

На правах рукописи



ЛИПСКИЙ ВИКТОР АНАТОЛЬЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО
ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННОГО ГЕРМАНИЯ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород 2021 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук» (ИХВВ РАН)

Научный руководитель: **Буланов Андрей Дмитриевич**
доктор химических наук, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН» (г. Нижний Новгород)

Официальные оппоненты: **Андреев Борис Александрович**
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела физики полупроводников Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук» (ФИЦ ИПФ РАН) (г. Нижний Новгород)

Маренкин Сергей Федорович
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» (ИОНХ РАН) (г. Москва)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва)

Защита диссертации состоится " 29 " июня 2021 г. в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ) по адресу 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 1а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ) и на сайте <https://diss.unn.ru/1111>.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Германий находит широкое применение в различных областях науки и техники. Благодаря небольшой ширине запрещенной зоны, низкой хроматической дисперсии и высокому показателю преломления ($n=4$) он широко используется в полупроводниковой промышленности для производства высокоэффективных солнечных фотоэлементов, детекторов ионизирующих излучений, ИК-датчиков (болометров), в ИК-оптике для изготовления специальных стекол.

Природный германий состоит из пяти стабильных изотопов ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge и ^{76}Ge с содержанием 20.55, 27.37, 7.67, 36.74 и 7.67 % соответственно. Каждая изотопная разновидность Ge - новое индивидуальное вещество и потенциально новый материал, свойства которого необходимо обстоятельно исследовать. Особенности свойств изотопно обогащенного германия обусловлены изменением величины средней атомной массы и влиянием изотопического беспорядка из-за неравномерного распределения изотопов в полиизотопном германии.

Изотопы германия с четной атомной массой обладают нулевым ядерным спином, что позволяет рассматривать их в качестве матрицы элементов квантовых компьютеров. Монокристаллы изотопа ^{76}Ge используются как материал детекторов для исследований процессов двойного безнейтринного бета-распада. Использование изотопно обогащенного германия предоставляет возможность управлять процессом нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ) полупроводников в широких пределах и получать материалы, которые невозможно получить из кристаллов германия природного изотопного состава. В результате НТЛ изотопов германия ^{70}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge можно достичь однородного распределения и высоких уровней легирования донорных и/или акцепторных примесей, а также управлять степенью компенсации примесей.

В настоящее время изучены такие свойства изотопов германия, как: теплопроводность, теплоёмкость, параметр кристаллической решетки, точка плавления, спиновые взаимодействия и др.

Большое значение имеют оптические свойства: коэффициенты поглощения, отражения, рассеяния и ослабления, спектр пропускания германия в области колебаний кристаллической решетки и в области межзонных электронных переходов, показатель преломления. Эти свойства лежат в основе создания электронных приборов, приборов ИК-оптики, ИК-датчиков, волоконных световодов. Ряд оптических свойств изотопно обогащенного германия (например колебания кристаллической решетки в ИК- и КР- спектрах) исследован в литературе[1-4]. Измерения ИК- и КР- спектров выполнены при разных температурах (80К и 100К), для монокристаллов изотопов германия, выращенных в разных кристаллографических направлениях (например ^{70}Ge (179), ^{74}Ge (249)), на образцах с недостаточно высокой и различной химической и изотопной чистотой (например ^{70}Ge 96,3%, ^{74}Ge 96,8%, ^{76}Ge 85,1% ат.).

В литературе имеется большой объем данных по спектральной зависимости показателя преломления природного германия в диапазоне от 1,8 до 20 мкм. Однако, большинство их получены разными методами, при разных условиях измерений, не указаны данные по степени чистоты германия. Также в литературе не всегда указывается кристаллографическое направление исследуемых монокристаллов германия, значения показателя преломления совпадают лишь с точностью не более 10^{-3} . Для изотопов германия спектральная зависимость показателя преломления не измерялась.

Из анализа литературных данных следует, что оптические свойства германия определяются колебаниями фононов, и, следовательно, будут зависеть от массы изотопа, его содержания (изотопической однородности атомов в кристалле) и степени его химической чистоты.

Цель работы

Целью диссертационной работы является получение изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge и ^{76}Ge с высоким содержанием основного изотопа, с низким содержанием химических примесей гидридным методом и определение их оптических свойств.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Разработать гидридный метод и получить изотопно обогащенный германий ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge с высокой степенью химической и изотопной чистоты.
2. Вырастить монокристаллы изотопов германия.
3. Измерить и аппроксимировать спектральную зависимость показателя преломления.
4. Изучить ИК спектры монокристаллов изотопов германия в области решеточного поглощения и области межзонных электронных переходов с целью получения данных по изотопным сдвигам фононных мод.
5. Определить спектр комбинационного рассеяния света (КРС) для получения данных по изотопным сдвигам моды LTO в точке Γ .

Научная новизна

- 1) Впервые получены изотопно обогащенные гидриды германия со степенью обогащения $^{72}\text{GeH}_4$ (99,953%), $^{73}\text{GeH}_4$ (99,8960%), $^{74}\text{GeH}_4$ (99,9355%) и химической чистотой 5-6N.
- 2) Гидридным методом получены поликристаллы высокочистого изотопно обогащенного германия - ^{72}Ge (99,9844%), ^{73}Ge (99,8995%), ^{74}Ge (99,9365%). Из полученных поликристаллов выращены монокристаллы методом Чохральского в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$, они имеют n-тип проводимости. Удельное электросопротивление полученных монокристаллов изотопов германия лежит в диапазоне 42-54 Ом·см. Содержание примесей 66 химических элементов в полученных монокристаллах находится ниже пределов обнаружения (10^{-4} – 10^{-6} % мас.), концентрация электроактивных примесей В, Al и Р $< 2,3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Концентрация нескомпенсированных носителей заряда при температуре жидкого азота (77K) составляет $n \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, средняя плотность дислокаций $(0,5-1) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

3) Впервые с точностью от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ измерены значения показателя преломления для монокристаллов высокочистого изотопно обогащенного германия в области от 1,94 мкм до 20 мкм при комнатной температуре. Исследование дисперсии показателя преломления изотопов германия при комнатной температуре показало, что с увеличением массы изотопа германия значение показателя преломления уменьшается во всем диапазоне измерений. Разница в значениях показателя преломления между изотопами ^{72}Ge и ^{76}Ge находится на уровне $(6-11) \cdot 10^{-4}$.

4) Изучены ИК-спектры полученных изотопов германия в области 1,739–40 мкм ($5750 \text{ см}^{-1} - 250 \text{ см}^{-1}$). Впервые для изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge с соответствующим изотопным обогащением определены изотопные сдвиги групповых колебаний фононов при комнатной температуре.

5) Исследованы спектры комбинационного рассеяния света при комнатной температуре. Для изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , и ^{76}Ge с соответствующим обогащением получена зависимость положения пиков полосы оптического фонона LTO (Γ) КРС от атомной массы.

Практическая значимость работы

1. Разработан гидридный метод получения изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge с высокой степенью химической и изотопной чистоты.

2. Оптимизированы условия процесса пиролиза моногермана с целью повышения выхода поликристаллического германия. Они обеспечивают производительность процесса $\sim 6 \text{ г/ч}$, позволяют получать большую часть германия в виде поликристалла с выходом продукта более 95%.

3. Получены аппроксимирующие функции, которые описывают спектральную зависимость показателя преломления монокристаллов изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge и германия природного состава в области от 1,94 мкм до 20 мкм с погрешностью менее $7 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-4}$.

4. Изучение ИК-спектров в области фононного поглощения полученных монокристаллов изотопов германия показало, что колебания фононов хорошо описывается приближением виртуального кристалла и зависят от средней атомной массы ($v_{\text{ph}} \sim M^{-1/2}$).

5. Исследование спектра КР монокристаллов изотопов германия показало, что положения максимумов основной полосы КР изменяется в зависимости от средней атомной массы, и для образцов с изотопным обогащением более 99% описываются выражением $\Omega_{ph} = 2487,7 \cdot M^{-1/2}$.

Положения, выносимые на защиту

1. Гидридный метод позволяет получать поликристаллический изотопно обогащенный германий с высокой химической (5-6N) и изотопной (3N) чистотой, высоким выходом целевого продукта и без изотопного разбавления.
2. Значения показателя преломления уменьшаются с увеличением массы изотопа германия и длины волны. Среднее уменьшение значения на атомную единицу массы составляет $2 \cdot 10^{-4}$.
3. В ИК-спектрах поглощения изотопов германия наблюдаются 16 полос колебаний фононов, их изотопные сдвиги обусловлены влиянием массы изотопа на частоты колебаний фононов.
4. Зависимость положения пиков полосы ЛТО (Γ) в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) от атомной массы изотопа германия при комнатной температуре представляет собой линейную функцию.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов проведенных исследований и измерений подтверждается их неоднократной воспроизводимостью и использованием современного аналитического оборудования и физических методов исследования.

Личный вклад автора

Автор работы принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, в поиске и разработке практических и теоретических методов их решения. Соискатель принимал активное участие в проведении процессов очистки изотопно обогащенного моногермана ректификацией, пиролиза моногермана, очистки поликристаллов германия методом зонной плавки. Персональный вклад соискателя состоял в проведении исследований оптических свойств изотопно обогащенного германия методом абсорбционной ИК-спектроскопией, прецизионных измерений показателя преломления, в расчетах, обработке и анализе полученных данных.

Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на XVI конференции молодых ученых-химиков нижегородской области (14-16 мая 2013 г., Нижний Новгород), 2-ом Симпозиуме и 7-ой Школе молодых ученых, посвященных 25-летию Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН, (29-30 октября 2013г., Нижний Новгород), XV Всероссийской конференции и VIII Школе молодых ученых "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (26-29 мая 2015 г., Нижний Новгород), XVI Всероссийской конференции и IX Школе молодых ученых, посвященных 100-летию академика Г.Г. Девярых, "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (28 - 31 мая 2018 г., Нижний Новгород).

Публикации

По теме работы опубликованы 6 статей в российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК, 4 тезиса докладов на международных и отечественных научных конференциях и получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 119 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 150 наименований. В тексте диссертационной работы содержится 37 рисунков и 19 таблиц.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует п. 1 «фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5 «взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации приведены данные о физико-химических свойствах германия, методах его получения и глубокой очистки, о химических свойствах соединений германия – прекурсорах для его получения. Проведено сравнение фторидного, хлоридного и гидридного методов получения высокочистого германия, обоснованы преимущества гидридного метода. Рассмотрены кристаллизационные методы глубокой очистки и выращивания монокристаллов. Выполнен анализ опубликованных исследований по получению и исследованию свойств, как германия природного изотопного состава, так и изотопно обогащенного, отмечен изотопный эффект в ряде свойств. Сопоставлены литературные данные по дисперсионной зависимости показателя преломления (ПП) германия природного изотопного состава. Рассмотрены методики измерения показателя преломления, обусловлен выбор прецизионной методики интерференционной рефрактометрии для определения ПП изотопов германия. На основании вышеизложенного сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описывается получение высокочистого изотопно обогащенного германия гидридным методом. Схема получения высокочистого изотопно обогащенного германия гидридным методом включала следующие стадии: глубокую очистку обогащенного целевым изотопом моногермана методом низкотемпературной ректификации, выделение германия путем пиролиза моногермана, очистку германия методом зонной плавки, изготовление монокристаллической затравки, выращивание монокристалла.

В ИХВВ РАН был получен моногерман по реакции восстановления тетрахлорида германия боргидридом натрия:



Полученный моногерман был очищен дистилляционными методами.

В АО ПО «ЭХЗ» (г. Зеленогорск) – были последовательно выделены моногерманы, обогащенные германием с массами соответствующих изотопов - $^{74}\text{GeH}_4$ (99,9355%), $^{73}\text{GeH}_4$ (99,8960%), $^{72}\text{GeH}_4$ (99,953%). Типичное содержание примесей в образцах моногермана после изотопного обогащения показаны в таблице 1.

Таблица 1*. Содержание примесей в моногерманах $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, после изотопного разделения (С, об. %).

Примесь	С, об. %	ПО, об. %
N_2 , O_2 , Ar , CO , CO_2 , N_2O , Xe	$5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-7}$
SiH_4	$< 1 \times 10^{-6}$	1×10^{-6}
CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 2-метил-1-пропен, 1- C_4H_8 , 2- C_4H_8 , <i>n</i> - C_4H_{10} , <i>i</i> - C_4H_{10} , <i>n</i> - C_5H_{12} , 2- C_6H_{14} , 3- C_6H_{14} , <i>n</i> - C_6H_{14} , <i>i</i> - C_7H_{16} , 3- C_7H_{16} , <i>n</i> - C_7H_{16} , <i>n</i> - C_8H_{18} , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$2 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-8}$
2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, CHCl_3 , $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$, 1,1,2- $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2\text{H}$, 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{F}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$	$2 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-6}$	$9 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-7}$
CH_3GeH_3 , GeH_3Cl	$1 \times 10^{-2} - 6 \times 10^{-6}$	4×10^{-6} , 2×10^{-6}
Ge_2H_6 , Ge_3H_8	$1 \times 10^{-1} - 3 \times 10^{-6}$	6×10^{-7} , 3×10^{-7}
CS_2 , COS	$3 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-7}$	4×10^{-7} , 5×10^{-6}
$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$	$9 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-6}$	3×10^{-7}
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 1,4-диоксан	$9 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4}$	1×10^{-6}

* Состав и содержание молекулярных примесей в моногерманах были определены в лаборатории АХВВ ИХВВ РАН.

В полученных моногерманах идентифицировано 42 примесных вещества. В наибольших концентрациях присутствовали примеси постоянных газов, хлоргермана, диоксана, дигермана и тригермана. Содержание остальных идентифицированных примесей - не более 10^{-3} об. %.

Моногерманы $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ очищали методом низкотемпературной ректификации от летучих химических примесей. Глубокую очистку моногерманов от молекулярных примесей, выше - и нижекипящих по отношению

к моногерману, проводили ректификацией при температуре -85°C и давлении 1.5 абс. атм. на лабораторной колонне периодического действия со средним питающим резервуаром. Выход очищенного продукта составил 70%.

В моногерманах, очищенных ректификацией, установлено присутствие только постоянных газов (Ar , N_2 , O_2) и диоксида углерода CO_2 , содержание постоянных газов не превышало $10^{-4} - 10^{-5}$ мол. %. Содержание остальных 38 примесей было ниже пределов их обнаружения ($1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-8}$ об.%). В результате ректификации содержание примесей диоксана и хлоргермана снижается в 100 раз, содержание ксенона и сульфида углерода в 1000 раз. Изотопное разбавление при ректификационной очистке моногерманов в пределах 10^{-2} ат. % отсутствовало.

Получение германия из моногерманов проводили путем пиролиза. Необходимо было подобрать оптимальные условия процесса с целью минимизировать образование мелкодисперсного порошка и исключить проскок моногермана через реактор, снижающие выход дорогостоящего продукта. Для выбора оптимальных условий проводили анализ реакции пиролиза моногермана в проточном реакторе, используя известные из литературы данные о кинетике процесса. Проведенные оценки показали, что оптимальная температура проведения разложения моногермана $420-450^{\circ}\text{C}$ при скорости подачи моногермана в реактор 30 мл/мин. Такие значения параметров процесса обеспечивают требуемую производительность процесса, высокий выход продукта (более 95%) и позволяет получать большую часть германия в виде поликристалла.

В результате пиролиза получили поликристаллические слитки изотопно обогащенного германия массами от 50 до 60 грамм. Удельное сопротивление германия при комнатной температуре составило $\approx 25 - 50$ Ом·см, что соответствует содержанию примесей $n \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Слитки были n – типа проводимости, наиболее вероятно, что основной электроактивной примесью был фосфор. Элементный анализ методом лазерной масс-спектрометрии показал, что содержание контролируемых примесей (66 элементов) в полученных слитках германия, обогащенного изотопами ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , не превышает предела обнаружения метода анализа ($10^{-4} - 10^{-6}$ % масс.).

Полученные поликристаллические слитки изотопно обогащенного германия подвергали дополнительной очистке от примесей методом зонной плавки. После 10 проходов расплавленной зоны слитки зонно-очищенного изотопно обогащенного германия имели дырочный тип проводимости. По данным измерений эффекта Холла концентрация нескомпенсированных носителей заряда в очищенной части слитков составляла 10^{11} см^{-3} , т.е. в результате зонной очистки произошла очистка от примеси фосфора.

Из поликристаллов изотопно обогащенного германия, очищенных методом зонной плавки, в Институте роста кристаллов (IKZ) г. Берлин выращены монокристаллы изотопно обогащенного германия по методу Чохральского. Выращивание проводили из кварцевого тигля в атмосфере высокочистого аргона.

В результате методом Чохральского были выращены монокристаллы германия, обогащенные изотопами ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , с кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$ (рисунок 1).

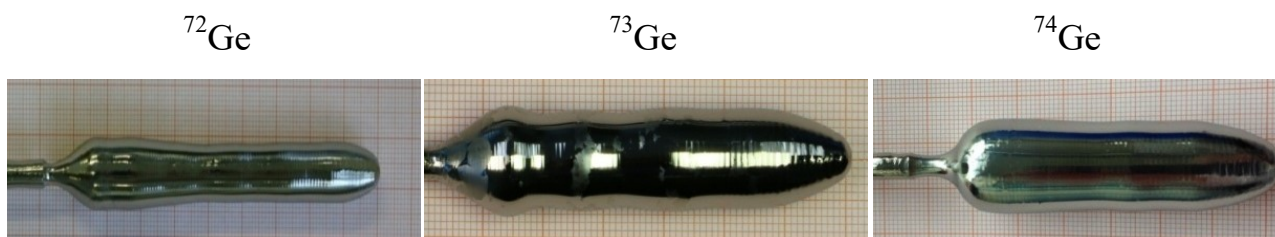


Рисунок 1. Монокристаллы изотопно обогащенного германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , выращенные методом Чохральского в IKZ.

Изотопную чистоту полученных слитков германия определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС, изотопный состав приведен в таблице 2.

Таблица 2. Изотопный состав полученных монокристаллов германия и германия природного изотопного состава.

	Содержание изотопа, ат.%									
	70		72		73		74		76	
	C	$\Delta=2S$	C	$\Delta=2S$	C	$\Delta=2S$	C	$\Delta=2S$	C	$\Delta=2S$
^{72}Ge	0,00009	0,00002	99,98439	0,00091	0,01191	0,00073	0,00356	0,00030	0,00005	0,00001
^{73}Ge	0,0001	0,0001	0,0391	0,0027	99,8995	0,0155	0,0611	0,0102	0,0002	0,0001
^{74}Ge	0,0001	0,0001	0,0009	0,0004	0,0595	0,0010	99,9365	0,0011	0,0030	0,0003
$^{\text{nat}}\text{Ge}$	20,57	0,27	27,45	0,32	7,75	0,12	36,50	0,20	7,73	0,12

Для характеристики чистоты полученных монокристаллов использовали метод Холла и измерение удельного электросопротивления. Все выращенные монокристаллы изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge имели дырочный тип проводимости на всей длине. Удельное электросопротивление при $T=293\text{K}$ на большей части кристаллов составляло 42-54 Ом·см и определялось концентрацией собственных ионизированных атомов германия при данной температуре.

Полученные высокочистые монокристаллы изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge по изотопной и химической чистоте значительно превосходят образцы, полученные ранее.

В третьей главе представлено описание аппаратуры, методов и объектов исследования. Сформулированы необходимые требования, предъявляемые к образцам германия для измерений показателя преломления и ИК-спектров пропускания/поглощения.

Методика измерения показателя преломления изотопов германия и германия природного изотопного состава при комнатной температуре. Для расчёта спектральной зависимости показателя преломления (ПП) была применена методика интерференционной рефрактометрии. Она включает в себя следующие этапы:

Этап 1. Измерение спектров пропускания образцов.

Этап 2. Поиск положений интерференционных максимумов в измеренных спектрах пропускания.

Этап 3. Поиск номеров интерференционных максимумов.

Этап 4. Построение спектральной зависимости ПП.

Измерение спектров пропускания производилось на вакуумном ИК-Фурье спектрометре 125HR IFS (фирмы Bruker). Пучок, падающий на образец, диафрагмировался таким образом, что его угловая апертура составляла не больше 1 градуса. Диаметр пучка излучения, прошедшего через центры образцов, не превышал 3 мм. По крайней мере, 10 точек были получены для каждого максимума интерференции. Спектры пропускания фиксировали на двух детекторах MCT и InSb. Суммарный диапазон измерений для двух детекторов составлял $6000 - 450 \text{ см}^{-1}$ ($1,67 - 22,22 \text{ мкм}$), разрешение $0,1$ и $0,05 \text{ см}^{-1}$, число сканов 200.

Измерение ИК-спектров пропускания-поглощения изотопов германия. ИК-спектры образцов германия регистрировали при помощи ИК Фурье-спектрометров IR Prestige-21 (Shimadzu), Tensor 27, IFS-113V (Bruker) с разрешением 1 см^{-1} и $0,5 \text{ см}^{-1}$ при температуре 294K в диапазоне $7000 - 200 \text{ см}^{-1}$, оснащенных детектором DLATGS и детектором DTGS с окном из полиэтилена для области $200 - 700 \text{ см}^{-1}$, в качестве делителя луча использовались KBr и лавсановая пленка.

Измерения спектров комбинационного рассеяния. Спектры КРС всех полученных монокристаллов измеряли на тройном спектрометре T64000 с геометрией обратного рассеяния от 20 до 600 см^{-1} с разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. В качестве падающего излучения использовалась линия He-Ne-лазера $632,8 \text{ нм}$. Падающее и рассеивающее излучение фокусировалось и собиралось с помощью микроскопа Olympus BH2-UMA. Рассеянное излучение регистрировалось ПЗС-матрицей, охлаждаемой жидким азотом. Спектрометр калибровался по линиям He-Ne-лазера.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов расчета спектральной зависимости показателя преломления, исследования ИК-спектров в области

межзонных электронных переходов и области решеточного поглощения, спектров комбинационного рассеяния света изотопно обогащенного германия.

В результате проведенных измерений и вычислений построена дисперсия ПП изотопов германия. На рисунке 2 приведены спектральные зависимости показателя преломления во всем диапазоне измерений для всех исследованных монокристаллических образцов. Также приведены литературные данные для монокристаллов германия с естественным изотопным составом. Видно, что динамика кривой зависимости ПП во всем диапазоне согласуется с точность до 0,001. Как видно из рисунка 2, разброс данных ПП для германия с природным изотопным составом значительно превышает разницу в значениях ПП изотопно обогащенных монокристаллов германия. Такое различие в значениях ПП для германия природного изотопного состава, измеренного ранее разными группами ученых, обусловлено некоторыми причинами. Во-первых, разными условиями измерений. Во-вторых, разной химической чистотой и кристаллическим совершенством исследуемых ранее образцов.

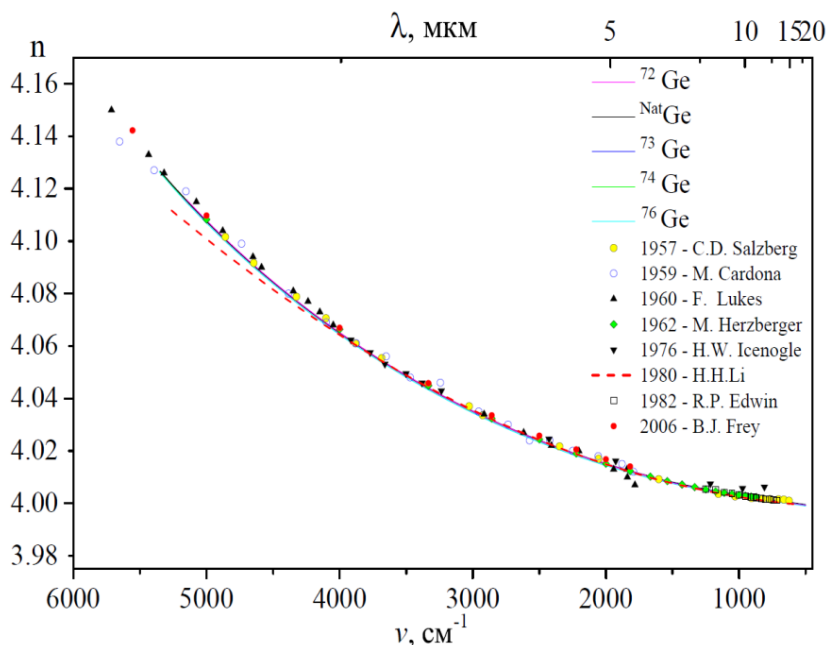


Рисунок 2. Спектральная зависимость показателя преломления германия в диапазоне от 1,94 до 20 мкм.

На рисунке 3 показана зависимость ПП изотопов германия в узком диапазоне волновых чисел от 4020 - 3980 см^{-1} . Как можно заметить, показатель преломления для изотопов германия отличается на величину порядка $2 - 3 \cdot 10^{-4}$.

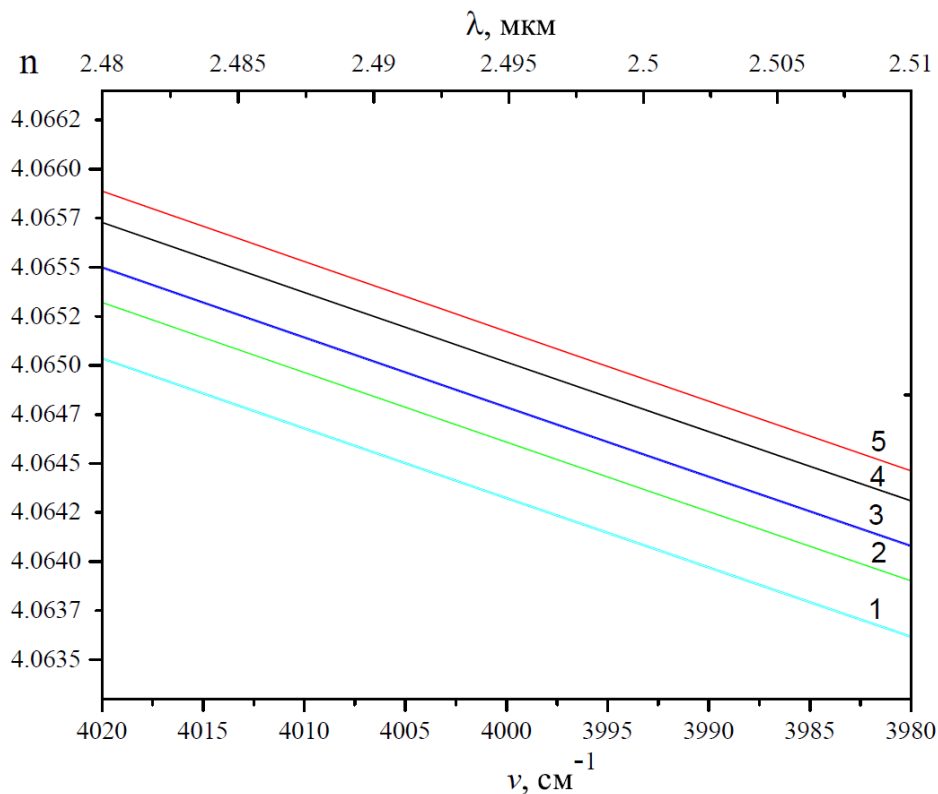


Рисунок 3. Дисперсия показателя преломления стабильных изотопов Ge в диапазоне от 4020 до 3980 см^{-1} . 1- ^{76}Ge , 2- ^{74}Ge , 3- ^{73}Ge , 4 - $^{\text{Nat}}\text{Ge}$ и 5- ^{72}Ge .

Как видно из рисунка 3, с ростом атомной массы изотопа германия измеренные нами спектральные зависимости ПП вдали от краев электронных и фоновых переходов смещаются вниз.

Следует еще раз подчеркнуть, что в данной работе были исследованы образцы монокристаллов, полученные по одной технологии, с одинаковой высокой химической чистотой, с одинаковым кристаллическим совершенством. Измерения проводились по одной методике при одинаковых условиях. Все это позволило определить спектральную зависимость ПП германия с точностью не хуже $1 \cdot 10^{-4}$. В таблице 3 приведены значения ПП монокристаллов германия для длин волн 2, 2.5, 5 и 10 мкм.

Таблица 3. Значения показателя преломления монокристаллов германия на длинах волн 2, 2.5, 5 и 10 мкм.

Монокристалл	2 мкм	2,5 мкм	5 мкм	10 мкм
^{72}Ge	4,10797	4,06517	4,01502	4,00319
$^{\text{Nat}}\text{Ge}$	4,10762	4,06501	4,01506	4,00325
^{73}Ge	4,10742	4,06479	4,01478	4,00295
^{74}Ge	4,10716	4,06461	4,01464	4,00281
^{76}Ge	4,10685	4,06433	4,01439	4,00258

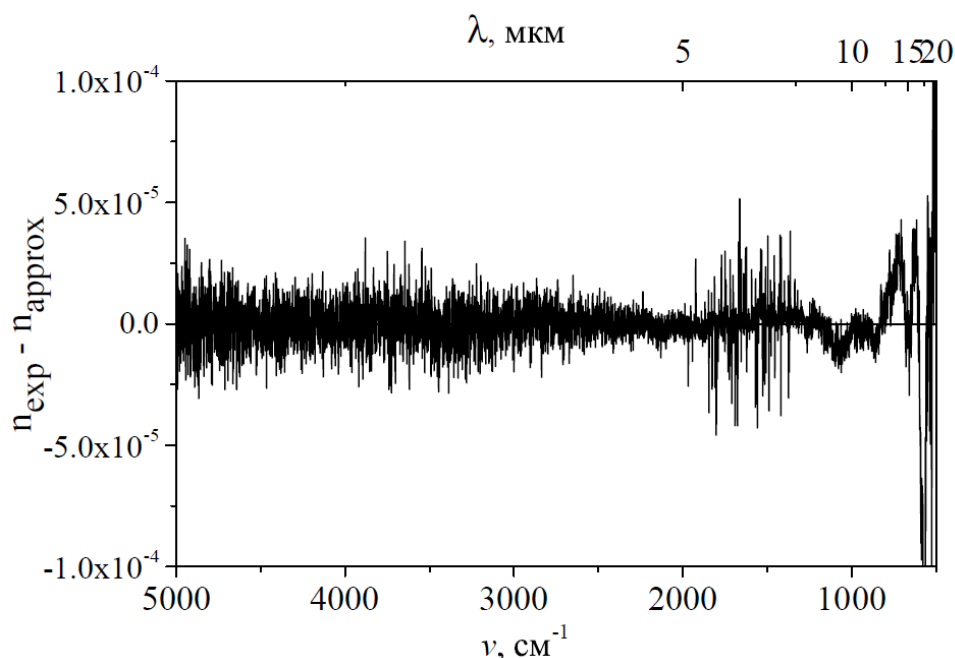
Значения ПП, рассчитанные по спектрам пропускания, обычно аппроксимируются аналитическими формулами, которые позволяют сохранить экспериментальную точность определения ПП. Исследования показали, что использование обобщенной дисперсионной функции Коши для кристаллов изотопно обогащенного кремния позволяет уменьшить стандартное отклонение аппроксимации ПП от расчетных значений. Однако, в случае аппроксимации наших экспериментальных данных для кристаллов природного и изотопно обогащенного германия использование полиномиальной регрессии (1) дает наилучшие результаты:

$$n = \sum_{i=1}^9 B_i * v^i + A_0 \quad (1)$$

где $i = 1, 2 \dots 9$; v - волновое число, $v = 10^4 / \lambda$ (см⁻¹).

Приведены коэффициенты аппроксимации A_0 и B_i в уравнении для ПП монокристаллов изотопно обогащенного германия наилучшим образом приближенные к экспериментальным результатам, максимальные значения среднеквадратичного отклонения (R) для всех диапазонов аппроксимации.

В качестве примера на рисунке 4 показана спектральная зависимость разности между рассчитанным показателем преломления для монокристалла ⁷⁴Ge и его приближенными значениями. Видно, что отклонение аппроксимации от рассчитанных значений ПП не превышает $5 \cdot 10^{-5}$ в достаточно широком диапазоне. Однако при длине волны, превышающей 20 мкм, точность определения положения пика уменьшается из-за заметного роста шума в спектрах пропускания. Соответственно, точность вычисления



показателя преломления уменьшается.

Рисунок 4. Спектральная зависимость разницы между рассчитанными n_{exp} и аппроксимированными n_{approx} , значениями ПП для ⁷⁴Ge.

Зависимость показателя преломления от массы изотопа германия.

Зависимость измеренных значений ПП от средней атомной массы изотопа германия на длинах волн 2,5 мкм, 5,0 мкм, и 10,0 мкм показана на рисунке 5.

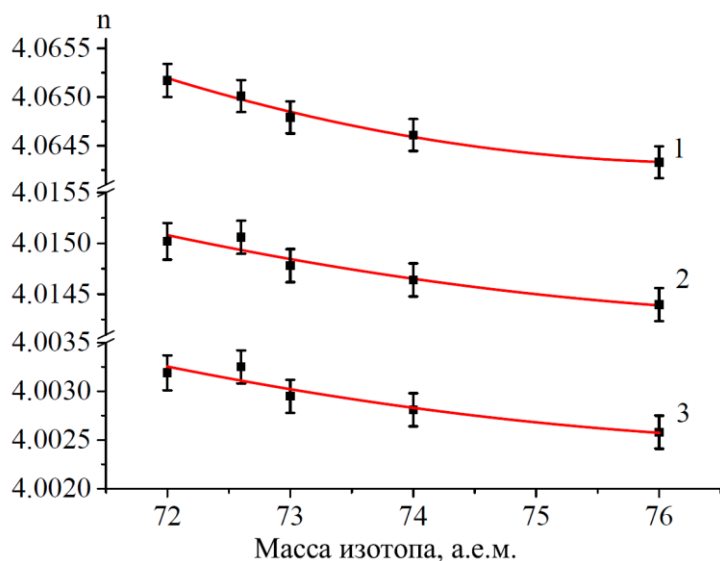


Рисунок 5. Зависимость значения ПП от средней атомной массы изотопа при 2,5 мкм (1), 5,0 мкм (2) и 10,0 мкм (3).

Из рисунка 5 видно, что при увеличении атомной массы изотопа германия наблюдается сдвиг спектральной зависимости ПП вниз относительно легкого изотопа без заметных изменений формы. Аналогичная картина наблюдалась ранее для изотопов кремния и хорошо описывается классической моделью решетки осцилляторов с дипольным взаимодействием.

ИК-спектры.

Зарегистрированы ИК-спектры пропускания образцов монокристаллического германия различной толщины (рисунок 6).

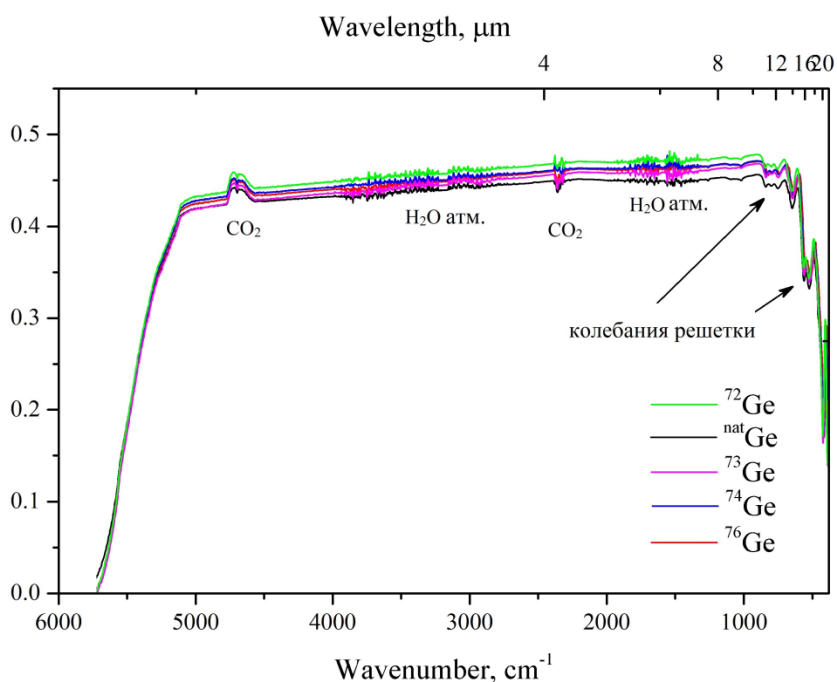


Рисунок 6. Спектры пропускания изотопов германия.

В области 1500 и 3600 см^{-1} наблюдаются линии, связанные с остаточными парами воды в атмосфере кюветного отделения спектрометра, в области 2350 см^{-1} и 4700 см^{-1} видны линии поглощения CO_2 , содержащегося в атмосфере. Колебания решётки германия в спектрах пропускания находятся в диапазоне от 400 - 1000 см^{-1} . Резкое уменьшение пропускания на частотах больше 5000 см^{-1} обусловлено наличием края собственного электронного поглощения.

Изучены спектры ИК–поглощения монокристаллов изотопов германия в области межзонных электронных переходов (5000 - 5700 см^{-1}). Для изотопов с близкими к природному германию значениями атомной массы (^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge) значимых отличий в ИК-поглощении не установлено. Для наиболее тяжелого изотопа ^{76}Ge наблюдается сдвиг края поглощения в коротковолновую область по сравнению с природным германием (рисунок 7). Величина сдвига составляет $\sim 1\text{ meV}$.

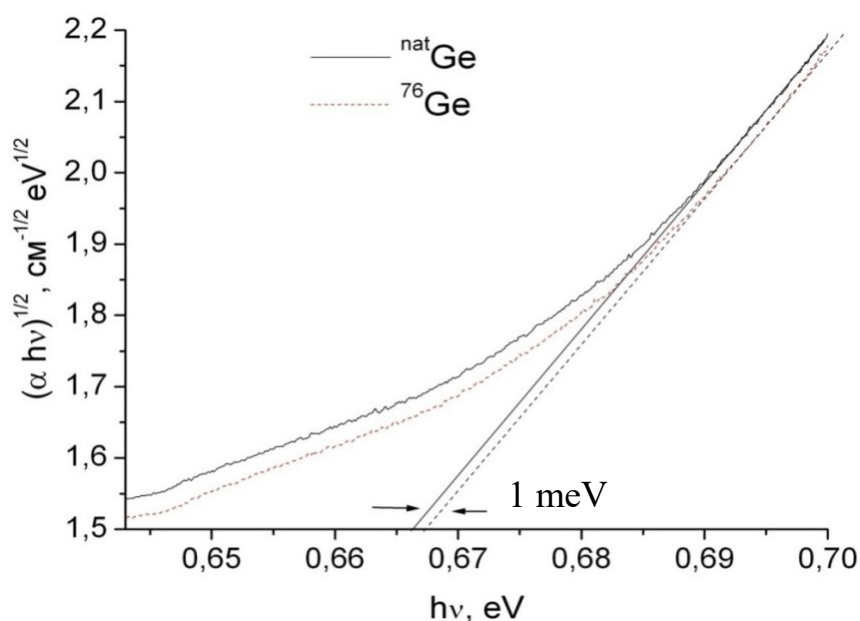


Рисунок 7. Спектры ИК-поглощения ^{76}Ge и германия природного изотопного состава в области межзонных электронных переходов.

ИК-спектры поглощения монокристаллов изотопов ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge и германия природного изотопного состава в области решеточного поглощения $250 - 900\text{ см}^{-1}$ представлены на рисунке 8. Всего зарегистрировано 16 полос решеточного поглощения. Показано, что полосы фононного поглощения в спектре ^{72}Ge сдвигаются в коротковолновую область, а в спектрах ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge – в длинноволновую.

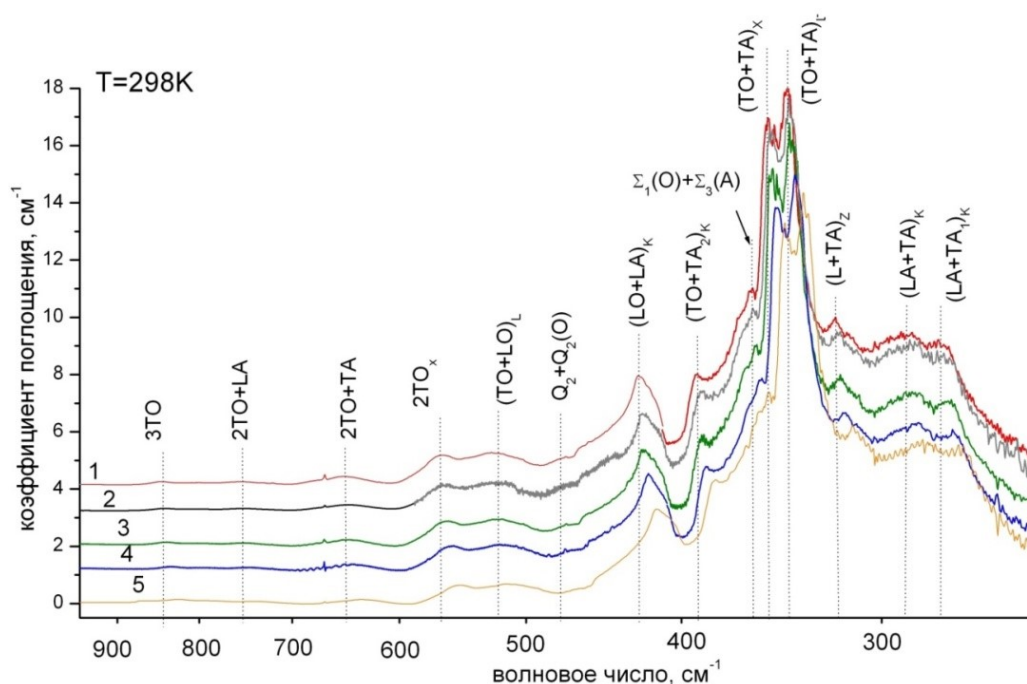


Рисунок 8. Спектры ИК-поглощения монокристаллов изотопных разновидностей германия. 1 - ^{72}Ge , 2 – $^{\text{nat}}\text{Ge}$, 3 - ^{73}Ge , 4 - ^{74}Ge , 5 - ^{76}Ge . (Для удобства спектры сдвинуты относительно друг друга по оси ординат).

Наиболее интенсивные полосы наблюдаются в области $250 - 400 \text{ см}^{-1}$. В области $400 - 850 \text{ см}^{-1}$ зарегистрирована серия полос, характеризующихся малой интенсивностью и пологим фронтом нарастания и спада. Их надежная идентификация стала возможной при измерении серии образцов с разной атомной массой. Наличие изотопного сдвига однозначно свидетельствует о том, что эти полосы связаны с фоновой структурой монокристаллов изотопов германия.

Спектры КРС.

В спектрах КРС монокристаллов изотопов германия наблюдается полоса, соответствующая рассеянию первого порядка на оптических фононах в точке симметрии Γ . Данные параметров пиков КР приведены в таблице 4.

Таблица 4. Параметры пиков КРС.

Образец	Позиция пиков $\Omega_i, \text{см}^{-1}$	FWHM, см^{-1} полуширина
^{72}Ge	301.3	3.3
$^{\text{nat}}\text{Ge}$	300.3	4.1
^{73}Ge	299.4	4.1
^{74}Ge	297.4	3.7
^{76}Ge	294.0	3.7

Зависимость положения максимумов полос КР Ω_i для всех образцов монокристаллов изотопов германия от средней атомной массы $M_i^{-1/2}$ приведена на рисунке 9.

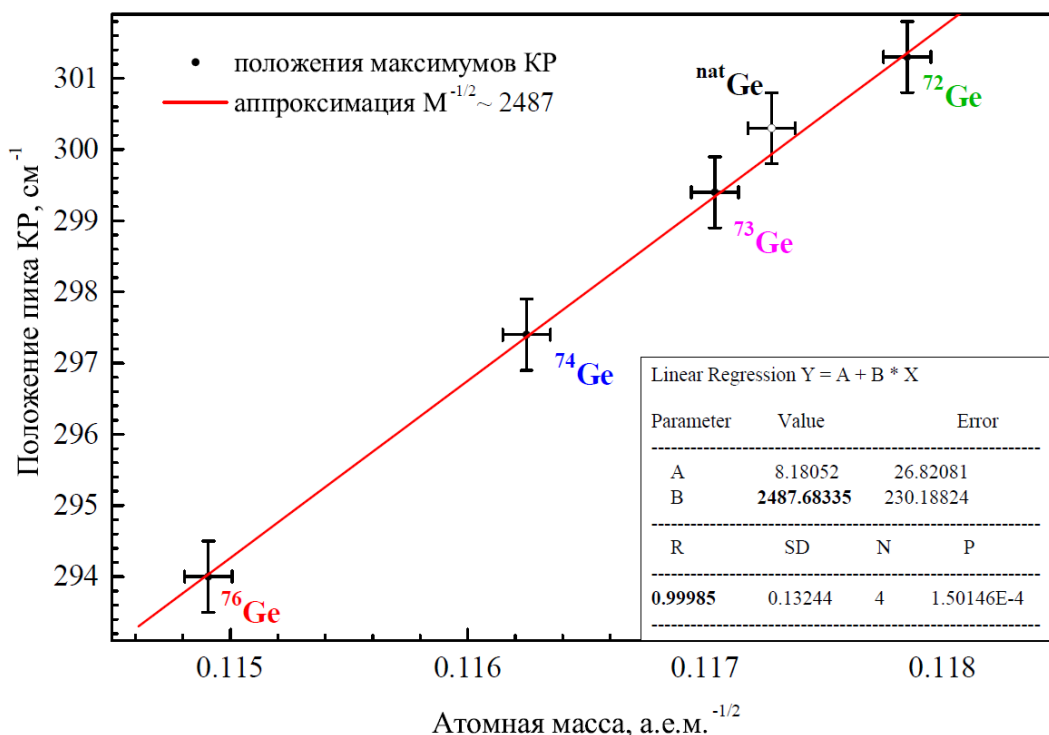


Рисунок 9. Зависимость положения максимума основной полосы КР от средней атомной массы.

Красная сплошная линия представляет линейную аппроксимацию экспериментальных значений волнового числа фононов для всех монокристаллических образцов по зависимости $\Omega_i = 2487,7 \cdot M_i^{-1/2} \text{ см}^{-1}$, действительной в гармоническом приближении.

Для образца ^{nat}Ge , имеющего более высокое значение фактора изотопического беспорядка g , наблюдается отклонение от этой зависимости, что связано с эффектами изотопного беспорядка. Среднеквадратичное отклонение (SD) экспериментальных точек Ω_i от аппроксимированной линии оказалось небольшим для моноизотопных образцов. Это косвенно свидетельствует о высоком структурном совершенстве монокристаллов. Положение пика рамановской полосы для образца ^{nat}Ge падает выше подогнанной линии, полоса шире, чем в моноизотопных образцах. Это связано как с ангармонизмом, связанным с различными атомными массами изотопов, так и с худшим структурным совершенством кристалла ^{nat}Ge по сравнению с моноизотопными. Аналогичная картина наблюдалась для моноизотопных и природных образцов Si.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены изотопно обогащенные моногерманы с содержанием основного изотопа $^{72}\text{GeH}_4$ (99,953%), $^{73}\text{GeH}_4$ (99,8960%), $^{74}\text{GeH}_4$ (99,9355%), $^{76}\text{GeH}_4$ (88,207%), с содержанием полигерманов на уровне 10^{-2} мол.%, сероуглерода, сероводорода, арсина, фосфина, предельных, непредельных и ароматических углеводородов, хлор- и фторуглеводородов, алкил- и хлорпроизводных германа, спиртов и эфиров - $< 1 \cdot 10^{-5}$ мол. %.

2. Развита физико-химические основы получения изотопов германия ^{72}Ge (99,98439%), ^{73}Ge (99,8995%), ^{74}Ge (99,9365%), и ^{76}Ge (87,518%) с химической чистотой 5-6N. Монокристаллы изотопов германия выращены в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$. Полученные монокристаллы изотопов германия характеризуются высокими значениями удельного электросопротивления на уровне 42–54 Ом·см. Средняя плотность дислокаций составляла $(0,5-1) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Развита технологические приемы позволяющие повысить выход и степень чистоты изотопно обогащенного германия на стадиях пиролиза моногермана, выращивания монокристаллов.

3. Впервые получена спектральная зависимость показателя преломления для высокочистых изотопно обогащенных монокристаллов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge в диапазоне длин волн от 1,94 до 20 мкм. Установлено, что с увеличением массы изотопа значение показателя преломления уменьшается. Среднее уменьшение значения показателя преломления на атомную единицу массы составляет $2 \cdot 10^{-4}$.

4. Измерены спектры пропускания изотопов германия в области окна пропускания и границ электронного и фононного поглощения. В области границ электронного поглощения между ^{76}Ge и $^{\text{Nat}}\text{Ge}$ разница в ширине запрещенной зоны составляет 1 мэВ. Исследованы спектры поглощения фононов в изотопно обогащенном германии, идентифицированы 16 полос колебаний фононов, установлены изотопные сдвиги обусловленные влиянием массы на частоты колебаний фононов.

5. Исследованы спектры комбинационного рассеяния света изотопов германия. Впервые для изотопов германия с соответствующим обогащением: ^{72}Ge (99,98439%), ^{73}Ge (99,8995%), ^{74}Ge (99,9365%), и ^{76}Ge 87,518%, получена зависимость положения

пиков полосы LTO (Γ) КРС от атомной массы при комнатной температуре. Линейная зависимость описывается уравнением вида $\Omega_i = 2487,7 \cdot M_i^{-1/2} \text{ см}^{-1}$.

6. Полученные монокристаллы изотопов германия и высокочистые изотопно обогащенные моногерманы были представлены на Всероссийскую Выставку-коллекцию веществ особой чистоты и использованы для получения эпитаксиальных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и нановолокон (вискеров).

Список цитируемой литературы

1. Itoh, K. High purity isotopically enriched ^{70}Ge and ^{74}Ge single crystals: Isotope separation, growth, and properties / K. Itoh, W. L. Hansen, E.E. Haller, J.W. Farmer, V.I. Ozogin, A. Rudnev, and A. Tikhomirov // Journal of Materials Research. – 1993. – V. 8, № 6. P. 1341 – 1347.
2. Fuchs, H.D. Infrared absorption in ^{76}Ge and natural Ge crystals: Effects of isotopic disorder on $q \neq 0$ phonons / H.D. Fuchs, C.H. Grein, M. Bauer, and M. Cardona // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45, № 8. P. 4065 – 4070.
3. Etchegoin, P. Phonons in isotopically disordered Ge / P. Etchegoin, H.D. Fuchs, J. Weber, M. Cardona, L. Pintschovius, N. Pyka, K. Itoh, E.E. Haller // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. P. 12661 – 12671.
4. Fuchs, H.D. Isotopic disorder effects on the phonons in germanium / H.D. Fuchs, C.H. Grein, M. Cardona, W.L. Hansen, K. Itoh, E.E. Haller // Solid State Commun. – 1992. – V. 82, № 4. P. 225 – 228.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Буланову Андрею Дмитриевичу и академику РАН Чурбанову Михаилу Федоровичу за содействие в выполнении диссертационной работы, сотрудникам ИХВВ РАН им. Г.Г. Девярых: к.х.н. Потапову Александру Михайловичу и д.х.н. Созину Андрею Юрьевичу за определение химической и изотопной чистоты полученных изотопно обогащенных моногерманов и германия, к.х.н. Котеревой Татьяне Владимировне и к.х.н. Гавве Владимиру Александровичу за помощь в выполнении исследований и измерений, обсуждении полученных результатов, сотрудникам НЦВО РАН: д.ф.-м.н. Плотниченко Виктору

Геннадьевичу и к.ф.-м.н. Назарьянцу Виталию Олеговичу за помощь в проведении расчетов и измерений показателя преломления германия, к.ф.-м.н. Колташеву Василию Васильевичу за помощь в проведении измерений спектров комбинационного рассеяния.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1.Адамчик, С.А. Моногерманы $^{74}\text{GeH}_4$ И $^{73}\text{GeH}_4$ с высокой изотопной и химической чистотой /С.А. Адамчик, А.Д. Буланов, М.Ф. Чурбанов, О.Ю. Трошин, А.Ю. Лашков, А.В. Гусев, **В.А. Липский** // Доклады академии наук. – 2014. –Т. 458. – № 6. –С. 667–670.

2.Гавва, В.А. Спектры ИК поглощения и комбинационного рассеяния монокристаллов стабильных изотопов германия / В.А. Гавва, Т.В. Котерева, **В.А. Липский**, А.В. Нежданов // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 120. – № 2. – С. 266–271.

3.Churbanov, M.F. Production of germanium stable isotopes single crystals. / M.F. Churbanov, V.A. Gavva, A.D. Bulanov, N.V. Abrosimov, E.A. Kozyrev, I.A. Andryushchenko, **V.A. Lipskii**, S.A. Adamchik, O.Yu. Troshim, A.Yu. Lashkov, A.V. Gusev// Crystal Research and Technology. – 2017. –V. 52. – № 4. – 1700026. – P. 1 – 6.

4. Патент №2641126 Российская Федерация, МПК C22B 41/00, C01G 17/00. Способ получения изотопных разновидностей элементарного германия с высокой изотопной и химической чистотой / Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д., Гавва В.А., Козырев Е.А., Андрющенко И.А., **Липский В.А.**, Зырянов С.М. Заявка: 2016105192 от 16.02.2016., опубл. 16.01.2018. Бюл. № 2.

5.**Lipskiy, V.A.** Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge , and $^{\text{nat}}\text{Ge}$ single crystals / V.A. Lipskiy, V.O. Nazaryants, T.V. Kotereva, A.D. Bulanov, V.A. Gavva, V.V. Koltashev, M.F. Churbanov, V.G. Plotnichenko // Appl. Opt. – 2019. – V. 58, P. 7489 – 7496.

6.**Липский, В.А.** Получение изотопно обогащенного поликристаллического германия пиролизом моногермана / **В.А. Липский**, В.А. Гавва, А.Д. Буланов.// Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 3. – С. 235–240.

Тезисы докладов конференций.

1. Липский В.А., Козырев Е.А. Андрющенко И.А. Получение высокочистого изотопно обогащенного ^{74}Ge гидридным методом. XVI конференция молодых ученых-химиков нижегородской области (14-16 мая 2013 г., Нижний Новгород).

2. Липский В.А., Гусев А.В., Гавва В.А., Андрющенко И.А., Козырев Е.А., Котерева Т.В. Получение и исследование спектров ИК-поглощения высокочистого изотопно обогащенного германия. Новые высокочистые материалы. 2-ой Симпозиум и 7-я Школа молодых ученых посвященные 25-летию Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН, 29-30 октября 2013г., Нижний Новгород.

3. В.А. Гавва, И.А. Андрющенко, Е.А. Козырев, В.А. Липский, Н.В. Абросимов, А.М. Потапов. Получение монокристаллов стабильных изотопов германия. XV Всероссийская конференция и VIII Школа молодых ученых. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. 26-29 мая 2015 г., Нижний Новгород.

4. В.А. Липский, Т.В. Котерева. Исследование дисперсии показателя преломления стабильных изотопов германия в среднем и ближнем ИК- диапазоне. XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение 28 - 31 мая 2018 г, Нижний Новгород.