенное увеличение количества дислокаций. Каждая дислокация создает поле упругих напряжений, что, естественно, должно приводить к размытию зон, образованию “хвостов” и наблюдаемым эффектам.

В широком спектральном диапазоне 2,5–10 мкм для кристаллов германия *p*-типа наблюдается поглощение, связанное с так называемыми “внутризонными переходами” (рис. 2) [15, 16].

Внутризонные прямые переходы обусловлены тем, что валентная зона германия имеет сложную структуру: две подзоны тяжелых и легких дырок (V_1 и V_2) и третью подзону, отщепленную за счет спин-орбитального взаимодействия V_3 (рис. 3). Между разными подзонами валентной зоны возможны оптические переходы, соответствующие поглощению света. Необходимым условием таких переходов является достаточное количество дырок вблизи максимума валентной зоны. Поэтому они возможны для германия *p*-типа, причем согласно теории коэффициент поглощения пропорционален концентрации дырок [18, 19].

В случае если колебания кристалла не принимают участия в переходе, волновой вектор электрона (и дырки) сохраняется, так как волновой вектор света пренебрежимо мал, переход является “прямым” и изображается вертикальной стрелкой. Возможны три типа таких переходов (а, б, в на рис. 3). Они перекрывают значительный спектральный диапазон 2,5–10 мкм [17].

Поглощение свободными носителями. Этот механизм аналогичен механизму возникновения сопротивления при прохождении по металлу электрического тока. Под действием поля световой волны носители ускоряются, т. е. увеличивают свою кинетическую энергию, которая затем в результате взаимодействия с нарушениями идеальности кристаллической решетки превращается в тепло. Так как свободные носители не могут поглощать свет, то теория должна учитывать взаимодействие носителей с колебаниями решетки – фононами или примесными центрами. На зонной схеме поглощение свободными носителями изображается в виде внутризонных не прямых (наклонных) переходов с участием фононов. В случае электронов это переходы внутри зоны проводимости, в случае дырок – внутри валентных подзон.

При рассмотрении результатов действия пластической деформации на поглощение свободных носителей мы использовали систему трех уравнений, предложенную в работе [5] для количественного анализа поглощения обычных недеформированных образцов на длине волны 10,6 мкм. Первое уравнение записывалось для коэффициента поглощения k :

$$k = N_e A_e + N_h A_h, \quad (2)$$

где N_e, N_h – концентрации электронов и дырок, A_e, A_h – эффективные сечения электронного и дырочного поглощения для $\lambda = 10,6$ мкм. Установлено, что $A_h/A_e = 16-40$. Второе уравнение записывалось для удельной проводимости σ

$$\sigma = e(\mu_e N_e + \mu_h N_h). \quad (3)$$

Здесь e – заряд электрона, μ_e, μ_h – подвижности электронов и дырок. Обратное значение проводимости σ^{-1} равно удельному сопротивлению ρ значение которого измеряется экспериментально. Третье уравнение представляло собой известное соотношение

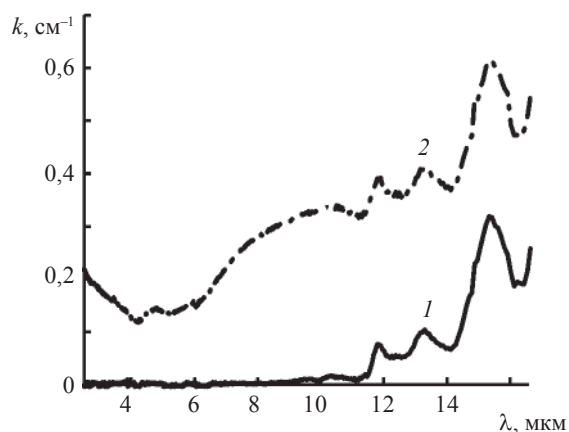


Рис. 2. Влияние пластической деформации на спектр поглощения германия в спектральном диапазоне внутризонных переходов. Степень деформации 4,5%. 1 – недеформированный образец *n*-типа, 2 – деформированный образец *p*-типа.

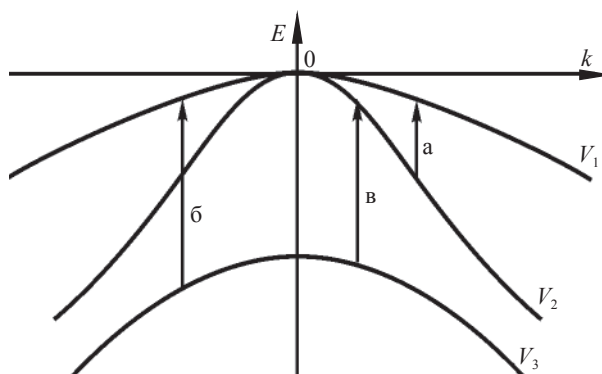


Рис. 3. Прямые переходы между подзонами валентной зоны. (Пояснения см. в тексте.)

$$N_e N_h = \text{const.} \quad (4)$$

Функциональная зависимость $k(\rho)$, рассчитанная нами для значений параметров, приведенных в [5], изображена на рис. 4, имеет две ветви и соответствует той, которая, приведена в [5]. Рассмотрим отдельные участки этой кривой, начиная с малых значений сопротивления и двигаясь против часовой стрелки.

Кристаллы n -типа с сопротивлением менее 3 Ом см имеют высокую концентрацию свободных электронов, переходы которых и определяют поглощение. Увеличение сопротивления $\rho > 3$ Ом см (нижняя ветвь графика) соответствует увеличению доли дырок в общем числе свободных носителей. При этом поглощение убывает и достигает минимума при $\rho \approx 10$ –12 Ом см, где свободных электронов в 40–50 раз больше, чем дырок, но сечение поглощения у дырок больше, чем у электронов.

Дальнейшее увеличение сопротивления в интервале $12 < \rho < 50$ Ом см означает увеличение доли дырок в материале, который сохраняет n -тип, и поглощение увеличивается. Максимальное значение ρ для германия при комнатной температуре составляет 50 Ом см. При этом концентрации электронов и дырок равны и имеем собственный (или компенсированный) полупроводник.

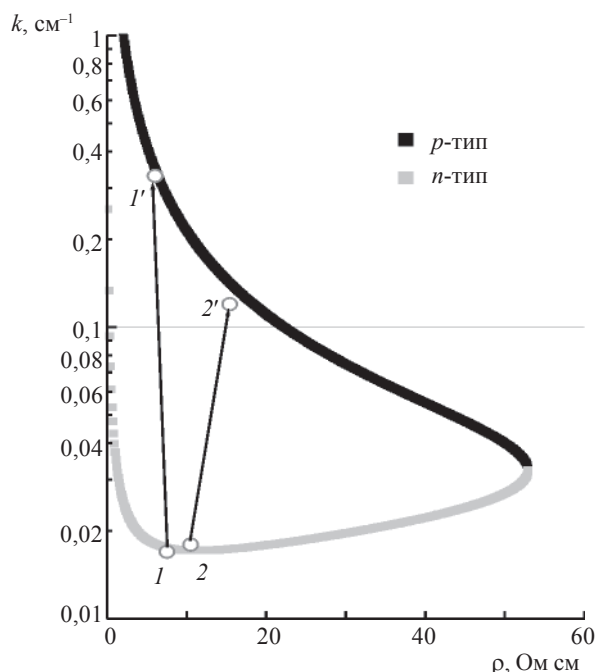


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения от удельного сопротивления для $\lambda = 10,6$ мкм. Теоретическая кривая $k(\rho)$ и экспериментальные точки до деформации (1, 2) и после деформации (1', 2'). Степень деформации 4,5%.

Дальнейшее увеличение доли дырок (уже в материале p -типа) приводит к падению сопротивления и увеличению поглощения (верхняя ветвь графика).

Измеренные нами значения поглощения и сопротивления “ложатся” на рассчитанную кривую как до, так и после деформации. Спектральные зависимости $\Delta k(\lambda)$ соответствуют изменению проводимости n -типа на p -тип. Такого рода инверсию типа проводимости полностью подтвердили результаты измерения электрических параметров.

При пластической деформации соотношение электронов и дырок меняется в пользу дырок, что приводит к перемещению изображающей точки на кривой. В частности, такое перемещение может сопровождаться инверсией типа проводимости (n на p). Следовательно, дислокации в этих экспериментах проявили акцепторные свойства.

Таким образом, увеличение поглощения при пластической деформации как за счет прямых внутризонных переходов, так и за счет поглощения свободных носителей связано с акцепторными свойствами дислокаций.

Электрическим свойствам дислокаций в кристаллах германия уделялось большое внимание [2, 3]. Микроскопические теории исходят из модели, в которой образование дислокаций сопровождается образованием множества разорванных связей (образуется ряд атомов с неспаренными электронами). В этой модели дислокация — это заряженная нить, окруженная областью с зарядами противоположного знака. Анализ такой модели, которому посвящено множество работ, явился весьма трудной задачей. Оказалось, что дислокации могут обладать как акцепторными, так и донорными свойствами. При комнатной температуре — это акцепторы, что согласуется с выводами настоящей работы.

В спектральном диапазоне 11–16 мкм для кристаллов германия наблюдаются три полосы поглощения, связанные с многофононными переходами [17]. Из рис. 2 видно, что пластическая деформация практически не влияет на интенсивность этих полос.

Выводы

Дислокации, возникающие при пластической деформации кристаллов германия, меняют концентрации электронов и дырок, что в свою очередь влияет на спектр поглощения и электрические свойства, которые тесно связаны друг с другом. Инверсия типа проводимости сопровождается соответствующей “инверсией типа спектра поглощения”.

Вызванные пластической деформацией изменения спектра поглощения и проводимости указыва-

ют на то, что при комнатной температуре дислокации обладают акцепторными свойствами. Этот вывод согласуется с ранее сделанным выводом, полученным на основании анализа многочисленных данных по электрическим свойствам.

Кроме воздействия на тип носителей, дислокации влияют на спектр поглощения посредством создаваемого ими поля упругих напряжений.

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. *Афанасьев И.И., Ветров В.Н., Игнатенков Б.А. и др.* Способ получения оптических линз // Патент РФ 1773956. 1993.
2. *Матаре Г.* Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974. 400 с.
3. *Осипьян Ю.А.* Электронные свойства дислокаций в полупроводниках. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 320 с.
4. *Lipson H.G., Burstein E., Smith P.L.* Optical properties of Plastically Deformed Germanium // *Phys. Rev.* 1955. V. 99. P. 444–445.
5. *Bishop P.J., Gibson A.F.* Absorption coefficient of germanium at 10,6 mkm // *Appl. Opt.* 1973. V. 12. P. 2549–2550.
6. *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.
7. *Маколкина Е.Н., Пржевуцкий А.К.* Влияние структурных дефектов на оптические свойства кристаллов германия // *Оптический журнал.* 2003. Т. 70. № 11. С. 64–67.
8. *Barth W., Guth W.* Mifinnsmessungen an plastisch deformiertem Germanium // *Phys. Stat. Sol.* 1970. V. 38. P. K141–K144.
9. *Barth W., Elsaesser K., Guth W.* The Optical Absorption of 60° Dislocations in Germanium // *Phys. Stat. Sol. A.* 1976. V. 34. P. 153–156.
10. *Schaumburg H., Willmann F.* Optical Absorption of Plastically Deformed Germanium // *Phys. Stat. Sol. A.* 1976. V. 34. P. K175–K177.
11. ГОСТ 16153-80. Германий монокристаллический. Технические условия. 51 с.
12. *Батавин В.В.* Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоев. М.: Сов. радио, 1976. 154 с.
13. *Акустические кристаллы.* Справочник / Под ред. проф. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.
14. *Маколкина Е.Н.* Влияние высокотемпературной термообработки на спектр поглощения кристаллов германия // *Научно-технич. вестник СПбГУ ИТМО.* 2005. № 18. С. 198–202.
15. *Панков Ж.* Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456 с.
16. *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 367 с.
17. *Маделунг О.* Физика твердого тела. Локализованные состояния. М.: Наука, 1985. 184 с.
18. *Kaiser W., Collins R.J., Fan H.Y.* Infrared Absorption in *p*-Type Germanium // *Phys. Rev.* 1953. V. 91. P. 1380–1381.
19. *Kane E.O.* Energy band structure in *p*-type germanium and silicon // *J. Phys. Chem. Solids.* 1956. V. 1. P. 82–99.