# 02

# Оптические свойства монокристаллического германия в терагерцовой области спектра

© И.А. Каплунов<sup>1</sup>, А.И. Колесников<sup>1</sup>, Г.И. Кропотов<sup>2</sup>, В.Е. Рогалин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственный университет,
170100 Тверь, Россия
<sup>2</sup> "Тидекс",
194292 Санкт-Петербург, Россия
<sup>3</sup> Национальный центр лазерных систем и комплексов "Астрофизика",
125424 Москва, Россия
<sup>¶</sup> e-mail: kaplunov.ia@tversu.ru

Поступила в редакцию 05.07.2018 г. В окончательной редакции 19.11.2018 г. Принята к публикации 20.11.2018 г.

Экспериментально исследовано пропускание собственного и легированного сурьмой и галлием монокристаллического германия в терагерцовой области спектра. Показано, что собственный германий в области  $160-220\,\mu\text{m}$  имеет потери на уровне  $\sim 0.5\,\text{cm}^{-1}$ , что сравнимо с кремнием. Сечение поглощения свободных носителей заряда в кремнии и германии заметно различается, что может быть вызвано различием во взаимодействии носителей заряда с фононами.

DOI: 10.21883/OS.2019.03.47365.194-18

#### Введение

Длинноволновую часть электромагнитного спектра  $(\sim 3 \,\mathrm{mm} - 30 \,\mu\mathrm{m}, 3 \,\mathrm{cm}^{-1} - 300 \,\mathrm{cm}^{-1})$  принято называть терагерцовое (ТГц) излучение [1]. Терагерцовое излучение, в отличие от более коротких волн, может проникать в органические материалы, такие как кожа, пластики, одежда или бумага. Низкая энергия фотона не вызывает повреждений, связанных с ионизирующими излучениями (такими как рентгеновские лучи, например), поэтому активно исследуется возможность замены медицинских рентгеновских аппаратов на аппараты с терагерцовыми источниками. Терагерцовое излучение не проникает в металлы, что позволяет его использовать в текущем производственном контроле качества готовой продукции. Представляет большой интерес использование ТГц излучения в таких приложениях, как: контроль безопасности, проверка упаковок, характеризация полупроводников, анализ химического состава, биохимические исследования, дистанционное обнаружение взрывчатых, отравляющих и наркотических веществ и т.д.

Терагерцовый диапазон электромагнитного спектра исследуется уже около ста лет [1]. Для этой области непросто подобрать подходящие оптические материалы. Для источников малой интенсивности обычно используются сравнительно недорогие органические материалы [2]. Применение этих материалов в лазерах ограничено. До недавнего времени в лазерной технике ТГц диапазон почти не использовался, хотя впервые возможность создания такого лазера была продемонстрирована в 1970 г. [3]. Однако в настоящее время активно ведутся работы по накачке ТГц сред мощным излучением CO<sub>2</sub>-лазера [4]. Это вызывает активный интерес к поиску оптических материалов, прозрачных в этом диапазоне. Германий для этих применений интересен тем, что он прозрачен как в ТГц области, так и на длине волны CO<sub>2</sub>-лазера [5]. В инфракрасной технике [6,7] германий применяется для изготовления оптических деталей приборов и устройств различного назначения. Это изделия в виде защитных окон, линз, акустооптических элементов (оптические приборы наземного, морского, воздушного базирования, для космических аппаратов). Германий применяется для высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей (солнечные батареи), а также используется в качестве детекторов в датчиках ионизирующих излучений.

Германий (Ge) и кремний (Si) являются наиболее исследованными материалами благодаря их широчайшему использованию в электронике и оптике ИК диапазона. Однако применение германия в значительной степени ограничено дефицитом этого материала в природе. Разработчики стараются использовать Ge, как правило, в тех случаях, когда он демонстрирует явное преимущество над кремнием. Это прежде всего оптика ИК диапазона (атмосферное окно 8–14 µm), где кремний имеет заметное поглощение. В ТГц диапазоне кремний изначально занял настолько прочные позиции, что возможности германия до сих пор практически не рассматривались, хотя этот материал и исследовался ранее в ТГц диапазоне [8,9]. В ТГц диапазоне представляет интерес использование германия для изготовления активных элементов акустооптических устройств [10,11]. Высокие потери на отражение могут быть скомпенсированы путем создания на поверхности периодических рельефных структур с высокой степенью регулярности и периодом меньше длины волны излучения [12]. Кроме того, германий может быть использован для применения в мультиспектральных тепловизионных приборах ИК + ТГц диапазонов, а также в лазерах ТГц диапазона, накачиваемых СО<sub>2</sub>-лазером. Настоящая работа выполнена с целью углубленного исследования оптического пропускания чистого и легированного примесями разного типа проводимости германия в терагерцовом спектральном диапазоне.

#### Методика эксперимента

Эксперименты проводились с помощью фурьеспектрометров Bruker Vertex 70 и Bruker IFS 66v/s в спектральном диапазоне  $1.3-670\,\mu$ m, а в диапазоне  $100-1500\,\mu$ m на приборе Tera K8 Menlo Systems.

Германий выращивался из расплава методом Чохральского в кристаллографическом направлении (111). Исследовали монокристаллы, выращенные из нелегированного расплава, а также монокристаллы, легированные сурьмой и галлием. На легированных кристаллах изучалось влияние проводимости на пропускание. Как показано в [11], обработка поверхности оказывает влияние на пропускание в ТГц спектральном диапазоне, поэтому образцы для исследований диаметром 39 mm и толщиной 10 mm полировались с допусками N < 1,  $\Delta N < 0.5$ . Фактические значения коэффициента пропускания определяли с фотометрической точностью 0.1%.

Расчет коэффициента ослабления *α* проводился с учетом многократных отражений по известной [13,14] формуле

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{\alpha h}}{e^{2\alpha h} - R^2},$$

где: Т и R — коэффициенты пропускания и отражения, h — толщина образца.

Зависимость показателя преломления германия n от длины волны  $\lambda$  в рассматриваемом спектральном диапазоне получена с использованием полинома наилучшего приближения ( $\lambda$  в  $\mu$ m):

$$n(\lambda) = 4 + 0.001106337 - 0.00314503/\lambda$$
$$+ 0.492812/\lambda^2 - 0.601906/\lambda^3 + 0.982897/\lambda^4$$

## Результаты эксперимента

Спектральные зависимости легированных сурьмой и галлием монокристаллов с разным удельным электросопротивлением приведены на рис. 1 и 2.

На рис. 3 приведены спектры коэффициентов ослабления наиболее характерных образцов германия в диапазоне длин волн 60–1500  $\mu$ m. Наглядно видно, что с ростом длины волны потери снижаются, достигая в собственном германии величины  $\sim 0.5 \, {\rm cm}^{-1}$  (в диапазоне 160–220  $\mu$ m) и далее монотонно возрастают. Причем потери растут с уменьшением удельного электросопротивления кристалла.



**Рис. 1.** Оптическое пропускание монокристаллического Ge: I — нелегированный Ge (толщина 1 mm); 2 — нелегированный Ge (толщина 10 mm); легированный сурьмой Ge, удельное электросопротивление: 46 (3), 20 (4), 5 (5), 2.7 Ohm · cm (6) (спектры 3–6 получены на образцах толщиной 10 mm).



**Рис. 2.** Оптическое пропускание монокристаллического германия, легированного галлием. Удельное электросопротивление: 16 (1), 4.2 (2) Ohm  $\cdot$  cm (толщина образцов 10 mm).

В ИК спектральном диапазоне кристаллы германия электронного типа проводимости имеют более высокое пропускание, что определяется малым сечением поглощения электронов по сравнению с дырками [6,15–17]. В области  $10\,\mu$ m минимальное поглощение имеют не собственные кристаллы, а материал *n*-типа с удельным электросопротивлением 5–10 Ohm · cm [6,15].

Результаты настоящего эксперимента показывают существенный рост поглощения легированных кристаллов в ТГц диапазоне. В ТГц спектральном диапазоне максимальным пропусканием обладает нелегированный германий (рис. 3) с удельным электросопротивлением 47 Ohm · ст. Увеличение концентрации примеси как электронной, так и дырочной, приводит к возрастанию поглощения.

Сравнение оптического пропускания полупроводников кремния и германия [18] в диапазоне длин волн более 25 µm показывает высокие значения пропуска-



**Рис. 3.** Коэффициент ослабления Ge — нелегированный (1); легирование сурьмой: 46 (2), 20 (3), 5 (4), 2.7 Ohm · cm (5).

ния кремния (около 55%) по сравнению с германием. Прежде всего, это обусловлено различной величиной френелевского отражения (в ИК области показатель преломления Ge ~ 4.0, а для Si ~ 3.42). Причем максимальные значения наблюдалась для кремния, полученного бестигельной зонной плавкой с удельным электросопротивлением несколько kOhm · cm. Следует предположить, что основное поглощение в рассматриваемом спектральном диапазоне имеет место на свободных носителях заряда (как собственных, так и примесных), а в чистом кремнии и германии их концентрации существенно различаются (собственный Ge: 47 Ohm · cm, E = 0.67 eV,  $n = 2.5 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>; собственный Si: 2 kOhm · cm, E = 1.12 eV,  $n = 5 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-3</sup>).

Исходя из этих рассуждений, поглощение в ТГц области в германии должно быть заметно выше, чем в кремнии. Однако если сопоставить наши результаты по германию (рис. 3, в области  $\lambda \sim 160-220\,\mu$ m) и данные по кремнию, приведенные в [19], то они свидетельствуют, что коэффициент ослабления примерно совпадает и равен  $\sim 0.5 \,\mathrm{cm^{-1}}$ . В то же время (рис. 1, 2) по спектрам пропускания видно, что в области  $160-220\,\mu$ m зона многофононного поглощения заканчивается, и в более длинноволновой области, казалось бы, можно ожидать меньшее поглощение. Однако в этой области наблюдается рост потерь, вызванный другим механизмом — поглощением на свободных носителях заряда, как известно, растущим с увеличением длины волны.

В германии в ближнем и среднем ИК диапазонах наблюдается существенное различие поглощения в монокристаллах с разным типом проводимости. На длине волны  $10.6\,\mu$ m соотношение между сечениями поглощения электронов и дырок по разным источникам составляет  $\sim 16-100$ . Поэтому в области  $10\,\mu$ m минимальное поглощение имеют не собственные кристаллы, а легированные донорной примесью. Однако в ТГц области сечения поглощения электронов и дырок почти

сравнялись. Это наглядно видно на рис. 1. Если в области  $25-50\,\mu m$  влияние удельного электросопротивления на пропускание наших образцов, легированных сурьмой, практически не заметно, то в области  $120-220\,\mu m$  оно наблюдается воочию. Тем не менее в легированных галлием образцах германия в ТГц области поглощение несколько выше, чем в легированных сурьмой. При близких концентрациях примеси  $(2.5-3.0)\cdot 10^{14}$  сm<sup>-1</sup> (концентрация соответствует кристаллам с удельным сопротивлением 5 Ohm · сm (сурьма) и 16 Ohm · сm (галлий)) пропускание легированных галлием кристаллов ниже на ~ 2.5%, а коэффициент ослабления выше в 1.45 раза (для длины волны  $120\,\mu m$ ).

#### Заключение

Полученные нами результаты свидетельствуют, что сечение поглощения свободных носителей заряда в кремнии и германии заметно различается, что может быть вызвано различием во взаимодействии носителей заряда с фононами.

В отличие от ИК диапазона, в котором минимальное поглощение ~ 0.02 cm<sup>-1</sup> ( $\lambda = 10.6 \,\mu$ m) наблюдается в кристаллах *n*-типа проводимости 5–10 Ohm · cm, в ТГц области минимальные потери ~ 0.5 cm<sup>-1</sup> наблюдаются в собственных кристаллах.

В области  $160-220\,\mu$ т коэффициент ослабления германия ~ 0.5 ст<sup>-1</sup>, что сопоставимо с кремнием. Френелевские потери на отражение могут быть в значительной степени скомпенсированы путем создания на поверхности периодических рельефных структур с высокой степенью регулярности и периодом меньше длины волны излучения. Следовательно, оптические изделия из собственного монокристаллического германия могут быть использованы в ТГц диапазоне в области 120–300  $\mu$ т.

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета при поддержке Минобрнауки России в рамках реализации государственного задания по научной деятельности (3.5786.2017/8.9).

## Список литературы

- [1] Glagoleva-Arkadieva A. // Nature. 1924. N 5. P. 640.
- [2] Рогалин В.Е., Каплунов И.А., Кропотов Г.И. // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. № 6. С. 851-863.
- [3] Chang T.Y., Bridges T.J., Burkhardt E.G. // Appl. Phys. Lett. 1970. V. 17. P. 249–251.
- [4] Tochitsky S.Ya., Ralph J.E., Sung C., Joshi C. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 26101.
- [5] Левинзон Д.И., Ровинский Р.Е., Рогалин В.Е., Рыкун Е.П., Трайнин А.Л., Ценина И.С., Шейхет Э.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 9. С. 2001–2005.
- [6] Ровинский Р.Е., Рогалин В.Е., Шершель В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ.. 1983. Т. 47. № 2. С. 406–409. Rovinskii R.E., Rogalin V.E., Shershel V.A. // Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Phys. ser. 1983. V. 47. P. 188–191.

- [7] Claeys L., Simoen E. Germanium.based technologies: from materials to devices. Berlin: Elsevier, 2007. 449 p.
- [8] Loewenstein E.V., Smith D.R., Morgan R.L. // Appl. Opt. 1973.
   V. 12. N 2. P. 398–406.
- [9] Grischkowsky D., Keiding S., van Exter M., Fattinger Ch. // J. Opt. Soc. Am. B. 1990. V. 7. N 10. P. 2006–2015.
- [10] Волошинов В.Б., Никитин П.А., Герасимов В.В., Князев Б.А., Чопорова Ю.Ю. // Квант. электрон. 2013.
   т. 43. № 12. С. 1139–1142. Voloshinov V.B., Nikitin P.A., Gerasimov V.V., Knyazev B.A., Choporova Yu.Yu. // Quant. Electron. 2013. V. 43. N 12. P. 1139–1142.
- [11] Kaplunov I.A., Nikitin P.A., Voloshinov V.B., Kolesnikov A.I., Knyazev B.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 37. P. 012021.
- [12] Soifer V.A. Computer design of diffractive optics. Cambridge Int. Sci. Publ. Ltd. & Woodhead Publ. Ltd., 2012. 896 p.
- [13] *Курик М.В.* // ЖПС. 1966. Т. 4. № 3. С. 275. *Kurik M.V.* // J. Appl. Spectr. 1966. V. 4. N 3. Р. 199–201.
- [14] Каплунов И.А., Колесников А.И., Талызин И.В., Седова Л.В., Шайович С.Л. // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 7. С. 76–84. Kaplunov I.A., Kolesnikov A.I., Talyzin I.V., Sedova L.V., Shaĭovich S.L. // J. Opt. Technol. 2005. V. 72. N 7. P. 564–571.
- [15] Каплунов И.А., Смирнов Ю.М., Колесников А.И. // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 2. С. 61–68. Kaplunov I.A., Smirnov Yu.M., Kolesnikov A.I. // J. Opt. Technol. 2005. V. 72. N 2. P. 214–220.
- [16] Hass H, Bendow B. // Appl. Optics. 1977. V. 16. N 11. P. 2882–2890.
- [17] Hutchinson C.J., Lewis C., Savage J.A., Pitt A. // Appl. Optics. 1982. V. 21. N 8. P. 1490–1495.
- [18] Handbook of Infrared Optical Materials. N.Y.: CRC Press, 1991. 630 p.
- [19] THz Materials [электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.tydexoptics.com/ru/products/thz\_optics/ thz\_materials/