Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук

На правах рукописи

Липский Виктор Анатольевич

Получение и оптические свойства высокочистого изотопно обогащенного германия

02.00.01- неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Буланов А.Д.

Нижний Новгород 2021 г.

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4 -
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕРМАНИЯ (Литературный обзор) 12	3 -
1.1. Физико-химические свойства германия13	3 -
1.2. Химические свойства германия и его соединений14	5 -
 1.3. Методы получения высокочистого германия17 1.3.1. Хлоридный метод18 1.3.1.1.Метод получения германия путем восстановления диоксида германия19 1.3.1.2. Прямое восстановление тетрахлорида германия20 1.3.2. Фторидный метод21 1.3.3. Гидридный метод получения германия22 	7 - 8 - 9 - 0 - 1 - 3 -
1.3.3.1. Получение германа	3 - 5 -
1.4. Очистка германия кристаллизационными методами. Методы выращивания монокристаллов	5 - 7 - 9 - 9 - 0 -
 1.5. Изотопные разновидности Ge. Влияние изотопного состава на свойства	1 - 1 - 4 - 6 - 7 - 2 - 4 -
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННОГО ГЕРМАНИЯ - 5	1 -
 2.1. Получение высокочистых изотопно обогащенных моногерманов⁷²GeH₄, ⁷³GeH₄, ⁷⁴GeH₄-5 2.1.1. Изотопное разделение моногерманов5 2.1.2. Глубокая очистка моногерманов методом низкотемпературной ректификации5 	1 - 1 - 3 -
 2.2. Получение изотопов германия ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge	5 - 5 - 9 - 5 - 7 - 9 -
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗОТОПОВ ГЕРМАНИЯ	1 -
3.1. Методика измерения показателя преломления изотопов германия и ^{Nat} Ge при комнатной температуре71	1 -
3.2. Измерение ИК-спектров пропускания-поглощения изотопов германия 77	7 -
3.3. Измерения спектров комбинационного рассеяния78	8 -

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	- 79 -
 4.1. Спектральная зависимость показателя преломления изотопно обогащенного германия 4.1.1. Зависимость показателя преломления от массы изотопа германия 4.1.2. Анализ точности измерений 	- 79 - - 84 - - 87 -
 4.2. ИК-Спектры 4.2.1. Исследование ИК-спектров в области межзонных электронных переходов 4.2.2. Исследование ИК-спектров монокристаллов изотопно обогащенного германия 	- 93 - - 94 -
в ооласти решеточного поглощения 4.3. Спектры КРС	- 96 - - 99 -
ВЫВОДЫ	102 -
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:	104 -

введение

Германий Актуальность темы исследования. 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 полупроводниковой В промышленности производства высокоэффективных для солнечных ИК-датчиков фотоэлементов, детекторов ионизирующих излучений, (болометров), в ИК-оптике для изготовления специальных стекол [1-6]. Германий применяется для получения различных сплавов с металлами [4], его диоксид участвует, как катализатор, в реакции полимеризации полиэтилентерефталата [7].

Природный германий состоит из пяти стабильных изотопов ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge ⁷⁶Ge и 20,55 %, 27,37 %, 7,67 %, 36,74 % с содержанием и 7,67 % соответственно. Каждая изотопная разновидность Ge - новое индивидуальное вещество и потенциально новый материал, свойства которого необходимо обстоятельно исследовать. Научный интерес к изотопно обогащенному германию вызван потенциальной возможностью его применения в устройствах оптической передачи информации, спинтронике, В исследованиях фундаментальных физических процессов. Особенности свойств изотопно обогащенного германия обусловлены изменением величины средней атомной массы и влиянием изотопического беспорядка из-за неравномерного распределения изотопов в полиизотопном германии[8].

Изотопы германия с четной атомной массой обладают нулевым ядерным спином, что позволяет рассматривать их в качестве матрицы элементов квантовых компьютеров. Монокристаллы изотопа ⁷⁶Ge используются как материал детекторов для исследований процессов двойного безнейтринного бета-распада и других фундаментальных физических процессов [8-12]. 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 ⁷⁰Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge можно достичь однородного распределения и высоких уровней легирования донорных и/или акцепторных примесей некоторых элементов:

$$\begin{array}{r} ^{70}_{32}Ge + n \rightarrow ~^{71}_{32}Ge \rightarrow ~^{71}_{31}Ga \\ ^{74}_{32}Ge + n \rightarrow ~^{75}_{32}Ge \rightarrow ~^{75}_{31}As \\ ^{76}_{32}Ge + n \rightarrow ~^{77}_{32}Ge \rightarrow ~^{77}_{34}As \rightarrow ~^{77}_{34}Se \end{array}$$

Также НТЛ дает возможность управлять степенью компенсации примесей в германии, [13-17] например:

$$K = \frac{[As] + 2[Se]}{[Ga]},$$

где *К* степень компенсации; [Ga], [As], [Se] - концентрации примесей донора и акцепторов.

Изучены такие свойства изотопов германия, как: теплопроводность[18], теплоёмкость[19-21], параметр кристаллической решетки[22], точки плавления[23], спиновые взаимодействия[9] и др. Монокристаллы изотопно обогащенного германия обладают более высокой теплопроводностью и термоэдс по сравнению с природным германием. Теплоемкость изотопно обогащенного германия-76 в интервале температур 10 – 15К превышает теплоемкость природного германия примерно на 15%. С увеличением массы изотопа германия на единицу температура плавления изотопно обогащенного германия снижается на 0,15°С.

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 работах [24-27]. Измерения ИК- и КР- спектров были выполнены при разных температурах (80К и 100К) для монокристаллов изотопов германия, выращенных в разных кристаллографических направлениях (например ⁷⁰Ge $\langle 179 \rangle$, ⁷⁴Ge $\langle 249 \rangle$), на образцах с недостаточно высокой и различной химической и изотопной чистотой (например ⁷⁰Ge 96,3%, ⁷⁴Ge 96,8%, ⁷⁶Ge 85,1% ат.) [24-27].

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 более 10⁻³. В некоторых работах указывается удельное точностью не сопротивление образца. 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 и задачи исследования

<u>Целью данной работы является</u> 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 *Г*.

Научная новизна

1) Впервые получены изотопно обогащенные гидриды германия со степенью обогащения 72 GeH₄ (99,953%), 73 GeH₄ (99,8960%), 74 GeH₄ (99,9355%) и химической чистотой 5-6N.

2) Гидридным методом получены поликристаллы высокочистого изотопно обогащенного германия - ⁷²Ge (99,9844%), ⁷³Ge (99,8995%), ⁷⁴Ge(99,9365%). Из полученных поликристаллов выращены монокристаллы методом Чохральского в кристаллографическом направлении (100), они имеют п-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 P < 2,3·10¹³ см⁻³. Концентрация нескомпенсированных носителей заряда при температуре жидкого азота (77К) составляет п·10¹² см⁻³, средняя плотность дислокаций (0,5–1)·10⁴ 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 ⁷²Ge и ⁷⁶Ge находится на уровне (6-11) $\cdot 10^{-4}$.

4) Изучены ИК-спектры полученных изотопов германия в области 1,739–40 мкм (5750 см⁻¹ – 250 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 ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, и ⁷⁶Ge с соответствующим обогащением получена зависимость положения пиков полосы оптического фонона LTO (Γ) КРС от атомной массы.

Практическая значимость работы

1) Разработан гидридный метод получения монокристаллов изотопов германия ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge с высокой степенью химической и изотопной чистоты.

2) Оптимизированы условия процесса пиролиза моногермана с целью повышения выхода поликристаллического германия. Они обеспечивают производительность процесса ~ 6 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 ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge и германия природного состава, выращенных в кристаллографическом направлении (100), 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_{ph} ~ 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 $\Omega_{\rm ph} = 2487,7 \cdot M^{-1/2}$.

Методология и методы исследования

Анализ изотопного состава полученных моногерманов и слитков германия выполнен с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в лаборатории ФМИ ИХВВ РАН на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT-2 фирмы Thermo Electron (Bremen, Germany)[28].

Состав и содержание молекулярных примесей в моногерманах, очищенных низкотемпературной ректификацией, определяли в лаборатории AXBB хромато-масс-спектрометрией (XMC) с помощью хромато-массспектрометра Agilent 6890/MSD 5973N и газовой хроматографией (ГХ) [28-33].

Элементный анализ содержания химических примесей в полученных поликристаллах германия был проведен в лаборатории ФМИ методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС). Анализ выполнен по методике М14-99 (легкоплавкие металлы) на масс-спектрометре с двойной фокусировкой ЭМАЛ-2, производства ПО "Электрон" г.Сумы. Масс-спектры регистрировались на фотопластины Ilford Q2. Количественная обработка спектров выполнялась на микрофотометре G-2 фирмы Carl-Zeiss-Jena (DDR).

Выращивание монокристаллов изотопно обогащенного германия было осуществлено в Институте роста кристаллов (IKZ) г. Берлин методом Чохральского.

ИК-спектры образцов германия регистрировали при помощи ИК Фурьеспектрометров IR Prestige-21 (Shimadzu), Tensor 27, IFS-113V (Bruker) с разрешением 1 см⁻¹ и 0,5 см⁻¹ при температуре 294К в диапазоне 7000-200 см⁻¹.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись в НЦВО РАН на спектрометре T64000 (HORIBA Scientific) с геометрией обратного рассеяния от 20 до 600 см⁻¹ с разрешением 0,5 см⁻¹ при комнатной температуре.

Показатель преломления измеряли методом прецизионной интерференционной рефрактометрии, разработанным в НЦВО РАН, для исследования показателя преломления оптических материалов высокой

- 9 -

химической чистоты. ИК-спектры пропускания образцов германия, содержащие интерференционные максимумы, регистрировали при помощи вакуумного ИК-Фурье спектрометра 125HR IFS (Bruker) с разрешением 0,1 см⁻¹ и 0,05 см⁻¹ при комнатной температуре.

Определение показателя преломления с высокой точностью, выявление различия в значении показателя преломления у разных изотопов - научный результат, важный при создании новых материалов на основе изотопов германия. В частности, эти данные будут необходимы при создании многослойных волноводных структур из разных изотопов германия для волоконной и интегральной оптики, работающих в области от 1,94 – 20 мкм.

Положения, выносимые на защиту

- 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.
- Значения показателя преломления уменьшаются с увеличением массы изотопа германия и длины волны. Среднее уменьшение значения на атомную единицу массы составляет 2·10⁻⁴.
- В ИК-спектрах поглощения изотопов германия наблюдаются 16 полос колебаний фононов, их изотопные сдвиги обусловлены влиянием массы изотопа на частоты колебаний фононов.
- Зависимость положения пиков полосы LTO (Γ) в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) от атомной массы изотопа германия при комнатной температуре представляет собой линейную функцию.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии 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 ИКспектроскопией, прецизионных измерений показателя преломления, в расчетах, обработке и анализе полученных данных. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

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

Апробация результатов работы. Результаты работы докладывались на XVI конференции молодых ученых-химиков нижегородской области (14-16 мая 2013 года, Нижний Новгород); 2-ом Симпозиуме и 7-ой Школе молодых ученых посвященные 25-летию Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятых РАН, (29-30 октября 2013 г., 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, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девятых Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. (28 - 31 мая 2018 г., Нижний Новгород.)

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

Структура работы и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, включает 37 рисунков, 19 таблиц. Список цитируемой литературы включает 150 наименований.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5

- 11 -

«Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность:

научному руководителю д.х.н. А.Д. Буланову и академику РАН М.Ф. Чурбанову за содействие в выполнении диссертационной работы,

сотрудникам ИХВВ РАН им. Г.Г. Девятых:

д.х.н. А.М. Потапову и д.х.н. А.Ю. Созину за проведение анализа химической и изотопной чистоты полученных изотопно обогащенных моногерманов и германия,

к.х.н. Т.В. Котеревой и к.х.н. В.А. Гавве за помощь в выполнении исследований и измерений, обсуждении полученных результатов,

сотрудникам НЦВО РАН:

д.ф.-м.н. В.Г. Плотниченко и к.ф.-м.н В.О. Назарьянцу за помощь в проведении расчетов и измерений показателя преломления германия,

к.ф.-м.н. В.В. Колташеву за помощь в проведении измерений спектров комбинационного рассеяния.

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕРМАНИЯ (Литературный обзор)

1.1. Физико-химические свойства германия

Германий чрезвычайно рассеянный элемент. Содержание германия в земной коре составляет около $1,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ %. Основная его масса рассеяна в земной коре в виде горных пород и минералов. Также германий содержится в силикатах и в некоторых месторождениях угля и нефти [34]. Промышленное производство германия в настоящее время происходит из двух основных источников: переработки руд цинка и угольной золы[35]. Вклад угля в качестве источника в общем объеме поставок германия во всем мире можно оценить в пределах от 20% до 30% [5].

Германий – элемент IV группы, атомный номер 32, масса 72,630(8) г/моль. Природный германий состоит из смеси пяти изотопов: ⁷⁰Ge (20,55 % масс.), ⁷²Ge (27,37 %), ⁷³Ge (7,67 %), ⁷⁴Ge (36,74 %), ⁷⁶Ge (7,67 %). Чистый германий вещество серого цвета, обладает металлическим блеском. Кристаллизуется германий, как и кремний, в кубической структуре типа алмаза. Некоторые физико-химические свойства германия представлены в таблице 1.

Германий обладает редкой температурной аномалией плотности, при увеличении температуры его плотность увеличивается, а не уменьшается, как у большинства веществ. Его плотность при 25°C составляет 5,323 г/см³, а при 1000°C (для расплава) составляет 5,557 г/см³. Величина уменьшения объема германия при плавлении составляет 5,5 \pm 0,5 % [36].

Удельное электрическое сопротивление германия зависит от степени чистоты и лежит в пределах от 0,001 – 65 Ом·см [37]. Для высокочистого монокристаллического германия при 298К удельное электрическое сопротивление составляет ρ =47–60 Ом·см [36], а концентрация свободных носителей находится на уровне 2,5·10¹³ см³ [35]. С повышением температуры электросопротивление германия снижается. Вблизи температуры плавления

Атомная масса, а. е. м. (г/моль)	72,630(8)
Диэлектрическая постоянная	16,2
Концентрация носителей (собствен.), см-3	$2,0.10^{13}$
Коэф. линейн. теплов. расширения, °С -1	5,9.10-6
Молярная теплоёмкость, Дж/(К·моль)	23,32
Молярный объём, см ³ /моль	13,6
Объёмный модуль упругости, дин·см⁻ ²	$7,5 \cdot 10^{11}$
Параметры решётки, Å	5,657-5,660
Плоскость спайности	{ 001 }
Плотность (при н. у.), г/см ³	5,323
Радиус атома, пм	122,5
Радиус иона, пм	(+4e) 53, (+2e) 73
Степени окисления	+4, +2
Твердость по шкале Мооса	6,25
Температура Дебая, К	374
Температура кипения, °С (К)	2830 (3103)
Температура плавления, °С (К)	937,6 (1210,6)
Теплопроводность при 300 K, Вт/(м·К)	60,2
Уд.теплота испарения, кДж/моль	328
Уд.теплота плавления, кДж/моль	36,8
Число атомов в 1 см ³	$4,42 \cdot 10^{22}$
Ширина запрещенной зоны (Г ₈ - L ₆), эВ	0,67
Электронная конфигурация	$3d^{10} 4s^2 4p^2$
Электроотрицательность (шкала Полинга)	2,01
Энергия ионизации (перв. электр.), кДж/моль (эВ)	760,0 (7,88)
Энергия сродства к электрону χ , эВ	4,0

Таблица 1. Основные физико-химические свойства германия.

удельное электросопротивление жидкого германия составляет $\rho = 6 \cdot 10^{-5}$ Ом · см [37].

Температурная зависимость подвижности носителей в совершенных монокристаллах германия выражается формулами [38]:

 $Un = 4,90 \cdot 10^{7} \cdot T^{-1,66} [cm^{2} / B \cdot c] - подвижность электронов (1),$ $Up = 1,05 \cdot 10^{9} \cdot T^{-2,33} [cm^{2} / B \cdot c] - подвижность дырок (2).$

Постоянная решетки в германии больше, чем в кремнии. Поэтому ковалентная связь в германии менее прочна, вследствие чего он имеет более низкую температуру плавления и меньшую ширину запрещенной зоны, чем кремний. Ширина запрещенной зоны у германия при абсолютном нуле 0,785 эВ. Она уменьшается с ростом температуры по следующей закономерности [38,39]:

$$\Delta E = 0,785 - 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot T [3B]$$
(3).

Германий, как и кремний, является непрямозонным полупроводником. Приведенные в таблице 1 свойства относятся к высокочистому монокристаллическому германию с минимальным содержанием примесей. Свойства реального материала, определяющие его пригодность для тех или иных целей, обусловлены природой и концентрацией содержащихся в нем примесей и структурных дефектов.

1.2. Химические свойства германия и его соединений

Германий расположен в IV группе Периодической системы Д.И. Менделеева. В нормальном состоянии атом германия имеет два неспаренных 4p-электрона. Для возбужденного атома германия, как и для углерода, характерна sp^3 -гибридизация. Поэтому германий в своих соединениях имеет валентность 2 и 4. Кроме того, известны производные германия с менее устойчивыми степенями окисления +3 и +1 [35,40]. Каждый атом Ge обладает четырьмя валентными электронами, способными образовывать равноценные валентные связи. В ряду электрохимической активности металлов германий находится справа от водорода,

между W и Cu. Электрохимический потенциал φ_0 для Ge/Ge⁴⁺= +0,124B, а для Ge/Ge²⁺= 0,24B [41]. Это в свою очередь обусловливает его малую реакционную способность. Германий вытесняет Ag из AgNO₃ в растворе, но не вытесняет Sn и Bi из их солей. В зависимости от pH могут наблюдаться следующие анодные реакции, обусловливающие возникновение стационарного потенциала германиевого электрода [42]:

Ge + H₂O
$$\leftrightarrow$$
 GeO (желт.) + 2H⁺ + 2e⁻ (pH = 0÷4) (4),

Ge + H₂O
$$\leftrightarrow$$
 GeO (корич.) + 2H⁺ + 2e⁻ (pH = 6÷12) (5).

Германий не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами, реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, царской водкой:

$$Ge + 4H_2SO_4(\kappa) \rightarrow Ge(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$$
(6),

$$Ge + 4HNO_3(\kappa) \rightarrow GeO_2 \downarrow + 4NO_2 \uparrow + 2H_2O$$
(7),

$$3Ge + 4HNO_3(\kappa.) + 12HCl(\kappa.) \rightarrow 3GeCl_4 \downarrow + 4NO\uparrow + 8H_2O$$
(8)

С концентрированной щелочью он взаимодействует в присутствии пероксида водорода:

$$Ge + 2NaOH(\kappa.) + 2H_2O_2 \rightarrow Na_2[Ge(OH)_6] + 3H_2O$$
(9).

С кислородом воздуха германий реагирует при значительном нагреве(>700°С)[40].

Также германий реагирует с галогенами, халькогенами, аммиаком, фторо- и сероводородом. Германий обладает химической стойкостью к углероду. Он не образует карбидов даже при высоких температурах. Так же он не взаимодействует с кварцем даже при высокой температуре [37]. По этим причинам для проведения процессов зонной плавки в качестве материалов лодочек используют графит и кварц.

Наиболее важными соединениями в качестве прекурсора для получения германия являются: GeO₂, GeCl₄, GeF₄, GeH₄.

Оксид германия (IV) – представляет собой белый аморфный порошок. Он реагирует с кислотами, щелочами, оксидами щелочных, щелочноземельных металлов. Диоксид германия реагирует с водородом. Температура плавления диоксида германия T_{пл.} = 1116°C[43].

Хлорид германия (IV) – бесцветная жидкость кипит без разложения. Тетрахлорид германия неустойчив на воздухе, особенно влажном, поскольку гидролизуется. Температура плавления хлорида германия $T_{пл.} = -49,5^{\circ}$ С, температура кипения $T_{кип.} = 83,1^{\circ}$ С[42].

Фторид германия – дымящий на воздухе бесцветный газ, сублимирует при -36,6°С, восстанавливается водородом, с кислотами не реагирует, подвергается гидролизу[43].

Гидрид германия, герман – бесцветный газ, термически неустойчив, при обычных условиях не реагирует с водой и кислородом. Температура плавления $T_{nn} = -165,8^{\circ}C$, температура кипения $T_{kun} = -88,5^{\circ}C[44]$.

1.3. Методы получения высокочистого германия

Схема получения высокочистого ИЗОТОПНО обогащенного германия включает следующие стадии: центробежное разделение изотопов в виде летучего рабочего соединения, глубокую очистку изотопно обогащенного летучего соединения, выделение элементарного германия из летучего соединения, очистку кристаллизационными методами, выращивание германия монокристаллов. Название метода определяется исходным летучим соединением, которое подвергается центрифугированию. Известны следующие методы: хлоридный, гидридный, фторидный (Рисунок 1).



Рисунок 1. Методы получения высокочистого изотопно обогащенного германия ^{*}Ge.

1.3.1. Хлоридный метод

В этом методе центробежному разделению подвергается тетрахлорид германия, очищенный дистилляционными методами [45,46]. Как известно, в природе хлор имеет два стабильных изотопа: ${}^{35}Cl - 75,77$ ат.%, ${}^{37}Cl - 24,33$ ат.%. При разделении изотопов германия на газовых центрифугах образуются смеси хлоридов, содержащие разное количество изотопов германия и изотопов хлора - возникает так называемое изотопное перекрытие. Это, в свою очередь, приводит к снижению коэффициента извлечения, а также невозможности получить высокое изотопное обогащение образцов германия 72 Ge, 73 Ge, 74 Ge[45,46]. Далее, после стадии изотопного разделения, существует два способа выделения элементарного

германия: гидролиз хлорида с последующим восстановлением германия из его диоксида и прямое восстановление германия из его тетрахлорида.

1.3.1.1.Метод получения германия путем восстановления диоксида германия

Для получения высокочистого поликристаллического германия наиболее широко применяется метод восстановления двуокиси германия водородом. Двуокись германия получают путем гидролиза тетрахлорида германия водой:

$$\operatorname{GeCl}_4 + (n+2)\operatorname{H}_2\operatorname{O} \to \operatorname{GeO}_2 \cdot n\operatorname{H}_2\operatorname{O} + 4\operatorname{HCl}\uparrow$$
 (10).

Процесс гидролиза тетрахлорида германия проводят при 25-30°С, реакция гидролиза обратима. Выход двуокиси германия в процессе гидролиза составляет ~ 85%. В работах [47,48] утверждается, что вода является дополнительным источником таких примесей как Mg, Ca, Fe.

После этого элементарный чистый германий получают путем восстановления двуокиси германия при температуре 650~675°C в потоке водорода [37]. Германий получается в виде аморфного порошка. Сплавление порошка в поликристаллический слиток проводится при температуре 1000°С в потоке азота. Чистота полученного германия в результате восстановления зависит от чистоты исходного оксида германия, чистоты водорода и аппаратурного оформления процесса. В германии после восстановления содержится ряд примесей, плохо удаляемых химическими методами. Примеси мышьяка, фосфора, сурьмы, бора, алюминия, галлия, индия, и др. оказывают сильное влияние на электрические свойства германия. Эти примеси удаляют из германия при очистке кристаллизационными методами: нормальной направленной кристаллизацией и зонной плавкой [37,49].

Получаемые таким методом слитки имеют удельное сопротивление при комнатной температуре не превышающее 20 Ом см, что соответствует концентрации электрически активных примесей 10⁻⁵-10⁻⁶ ат.% (10¹⁴-10¹⁵ат.см³). Концентрация электрически неактивных примесей еще выше, так как в образцах,

полученных методом восстановления двуокиси германия, содержится много кислорода, и основная часть примесей металлов находится в виде электрически нейтральных оксидов[37,47-49].

Таким образом, основным недостатком данного метода является низкая чистота получаемого германия, суммарное содержание примесей более 10¹⁵ат.см³. Причиной этого является многостадийность процесса, необходимость использования воды, которая может вносить загрязнения в получаемую двуокись германия. Примеси могут вноситься также при операциях с мелкодисперсной двуокисью германия (прокаливание, загрузка в графитовые лодочки) [37,50,51].

1.3.1.2. Прямое восстановление тетрахлорида германия

В данном способе германий получают из хлорида путем прямого восстановления его водородом на нагретой германиевой подложке:

$$\operatorname{GeC1}_4 + 2\operatorname{H}_2 \to \operatorname{Ge} + 4\operatorname{HC1}$$
 (11).

В работах [52,53] показано, что заметное выделение германия по этой реакции происходит только при значительном избытке водорода (мольное соотношение $H_2/GeC1_4 = 15 - 20$) и при температуре свыше 850К. Выход германия линейно повышается с увеличением мольного соотношения $H_2/GeC1_4$, достигая 65% при 60-кратном избытке водорода[52-54].

В [55] были подобраны оптимальные условия процесса восстановления: температура подложки 930°С, скорость подачи водорода 3 л/мин., мольное отношение H₂:GeCl₄ = 120. Скорость осаждения германия при этих условиях составляла 3 г/час. Выход германия – 60 %. Полученный германий имел удельное сопротивление 40 - 60 Ом см. Выращенные из этого материала монокристаллы имели электронный тип проводимости и удельное сопротивление при комнатной температуре 40 - 45 Ом см, что соответствует концентрации носителей заряда 10^{13} - 10^{14} см⁻³. Существует каталитический метод восстановления тетрахлорида германия водородом, позволяющий снизить температуру процесса с 973К до 423К. В качестве катализаторов используются зольные микросферы с нанесенным покрытием из хлорида никеля или хлорида вольфрама, наночастицы меди, нанесенные на многостенные углеродные нанотрубки, что, вероятно, влияет на чистоту получаемого германия [55-57].

1.3.2. Фторидный метод

Схема получения высокочистого изотопно обогащенного германия из его тетрафторида включает следующие стадии: синтез тетрафторида германия, изотопное разделение тетрафторида германия центрифугированием, выделение элементарного германия из его тетрафторида, очистка германия кристаллизационными методами, выращивания монокристаллов.

Использование тетрафторида германия при разделении изотопов предпочтительнее тетрахлорида, поскольку фтор имеет только один стабильный изотоп, и при разделение изотопов германия изотопное перекрытие отсутствует.

Из литературы известно, что тетрафторид германия получают по следующим схемам[58]:

1) Термическое разложение комплексной соли BaGeF₆ при 700°С:

$$\text{GeO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{GeF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 (12),

$$H_2GeF_6 + BaCl_2 \rightarrow BaGeF_6 + 2HCl$$
(13),

$$BaGeF_6 \rightarrow GeF_4 + BaF_2 \tag{14}.$$

2) Взаимодействием германия со фтором или фтороводородом:

$$Ge + 2F_2 \rightarrow GeF_4$$
 (15),

$$Ge + 4HF \rightarrow GeF_4 + 2H_2$$
 (16).

Существует два основных способа выделения высокочистого изотопно обогащенного германия из его тетрафторида.

Первый способ включает следующие стадии: превращение тетрафторида германия в его диоксид, восстановление диоксида до элементарного германия[59]:

$$3\text{GeF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{GeF}_6$$
 (17),

$$\text{GeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$$
 (18).

Этому способу получения высокочистого изотопно обогащенного германия присущи некоторые трудности и ограничения:

- Для получения исходного тетрафторида германия требуются более чистые прекурсоры и применение специализированных технологий химии фтора[60].
- 2) Склонность к гидролизу тетрафторида германия затрудняет получение продукта с содержанием основного вещества более 99,99%[59,60].
- На каждой из стадий синтеза возможны потери изотопно обогащенного германия. Выход целевого продукта находится ниже 70%.

Второй способ получения высокочистого изотопно обогащенного германия состоит в прямом восстановлении германия из его тетрафторида [61] (плазмохимическое восстановление тетрафторида германия).

Плазмохимическое разложение изотопно обогащенного тетрафторида германия в смеси с водородом в неравновесной плазме ВЧ разряда происходит с осаждением германия на подложку:

$$\operatorname{GeF}_4 + 2\operatorname{H}_2 \to \operatorname{Ge}_{\downarrow} + 4\operatorname{HF}$$
 (19).

Согласно патенту [61] - «осаждение германия ведут вне зоны горения разряда при давлении 200-300 мТорр, соотношении потоков GeF₄ и H₂ не менее 1:4 и их общем расходе 100-150 см³/мин».

Основное преимущество данного метода состоит в том, что можно получить германий сразу из фторида. Недостатком является то, что в результате процесса получается нанопорошок германия, содержащий примеси фтора, углерода, кислорода, и водорода более 10^{17} ат. см³. Согласно данным статьи [62], содержание B, As, P в германии было менее $5 \cdot 10^{15} - 10^{16}$ ат. см³.

Концентрация свободных носителей для монокристалла германия, полученного в работе [62] составляла 9·10¹⁴ см⁻³. Удельное сопротивление монокристалла германия, полученного этим способом, составляло ρ = 1,9 Ом·см. Выход германия не превышал 95% [61,63].

1.3.3. Гидридный метод получения германия

Перспективным веществом для разделения изотопов германия на газовых центрифугах является моногерман GeH₄. Поскольку содержание основного изотопа ¹Н составляет 99,985 ат.%, изотопное перекрытие будет незначительным. Для ⁷⁶Ge коэффициент извлечения из гидрида составляет почти 99%, по сравнению с фторидным методом, в котором коэффициент извлечения составляет 95%[13].

Герман не реагирует с нержавеющей сталью, кварцевым стеклом, водой и фторопластом, слабо взаимодействует с разбавленными растворами кислот и щелочей. Методы глубокой очистки моногермана от примесей хорошо разработаны [64]. Именно по этим причинам технология получения германия из его гидрида значительно проще в осуществлении, чем из тетрахлорида или из тетрафторида германия[13].

1.3.3.1. Получение германа

Электрохимический метод. Существует несколько способов получения гидрида германия. Одним из вариантов получения германа является электрохимическое восстановление германийсодержащего продукта, германат аниона или оксида германия в кислой или щелочной среде. Выход германа в зависимости от материала электрода был исследован в работе [65]. Наиболее высокий выход германа соответствовал свинцовому и оловянному электроду с выходом германа 35.1-41.7% и 35.8-44.2%, соответственно. Выход германа можно увеличить до 100% при плотности тока в несколько ампер на 1см².

Полученный герман природного изотопного состава после синтеза содержит примеси гидридов фосфора, бора, серы. В нем также содержатся взвешенные частицы, растворенные газы, примеси органических соединений [47,66].

Восстановление хлорида германия гидридами металлов. Другим способом получения германа является восстановление хлорида германия гидридами щелочных металлов.

Восстановление тетрахлорида германия проводится комплексными гидридами металлов по следующей реакции:

$$GeCl_4 + 4NaBH_4 + 12H_2O \rightarrow GeH_4 + 4H_3BO_3 + 12H_2 + 4NaCl$$
 (20).

В качестве восстановителей использовали гидриды лития и калия, борогидриды лития и натрия, алюмогидрид лития, диизобутилалюминий-Реакции восстановления проводятся В воде, гидрид. органических растворителях, в расплавах и твердой фазе при повышенной температуре [47,64]. Выход германа, в зависимости от выбора системы компонентов и условий проведения процесса, лежит в районе от 30 – 90 %. Исследование влияния газообразующих примесей на степень чистоты получаемого германия гидридным методом было проведено в работе [48]. Показано, что источником неорганических примесей и примесей углеводородов в германе являются примеси в тетрахлориде германия [64,67]. Основными примесями в хлориде германия были олово, фосфор, хром, бор. Помимо электрически активных примесей III,V групп элементов, герман также содержит примеси углеводородов С₁–С₉, хлоргерманов, полигерманов, сероуглерода [29]. Следует отметить, что германий при переходе из тетрахлорида в гидрид очищается от мышьяка в 9 раз, от углерода в виде четыреххлористого углерода в 22 раза, от углерода в виде дихлорэтана в 2 раза [64,67].

1.3.3.2. Термическое разложение германа

Гидрид германия при нагревании разлагается на германий и водород.

$$GeH_4 \rightarrow Ge + 2H_2$$
 (21).

Механизм термического разложения германа был исследован в работе [68]. Было установлено, что скорость разложения германа зависит от парциального давления германа следующим образом:

$$-dp/dt = K_1 p + K_0 \tag{22},$$

где К₁ - константа скорости гомогенной реакции; К₀ - константа скорости гетерогенной реакции; р - парциальное давление германа в реакторе.

В [68] показали, что механизм пиролиза моногермана включает в себя две реакции - гетерогенную и гомогенную.

Гетерогенная реакция имеет нулевой порядок и протекает на внутренней поверхности стенок реактора. Было установлено, что энергия активации гетерогенной реакции составляет 37,5 ккал/моль. Образующаяся на стенках реактора германиевая пленка катализирует процесс разложения моногермана. Лимитирующей стадией гетерогенной реакции является десорбция атомов водорода с поверхности германиевой пленки. При увеличении поверхности и понижении температуры реакция нулевого порядка является преобладающей. В реакции, протекающей по гетерогенному механизму, образуется поликристаллический германий.

Гомогенная реакция имеет первый порядок и становится заметной при увеличении температуры и объема реакционного сосуда. Энергия активации гомогенной реакции составляет 53,4 ккал/моль. Согласно [68-71] гомогенный распад моногермана протекает в две последовательные стадии отрыва молекул водорода от молекулы моногермана:

1)
$$\operatorname{GeH}_4 \to \operatorname{GeH}_2 + \operatorname{H}_2$$
 (23),

2)
$$\operatorname{GeH}_2 \to \operatorname{Ge} + \operatorname{H}_2$$
 (24).

Для гомогенной реакции лимитирующей является первая стадия (23)[68-71]. Продуктом гомогенной реакции является аморфный мелкодисперсный порошок германия с размером частиц менее 1 мкм.

Сравнение и анализ данных по кинетике разложения германа позволяет произвести расчет основных параметров реактора и условий проведения процесса. Процесс разложения германа может быть осуществлен с высокой производительностью и высоким выходом при более низких температурах (~500-550К). Процесс не требует применения дополнительных реагентов [47].

Как видно из вышеописанных методов получения германия, особенностей их проведения, степени чистоты получаемого продукта, и выхода германия в том или ином способе, можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальным методом получения изотопно обогащенного германия является гидридный метод.

1.4. Очистка германия кристаллизационными методами. Методы выращивания монокристаллов

Полученный в результате проведения процесса пиролиза германа поликристалл германия содержит на достаточном высоком уровне электрически активные примеси бора, фосфора, алюминия. Для снижения содержания этих примесей и получения высокочистого германия применяются кристаллизационные методы очистки.

В основе кристаллизационных методов очистки лежит принцип различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах. Распределение примеси между фазами характеризуется коэффициентом распределения, который определяется по формуле:

$$K = \frac{C_S}{C_L} \tag{25},$$

где C_S — концентрация примеси в твердой фазе, C_L — концентрация примеси в жидкой фазе. Примеси, для которых коэффициент распределения K<1, концентрируются в жидкой фазе. Примеси, для которых K>1, наоборот, концентрируются в твердой фазе.

В таблице 2 представлены значения коэффициентов распределения примесей в германии, при равновесии кристалл-расплав[72,73]. В разных источниках литературы данные по коэффициенту распределения для разных элементов отличаются.

Таблица 2. Значения коэффициента распределения примесей при равновесии кристалл-расплав для германия [72-75].

Примесь	К	Примесь	К	Примесь	К	Примесь	К
В	17	Li	$2 \cdot 10^{-3}$	Sb	$3 \cdot 10^{-3}$	Со	$1 \cdot 10^{-6}$
Al	$7,3 \cdot 10^{-2}$	Cu	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Bi	$1,65 \cdot 10^{-5}$	Zn	$4 \cdot 10^{-4}$
Ga	$8,7 \cdot 10^{-2}$	Ag	$3 \cdot 10^{-6}$	Si	5,5	Mg	$1,0.10^{-5}$
In	$1,0.10^{-3}$	Au	1,3 ·10 ⁻⁵	Sn	$1,9 \cdot 10^{-3}$	Pb	$1,7 \cdot 10^{-4}$
T1	$4 \cdot 10^{-5}$	Mn	1 ·10 ⁻⁶	Та	$8 \cdot 10^{-3}$	V	3,0 ·10 ⁻⁷
Р	$8 \cdot 10^{-2}$	Fe	$3 \cdot 10^{-5}$	Pt	$5,0.10^{-6}$	0	$1,7 \cdot 10^{-1}$
As	$2 \cdot 10^{-2}$	Ni	$5 \cdot 10^{-6}$				

Как видно, за исключением В и Si, большинство примесей в германии имеют значения коэффициента распределения К<<1, что говорит об эффективности кристаллизационных методов глубокой очистки германия. Наиболее трудноудаляемыми примесями в германии являются Al, Ga, As, P, их коэффициент распределения около 0,1[76].

1.4.1. Зонная плавка

Эффективным методом глубокой очистки германия является зонная плавка (зонная перекристаллизация)[77,78]. В результате многократного повторения прохода расплавленной зоны в одном направлении происходит перераспределение примесей в разных концах слитка. Поскольку углерод и кварц

при температуре плавления германия заметно не взаимодействуют с ним, зонную плавку проводят в кварцевых или графитовых лодочках.

В [77] описано получение высокочистого германия для детекторов ионизирующих излучений. В работе были получены монокристаллы германия природного изотопного состава со степенью чистоты 10¹⁰ ат. см³. Глубокую очистку германия осуществляли по двухстадийной схеме. На первой стадии, для предотвращения образования трудноудаляемых соединений алюминия, процесс проводили в лодочке с пироуглеродным покрытием в атмосфере чистого сухого водорода. В лодочку помимо германия вводили элементарный кремний (10⁻² масс. %) для смещения равновесия между алюминием и его силикатом. Это приводило к еще более глубокой очистке от примеси алюминия. На второй стадии зонную плавку германия проводили в лодочке, покрытой оксидом кремния, в атмосфере водорода, содержащего 10⁻² об.% паров воды. Присутствие паров воды способствовало формированию нерастворимых В германиевом расплаве силикатов. Полученные силикаты примесных металлов удалялись за 5-7 проходов зоны [77]. В таблице 3 показаны результаты элементного анализа германия. Суммарное содержание примесей не превышает 10⁻⁵ масс.%. Концентрации носителей заряда при температуре жидкого азота, в полученном германии составляла 1 - 7·10¹⁰ см⁻³. В наиболее чистом образце концентрация носителей заряда была равна 5·10⁹ см⁻³.

Для процесса зонной плавки характерны резкие температурные перепады. Вследствие этого, кристалл имеет структуру, состоящую из блоков монокристаллов с различными кристаллографическими направлениями, и высокую плотность дислокаций. Поэтому очищенный зонной плавкой германий необходимо подвергнуть методам выращивания монокристаллов. Таблица 3. Результаты элементного анализа образцов германия[77].

Примесь	Содержание, масс.%	Примесь	Содержание, масс.%
Al	$< 8 \cdot 10^{-7}$	Со	$< 2 \cdot 10^{-6}$
In	$< 2 \cdot 10^{-6}$	Cr	$< 2 \cdot 10^{-6}$
Be	$< 1 \cdot 10^{-7}$	Cu	$< 2 \cdot 10^{-7}$
Са	$< 4 \cdot 10^{-6}$	Ag	$< 2 \cdot 10^{-7}$
Mg	< 8.10-6	Zn	$< 1 \cdot 10^{-5} *$
Cd	$< 7 \cdot 10^{-7}$	K	$< 3 \cdot 10^{-7} *$
Bi	< 1.10-6	La	$< 7 \cdot 10^{-9} *$
Pb	$< 3 \cdot 10^{-6}$	Au	$< 1 \cdot 10^{-9} *$
Fe	$< 3 \cdot 10^{-6}$	Eu	$< 6 \cdot 10^{-9} *$
Mn	$< 2 \cdot 10^{-7}$	Na	$< 1 \cdot 10^{-7} *$
Ni	$< 2 \cdot 10^{-6}$	Si	$< 2 \cdot 10^{-5}$

Анализ проведен в ИХАН СССР химико-спектральным методом.

* - Анализ проведен в ГЕОХИ АН СССР нейтронно-активационным методом.

1.4.2. Методы выращивания монокристаллов 1.4.2.1. Метод Бриджмена

В методе Бриджмена поликристаллический слиток германия, находящийся в кварцевом или графитовом контейнере, нагревается выше его точки плавления. Контейнер с расплавом германия постепенно перемещают из горячей области в холодную. В охлаждаемой части расплава возникает центр зарождения монокристалла. Постепенно перемещая расплав германия из горячей области в холодную, формируют монокристалл. Процесс может быть проведен в горизонтальном или вертикальном положении. Метод Бриджмена, проводимый в вертикальном положении, может включать в себя вращающийся тигель [79,80].

В [24] в Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли, разработали конструкцию для осуществления вертикального выращивания кристалла методом Бриджмена. Система вертикального роста кристаллов по методу Бриджмена в

графитовых тиглях позволяла надежно выращивать монокристаллы Ge высокой чистоты объемом около 1 см³.

Распределение дислокаций вдоль оси кристалла показало, что основными их источниками были: (1) внешнее напряжение, возникающее из-за прилипания затвердевшего германия к внутренней стенке графитового тигля, (2) пузырьки газа, содержащиеся в расплаве, которые выступали, как источники напряжения во время затвердевания, и (3) частицы углерода, содержащиеся в расплаве германия, которые не могут выйти на поверхность во время затвердевания германия [24]. В выращенных кристаллах германия присутствовали остаточные химические примеси фосфора, меди, алюминия и индия.

Для кристаллов германия, получаемых методом зонной плавки или методом Бриджмена, основным недостатком является высокая плотность дислокаций. Причиной повышенной плотности дислокаций является постоянный контакт фронта кристаллизации с поверхностью контейнера. В этих методах плотность дислокаций в выращенном германии превышает $10^3 - 10^4$ см⁻²[24,77-82].

1.4.2.2. Метод Чохральского

Наиболее распространенным выращивания методом высокочистых монокристаллов является метод Чохральского. Исходное вещество расплавляют в кварцевом тигле и приводят в соприкосновение с монокристаллической затравкой. Жидкая фаза соприкасается с поверхностью затравки, охлаждается и кристаллизуется на поверхности монокристалла, увеличивая его объем. Затравка медленно вращается и постепенно выводится из расплава. Происходит рост монокристалла. Поскольку на границе фронта кристаллизации не происходит контакта с материалом контейнера, выращенные этим методом кристаллы имеют более совершенную структуру. Используя затравочные кристаллы с разной кристаллографической ориентацией можно выращивать монокристаллы, В требуемом кристаллографическом направлении.

В работе [83] были выращены монокристаллы высокочистого германия методом Чохральского. В работе получили образцы монокристаллов высокочистого детекторного германия, с концентрацией свободных носителей от $2,9-5,3\cdot10^{10}$ см⁻³. Плотность дислокаций в монокристалле диаметром 3,5 см не превышала 4000 см⁻².

В работе [84] исследовалась возможность роста монокристалла германия в условиях низкотемпературного градиента. Для этого были выращены три монокристалла в трех кристаллографических направлениях - (111), (100), (211). В результате были выращены монокристаллы с очень низкой плотностью дислокаций. Данные приведены в таблице 4.

Таблица 4. Плотность дислокаций монокристаллов германия выращенных в [84].

Кристаллографическое направление	(111)	(100)	(211)
Плотность дислокации, см ⁻²	100 - 250	1000 - 1200	>10 ⁴

Из сопоставления описанных выше работ по методам очистки и роста монокристаллов следует сделать вывод, что наиболее эффективным способом получения высокочистого монокристалла изотопно обогащенного германия является очистка германия методом зонной плавки, с последующим выращиванием монокристаллов методом Чохральского.

1.5. Изотопные разновидности Ge. Влияние изотопного состава на свойства Ge 1.5.1. Получение изотопных разновидностей германия

Природный германий состоит из смеси пяти изотопов. Первые четыре изотопа стабильны, пятый (⁷⁶Ge) слабо радиоактивен и испытывает двойной бетараспад с периодом полураспада $1,58 \cdot 10^{21}$ лет. Искусственно получено 27 радиоизотопов с атомными массами от 58 до 89. Наиболее стабильным из радиоизотопов является ⁶⁸Ge с периодом полураспада 270,95 суток, а наименее стабильным — ⁶⁰Ge с периодом полураспада 30 мс [85]. Впервые высокочистый изотопно обогащенный германий был получен в 1958 году Т.Н.Geballe и G. Hull [18]. Это были 17 грамм изотопа германия ⁷⁴Ge со степенью обогащения последнего до 95,8%. Согласно измерениям электропроводности и эффекта Холла образец был n-типа с содержанием электрически активных примесей около 1,2 · 10¹³ ат. см⁻³.

В 1992 году в Курчатовском институте были выделены три изотопа германия, методом газофазного центрифугирования тетрафторида германия. Степень обогащения полученных изотопов показана в таблице 5.

Таблица 5. Изотопный состав образцов Ge, полученных в Курчатовском институте [24].

Образец	Изотопный состав, ат. %					
Образец	⁷⁰ Ge	⁷² Ge	⁷³ Ge	⁷⁴ Ge	⁷⁶ Ge	
^{Nat} Ge	20.5	27.4	7.8	36.5	7.8	
⁷⁶ Ge	0.1	0.1	0.2	14.5	85.1	
⁷⁴ Ge	0.1	0.9	3.8	92.6	2.6	
⁷⁰ Ge	96.3	2.1	0.1	1.2	0.3	

Позже в Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли [24] были получены монокристаллы изотопов германия со степенью обогащения ⁷⁰Ge 96,3% и ⁷⁴Ge 96,8% ат. Характеристики монокристаллов показаны в таблице 6.

Таблица 6. Характеристика монокристаллов изотопно обогащенного германия, полученного в [24].

Монокристалл	⁷⁰ Ge	⁷⁴ Ge
Изотопное обогащение	96,3%	96,8%
Ориентация	(179)	(249)
Плотность дислокаций	$10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$	10^2 - 10^3 см ⁻²
Концентрация примесей	$2 \cdot 10^{12}$ см ⁻³	2·10 ¹² см ⁻³
очищеннои части кристалла		
Тип проводимости	n	р

В обоих кристаллах присутствовали химические примеси такие, как фосфор, медь, алюминий и индий. В случае ⁷⁰Ge основной примесью был фосфор, а в случае ⁷⁴Ge - медь. Остальные примеси были на уровне ниже 10^{11} ат.см³. Монокристалл ⁷⁴Ge содержал дислокации на уровне $10^2 - 10^3$ см⁻², а ⁷⁰Ge - на уровне $10^3 - 10^4$ см⁻².

В [86] был получен поликристаллический германий, обогащенный изотопом ⁷⁶Ge (Рисунок 2). Содержание основного изотопа в нем было (88,21±0,19) %.



Рисунок 2. Германий, обогащенный изотопом ⁷⁶Ge: а - поликристалл; б - слиток, очищенный зонной плавкой; в - монокристалл .

В дальнейшем он дополнительно был очищен зонной плавкой, монокристалл был выращен методом Чохральского. Содержание большинства примесей в полученном германии не превышало предела обнаружения массспектрометрического метода анализа (10⁻⁴ – 10⁻⁶ %).

1.5.2. Изотопные эффекты в германии

Различия в свойствах изотопов одного химического элемента или в свойствах простых либо сложных веществ, содержащих различные изотопы одного элемента, называются - *изотопными* эффектами.

Изотопные эффекты в твердых телах обусловлены различием в массах изотопов. Конфигурация электронной оболочки атома слабо зависит от массы ядра. Колебания атомов в узлах кристаллической решетки можно описать движением в гармоническом потенциале, с параметрами, зависящими от объема элементарной ячейки кристалла. Данное приближение называют квазигармоническим.

Изотопные эффекты можно условно разделить на два вида. Первый вид свойств – это зависимость свойств твердого тела от средней массы *M* атома каждого из химических элементов, его образующих[87].

Для описания статических и динамических свойств изотопически разупорядоченных кристаллов в качестве первого приближения применяют – приближение виртуального кристалла (ПВК). В методе ПВК реальная решетка кристалла с хаотически распределенными изотопами, заменяется решеткой без изотопического беспорядка. В расчете предполагается, что масса атома каждого элемента в кристалле равна средней массе соответствующих изотопов.

В рамках квазигармонической модели, произведение средней атомной массы на квадрат частоты нормальной моды колебаний решетки Mv^2 является функцией межатомных силовых постоянных, которые зависят от: объема V, волнового вектора k и поляризации s[8, 87]. Волновой вектор k и поляризация s зависят от параметров кристаллической решетки. Т.е. изотопический эффект обусловлен зависимостью силовых постоянных от равновесных межатомных расстояний.

В случае моноатомного кристалла изотопический сдвиг частот Δv обратно пропорционален $M^{\frac{1}{2}}$, $v \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$ [87]. Поэтому в рамках модели первого приближения

для частоты нормальных мод одинаковых волновых векторов будет выполняться соотношение:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \tag{26},$$

где, M₁ M₂ - средняя масса соответствующего изотопа, v₁ v₂ – частоты нормальных мод для соответствующего изотопа.

Для полиатомной решетки сдвиг частот Δv дополнительно пропорционален квадрату модуля вектора поляризации[87].

Второй вид – это зависимость свойств твердого тела от степени изотопического беспорядка в изотопически неоднородных материалах. Почти во всех материалах изотопы случайно расположены в решетке кристалла, а мерой этого беспорядка служит величина фактора изотопического беспорядка:

$$g = \sum_{i} C_i \left(\frac{\Delta M_i}{M}\right)^2, \Delta M_i = M_i - M$$
 (27),

где C_i обозначает концентрацию изотопа с массой M_i .

Во втором приближении по параметру флуктуации масс (фактор изотопического беспорядка) g вместе с ангармоническими перенормировками возникают дополнительные вклады в затухание Γ и сдвиг частот фононных мод Δv . Для более точных расчетов рекомендуется применять более реалистические модели кристаллической решетки такие как, приближение когерентного потенциала [88,89] и метод суперячеек [90,91].

Измерения, проведенные авторами [92-94] для изотопически обогащённого германия показали, что частоты колебаний решеток в изотопических смесях хорошо описываются в приближении виртуального кристалла зависимостью, где частота v пропорциональна $M^{-\frac{1}{2}}$. Более точные измерения [94] демонстрируют дополнительный сдвиг частот и уширение фононных линий, обусловленных рассеянием фононов изотопическим беспорядком. Следует отметить, что средняя масса изотопа, а также степень беспорядка атомов в кристалле влияет не только

на ширину и сдвиги фононных мод, но и на теплоемкость, теплопроводность, ширину запрещенной зоны и показатель преломления.

1.5.3. Температура плавления и параметр решетки изотопов германия

Для предсказания точки плавления T_m используют модель Линдемана, в основе которой лежит критерий постоянства между средней амплитудой колебаний атомов в твердом состоянии и их межатомным расстоянием в точке плавления [23,95]. В работе [96] была получена формула, соответствующая теории Дебая, которая достаточно хорошо описывает точки плавления простых кристаллов с помощью данных о молекулярной массе M, параметра решетки a и значениях дебаевских температур Θ :

$$T_m = \operatorname{const} M \cdot k_B \cdot \Theta^2 \cdot a^2 / \hbar^2$$
(28),

где ћ и *k*_{*B*} - постоянные Планка и Больцмана соответственно.

Видоизменяя это уравнение, используя для расчетов параметр константы упругости, в работе [23] предложили формулу, в которой температура плавления зависит только от параметров кристаллической решетки:

$$T_m = \operatorname{const} \cdot \mathbf{k} \cdot a^2 / k_B \tag{29}.$$

В работе [22] показана линейная зависимость параметра кристаллической ячейки от массы изотопа германия в диапазоне температур от 8 – 300К:

$$a_0 = a_{\infty} + CM^{1/2} \tag{30},$$

где С - константа, a_{∞} - параметр решетки, если *M* стремится к бесконечности, и a_0 параметр решетки при T = 0K.

Экстраполируя полученные данные из [22] для температуры плавления, в работе [23] описали параметр решетки следующей формулой:

$$a = C_0 + C_1 M + C_2 M^{1/2}$$
(31),

. . . .
где $C_0 = 5.670871$; $C_1 = -1.552367 \cdot 10^{-4}$; $C_2 = 1.008589 \cdot 10^{-6}$.

Подставляя ур.(31), в ур.(29)., в работе [23] определили как изменяется температура плавления германия с изменением атомной массы изотопа. Определяя точку плавления для изотопов германия ⁷²Ge,⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge дифференциальной сканирующей калориметрией, было установлено, что с увеличением массы изотопа на единицу температура плавления снижается на 0,15°C (рисунок 3).



Рисунок 3. Зависимость точки плавления германия от средней атомной массы. Уравнение аппроксимации $T_m = 949.3 - 0.153M$ [23].

1.5.4. Теплоемкость и теплопроводность изотопов германия

Теплопроводность изотопов германия.

В работе [18] было показано, что для обогащенного монокристалла ⁷⁴Ge значение теплопроводности в точке максимума в 3 раза выше, чем для природного кристалла германия (рисунок 4). Этот эксперимент подтвердил предсказание Померанчука, сделанное в 1942 году [97,98].



Рисунок 4. Изотопный эффект в теплопроводности ⁷⁴Ge, полученного в [18].

В [99] Дж. Каллаувей получил хорошее согласие своих теоретических расчетов с экспериментальными значениями установленными Джеболом и Халлом [18]. Расхождение теории и эксперимента наблюдалось лишь вблизи максимума теплопроводности. В статье [100] были продемонстрированы зависимости коэффициента теплопроводности от температуры для кристаллов германия, имеющих различный изотопный состав.

На рисунке 5 показана температурная зависимость коэффициента теплопроводности для пяти образцов германия, имеющих различный изотопный состав: ⁷⁰Ge (99.99%), ⁷⁰Ge (96.3%), ⁷⁶Ge (86%), ^{nat}Ge1, and ^{70/76}Ge. Два образца, - ^{nat}Ge1 и ⁷⁰Ge (99.99%) были измерены на двух различных установках, в Штутгарте (S) и Москве (M). *Точка–пунктирная линия* показывает закон роста теплопроводности T³. *Пунктирная* линия показывает зависимость рассеяния на фононах, согласно закону 1/Т при высоких температурах [100].



Рисунок 5. Изотопный эффект в теплопроводности изотопов германия ⁷⁰Ge, ⁷⁶Ge, полученных M.Asen-Palmer и др. [100].

Теоретические расчеты, проведенные в [100], показали возможность удовлетворительной аппроксимации теплопроводности полной моделью Каллаувея для монокристаллов германия.

Теплоемкость изотопов германия.

Измерения теплоемкости германия в диапазоне температур 2.8–100К были проведены в [19]. В данной работе были исследованы образцы германия с обогащением ⁷⁰Ge до 95.6%, германия природного изотопного состава, и образец смеси изотопов германия ^{70/76}Ge, содержащий 43% Ge-70 и 48% Ge-76.

Как известно из литературы, для германия природного изотопного состава при температуре ниже 5К выполняется кубическая зависимость теплоемкости от температуры[101]:

$$C_{\nu} = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \tag{32},$$

где Θ_D — температура Дебая природного германия, равная 371К.

Так же, как и другие величины, температура Дебая зависит от массы атома: $\Theta_D \sim M^{-\frac{1}{2}}$. Отсюда следует, что зависимость теплоемкости от массы изотопа определяется соотношением:

$$\frac{C_{V1}}{C_{V2}} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(33).

Температурная зависимость теплоемкости изотопно обогащенного германия исследована в работе [20]. Сообщается более сложный характер зависимости теплоемкости от атомной массы при более высоких температурах:

$$\frac{d\ln(C/T^3)}{d\ln M} = \frac{1}{2} \left\{ 3 + \frac{d\ln(C/T^3)}{d\ln T} \right\}$$
(34).

В [21] была исследована теплоемкость высокочистого изотопно обогащенного германия-76 в интервале 2–15К. На рисунке 6 приведены экспериментальные данные для теплоемкости германия-76 в области 2.5–14К в сравнении с теплоемкостью германия с природным изотопным составом, исследованным в [102].

Как видно из рисунка, во всем исследованном интервале температур теплоемкость германия, обогащенного изотопом ⁷⁶Ge, выше природного. Авторы [21] отмечают, что в интервале температур 2,5-5К экспериментальные значения теплоемкости германия, обогащенного изотопом германия-76, и германия природного изотопного состава описываются кубической зависимостью.

Различие теплоемкости германия-76 и германия природного изотопного состава, полученное в эксперименте при температуре ниже 5K, составляет 6–7%, что соответствует расчету по соотношению (33). Согласно [102], температурная зависимость теплоемкости изотопно обогащенного германия Ge-76 и германия природного изотопного состава в диапазоне от 4 K до 15 K может быть описана выражением:



Рисунок 6. Зависимость теплоемкости от температуры для германия, обогащенного изотопом ⁷⁶Ge, и ^{пат}Ge в интервале температур от 2,5 - 14К. [21]

1- образец германия, обогащенный по изотопу ⁷⁶Ge (88%), 2 - образец германия природного изотопного состава [102], сплошные линии - расчет в соответствии с формулой (35).

$$C_p = aT^3 + bT^5 + cT^7 + \dots$$
 (35).

Температура Дебая для природного германия в [21] по сравнению с температурой Дебая, исследованной ранее в [102,101], удовлетворительно согласуется с зависимостью от атомной массы:

$$\Theta_D(^{76}Ge):\Theta_D(^{nat}Ge) = 1/\sqrt{M_{Ge^{76}}} : 1/\sqrt{M_{Ge^{nat}}}$$
(36).

Температура Дебая, рассчитанная в [21] для Ge-76, определенная по значению коэффициента a, составила 363 ± 4 К. Отмечается, что с ростом температуры различие в теплоемкости Ge-76 и природного германия увеличивается, и в интервале 10–15К составляет около 15%, что соответствует расчету по формуле (34).

1.5.5. Изотопный эффект в ширине запрещенной зоны и в фононных сдвигах частот

Одно из наиболее важных свойств, для всех полупроводниковых приборов является величина ширины запрещенной зоны прямого и непрямого перехода. Изучение эффектов, которые влияют на ширину запрещенной зоны и зонную структуру кристалла, вызывает большой научный интерес. Одним из таких эффектов является изотопный. Изотопный состав влияет на ширину запрещенной зоны через электрон-фононное взаимодействие и через изменение объема элементарной ячейки с изотопической массой [103].

В работе [104] были измерены спектры краевой фотолюминесценции и поглощения при гелиевых температурах и спектры КР при T=77К в кристаллах германия ^{Nat}Ge (⁷⁰Ge -20,53%,⁷²Ge -27,37%, ⁷³Ge-7,61%, ⁷⁴Ge-36,74%, ⁷⁶Ge -7,67%) и ⁷⁶Ge (⁷⁶Ge-84,6%, ⁷⁴Ge-15%, остальные не больше 0,2%). Концентрация электроактивных примесей в образцах не превышала 10^{15} ат.см⁻³.

Были определены изменение ширины запрещенной зоны и энергия фононов в результате изотопического замещения. Измеряя спектры рекомбинационного излучения монокристаллов ⁷⁶Ge и ^{Nat}Ge при T=1.7K, определили краевое излучение Ge, обусловленное излучательной рекомбинацией электронно-дырочной жидкости, которая представлена LA-, TO-, TA-фононными повторениями. Энергетический сдвиг линий излучения монокристаллов германия при изотопическом замещении атомов составил: LA=1,45 мэB; TO=1,70 мэB; TA=1,05 мэB.

По результатам краевой фотолюминесценции и по смещению линии экситонного поглощения определены изменения ширины запрещенной зоны вследствие изотопных эффектов: $\Delta E_g^{\ L}$ в L-точке составило 0,9 мэВ (изменение непрямого перехода), а $\Delta E_g^{\ \Gamma}$ в Г-точке составило1,25 мэВ (изменение прямого перехода). Авторы [104] предположили, что увеличение ширины запрещенной зоны в ⁷⁶Ge при низкой температуре можно объяснить двумя причинами: 1-уменьшением объема кристаллической ячейки, 2 - изменением взаимодействия

электронов и дырок с нулевыми колебаниями решетки вследствие изменения спектра фононов. Однако, проведя теоретические расчеты, они установили, что увеличение ΔE_g вследствие уменьшения объема кристаллической ячейки пренебрежимо мало и имеет значение $5 \cdot 10^{-5}$ эВ, а основным фактором, влияющим на увеличение E_g , является изменение электрон-фононного взаимодействия. Рассчитанные значения (в отсутствие возмущения решетки нулевыми колебаниями) E_g^0 (L-точка) = 786 мэВ и E_g^0 (Г-точка) = 948 мэВ, хорошо согласуются с данными, полученными аппроксимацией при T = 0K линейной зависимости E_g от T, наблюдаемой в области высоких температур [105].

В работе [106] рассчитывали ширину запрещенной зоны прямого и непрямого перехода для изотопов германия (70 Ge(96,3%), Nat Ge, 73 Ge(95,6%), 74 Ge(96,8%), 76 Ge(86,5%)) по следующему соотношению:

$$E_g^0 = E_0^\infty + \frac{C}{\sqrt{M}} \tag{37}$$

где М – атомная масса; $E_0^{\infty} = 959 \text{ мэВ}$ - ширина запрещенной зоны, если М= ∞ ; С = -606 (мэВ·а.е.м^{1/2}) – варьируемый коэффициент. Результаты расчёта зависимости прямого (а) E_{gd} и непрямого (б) E_{gid} межзонных переходов от атомной массы для изотопов германия при 6К показаны на рисунке 7.

Из рисунка 7(а) видно, что изменение значения ΔE_g (Г) прямого перехода в точке Г между ⁷⁶Ge и ^{nat}Ge составляет ~ 1,47 мэВ. На рисунке 7(б) видно, что изменение значения непрямого перехода ΔE_g (L) в точке L между ⁷⁶Ge и ^{nat}Ge составляет ~ 1,05 мэВ.

Значения ширин зон в работе [106] немного отличаются от значений, приведённых в работе [104]. Вероятнее всего это вызвано различным изотопным обогащением германия-76.

Приведенные данные свидетельствуют об изотопном эффекте в ширине запрещенной зоны.



Рисунок 7. Зависимость прямой $E_g(\Gamma)$ (а) и непрямой $E_g(L)$ (б) энергетических зон от средней атомной массы в германии при T = 6K [106].

1.5.6. Показатель преломления германия

Насколько известно из литературы, показатель преломления (ПП) германия начал изучаться с 1949 года. Количество выполненных работ по исследованию ПП германия довольно большое [107–122]. В этих работах применялись различные методы измерений ПП, основанные на измерении коэффициента отражения [116,120], интерференционные методы [117,119], метод наименьшего отклонения (призменный метод) [110,121] и др..

В 1980 г. Н.Н. Li в работе [107] провел огромный обзор литературы по исследованию многими авторами ПП германия и кремния. В своей работе H.H.Li приводит табличные данные результатов измерений ПП германия, проведенных различными методами, при различной температуре, для разных образцов германия (различной степени чистоты).

Он приводит усреднённое дисперсионное уравнение ПП германия, которое справедливо в области экспериментальных данных, рассматриваемых в его обзоре:

$$n^{2} = (\lambda, T) = \varepsilon(T) + \frac{L(T)}{\lambda^{2}} (A_{0} + A_{1}T + A_{2}T^{2})$$
(38),

где - $\varepsilon(T) = 15,2892 + 1,4549 \cdot 10^{-3}T + 3,5078 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,2071 \cdot 10^{-9}T^3$ (39),

$$L(T) = e^{-3\Delta L(T)/L_{293}}$$
(40),

λ - длина волны в мкм; Т - температура в К; A₀ = 2,5381; A₁ = 1,8260·10⁻³; A₃ = 2,8888·10⁻⁶

$$\frac{\Delta L(T)}{L_{293}} = -0,089 + 2,626 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 100) + 1,463 \cdot 10^{-8} \cdot (T - 100)^2 - 2,221 \cdot (41),$$

$$\cdot 10^{-11} \cdot (T - 100)^3 \quad (100 < T < 293)$$

$$\frac{\Delta L(T)}{L_{293}} = 5,790 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 293) + 1,768 \cdot 10^{-9} \cdot (T - 293)^2 - 4,562 \cdot 10^{-13} \cdot (42),$$

$$\cdot (T - 293)^3 \quad (293 < T < 1200)$$

Как можно заметить из его обзора, полноценное описание состава и характеристик исследуемых образцов германия во всех рассмотренных им работах отсутствовало. В некоторых работах указывалось удельное сопротивление, но ничего не сообщалось о природе примесей и их содержании.

Н.Н. Li приводит следующие рекомендации по определению ПП германия [107]:

1. Лучше использовать интерференционные методы. В этих методах определение порядка интерференции играет решающую роль в точности результатов. Для получения высокой точности следует использовать толстые пластинчатые образцы. Поскольку содержание примесей в образцах сильно влияет на показатель преломления, следует конкретно указывать характер и количество примесей в исследуемом образце.

2. Поскольку германий имеет высокий температурный коэффициент ПП dn/dT (около 4·10⁻⁴ K⁻¹), температуру образца необходимо тщательно контролировать для достижения требуемой точности измерений.

3. Поскольку давление мало влияет на показатель преломления при обычных условиях, производная давления по показателю преломления Ge при 297K равна $(1/n) \cdot (dn/dP) = -7 \pm 2 \cdot 10^{-7} \text{ кг}^{-1} \cdot \text{см}^2$ и достаточно проводить измерения при атмосферном давлении.

На сегодняшний момент времени для измерения ПП наиболее приемлем метод наименьшего отклонения. Однако, такой метод исследования требует изготовления призм размерами порядка 1-2 см, что не всегда возможно осуществить для новых и дорогостоящих высокочистых материалов, особенно для изотопно обогащенного германия. В 1982 году R.P. Edwin и др. [111] исследовали ПП германия на 10-ти образцах различных производителей этим методом. Они исследовали различные типы монокристаллов и поликристаллов германия в диапазоне длин волн 8-14 мкм. Образцы имели удельное электрическое сопротивление от 19 - 55 Ом см. Для того чтобы получить три образца были исследованы в двух наиболее точные значения, лабораториях. Температура призмы во время измерений составляла 20,0 ± 0,2°С. Относительная точность определения ПП на нескольких длинах волн в диапазоне 8-14 мкм составила 3·10⁻⁴. Температурный коэффициент ПП германия dn/dT в диапазоне температур 20 – 25°C составлял 4·10⁻⁴ K⁻¹, что совпало с данными приведенными Н.Н. Li [107].

В 2006 г. J.F. Bradley и др.[113] измерили абсолютный показатель преломления призменным методом (метод наименьшего отклонения) для кремния и германия с использованием криогенной высокоточной измерительной системы преломления (CHARMS) в Центре космических полетов Goddard HACA в зависимости от длины волны и температуры. Абсолютный показатель преломления Ge измерялся в диапазоне длин волн от 1,8 до 5,5 мкм и в диапазоне температур от 30 до 300К [123-125]. Степень химической чистоты исследуемого германия была более 99,999% масс. В результате в работе [113] получили значение ПП с точностью до 10⁻⁵. Однако заметить, это потребовало создать прецизионный поворотный следует сложный приводной механизм технологически И дорогостоящий В термо-оптического Провели исследование коэффициента изготовлении. германия dn/dT, в области 1,8 – 5,5 мкм при температуре 295К его значения равны 4 – 6 ·10 ⁻⁴. Также в работе [113] проводится сравнение значений ПП для германия, полученные различными авторами. На рисунке 8 показана спектральная зависимость ПП для германия природного изотопного состава, измеренная разными группами исследователей в разное время.



Рисунок 8. Спектральная зависимость ПП для германия природного изотопного состава, измеренная разными группами исследователей в разное время [107-111,113,121,126].

Согласно приведенным на рисунке 8 литературным данным можно отметить, что значения ПП германия во всем диапазоне измерений совпадали в лучшем случае только до третьего десятичного знака. В работе [122] авторы

утверждают, что отклонения значения ПП порядка 10⁻³ не может быть объяснено экспериментальными погрешностями определения ПП.

Для разработки новых оптических материалов для лазерной, волоконной и интегральной оптики необходимо знать величину показателя преломления оптических материалов во всем интервале прозрачности с точностью не хуже 1·10⁻⁴.

Для определения ПП изотопно чистых материалов на образцах небольшой массы в НЦВО РАН была разработана прецизионная методика измерения ПП [128,129] с необходимой точностью. Для этого был проведен анализ и выявлены недостатки наиболее распространенных методов определения ПП:

1. Методы, основанные на измерении коэффициента отражения

2. Определение ПП по абсолютному значению пропускания

3.Определение ПП по контрасту модуляции

4. Определение ПП по расстоянию между экстремумами модуляции

5. Метод наименьшего отклонения (призменный)

В таблице 7 показаны измеряемые величины в этих методах, а так же некоторые из недостатков методов.

Как было описано выше, большинство существующих методов измерения ПП дают результаты не достаточно точные для измерения ПП изотопно обогащенных оптических материалов. Как можно заметить из данных таблицы, многие методы определения ПП технологически трудноосуществимы.

В работе [130] авторы, используя методику [129], впервые измерили дисперсию ПП изотопов монокристаллического кремния Si-28, Si-29, Si-30 относительно кремния природного изотопного состава Si-nat в области прозрачности от 1,05-25,5 мкм (рисунок 9).

Полученные результаты прецизионных измерений ПП для изотопно обогащенного кремния, проведенных в НЦВО РАН [128-132],

Таблица 7. Основные требования, предъявляемые к измерению показателя преломления методами, рассмотренными в работе [128].

		Необходимая точность		
Номер	Измеряемые и определяемые	измерений величин, чтобы		
группы	величины, для определения ПП –	определять ПП с точностью		
методов	n	1·10 ⁻⁴ Требования к		
		измерениям		
		Требуется:		
	$n^2 = f(\varepsilon) = f(\mathbf{R}) = f(\phi)$	1) точность измерения		
1	ε - диэлектрич. проницаем.среды	угла ф от 2″ до 7″		
1	R -коэффициент отражения	2) Если $\phi = 0$, определение		
	ф - угол падения луча на образец	коэффициента отражения R с		
		точностью не хуже 10^{-4}		
	n = f(T) = f(v)	Требуется:		
	$T = a \int (T) \int (V)$	определение абсолютного		
2	пропускания	пропускания Т с точностью		
	Ha Hactore $y \mathrm{cm}^{-1}$	порядка		
		10^{-3} % T.e. $\delta T = 0,001$ %		
	$\mathbf{n} = f(\mathbf{V}) = f(\mathbf{T}) = f(\mathbf{v})$	Требуется:		
	$V = (T_{max} - T_{min}) / (T_{max} + T_{min})$	1) определение абсолютного		
	V- Контраст модуляции	пропускания Т с точностью		
3	(интерференции)	порядка		
	$T_{max/min}$ - абсолютное макс./мин.	10^{-3} % T.e. $\delta T = 0,001\%$		
	значение пропускания на частоте	2) образец должен быть		
	ν, cm ⁻¹	достаточно толстым		
	$n(v) = 1 / (2d \cdot \Delta v)$	Недостатком является		
	d - толшина образиа	завышенное значение ПП		
4	Лу - расстояние межлу	обусловленное тем, что ПП- n		
	максимумами интерференции.	считается неизменным в		
	см ⁻¹	рассматриваемом интервале		
		частот Δv , особенно если n > 2		
	$n = f(\phi, \alpha)$	Требуется:		
5	ф - преломляющий угол призмы.	определять углы φ и α с		
_	α - угол наименьшего отклонения	точностью до нескольких		
		угловых секунд.		



Рисунок 9. Спектральная зависимость показателя преломления **n** для монокристаллов изотопов кремния a- 28 Si, c - 29 Si, d - 30 Si и природного изотопного состава b - nat Si (e – i литературные данные, приводимые в[130]).

демонстрируют точность измерения ПП методом интерференционной рефрактометрии на уровне 10^{-4} . Следует отметить, что потенциал измерения ПП для изотопов германия в данной методике позволяет достичь точности измерений до $2 \cdot 10^{-5}$. Однако, для этого требуется изготовить образцы большей толщины (~ 3-4 мм).

Поэтому данный метод является наиболее подходящим методом исследования показателя преломления для изотопно обогащенного германия.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННОГО ГЕРМАНИЯ

Для получения изотопно обогащенного германия применяли схему, включающую стадии глубокой очистки моноизотопых моногерманов низкотемпературной ректификацией, выделение германия путем пиролиза моногермана, очистку германия методом зонной плавки, изготовление монокристаллической затравки, выращивание монокристалла.

2.1. Получение высокочистых изотопно обогащенных моногерманов ⁷²GeH₄, ⁷³GeH₄, ⁷⁴GeH₄ 2.1.1. Изотопное разделение моногерманов

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

$$GeCl_4 + 4NaBH_4 + 12H_2O \rightarrow GeH_4\uparrow + 4H_3BO_3 + 12H_2\uparrow + 4NaCl$$
(43).

Полученный моногерман был очищен дистилляционными методами.

В АО ПО «ЭХЗ» (г. Зеленогорск) центробежным методом из гидрида со смещенным изотопным составом, после выделения изотопа ⁷⁶Ge, были последовательно выделены моногерманы, обогащенные германием с массами соответствующих изотопов - ⁷⁴Ge,⁷³Ge,⁷²Ge. В результате были получены изотопно обогащенные моногерманы: ⁷⁴GeH₄, ⁷³GeH₄, ⁷²GeH₄.

Анализ изотопного состава полученных моногерманов выполнен с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой[28]. Результаты анализа показаны в таблице 8.

Полученные моногерманы содержали в себе некоторые количества примесей летучих веществ. Состав и содержание молекулярных примесей в моногерманах определяли хромато-масс-спектрометрией (XMC) и газовой хроматографией (ГХ) по методикам, приведенным в работах [29,133].

Моногерманы		Изото	опный состав,	at. % $ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				
	⁷⁰ Ge	⁷² Ge	⁷³ Ge	⁷⁴ Ge	⁷⁶ Ge			
⁷² GeH ₄	0,005	99,953	0,018	0,023	0,002			
⁷³ GeH ₄	<0,0001	0,0405	99,8960	0,0633	0,0002			
⁷⁴ GeH ₄	<0,0001	0,0010	0,0605	99,9355	0,0029			

Таблица 8. Изотопный состав моногерманов.

В таблице 9 приведено типичное содержание примесей в образцах моноизотопных моногерманов после изотопного обогащения.

Таблица 9*. Содержание примесей в моногерманах 72 GeH₄, 73 GeH₄, 74 GeH₄ после изотопного разделения (*C*, об. %) [33].

Примесь	С, об.%	ПО, об. %
N ₂ , O ₂ , Ar, CO, CO ₂ , N ₂ O, 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 ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₈ 2-		
метил-1-пропен, 1-С ₄ H ₈ , 2-С ₄ H ₈ , <i>n</i> -С ₄ H ₁₀ ,		
$i-C_4H_{10}$, $n-C_5H_{12}$, $2-C_6H_{14}$, $3-C_6H_{14}$, $n-$	$2 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-8}$
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 , $C_6H_5CH_3$		
2-C ₃ H ₇ Cl, CHCl ₃ C ₃ H ₄ Cl ₂ , 1,1,2-	2×10^{-4} 4×10^{-6}	0×10^{-7} 4×10^{-7}
$C_2F_3Cl_2H$, 2- C_3H_7F , C_4H_9F	$2 \times 10 = 4 \times 10$	9 × 10 – 4 × 10
CH ₃ GeH ₃ , GeH ₃ Cl	$1 \times 10^{-2} - 6 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}, 2 \times 10^{-6}$
Ge_2H_6 , Ge_3H_8	$1 \times 10^{-1} - 3 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-7}, 3 \times 10^{-7}$
CS_2, COS	$3 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}, 5 \times 10^{-6}$
$(CH_3)_2SiF_2$	$9 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-6}$	3×10^{-7}
С ₄ H ₈ 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 AXBB ИХВВ РАН.

Всего в моногерманах было 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. %.

2.1.2. Глубокая очистка моногерманов методом низкотемпературной ректификации

Моноизотопные моногерманы ⁷²GeH₄, ⁷³GeH₄, ⁷⁴GeH₄ 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. Ректифицирующие секции высотой 40 и 70 см и площадью поперечного сечения 2 см² были заполнены спирально-призматической насадкой из нихромовой проволоки 2.5 × 2.5 × 0.2 мм. Для предотвращения изотопного разбавления колонну промывали от следов моногермана другого изотопного состава по специально разработанной методике. Отбор фракций, обогащенных нижекипящими (легкая фракция) и вышекипящими (тяжелая фракция) примесями, осуществляли одновременно сверху и снизу колонны в дискретном режиме. В процессе ректификации оценку достигнутой степени чистоты проводили по содержанию трудноотделяемой примеси этана С₂Н₆ (коэф. разд. k_p = 1,21). Целевой продукт (ректификат) в конце процесса очистки выгружали из среднего питающего резервуара. Выход очищенного продукта составил 70%[133].

Состав и содержание молекулярных примесей в моногерманах, очищенных низкотемпературной ректификацией, определяли хромато-масс-спектрометрией (XMC) и газовой хроматографией (ГХ) по методикам, приведенным в работах [29,133]. Содержание примесей в исходном моногермане и очищенных ректификацией изотопно обогащенных 72 GeH₄ и 73 GeH₄ моногерманах показано в таблице 10 [30,31]. Набор и содержание примесей в очищенном моноизотопном 74 GeH₄ был аналогичен приведенным в таблице 10.

$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		Концентрация, % мол.								
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		7^{2} GeH ₄ 7^{3} GeH ₄								
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Примесь	m/z	"Исходный"	"Ректификат"	m/z	"Исходный"	"Ректификат"	C _{min}		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	N ₂	28	$(2,0\pm0,2)\cdot10^{-3}$	$(9,1\pm0,9)\cdot10^{-4}$	28	$(4,9\pm0,5)\cdot10^{-3}$	$(1,8\pm0,2)\cdot10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$2-C_3H_7Cl$	43	$(9\pm3)\cdot10^{-6}$	$<9 \cdot 10^{-7}$	43	$(1,6\pm0,6)\cdot10^{-5}$	<9.10 ⁻⁷	$9 \cdot 10^{-7}$		
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Ar	40	$(2,5\pm0,3)\cdot10^{-5}$	$(5,0\pm0,5)\cdot10^{-6}$	40	$(4,7\pm0,5)\cdot10^{-5}$	$(5,8\pm0,8)\cdot10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	C ₂ H ₄	27	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	27	$<2.10^{-6}$	$<2.10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	C ₃ H ₆	41	$(3\pm1)\cdot10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	41	$(4\pm1)\cdot10^{-6}$	$< 1.10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	C ₃ H ₈	29	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	29	$(2\pm 1)\cdot 10^{-6}$	$< 1.10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	С ₄ Н ₈ 1-бутен	43	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<\!\!2\cdot 10^{-6}$	43	$<2.10^{-6}$	$<2.10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	С ₄ Н ₈ 2-бутен	43	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<\!\!2\cdot 10^{-6}$	43	$<2.10^{-6}$	$<2.10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	C ₄ H ₈									
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	2-метил-1-	43	$(1,3\pm0,4)\cdot10^{-5}$	$<\!\!2\cdot 10^{-6}$	43	$(3\pm1)\cdot10^{-6}$	$<2.10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	пропен									
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	C ₆ H ₁₄ 3-	57	$(4+1) \cdot 10^{-6}$	$< 8 \cdot 10^{-7}$	57	$(3+1) \cdot 10^{-6}$	$< 8.10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$		
$\begin{array}{c c} C_6 H_1 4^2 \\ \mbox{MCTUDINEITIALI} \\ \mbox{MCTUDINEITIALI \\ \mbox{MCTUDINEITIALI} \\ \mbox{MCTUDINEITIALI} \\ MC$	метилпентан	57	(4±1) 10	<0 10	57	(3±1) 10	<0.10	8 10		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	C ₆ H ₁₄ 2-	43	$(1.0\pm0.3) \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	43	$(8+3)\cdot 10^{-6}$	<1.10 ⁻⁶	$1 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	метилпентан	-13	(1,0±0,5) 10	1 10	75	(0±5) 10	110	1 10		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	C ₆ H ₅ CH ₃	91	$(2,4\pm0,3)\cdot10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	91	$(5,0\pm0,6)\cdot10^{-5}$	<8.10-0	$2 \cdot 10^{-6}$		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C ₆ H ₆	78	$(7\pm 2) \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-8}$	78	$(1,3\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$< 5.10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$		
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$C_7H_{16}2-$	43	$(9+3) \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	43	$(1 1+0 3) \cdot 10^{-5}$	$<1.10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	метилгексан	15	()=5) 10	1 10	15	(1,1=0,5) 10	110	1 10		
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	C ₇ H ₁₆ 3-	43	$(8\pm3) \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	43	$(1.0\pm0.3)\cdot10^{-5}$	$<1.10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	метилгексан			0 10-6		(1,0 0,0) 10	1 10	0 10-6		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	CH ₄	15	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-6}$	15	$\frac{<1.10^{-5}}{(1.0^{-5})}$	$<1.10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	CO	12	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	12	$\frac{<6 \cdot 10^{-3}}{(5.5 \cdot 0.5) \cdot 10^{-5}}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		44	$(1,0\pm0,1)\cdot10^{-4}$	$(3,1\pm0,3)\cdot10^{-6}$	44	$(5,5\pm0,6)\cdot10^{-5}$	$(2, 7\pm 0, 6) \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{\circ}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	COS	60	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	60	$\frac{<5 \cdot 10^{\circ}}{(2 \cdot 1) \cdot 10^{-6}}$	$<5 \cdot 10^{\circ}$	$\frac{4 \cdot 10^{\circ}}{4 \cdot 10^{-7}}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	CS_2	76	$(3,6\pm0,4)\cdot10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	77	$(2\pm 1)\cdot 10^{\circ}$	$<4\cdot10'$	$\frac{4 \cdot 10}{6 \cdot 10^{-7}}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Ge ₂ H ₆	146	$(2,0\pm0,8)\cdot10^{-10}$	$(2,3\pm0,7) \cdot 10^{-5}$	148	$(2,0\pm0,8)\cdot10$	$(3\pm1)\cdot10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-7}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Ge ₃ H ₈	148	$(5\pm 2) \cdot 10^{\circ}$	$(2,5\pm0,8)\cdot10^{\circ}$	150	$(5\pm 2)\cdot 10^{\circ}$	$(5\pm 2)\cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	GeH ₃ Cl	75	$(9\pm3)\cdot10$	$<2 \cdot 10^{\circ}$	75	$(1,0\pm0,3)\cdot10$	$<2.10^{\circ}$	$\frac{2 \cdot 10^{\circ}}{2 \cdot 10^{-7}}$		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	<u>N₂O</u>	44	$(1,0\pm0,3)\cdot10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-7}$	44	$\frac{< \cdot 0 ^{\circ}}{(2(\cdot 0 4) 10^{-5})}$	$< \cdot 0^{\circ}$	$9 \cdot 10^{-6}$		
Xe132 $(3,5\pm0,4)\cdot10^{-1}$ $<3\cdot10^{-1}$ 129 $(4,6\pm0,5)\cdot10^{-1}$ $<3\cdot10^{-1}$ $3\cdot10^{-1}$ $i\cdotC_4H_{10}$ 43 $(3\pm1)\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ 43 $(7\pm2)\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ $2\cdot10^{-6}$ $n\cdotC_4H_{10}$ 43 $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ 43 $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ $2\cdot10^{-6}$ $n\cdotC_3H_{12}$ 43 $<1\cdot10^{-6}$ $<1\cdot10^{-6}$ 43 $<1\cdot10^{-6}$ $<1\cdot10^{-6}$ $<1\cdot10^{-6}$ $n\cdotC_6H_{14}$ 57 $(1,7\pm0,5)\cdot10^{-5}$ $<1\cdot10^{-6}$ 57 $(9\pm3)\cdot10^{-6}$ $<5\cdot10^{-6}$ $1\cdot10^{-6}$ $n\cdotC_7H_{16}$ 43 $(1,4\pm0,5)\cdot10^{-5}$ $<1\cdot10^{-6}$ 43 $(1,3\pm0,4)\cdot10^{-5}$ $<1\cdot10^{-6}$ $1\cdot10^{-6}$ $n\cdotC_8H_{18}$ 43 $(5\pm2)\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ C_2H_2 26 $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ 26 $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ $2\cdot10^{-6}$ $C_4H_8O_21,4-$ $\mu00kcaH$ 88 $(1,4\pm0,5)\cdot10^{-4}$ $<1\cdot10^{-6}$ 88 $(1,4\pm0,5)\cdot10^{-4}$ $<1\cdot10^{-6}$ $(CH_3)_2SiF_2$ 81 $(3\pm1)\cdot10^{-6}$ $<3\cdot10^{-7}$ 81 $(6\pm2)\cdot10^{-6}$ $<3\cdot10^{-7}$ $3\cdot10^{-7}$ C_2H_6 27 $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ $<2\cdot10^{-6}$ $<3\cdot10^{-7}$ $<1\cdot10^{-6}$ $C_1H_3GeH_3$ 89 $(2\pm1)\cdot10^{-6}$ $<1\cdot10^{-6}$ $<1\cdot10^{-6}$ $<1\cdot10^{-6}$ $<1\cdot10^{-6}$ $<1\cdot10^{-6}$ $<1\cdot10^{-6}$	O_2	32	$(4,0\pm0,4)\cdot10^{-4}$	$(1,1\pm0,2)\cdot10^{-7}$	32	$(3,6\pm0,4)\cdot10^{-4}$	$(1,6\pm0,2)\cdot10^{-7}$	$\frac{5 \cdot 10^{\circ}}{2 \cdot 10^{-7}}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Xe C II	132	$(3,5\pm0,4)\cdot 10$	$<3 \cdot 10^{-6}$	129	$(4,6\pm0,5)\cdot10$	$<3.10^{-6}$	$\frac{3 \cdot 10}{2 \cdot 10^{-6}}$		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$l-C_4H_{10}$	43	$(3\pm1)\cdot10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	43	$(/\pm 2) \cdot 10^{-6}$	$<2.10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$n-C_4H_{10}$	43	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	43	$\frac{<2.10^{-6}}{<1.10^{-6}}$	$<2.10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$n-C_5H_{12}$	43	$<1 \cdot 10$ (1.7+0.5) 10 ⁻⁵	$<1 \cdot 10$	43	$\frac{<1.10}{(0+2)\cdot 10^{-6}}$	<1.10	$\frac{1 \cdot 10}{1 \cdot 10^{-6}}$		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$h-C_6H_{14}$	37	$(1, \pm 0, 5) \cdot 10$	$<1 \cdot 10$	37	$(9\pm 3)\cdot 10$	< 3.10	$\frac{1 \cdot 10}{1 \cdot 10^{-6}}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$h-C_7H_{16}$	43	$(1,4\pm0,3) \cdot 10$	$<1 \cdot 10$	43	$(1,3\pm0,4)$ ·10 (7 ± 2) 10 ⁻⁶	<1.10	$\frac{1 \cdot 10}{2 \cdot 10^{-6}}$		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$h-C_8H_{18}$	43	$(3\pm 2) \cdot 10$	$<2 \cdot 10$	43	$(/\pm 2).10$	<2.10	$\frac{2 \cdot 10}{2 \cdot 10^{-6}}$		
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$C_2\Pi_2$	20	~ <u>2 · 10</u>	<u>~2 · 10</u>	20	~2.10	<u>~2·10</u>	2.10		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$U_4\Pi_8U_2$ 1,4-	88	$(1,4\pm0,5)\cdot10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	88	$(1,4\pm0,5)\cdot10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	(CH2)2SiF2	81	$(3+1) \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	81	$(6+2)\cdot 10^{-6}$	<3.10 ⁻⁷	$3 \cdot 10^{-7}$		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C ₂ H ₂	27	$<2.10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	27	$<3.10^{-6}$	<3.10 ⁻⁶	$\frac{2 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-6}}$		
	CH ₃ GeH ₃	89	$(2\pm1)\cdot10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	90	$(2\pm1)\cdot10^{-6}$	$<1.10^{-6}$	$\frac{1}{1 \cdot 10^{-6}}$		

Таблица 10. Содержание и пределы обнаружения C_{\min} примесей в моногерманах ⁷²GeH₄ и ⁷³GeH₄, очищенных ректификацией[30,31].

Из таблицы видно, что в исходных моногерманах (после изотопного обогащения) в наибольших концентрациях на уровне $10^{-3} - 10^{-4}$ % мол. содержатся примеси азота, ксенона, диоксана, хлоргермана и сульфида углерода. Чуть меньше в исходном германе, на уровне 10^{-5} % мол. содержатся примеси кислорода, углекислого газа, метилбензола, аргона, н-гексана и н-гептана.

Анализ показал, что в легкой фракции концентрируются примеси углеводородов C₁–C₂ и диоксид углерода. В тяжелой фракции присутствуют примеси углеводородов C₃–C₉, хлор- и фторуглеводородов, гомологи германов, алкил- и хлорпроизводные германов, сероуглерод.

В моногерманах, очищенных ректификацией, установлено присутствие только постоянных газов (Ar, N₂, O₂) и диоксида углерода CO₂, 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 [33,134]. В результате ректификации получены высокочистые изотопно обогащенные моногерманы со степенью химической чистоты 5-6N.

2.2. Получение изотопов германия ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge 2.2.1. Оптимизация параметров пиролиза моногермана

Особенность получения высокочистых изотопно обогащенных веществ обусловлена тем, что необходимо работать с образцами небольшой массы и обеспечить высокий выход дорогостоящего продукта на всех стадиях технологии. Основными причинами снижения выхода германия в процессе пиролиза моногермана могут быть неполное разложение изотопно обогащенного моногермана, а также образование мелкодисперсного порошка германия и его унос из реактора потоком газа. Кроме того, порошок германия обладает большой удельной поверхностью, способной адсорбировать примеси. Поэтому условия пиролиза необходимо было подобрать таким образом, чтобы минимизировать образование мелкодисперсного порошка германия и исключить проскок неразложившегося моногермана через реактор.

Для выбора оптимальных условий проводили анализ реакции пиролиза моногермана в проточном реакторе, используя известные из литературы данные о кинетике процесса. Предполагалось, что в нагретой зоне реактора имеет место полное перемешивание газовой смеси.

Как известно из литературы [68,70], процесс пиролиза моногермана может проходить параллельно по двум механизмам: гомогенному и гетерогенному. Уравнение, описывающее кинетику реакции разложения моногермана, имеет следующий вид [68]:

$$-dp/dt = K_0 + K_1 p \tag{44},$$

где K₀ - константа скорости гетерогенной реакции; K₁ - константа скорости гомогенной реакции; р - парциальное давление моногермана в реакторе.

Реакция нулевого порядка протекает на поверхности реактора. Продуктом реакции является германий в виде поликристаллической пленки. Реакция первого порядка протекает в объеме реактора и приводит к образованию мелкодисперсного порошка германия. Из уравнения материального баланса процесса пиролиза с учетом кинетических данных [68] следует выражение, описывающее зависимость парциального давления моногермана в нагретой зоне проточного реактора от условий проведения процесса:

$$P^{GeH_4} = \frac{\left(P_{Bx}^{GeH_4} \cdot V_{Bx} - 2 \cdot K_0 \cdot V_p\right)}{\left(2 \cdot K_1 \cdot V_p + V_{Bx}\right)}$$
(45),

где P^{GeH_4} - парциальное давление моногермана в нагретой зоне реактора; $P_{Bx}^{GeH_4}$ - парциальное давление моногермана на входе в реактор; V_{Bx} - объём моногермана входящего в реактор за 1 мин.; V_p - объем нагретой зоны реактора.

Зависимость констант скорости К₁ и К₀ от температуры Т описывается выражениями [68]:

$$lg K_0 = 13,42 - (8208 / T)$$
(46),

$$lg K_1 = 17,31 - (11667/T)$$
(47)

Подстановка (46) и (47) в (45) дает зависимость парциального давления моногермана в нагретой зоне реактора от скорости подачи моногермана и температуры:

$$P^{GeH_4} = \frac{\left(P_{Bx}^{GeH_4} \cdot V_{Bx} - 2 \cdot 10^{13,42 - (8208/T)} \cdot V_p\right)}{\left(2 \cdot 10^{17,31 - (11667/T)} \cdot V_p + V_{Bx}\right)}$$
(48).

Используя уравнение (48), провели оценку зависимости степени разложения моногермана *а* от температуры и скорости его подачи в реактор:

$$\alpha = 100 \cdot \frac{\left(P_{BX}^{GeH_4} - P^{GeH_4}\right)}{P_{BX}^{GeH_4}}$$
(49)

α,% 100% 80% 100% 80%-100% 60% ■60%-80% 40%-60% 40% T, ⁰C 20%-40% 440 ■0%-20% 20% 400 360 0% ⁷⁰ 60 50 40 320 280 30 20 10 V, мл/мин.

Результаты расчета показаны на рисунке 10.

Рисунок 10. Зависимость степени разложения моногермана от температуры пиролиза и скорости подачи моногермана в реактор.

Как видно из рисунка 10, степень разложения близкая к 100 % достигается при температуре выше 420°С. На рисунке 11 показаны результаты расчета зависимости отношения скоростей гомогенной и гетерогенной реакции пиролиза моногермана от условий проведения процесса (температуры и скорости подачи моногермана в реактор).



Рисунок 11. Зависимость отношения скорости гомогенной и гетерогенной реакции разложения моногермана от температуры и скорости подачи моногермана.

Видно, что до температуры 420°С преобладает реакция, протекающая по гомогенному механизму. При дальнейшем повышении температуры начинает преобладать гетерогенный механизм, способствующий осаждению поликристаллической пленки на стенках реактора. Это обусловлено тем, что в результате увеличения температуры существенно снижается парциальное давление моногермана в объеме нагретой зоны реактора. Это приводит к тому, что скорость гетерогенной реакции, не зависящей от парциального давления моногермана, начинает преобладать над скоростью гомогенной реакции, которая пропорциональна парциальному давлению.

Проведенные оценки показали, что оптимальная температура проведения разложения моногермана 420-450°С при скорости подачи моногермана в реактор 30 мл/мин. Такие значения параметров процесса обеспечивают требуемую производительность процесса, высокий выход продукта и позволяют получать большую часть германия в виде поликристалла.

2.2.2. Выделение элементного Ge из моногермана

Методика эксперимента.

Получение изотопов германия из моногерманов проводили путем пиролиза. Для этого была изготовлена установка, схема которой представлена на рисунке 12. Установка состоит из кварцевого трубчатого реактора, внешнего резистивного нагревателя, газовых линий, регулятора расхода газа (РРГ), манометра, турбомолекулярного насоса и редукторов. Длина реактора составляла 712 мм, внутренний диаметр 33 мм. Нагрев реактора осуществляли при помощи внешнего резистивного нагревателя. Длина рабочей области нагревателя составляла 270 мм.



Рисунок 12. Схема установки для пиролиза германа.

Чтобы избежать изотопного разбавления и загрязнения примесями, адсорбированными на внутренних стенках реактора, перед каждым процессом разложения моногермана проводили очистку внутренней поверхности реактора. Для этого промывали реактор смесью высокочистых плавиковой и азотной кислот в соотношении 1:3. После этого промывали реактор бидистиллированной водой и просушивали. Для удаления примесей летучих веществ, адсорбированных на внутренних стенках реактора, реактор откачивали до остаточного давления $10^{-4} - 10^{-5}$ мбар и при непрерывной откачке нагревали реактор до температуры ~ 1100 °C, в течение ~20 минут.

Для того чтобы предотвратить разрушение реактора, из-за различия в коэффициентах термического расширения германия и кварцевого стекла в процессе затвердевания германия, на внутренние стенки реактора предварительно наносили защитное покрытие из пиролитического углерода. Для нанесения пироуглеродного покрытия реактор нагревали до температуры 1050-1100°C И пропускали через реактор аргон-метановую смесь, с концентрацией метана 10% и скоростью потока 20 мл/мин. Для равномерного нанесения защитного слоя на стенки реактора, нагревательный элемент передвигали на 5 см каждые 15 минут. Вся стадия по времени занимала около1часа 45 минут. Таким образом, на стенках реактора образовывался слой пироуглерода. После нанесения покрытия, температуру реактора рабочей снижали ДО температуры пиролиза моногерманов 450°С и откачивали реактор и газовые линии турбомолекулярным насосом до остаточного давления 10⁻⁵ мбар. Температуру измеряли при помощи термопары (хромель-алюмель).

Процесс пиролиза проводили в потоке моногермана при давлении 1050 – 1100 мбар (~1,036 атм). Процесс пиролиза моногермана протекает с индукционным периодом. Продолжительность индукционного периода составляла 3-5 мин. По истечении указанного времени происходило воспламенение германа и его разложение, протекающее в форме дефлаграционного горения. В процессе разложения германий выделяется в виде мелкодисперсного порошка и пористого

слитка трубчатой формы. Характерное распределение продуктов разложения по длине реактора представлено на рисунке 13.



Рисунок 13. Распределение продуктов термического разложения германа по длине реактора.

Результаты эксперимента.

Основное количество германия выделяется пористого В виде поликристаллического слитка в зоне нагрева. Слиток образуется в результате протекания гетерогенной реакции на нагретой поверхности реактора. Вне зоны нагрева германий оседает в виде мелкодисперсного порошка, который образуется в результате протекания гомогенной реакции в объеме нагретой зоны, а затем уносится потоком газа и оседает на стенках реактора. Выделяющийся германий имеет большую удельную поверхность и может адсорбировать примеси из атмосферы. Доля германия, выделяющегося в виде порошка, составляла ~10%. Поэтому перед извлечением из реактора температуру нагревателя повышали до 1000 °С и сплавляли поликристалл и порошкообразный германий в компактный слиток. Процесс атмосфере водорода, проводили в выделившегося в сплавления результате моногермана. Температуру нагревателя постепенно снижали разложения ДО комнатной температуры, реактор продували аргоном, вскрывали и извлекали слиток изотопно обогащенного германия. В результате получали поликристаллические

слитки изотопно обогащенного германия массой от 50 до 60 грамм. Фотографии полученных слитков показаны на рисунке 14.



Рисунок 14. Полученные поликристаллы изотопов германия.

Перед проведением процесса пиролиза другого изотопно обогащенного моногермана очищали реактор от пироуглеродного покрытия путем термического нагревания в атмосфере воздуха и наносили покрытие снова.

Выход изотопно обогащенного германия ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge в виде слитков на стадии пиролиза моногерманов составил - более 95%. Оставшаяся часть германия (~ 3%), извлекалась из реактора в виде мелкодисперсного порошка, который осаждался на внутренней поверхности стенок реактора и фланцевых соединений реактора. Безвозвратные потери не превышали 2%. Результаты анализа изотопного состава образцов полученного германия показали, что он в пределах погрешности соответствует изотопному составу соответствующих моногерманов.

После процесса пиролиза удельное сопротивление германия при комнатной температуре составило ≈ 25 – 50 Ом·см, что соответствует содержанию примесей

 $n \approx 10^{13}$ см³. Слитки были n – типа проводимости, наиболее вероятно, что основной электроактивной примесью был фосфор.

Для установления содержания химических примесей в полученных поликристаллах германия был проведен элементный анализ в лаборатории ФМИ ИХВВ РАН методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС).

Типичное содержание примесей элементов, по данным метода ЛМС, в поликристаллах изотопов германия показано на примере изотопа ⁷⁴Ge и представлено в таблице 11. Содержание контролируемых примесей (66 элементов) в полученных слитках германия, обогащенного изотопами ⁷²Ge,⁷³Ge,⁷⁴Ge, не превышает предела обнаружения метода анализа ($10^{-4} - 10^{-6}$ % масс.)

Элемент	ppm wt.	Элемент	ppm wt.	Элемент	ppm wt.
В	< 0.03	Rb	< 0.3	Eu	< 1.4
Na	< 0.05	Sr	< 0.3	Gd	< 2.6
Mg	< 0.05	Y	< 0.3	Tb	< 0.8
Al	< 0.05	Zr	< 0.5	Dy	< 2.5
Si	≤ 0.3	Nb	< 0.3	Но	< 0.8
Р	0.2	Мо	< 1.0	Er	< 2.6
S	≤ 0.3	Ru	< 1.0	Tm	< 0.9
K	< 0.08	Rh	< 0.4	Yb	< 2.6
Ca	< 0.08	Pd	< 1.3	Lu	< 1.0
Sc	< 0.08	Ag	< 0.7	Hf	< 2.7
Ti	< 0.1	Cd	< 1.3	Та	< 1.0
Cr	< 0.1	In	< 0.4	W	< 3.1
Mn	< 0.1	Sn	< 1.3	Re	< 1.7
Fe	< 0.1	Sb	< 0.8	Os	< 2.5
Со	< 0.1	Te	< 1.5	Ir	< 1.8
Ni	< 0.2	Ι	< 0.5	Pt	< 3.5
Cu	< 0.3	Cs	< 0.5	Au	< 1.2
Zn	< 0.3	Ba	< 0.8	Hg	< 4.0
Ga	< 0.2	La	< 0.6	T1	< 1.8
Ge	Основа	Ce	< 0.6	Pb	< 2.5
As	≤ 3	Pr	< 0.6	Bi	< 1.3
Se	< 0.4	Nd	< 2.2		
Br	< 0.4	Sm	< 2.4		

Результаты анализа приведены в массовых частях на миллион. (1 ppmwt. = 1 мкг/r = 0.0001 % масс.)

*Анализ выполнен методом лазерной масс-спектрометрии по методике М14-99 (легкоплавкие металлы) на масс-спектрометре с двойной фокусировкой ЭМАЛ-2, производства ПО "Электрон" г.Сумы. Масс-спектры регистрировались на фотопластины Ilford Q2. Количественная обработка спектров выполнялась на микрофотометре G-2 фирмы Carl-Zeiss-Jena (DDR), совмещенном с персональным компьютером. Расчет содержания примесей проводился усреднением трех параллельных экспозиций по интегральным характеристикам линий с использованием логнормального распределения. Случайная погрешность характеризуется стандартным отклонением 0.1- 0.3. Знак "≤" означает - содержание элемента в пробе не более указанного.

2.2.3. Очистка германия методом зонной плавки

Полученные поликристаллические слитки изотопно обогащенного германия подвергали дополнительной очистке от примесей методом зонной плавки (рисунок 15).



Рисунок 15. Схема зонной плавки

1 – часть слитка, обогащенная примесями; 2 – кварцевая лодочка; 3 – индукционные нагреватели; 4 – очищенный германий; 5 – расплавленная зона; 6 – кварцевая камера, заполненная H₂.

В подготовленный кварцевый контейнер длиной 12 см и 24 см загружали исходный германий, полученный путем термического разложения моногермана. Ширина расплавленной зоны составляла – 2 см, скорость движения зоны расплава – 10 см/ч. Каждый из слитков германия был очищен 10 проходами зон. Очищенные слитки изотопов германия показаны на рисунке 16.



Рисунок 16. Очищенные методом зонной плавки слитки изотопов германия.

После 10 проходов расплавленной зоны слиток каждого зонно-очищенного, изотопно обогащенного германия исследовали на тип проводимости. Все слитки изотопно обогащенного германия имели дырочный тип проводимости. Электронный тип проводимости наблюдался лишь в хвостовой части слитка, что свидетельствует об эффективной очистке от примесей V группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. По данным измерений эффекта Холла концентрация нескомпенсированных носителей заряда в очищенной части слитков составляла 10¹¹ см⁻³ т.е. в результате зонной очистки произошла очистка от примеси фосфора.

2.2.4. Выращивание монокристаллов изотопно обогащенного германия

Из поликристаллов изотопно обогащенного германия, очищенных методом зонной плавки, в Институте роста кристаллов (IKZ) г. Берлин были выращены монокристаллы изотопно обогащенного германия по методу Чохральского.

При выращивании кристаллов изотопно обогащенного германия этим методом возникает проблема, связанная с отсутствием ориентированных изотопно обогащенных монокристаллических затравок. Выращивание монокристаллов изотопно обогащенного германия с использованием в качестве затравки германия природного изотопного состава приводит к изменению содержания основного изотопа, и оно может достигать нескольких десятых долей процента.

Для уменьшения изотопного разбавления выращивание проводили в два этапа (рисунок 17). Сначала из небольшого количества расплава изотопно обогащенного германия выращивали монокристалл диаметром 5 мм и длиной 50 мм (2) на затравке из германия природного изотопного состава (1). Далее, уже выращенный монокристалл использовался в качестве затравки для выращивания



Рисунок 17. Рост монокристалла изотопно обогащенного германия в 2 этапа.

1 – монокристаллическая затравка из германия природного изотопного состава;

2 – небольшое кол-во выращенного монокристалла изотопно обогащенного германия, отобранного из обогащенной примесями хвостовой части зонно-очищенного слитка с диаметром 5 мм; 3 - целевой монокристалл изотопно обогащенного германия.

изотопно обогащенного монокристалла (3). Применение такого подхода позволило

- 67 -

снизить изотопное разбавление до уровня менее 0,01%. Выращивание проводили из кварцевого тигля в атмосфере высокочистого аргона.

В результате методом Чохральского в IKZ были выращены монокристаллы германия, обогащенного изотопами ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, с кристаллографической ориентацией (100) (рисунок 18).



Рисунок 18. Монокристаллы изотопно обогащенного германия ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, выращенные методом Чохральского.

После выращивания монокристаллов изотопов германия методом Чохральского от каждого монокристалла был отрезан небольшой образец для исследования изотопного состава германия. Изотопную чистоту полученных слитков германия определяли методом масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой ИСП-МС в лаборатории ФМИ ИХВВ РАН. Данные по изотопной чистоте показаны в таблице 12.

	Содержание изотопа, ат.%									
	70		72	2	7	3	7	4	7	6
	С	Δ=2S	С	Δ=2S	C	$\Delta=2S$	C	Δ=2S	С	Δ=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
^{nat} Ge	20,57	0,27	27,45	0,32	7,75	0,12	36,50	0,20	7,73	0,12

Таблица 12. Изотопный состав полученных монокристаллов германия и германия природного изотопного состава.

* Измерения проводились методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с высоким разрешением на масс-спектрометре ELEMENT 2 (Thermo Scientific). Расчет изотопного состава проводился через изотопные отношения, 10 параллельных измерений. Расширенная неопределенность представлена для коэффициента охвата k=2 при доверительной вероятности P=0,95 в предположении нормального распределения, Δ=2S-доверительный интервал.

2.2.5. Электрофизические параметры монокристаллов изотопов германия

Для характеристики чистоты полученных монокристаллов исследовали общее содержание электрически активных примесей, для этого использовали метод Холла и измерение удельного электросопротивления.

Распределение удельного электросопротивления определяли четырехзондовым методом по всей длине кристалла. На рисунке 19 показано распределение удельного электросопротивления по длине кристалла, для изотопно обогащенного германия ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge^{*}.

^{*}Примечание: Изотопно обогащенный германий ⁷⁶Ge был получен ранее сотрудниками ИХВВ РАН[86].



Рисунок 19. Распределение удельного электросопротивления по длине монокристалла ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge.

Все выращенные монокристаллы изотопов германия ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge имели дырочный тип проводимости на всей длине. Удельное электросопротивление при T=293K 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, 76 Ge по изотопной и химической чистоте значительно превосходят образцы, полученные ранее [11,12,22,24,104,106].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗОТОПОВ ГЕРМАНИЯ.

3.1. Методика измерения показателя преломления изотопов германия и ^{Nat}Ge при комнатной температуре

Для расчёта спектральной зависимости показателя преломления (ПП) с помощью интерференционной рефрактометрии была применена методика, описанная в [129,131,132]. 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,

удовлетворяющих условиям (52) и (53) (см. ниже гл. 4.3)

Этап 4. Построение спектральной зависимости ПП.

Для исследования ПП германия в широком диапазоне длин волн из его спектра пропускания с использованием модуляции в спектре, обусловленной интерференцией света в образце, необходимо было рассчитать толщину и изготовить образцы плоскопараллельных пластин надлежащего качества.

Исходя из методики измерения и уравнения интерференции для максимума:

$$m = 2dn(v_m)v_m \tag{50},$$

где – *m* порядок интерференции ("номер максимума"), d – толщина пластины в см, $n(v_m)$ – показатель преломления на соответствующей частоте, v_m – частота интерференционного максимума в см⁻¹, определили, что наиболее оптимальные толщины образцов для измерений лежат в диапазоне от 0.8 до 2 мм.

Важным требованием при изготовлении образцов были однородность материала, а также высокая степень полировки поверхностей образца, плоскостность (устранение выпуклости/вогнутости), наименьшая клиновидность

(непараллельность). В выращенных монокристаллах германия не было обнаружено никаких нарушений ориентации, малоугловых границ или областей двойникования. Дислокации являются основными структурными дефектами. Средняя плотность дислокаций составляла (0,5–1) · 10⁴ см⁻².

Пластины толщиной 2-3 мм вырезали перпендикулярно оси роста из монокристаллов германия, выращенных методом Чохральского. Затем пластины шлифовали и полировали. Качество обработки поверхностей образцов определялось по наблюдаемой на просвет или в отражении интерференционной полосе между образцами и образцом сравнения, с которым они находились в оптическом контакте. Образцы для измерения показателя преломления имели плоскостность поверхности лучше, чем 1/10 полосы Ньютона ($\lambda_{1/4} = 544$ нм), параллельность сторон лучше, чем 1″, и класс чистоты поверхности 60/40.

В результате изготовили три плоскопараллельные пластины толщиной: 0.9, 1.3, 1.6 мм для каждого из изотопов ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge и ^{Nat}Ge. Толщины образцов пластин ⁷²Ge были следующими: 0.8, 1.3, 1.9 мм. В таблице 13. представлены значения толщин полученных образцов плоскопараллельных пластин, измеренные при температуре 20°C.

	^{Nat} Ge(1)	^{Nat} Ge(2)	⁷² Ge	⁷³ Ge	⁷⁴ Ge	⁷⁶ Ge
	0,92696	0,92676	0.82291	0,92683	0,92705	0,92725
<i>d</i> , мм	1,35943	1,35948	1,32276	1,35975	1,3596	1,35959
	1,65443	1,65421	1,99873	1,65405	1,6543	1,65435

Таблица 13. Толщины исследуемых пластин монокристаллов германия при 20°С.

Расчёт спектральной зависимости показателя преломления по формуле:

$$n(\nu) = \frac{m}{2d\nu} \tag{51},$$

являющейся следствием выражения (50), требует знания толщины образцов *d*. Точность измерения толщины должна быть достаточно высокой, поскольку
именно она даёт основной вклад в погрешность определения ПП при использовании метода интерференционной рефрактометрии.

Для того, чтобы обеспечить в данной методике определение ПП с точностью до 1·10⁻⁴, толщины образцов определяли при помощи голографического длинномера ГД-30, точность измерения составляла 0,05 ÷ 0,15 мкм.

Проведение измерений спектров пропускания.

Измерение спектров пропускания производилось вблизи центра образцов на вакуумном ИК-Фурье спектрометре 125HR IFS (фирмы Bruker) при комнатной температуре. 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 МСТ и InSb. Суммарный диапазон измерений для двух детекторов составлял 6000 – 450 см⁻¹ (1,67–22,22 мкм), разрешение 0,1 и 0,05 см⁻¹, число сканов 200.

Предварительные опыты показали, что измерение ПП с точностью до 4-го знака после запятой очень чувствительно к температуре комнаты и изменение температуры измерений в кюветном отделении прибора на 0,2 градуса вносило различие в ПП. Для приемлемых результатов необходимо было производить измерения при одинаковой температуре в пределах 0,1 градуса. Для поддержания постоянной температуры образца с точность до 0,1 градуса в кюветном отделении прибора образец помещался в специальную термостабилизирующую установку. Измерения с применением термостабилизатора показали гораздо большую стабильность спектров пропускания образцов в процессе их накопления. Все измерения проводили при температуре $20,1 \pm 0,05^{\circ}$ С.

Поиск положений интерференционных максимумов в измеренных спектрах пропускания.

Для поиска положений интерференционных максимумов были зарегистрированы спектры пропускания для трех толщин всех изотопов германия. В результате измерений были получены более 72 спектров пропускания. В каждом спектре в зависимости от толщины образца наблюдалось от 2,5 до 8 тыс. интерференционных минимумов и максимумов. Для примера на рисунке 20 представлен спектр пропускания 74-го изотопа Ge. На спектре видны интерференционные максимумы и минимумы, при этом остается заметной динамика поглощения, характерная для германия.



Рисунок 20. Спектр пропускания образца монокристалла германия, обогащенного изотопом ⁷⁴Ge (детектор МСТ).

На рисунке 21 представлен спектр пропускания образцов изотопов германия-72-73-74-76-го и Ge природного изотопного состава толщиной 1,3 мм на детекторе МСТ. Видно, что интерференционные максимумы для образцов одинаковых толщин разных изотопов имеют разные положения.



Рисунок 21. Интерференционные полосы образцов изотопов германия толщиной 1.3 мм.

При помощи программного обеспечения OPUS (Bruker) были определены координаты положения максимумов пиков интерференции и выписаны их значения во всем диапазоне пропускания (от 5500-500 см⁻¹) для всех спектров образцов изотопов германия (рисунок 22).



Полученные спектры содержали линии поглощения остаточных паров воды и CO₂, которые оказывали серьезное влияние на определение положения интерференционных максимумов (рисунок 23). Поэтому была проведена дополнительная обработка спектров для очистки от известных линий колебаний паров воды и CO₂ [127].



Рисунок 23. Линии поглощения остаточных паров воды из атмосферы воздуха.

3.2. Измерение ИК-спектров пропускания-поглощения изотопов германия

Из монокристаллов германия, выращенных методом Чохральского, были вырезаны пластины для измерения спектров пропускания. Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные с двух сторон пластины толщиной 1–6 мм. Перед оптическими измерениями образцы протирали этиловым спиртом с целью удаления поверхностных загрязнений.

ИК-спектры образцов германия регистрировали при помощи ИК Фурьеспектрометров IR Prestige-21 (Shimadzu), Tensor 27 (Bruker), IFS-113V с разрешением 1см⁻¹ и 0,5см⁻¹ при температуре 294К в диапазоне 7000-200см⁻¹, оснащенных детектором DLATGS и детектором DTGS с окном из полиэтилена для области 200–700см⁻¹, в качестве делителя луча использовались KBr и лавсановая пленка. С помощью Фурье-спектрометра записывали интерферограмму, которая затем с помощью программного обеспечения, прилагаемого к используемому спектрометру, преобразовывалась в спектр пропускания посредством Фурьепреобразования. С целью увеличения соотношения сигнал-шум производили накопление до 100 сканов и последующее усреднение сигнала.

3.3. Измерения спектров комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для изотопов германия измерялись в НЦВО РАН[136]. Измерения были проведены на образцах монокристаллов изотопов германия, выращенных методом Чохральского в IKZ.

Спектры КРС всех полученных монокристаллов измеряли на тройном спектрометре T64000 с геометрией обратного рассеяния от 20 до 600 см⁻¹ с разрешением 0,5 см⁻¹ при комнатной температуре. В качестве падающего излучения использовалась линия He-Ne-лазера 632,8 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.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Спектральная зависимость показателя преломления изотопно обогащенного германия

Расчёт спектральной зависимости показателя преломления из измеренных спектров пропускания образцов германия

После обработки спектров для очистки от известных линий колебаний паров воды и CO₂ по координатам максимумов (Рисунок 22,23), удовлетворяющих условиям:

$$\mathbf{m}_1 = 2 \cdot \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n} \tag{52}$$

$$m_1/m_2 = d_1/d_2$$
 (53),

где m₁ и m₂ порядки интерференции для i-ого пика на j-ой частоте, соответствующие толщинам d₁ и d₂, для одного и того же изотопа германия, – при помощи специального программного обеспечения были проведены расчеты ПП и построена дисперсия ПП изотопов германия. Полученные зависимости ПП представлены на рисунках 24 и 25.

Ha рисунке 24 приведены спектральные зависимости показателя преломления во всем диапазоне измерений для всех исследованных монокристаллических образцов. Также приведены литературные данные для германия естественным монокристаллов С ИЗОТОПНЫМ составом [107-111,113,121,126]. Видно, что динамика кривой зависимости ПП во всем диапазоне согласуется с точность до 0,001. Как видно из рисунка 24, 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. Все результаты



Рисунок 24. Спектральная зависимость показателя преломления изотопов германия в диапазоне от 1,94 до 20 мкм.

измерений из литературы взяты в представленном диапазоне измерений длин волн, в интервале температур от 293-297К.

На рисунке 25 показана зависимость ПП изотопов германия в узком диапазоне волновых чисел от 4020 - 3980 см⁻¹. Как можно заметить, ПП для изотопов германия отличается на величину порядка 2 – 3·10⁻⁴.

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 1.10⁻⁴.

Как видно из рисунка 25, с ростом атомной массы изотопа германия измеренные нами спектральные зависимости ПП вдали от краев электронных и фононных переходов смещаются вниз.



Рисунок 25. Дисперсия показателя преломления стабильных изотопов германия в диапазоне от 4020 до 3980 см⁻¹. 1-⁷⁶Ge, 2-⁷⁴Ge, 3-⁷³Ge, 4 -^{Nat}Ge и 5-⁷²Ge.

В таблице 14 приведены значения показателя преломления монокристаллов германия для длин волн 2, 2.5, 5 и 10 мкм.

	3.6		25	-	1.0			
длинах волн 2, 2.5, 5 и 10 мкм.								
гаол	ица 14. Значения г	юказателя пр	еломления	монокристал	ілов герман	ия на		

Монокристалл	2 мкм	2,5 мкм	5 мкм	10 мкм
⁷² Ge	4,10797	4,06517	4,01502	4,00319
^{Nat} 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 [137] 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 (54) дает наилучшие результаты:

$$n = \sum_{i=1}^{9} B_i * v^i + A_0$$
 (54),

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

Коэффициенты аппроксимации в уравнении (54) ПП для всех монокристаллов образом германия, наилучшим приближенные к экспериментальным результатам, приведены в таблицах 15 и 16. Максимальные (R) среднеквадратичного отклонения значения для всех диапазонов аппроксимации приведены в нижней строке таблицы.

Таблица 15. Параметры аппроксимации показателя преломления монокристаллов германия ⁷²Ge, ^{Nat}Ge.

	72 G	e	^{nat} Ge				
Коэффициент	1.94 – 5 мкм	5-20 мкм	1.94 – 5 мкм	5-20 мкм			
A0	3.973655	3.99015	3.997295	3.99326			
B1	7.910475.10 ⁻⁰⁵	$3.64555 \cdot 10^{-05}$	$6.70917 \cdot 10^{-06}$	$2.21688 \cdot 10^{-05}$			
B2	$-1.0446975 \cdot 10^{-07}$	$-5.83215 \cdot 10^{-08}$	-6.40135.10 ⁻⁰⁹	$-3.09213 \cdot 10^{-08}$			
B3	8.654615.10 ⁻¹¹	5.98793·10 ⁻¹¹	9.6963·10 ⁻¹²	3.11753.10 ⁻¹¹			
B4	$-4.42215 \cdot 10^{-14}$	$-3.56814 \cdot 10^{-14}$	$-5.90385 \cdot 10^{-15}$	$-1.74902 \cdot 10^{-14}$			
B5	1.492015.10-17	$1.36314 \cdot 10^{-17}$	$2.33775 \cdot 10^{-18}$	6.35743·10 ⁻¹⁸			
B6	-3.308145.10 ⁻²¹	-3.33794.10-21	-5.926055.10-22	-1.49369.10 ⁻²¹			
B7	$4.63941 \cdot 10^{-25}$	5.06676.10-25	9.30926.10-26	$2.19371 \cdot 10^{-25}$			
B8	$-3.72996 \cdot 10^{-29}$	$-4.33852 \cdot 10^{-29}$	-8.24869.10-30	-1.83137.10 ⁻²⁹			
B9	$1.310605 \cdot 10^{-33}$	$1.60258 \cdot 10^{-33}$	3.163766.10-34	$6.64745 \cdot 10^{-34}$			
R 1.5·10		0-4	1.0.10-4				

	⁷³ Ge		⁷⁴ Ge		
Коэффициент	1.94 – 5 мкм	5 – 20 мкм	1.94 – 5 мкм	5-20 мкм	
A0	4.012935	3.99266	3.99501	3.99234	
B1	-3.96546·10 ⁻⁰⁵	$2.37748 \cdot 10^{-05}$	$1.181623 \cdot 10^{-05}$	$2.47129 \cdot 10^{-05}$	
B2	$5.20787 \cdot 10^{-08}$	-3.45486.10-08	$-1.288605 \cdot 10^{-08}$	$-3.63103 \cdot 10^{-08}$	
B3	$-3.222 \cdot 10^{-11}$	3.5505.10-11	$1.4735325^{\cdot 10-11}$	3.72237.10-11	
B4	$1.291205 \cdot 10^{-14}$	$-2.04949 \cdot 10^{-14}$	-8.51246·10 ⁻¹⁵	$-2.14851 \cdot 10^{-14}$	
B5	-3.15189·10 ⁻¹⁸	$7.62742 \cdot 10^{-18}$	3.24933·10 ⁻¹⁸	7.98226.10-18	
B6	$4.5001 \cdot 10^{-22}$	$-1.82424 \cdot 10^{-21}$	-8.03·10 ⁻²²	-1.90439·10 ⁻²¹	
B7	-3.14505·10 ⁻²⁶	$2.71034 \cdot 10^{25}$	1.235973·10 ⁻²⁵	$2.82156 \cdot 10^{-25}$	
B8	$2.59 \cdot 10^{-31}$	$-2.27588 \cdot 10^{29}$	-1.0754425·10 ⁻²⁹	$-2.36264 \cdot 10^{-29}$	
B9	6.2679·10 ⁻³⁵	$8.26585 \cdot 10^{34}$	$4.050946 \cdot 10^{-34}$	8.55736·10 ⁻³⁴	
R	1.0.10-4		7.0.10-5		

Таблица 16. Параметры аппроксимации показателя преломления монокристаллов изотопов германия ⁷³Ge, ⁷⁴Ge и ⁷⁶Ge.

	⁷⁶ Ge			
Коэффициент	1.94 – 5 мкм	5 – 20 мкм		
A0	3.993405	3.99208		
B1	$1.6134335 \cdot 10^{-05}$	$2.49065 \cdot 10^{-05}$		
B2	$-1.87980395 \cdot 10^{-08}$	$-3.67577 \cdot 10^{-08}$		
B3	1.9348946.10-11	3.77367.10 ⁻¹¹		
B4	$-1.0790348 \cdot 10^{-14}$	$-2.18492 \cdot 10^{-14}$		
B5	$3.9917045 \cdot 10^{-18}$	$8.15211 \cdot 10^{-18}$		
B6	-9.63605·10 ⁻²²	$-1.95611 \cdot 10^{-21}$		
B7	$1.459058985 \cdot 10^{-25}$	2.91912·10 ⁻²⁵		
B8	-1.2559107·10 ⁻²⁹	$-2.46489 \cdot 10^{-29}$		
B9	$4.696932 \cdot 10^{-34}$	$9.00944 \cdot 10^{-34}$		
R	1.0.10	-4		

В качестве примера на рисунке 26 показана спектральная зависимость разности между рассчитанным показателем преломления для монокристалла ⁷⁴Ge и его приближенными значениями.



Рисунок 26. Спектральная зависимость разницы между рассчитанными n_{exp} и аппроксимированными n_{approx} , значениями показателя преломления для ⁷⁴Ge.

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.

4.1.1. Зависимость показателя преломления от массы изотопа германия

Сравнивая результаты, полученные в этой работе, с опубликованными данными в литературе для кристаллов германия с природным изотопным составом можно заметить, что значения ПП, наиболее близкие к нашим данным для природного германия, приведены в [111]. В этой работе данные получены призменным методом с относительной точностью 3 · 10⁻⁴ на нескольких длинах волн в диапазоне 8–14 мкм при температуре 293К. Расчеты результатов

дисперсии ПП в более широком диапазоне длин волн, полученные в [107] по аппроксимированным данным, используя формулу Селлмейера, были близки к нашим результатам в диапазоне 2,5-10 мкм. Зависимость измеренных значений ПП от средней атомной массы изотопа на длинах волн 2,5 мкм, 5,0 мкм, и 10,0 мкм показана на рисунке 27.



Рисунок 27. Зависимость значения ПП от средней атомной массы изотопа при 2,5 мкм (1), 5,0 мкм (2) и 10,0 мкм (3).

Кривые аппроксимации:

- (1) $n = 4.28573 0.00577 \times M + 3.76075 \times 10^{-5} \times M^2$;
- (2) $n = 4.13573 0.0031 \times M + 1.97842 \times 10^{-5} \times M^{2};$
- (3) $n = 4.12961 0.00326 \times M 2.08513 \times 10^{-5} \times M^2$; М масса изотопа а.е.м.

Из рисунков 25 и 27 видно, что при увеличении атомной массы изотопа германия наблюдается сдвиг спектральной зависимости ПП вниз относительно легкого изотопа. Такой сдвиг авторы [131,130] объясняют с помощью классической модели решетки осцилляторов с дипольным взаимодействием [138,139]. В статье [131] авторы утверждают, что если в такой модели кубической решетки пренебречь поглощением и пространственной дисперсией, то будет справедлива зависимость:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega, \boldsymbol{k}) = \boldsymbol{n}^2 = 1 - \frac{\alpha E_g(M_i)}{\omega^2 - E_g^2(M_i)} - \frac{\widetilde{\beta}\Omega_i}{\omega^2 - \Omega_i^2}$$
(55),

где E_g — ширина запрещённой зоны (энергия коротковолнового края собственного поглощения), M_i — масса атома і-того изотопа германия ⁱGe, Ω_i — частота фононов (для энергии длинноволнового края собственного поглощения); α и β параметры (константы) модели, которые описывают осцилляторы двух типов, отвечающих соответственно электронному и фононному краям собственного поглощения.

Энергия края собственного поглощения зависит от изотопного состава и для изотопически чистого монокристалла может быть выражена следующим образом [131, 140-147]:

$$E_g(T, M_i) = E_B - a_B \left(\frac{M_{nat}}{M_i}\right)^{\frac{1}{2}} * \left(1 + \frac{2}{\exp(\Omega_i/T) - 1}\right)$$
(56),

$$\Omega_{\rm i}(M_i) = \Omega \left(\frac{M_{nat}}{M_i}\right)^{1/2} \tag{57},$$

где M_{nat} — средняя масса атома ^{*nat*}Ge для природного изотопного состава, (exp $(\Omega_i/T) - 1)^{-1}$ — функция распределения Бозе для фононов. Согласно [143-145], $E_B \approx 18510$ см⁻¹(2.295 eV), $a_B \approx 508$ см⁻¹(0.063 eV).

Как известно [131,140,147], параметры осцилляторов α и $\tilde{\beta}$ зависят от постоянной решётки a_0 , как a_0^{-3} , которая изменяется с изменением массы атомов. Однако величина изменения параметра кристаллической решетки в данном случае пренебрежимо мала ($\Delta a/a\Delta M$)= $-7.5 \cdot 10^{-6}/a.e.m.$ [22].

Для германия, как и для кремния [131], колебательный параметр β описывает ИК поглощение, обусловленное двухфононными переходами, и, следовательно, зависит от массы как:

$$\tilde{\beta} = \frac{\beta}{M_i^2},\tag{58},$$

где β = const.

Таким образом, как и в работе [131], для изотопно обогащенного кремния, наблюдается аналогичная картина при увеличении массы атома Ge, край фононного

поглощения смещается в длинноволновую, а край электронного поглощения - в коротковолновую область. В результате, в области пропускания германия дисперсионная кривая ПП тяжелого изотопа смещается вниз относительно более легкого изотопа без заметных изменений формы.

4.1.2. Анализ точности измерений

Для точного измерения показателя преломления с помощью интерференционной рефрактометрии порядки т максимумов интерференции определяться абсолютно Для этой цели должны точно. использовали соотношение, вытекающее из уравнений (52) и (53), для двух образцов различной толщины d_1 и d_2 с интерференционными порядками m_1 (v) и m_2 (v), соответственно:

$$m_1(v) / m_2(v) - d_1 / d_2 = const.$$
 (59)

Если значения порядков интерференции $m_1(v)$ и $m_2(v)$ определили абсолютно точно, и с достаточно высокой степенью точности определили толщину образцов d_1 и d_2 , то в правой части уравнения (59) будет ноль или очень маленькое значение, стремящееся к нулю.

Как правило, одинаковые толщины образцов определенны с некоторой конечной точностью. Тем не менее, если ошибочно пронумеровать порядковый номер максимума интерференции, хотя бы на единицу 1, уравнение левой части спектральной зависимости (59) явно будет отличаться от константы, как это видно на рисунке 28.

Минимизация отклонения этой зависимости в процессе расчета и подбора параметров позволяет однозначно определить порядки максимумов для каждой пары образцов. При этом процедура определения порядков интерференции упрощается, если считать формулу (52) справедливой не только для максимумов и минимумов, но и для всех остальных точек спектральной кривой пропускания, для которых значения m(v) уже не будут целыми. Если использовать линейное



Рисунок 28. Спектральная зависимость левой части уравнения (59) для оптимальных m_i и отличающихся на ± 1 значений m_i (для двух образцов ⁷⁶Ge разной толщины) где: 1 – m_i; 2 – m_i+1; 3 – m_i-1

приближение для частотной зависимости в промежутке между соседними максимумами (*no pacчётам это приближение справедливо при pacстоянии между ними в 1-3 см⁻¹ с точностью до порядка 10⁻⁶*) и при прохождении очередного максимума соответствующий порядок увеличивать на 1, то применение критерия (52) становится простым перебором порядков, соответствующих какой-либо частоте в спектрах пропускания пар образцов, поскольку набор значений частот у всех спектров одинаков.

В методе интерференционной рефрактометрии погрешность расчета показателя преломления зависит от погрешностей определения всех величин в формуле (52):

$$\Delta n = \sqrt{\left(\frac{\delta n}{\delta m}\Delta m\right)^2 + \left(\frac{\delta n}{\delta d}\Delta d\right)^2 + \left(\frac{\delta n}{\delta v}\Delta v\right)^2}$$
(60),

где Δn - общая погрешность определения показателя преломления, $\Delta m\delta n / \delta m$ - погрешность определения номера порядка максимума интерференции, $\Delta v\delta n / \delta v$ -

погрешность определения волнового числа интерференционного максимума, а $\Delta d\delta n / \delta d$ - погрешность в определение толщины образца. Поскольку номер порядка максимума интерференции m был определен абсолютно точно, то $\Delta m\delta n / \delta m = 0$.

Наибольший вклад в погрешность определения ПП при использовании Фурье-спектрометра вносит погрешность измерения толщины образца Δd . При абсолютно точно определенных значениях m для всех максимумов интерференции и соответствующей погрешности при определении толщины ($\Delta d =$ 0,05 мкм = 5·10⁻⁶ см) максимальная введенная погрешность измерения $\Delta d\delta n / \delta d$ (для образца ⁷⁴Ge толщиной 0,16543 см) составляла 1,23·10⁻⁴. Спектральная зависимость погрешности определения ПП, вносимая погрешностью измерения толщины образца, показана на рисунке 29.



Рисунок 29. Спектральная зависимость погрешности определения показателя преломления ⁷⁴Ge, вносимая погрешностью измерения толщины (5·10⁻⁶ см) образцов: 1 - d = 0,09271 см, 2 - d = 0,13596 см, 3 - d = 0,16543 см.

Использование двух или более образцов различной толщины позволяет уменьшить эту погрешность за счет корреляции значений ПП, определенных для всех образцов во всем диапазоне измерений. Коррекция толщин для всех образцов Ge проводилась программным обеспечением. Значение величины коррекции толщин оказалось исключительно малой, не превышающей погрешность их прямого измерения. По проведенным оценкам, погрешность Δn при определении ПП во всем диапазоне измерений с учетом корреляции различной толщины использованных образцов не превышала 1,37·10⁻⁴.

На рисунке 30 показано, что погрешность измерения $\Delta v\delta n / \delta v$ во всем спектре измерений волнового числа лежит в диапазоне (1-6) $\cdot 10^{-5}$. Поскольку погрешность измерения волнового числа максимумов интерференции *v* во всем диапазоне не превышает 0,0075 см⁻¹, была проведена оценка вклада третьего слагаемого в выражении (60) в погрешность определения ПП. Оценка этого вклада показана на рисунке 30, видно, что он не превышает 6 $\cdot 10^{-5}$.



Рисунок 30. Спектральная зависимость погрешности определения показателя преломления для 74 Ge, вносимая погрешностью измерения положения максимумов интерференции ($\Delta v = 0,0075$ см⁻¹).

Поскольку производная $\delta n / \delta v$ не зависит от толщины образца (и, исходя из соотношения $m_1 / d_1 = m_2 / d_2$), для всех измеряемых образцов получается всего

одна кривая спектральной зависимости погрешности определения ПП вносимой погрешностью измерения положения максимумов интерференции.

Вклады остальных факторов, а именно, производной показателя преломления германия по давлению δn/δP, температурного коэффициента δn/δT, коэффициента линейного расширения германия δd/δT, которые влияют на измерения спектров пропускания образцов и, соответственно, расчет ПП, были на порядок ниже, поэтому ими можно было пренебречь. Общая погрешность определения ПП для трех образцов различной толщиной ⁷⁴Ge показана на рисунке 31.





1 - d = 0,09271 см, 2 - d = 0,13596 см, 3 - d = 0,16543 см.

Из рисунка 31 видно, что с уменьшением волнового числа точность определения ПП уменьшается.

Следует отметить, что третий член в выражении (60) имеет значительно выраженную зависимость от волнового числа - он увеличивается с уменьшением волнового числа (увеличением длины волны света) или в области полос поглощения и на краях диапазона прозрачности, если они присутствуют в спектре пропускания. Для более точного определения положения максимумов диапазон значений толщины и разрешения используемого спектрометра ограничивается таким образом, чтобы соответствующие спектры пропускания между соседними максимумами содержали не менее 20 экспериментальных точек, а расстояние между максимумами составляло 0,6-1,5 см⁻¹. Для оценки влияния всех вкладов на полученные результаты определили разницу между значениями ПП образцов различной толщины. Соответствующая зависимость для образцов ⁷⁴Ge толщиной d_2 и d_3 показана на рисунке 32.





Из рисунка 32 видно, что для двух образцов ⁷⁴Ge разной толщины абсолютная разница в определении значении ПП во всем диапазоне измерений не превышает $6 \cdot 10^{-5}$. И только в области шума, вносимого колебаниями фононов, а также в области колебаний остаточных примесей из атмосферы воздуха, наблюдается увеличение абсолютной разницы в определении ПП до 1,8 и 1,2 \cdot 10⁻⁴ соответственно.

4.2. ИК-Спектры

В результате измерений были зарегистрированы спектры пропускания образцов монокристаллического германия различной толщины, которые представлены на рисунке 33. 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 CO₂, содержащегося в атмосфере. Колебания решётки германия в спектрах пропускания находятся в диапазоне от 400-1000 см⁻¹.



Рисунок 33. Спектры пропускания изотопов германия.

Различное пропускание образцов на рисунке 33 обусловлено различной толщиной исследуемых образцов. Резкое уменьшение пропускания на частотах больше 5000 см⁻¹ обусловлено наличием края собственного электронного поглощения.

4.2.1. Исследование ИК-спектров в области межзонных электронных переходов

Изучены спектры ИК-поглощения монокристаллов изотопов германия в области межзонных электронных переходов (5000 – 5700 см⁻¹). Коэффициент поглощения германия в области непрямых переходов зависит как от энергии, затрачиваемой на переход электронов из валентной зоны в зону проводимости E_g , так и от энергии фонона $h\Omega$.

$$\alpha \approx \left(h\omega - E_g \pm h\Omega\right)^2 \tag{61}$$

Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от изотопного состава германия связана с двумя факторами: изменением атомной массы и изменением объема кристаллической решетки V.

$$\Delta E_g = \left[\left(\frac{\partial E_g}{\partial M} \right)_{T,V} - B \left(\frac{\partial E_g}{\partial P} \right)_T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)_{P,T} \right] \Delta M$$
(62).

Как показано в [93,142], в области низких температур оба этих фактора дают вклад в изменение ширины запрещенной зоны пропорциональный М^{-1/2} и с увеличением средней атомной массы запрещенная зона должна увеличиваться в соответствии с выражением:

$$E_g = A - CM^{-\frac{1}{2}}$$
(63),

где А, С – коэффициенты.

Энергия фонона $h\Omega$ также зависит от средней атомной массы, как M^{-1/2} [148,149]. В [106] зависимость (61) подтверждена экспериментально для температуры 6 К. Отмечается, что влияние электрон-фононного взаимодействия на ширину запрещенной зоны, зависящего от средней атомной массы, имеет место только в области низких температур. С ростом температуры, когда соблюдается условие (64), значение ΔE_g слабо зависит от ΔM .

$$\left\langle u_n^2(q,j)\right\rangle \approx (kT/M\omega_{qj}^2)$$
 (64)

где - u^2 квадратичное смещение атомов в узле решетки n с волновым вектором фонона q, принадлежащим ветви j, M- средняя атомная масса.

Влияние изотопного состава на параметр кристаллической решетки, а следовательно на значение ΔE_g , также уменьшается с увеличением температуры [150]. С учетом вышесказанного следует ожидать, что при комнатной температуре влияние изотопного состава германия на ИК-поглощение в области межзонных электронных переходов будет слабым. Это подтверждается экспериментально.

Для изотопов с близкими к природному германию значениями атомной массы (⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge) значимых отличий в ИК-поглощении не установлено. Для наиболее тяжелого изотопа ⁷⁶Ge наблюдается сдвиг края поглощения в коротковолновую область по сравнению с природным германием (рисунок 34). Величина сдвига составляет ~ 1 meV.



Рисунок 34. Спектры ИК-поглощения ⁷⁶Ge и германия природного изотопного состава в области межзонных электронных переходов.

4.2.2. Исследование ИК-спектров монокристаллов изотопно обогащенного германия в области решеточного поглощения

Из полученных спектров пропускания используя закономерность Бугера – Ламберта – Бера $I = I_0 \cdot e^{ad}$ (65), построили зависимость коэффициента поглощения от волнового числа по следующей формуле:

$$\alpha = \ln(T(\nu)) / d$$
 (66), $T = \frac{I}{I_0}$, (67),

где T – пропускание в отн. ед., I - интенсивность прошедшего через образец излучения, I₀ - интенсивность падающего на образец излучения, α – коэффициент поглощения, d – толщина образца в см, *v* – волновое число в см⁻¹.

На рисунке 35 представлены полученные ИК-спектры поглощения монокристаллов изотопов ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge и германия природного изотопного состава в области 250 - 900 см⁻¹. Зарегистрировано 16 полос решеточного поглощения (Таблица 17).



Рисунок 35. Спектры ИК-поглощения монокристаллов изотопных разновидностей германия. 1 - ⁷²Ge, 2 - ^{nat}Ge, 3 - ⁷³Ge, 4 - ⁷⁴Ge, 5 - ⁷⁶Ge. (Для удобства спектры сдвинуты относительно друг друга по оси ординат)

Таблица 17. Положение максимумов полос фононного поглощения природного германия и его изотопных разновидностей.

	Положение максимума полос поглощения, см ⁻¹								
Фонон	^{nat} Ge	⁷² Ge		⁷³ Ge		⁷⁴ Ge		⁷⁶ Ge	
	эксп.	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет
ЗТО	841,0	844,0	845,1	840,0	839,3	833,5	833,6	823,4	824,0
2TO+LA	750,8	754,0	754,4	750,0	749,2	744,6	744,2	736,0	735,6
2TO+TA	647,2	649,8	650,4	645,5	645,9	640,2	641,5	633,0	634,1
2TO _X	560,9	564,5	563,6	559,6	559,8	555,7	556,0	549,9	549,6
(TO+LO) _L	522,6	525,0	525,2	521,8	521,5	517,3	518,0	511,0	512,0
(TO+L) _x	501,6	504,4	504,1	499,0	500,6	497	497,2	491,0	491,5
$Q_2+Q_2(O)$	473,7	476,5	476,0	474,0	474,5	469,1	469,5	464,5	464,1
(LO+LA) _K	423,0	426,3	425,1	422,0	422,1	419,9	419,3	415,0	414,4
$(TO+TA_2)_K$	389,9	392,3	391,8	389,6	389,1	387,2	386,5	382,5	382,0
$\sum_{1}(O)+\sum_{3}(A)$	361,0	361,5	362,8	359,0	360,3	356,4	357,8	353,3	353,7
(TO+TA) _X	351,0	353,0	352,7	350,9	350,3	348,0	347,9	344,5	343,9
(TO+TA) _L	348,7	349,9	350,4	348,3	348,0	345,4	345,6	342,0	341,7
$\Lambda_3(O)+\Lambda_3(A)$	342,8	343,3	344,5	342,4	342,1	339,8	339,8	335,7	335,9
(L+TA) _Z	318,7	320,7	320,3	318,4	318,1	316,0	315,9	313,0	312,3
(LA+TA) _K	286,0	286,0	287,4	285,0	285,4	284,0	283,5	281,0	280,2
$(LA+TA_1)_K$	271,5	272,0	272,8	271,5	271,0	270,6	269,1	267,0	266,0

Погрешность определения $\Delta v = 0,1$ см⁻¹

Эти полосы интерпретированы, как двухфононное поглощение в критических точках зоны Бриллюэна [26]. Плотность состояний выражается максимумами полос поглощения, изотопический сдвиг которых относительно спектра природного германия связан с изменением средней атомной массы образца.

 72 Ge поглощения Полосы фононного В спектре сдвигаются в коротковолновую область, а в спектрах ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge – в длинноволновую относительно германия природного изотопного состава. Наиболее интенсивные полосы наблюдаются в области 250 – 400 см⁻¹. В области 400 – 850 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 фононной структурой монокристаллов изотопов германия.

В приближении виртуального кристалла отношение частот соответствующих фононов обратно пропорционально квадратному корню из отношения средних атомных масс [25,106]:

$$\frac{v_{nat}}{v_i} = \sqrt{\frac{M_i}{M_{nat}}} \tag{68},$$

где v_{nat} - частота фонона природного германия; v_i – частота фонона i-го изотопа; M_{nat} - средняя атомная масса природного германия; M_i - средняя атомная масса iго изотопа.

Проведено сопоставление экспериментально зарегистрированных максимумов полос фононного поглощения изотопов германия с расчетом по выражению (68). Данные представлены в таблице 17. Обозначения фононных взяты из работы [25]. линий Экспериментальные значения положения максимумов близки к значениям, рассчитанным по формуле (68). Это свидетельствует о том, что частоты фононов в германии хорошо описываются приближением виртуального кристалла и определяются средней атомной массой. Следует отметить, что ангармонические эффекты также влияют на энергию фонона, но их вклад незначителен.

4.3. Спектры КРС

Спектры КРС образцов монокристаллов изотопов германия, выращенных методом Чохральского, зарегистрированные в НЦВО РАН[136], представлены на рисунке 36.



Рисунок 36. Спектры КРС образцов германия, обогащенного изотопами 76 Ge, 74 Ge, 73 Ge, 72 Ge, и nat Ge при T=300К.

В спектрах КРС монокристаллов изотопов германия наблюдается полоса, соответствующая рассеянию первого порядка на оптических фононах в точке симметрии *Г*. Данные параметров пиков КР приведены в таблице 18.

Ofmanau		FWHM, cm ⁻¹		
Ооразец	1103 иция пиков 22_i , см	полуширина		
⁷² Ge	301.3	3.3		
^{nat} Ge	300.3	4.1		
⁷³ Ge	299.4	4.1		
⁷⁴ Ge	297.4	3.7		
⁷⁶ Ge	294.0	3.7		

Таблица 18. Параметры пиков КРС.

Зависимость положения максимумов полос КР Ω_i для всех образцов монокристаллов изотопов германия от средней атомной массы $M_i^{-1/2}$ приведена на рисунке 37.



Рисунок 37. 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 $\Omega_i = 2487, 7 \cdot M_i^{-1/2} \text{ см}^{-1}$ (69), действительной в гармоническом приближении.

Для образца ^{nat}Ge, имеющего более высокое значение фактора изотопического беспорядка g (таблица 19), наблюдается отклонение от этой зависимости, что связано с эффектами изотопного беспорядка [87].

Образец	⁷² Ge	⁷³ Ge	⁷⁴ Ge	⁷⁶ Ge	^{nat} Ge
Средняя атомная масса	72,0002	73,0002	73,9991	75,7364	72,7053
Фактор изотопического беспорядка	5,27E-08	1,93E-07	3,53E-07	9,20E-05	5,86E-04

Таблица 19. Значения средней атомной массы и фактора изотопического беспорядка образцов германия.

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 находится 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 в [130].

выводы

1. Впервые получены изотопно обогащенные моногерманы с содержанием основного изотопа ⁷²GeH₄ (99,953%), ⁷³GeH₄ (99,8960%), ⁷⁴GeH₄ (99,9355%), 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 - < $1\cdot10^{-5}$ мол.%.

2. Развиты физико-химические основы получения изотопов германия ⁷²Ge (99,98439%), ⁷³Ge (99,8995%) и ⁷⁴Ge(99,9365%) с химической чистотой 5-6N. Монокристаллы изотопов германия выращены В кристаллографическом (100). Полученные направлении монокристаллы ИЗОТОПОВ германия характеризуются высокими значениями удельного электросопротивления на уровне 42–54 Ом·см. Средняя плотность дислокаций составляла (0,5–1) · 10⁴ см⁻². Развиты 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 ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge 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 ⁷⁶Ge и ^{Nat}Ge разница в ширине запрещенной зоны составляет 1мэВ. 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: ⁷²Ge (99,98439%), ⁷³Ge(99,8995%), ⁷⁴Ge(99,9365%), и ⁷⁶Ge(87,518%), получена зависимость положения пиков полосы LTO(Γ) KPC 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 Si_{1-x}Ge_x и нановолокон (вискеров).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

- Vetter, K. Performance of the GRETA prototype detectors / K. Vetter, A. Kuhn, I.Y. Lee, R.M. Clark, M. Cromaz, M.A. Deleplanque, R.M. Diamond, P. Fallon, G.J. Lane, A.O. Macchiavelli, M.R. Maier, F.S. Stephens, C.E. Svensson, H. Yaver // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2000. – V. 452.P. 105–114.
- Wang, G. Dislocation density control in high-purity germanium crystal growth /G.Wang, Y. Guan, H. Mei, D. Mei, G. Yang, J. Govani, M. Khizar // Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 393.P. 54–58.
- Zhang, J.J. Germanium / J.J. Zhang, J. Ni // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. – 2016.
- 4. Бондарев, В.Н. Германиды / В.Н. Бондарев, Г.В.Самсонов. М.: «Металлургия», 1968. 220 с.
- Claeys, C. Germanium-based technologies: from materials to devices / C. Claeys and E. Simoen. – Elsevier Science Ltd., The Boulevard Langford Lane Kidlington Oxford, 2007. – 476 P.
- Haller, E.E. Germanium: From its discovery to SiGe devices / E.E. Haller // Materials science in semiconductor processing. – 2006. – V. 9, № 4-5. P. 408 – 422.
- Thiele, U.K. The current status of catalysis and catalyst development for the industrial process of polyethylene terephthalate polycondensation / U.K. Thiele // International Journal of Polymeric Materials. – 2001. – V. 50, № 3-4, 387–394.
- Баранов, В.Ю. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. чл.корр. РАН В.Ю. Баранова. – М.: ИздАт, 2000. – 704 с.
- Verkhovskii, S.V. Isotopic disorder in Ge single crystals probed with 73GeNMR / S.V. Verkhovskii, A.Y. Yakubovsky, B.Z. Malkin, S.K. Saikin, M. Cardona, A. Trokiner, V.I. Ozhogin // Physical Review B. – 2003. – V. 68, 104201. – 10 p.

- 10. Бабушкина, Н.А. Обзор современных областей применения изотопов в ядерной энергетике, физике, полупроводниковой электронике / Н.А. Бабушкина, В.Ю. Баранов и др. // Сборник докладов VII-й Всеросс. (Межд.) научн. конф. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул". – 2002. – ЦНИИ Атоминформ. С. 65 – 78.
- Agostini, M. Production, characterization and operation of 76Ge enriched BEGe detectors in GERDA / M. Agostini, M. Allardt, E. Andreotti, et al.. // The European Physical Journal C. 2015. V. 75:39. 22 p.
- Wakasa, M. Enrichment of germanium-73 with the magnetic isotope effect / M. Wakasa, H. Hayashi, T. Kobayashi, T. Takada // The Journal of Physical Chemistry. 1993. V. 97, № 51. P. 13444 13446.
- Арефьев, Д.Г. О применении моногермана для разделения изотопов германия на газовых центрифугах / Д.Г. Арефьев, С.А. Васин, С.В. Долгов, С.М. Зырянов, В.А. Луцкий, Г.М. Скорынин, М.Г. Тимофеев, Г.А. Шарин, А.Д. Буланов, М.Ф. Чурбанов. // Перспективные материалы. – 2010. Спец. вып. №8. С. 19–24.
- 14. Itoh K.M., Neutron transmutation doping of isotopically engineered Ge / K.M. Itoh, E.E. Haller, W.L. Hansen, J.W. Beeman, J.W. Farmer, A. Rudnev, A.Tikhomirov, and V.I. Ozhogin // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64, № 16. P.2121–2123.
- 15. Haller, E.E. Isotope heterostructures selectively doped by neutron transmutation / E.E. Haller // Semiconductor Science and Technology. 1990. V. 5, № 4. P. 319–321.
- Haller, E.E. Semiconductor isotope engineering / E.E. Haller // Solid State Phenomena. – 1993. – V. 32–33.P. 11–20.
- Шлимак, И.С. Низкотемпературная проводимость нейтронно легированного 74Ge / И.С. Шлимак, Л.И. Зарубин, А.Н. Ионов, Ф.М. Воробкало, А.Г. Забродский, И.Ю. Немиш // Письма в ЖТФ. – 1983. – Т.9, № 14. С. 877 – 881.

- Geballe, T.H. Isotopic and other types of thermal resistance in germanium / T.H. Geballe and G.Hull // Phys Rev. – 1958. – V. 110, № 3. P. 773 – 775.
- Schnelle, W. Heat capacity of germanium crystals with various isotopic compositions / W. Schnelle, E. Gmelin // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V.13, № 27. P. 6087 6094.
- 20. Sanati, M., Isotopic dependence of the heat capacity of c-C, Si and Ge: An ab initiocalculation / M. Sanati, S.K. Estreicher, M. Cardona // Solid State Commun. - 2004. - V. 131. P. 229 - 233.
- Гусев, А.В. Теплоемкость высокочистого изотопно обогащенного германия-76 в интервале 2–15 К / А.В. Гусев, А.М. Гибин, И.А. Андрющенко, В.А. Гавва, Е.А. Козырев // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, № 9 С. 1868 1870.
- Hu, M.Y. Effect of isotopic composition on the lattice parameter of germanium measured by x-ray backscattering / M.Y. Hu, H. Sinn, A. Alatas, W. Sturhahn, E.E. Alp, H.-C. Wille, Yu.V. Shvyd'ko, J.P. Sutter, V.I. Ozhogin, S. Rodriguez, R. Colella, E. Kartheuser, M.A. Villeret // Phys Rev. B. 2003. V. 67, №113306.4 p.
- 23. Gavva, V.A. Melting point of high-purity germanium stable isotopes / V.A. Gavva, A.D. Bulanov, A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, M.F.Churbanov // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 537. P. 12 14.
- Itoh, K. High purity isotopically enriched 70Ge and 74Ge single crystals: Isotope separation, growth, and properties / K. Itoh, W. L. Hansen, E.E. Haller, J.W. Farmer, V.I. Ozhogin, A. Rudnev, and A. Tikhomirov // Journal of Materials Research. 1993. V. 8, № 6. P. 1341 1347.
- 25. Fuchs, H.D. Infrared absorption in 76Ge and natural Ge crystals: Effects of isotopic disorder on q≠0 phonons / H.D. Fuchs, C.H. Grein, M. Bauer, and M. Cardona // Phys. Rev. B. 1992. V. 45, № 8. P. 4065 4070.
- 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.

- 27. 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.
- 28. Потапов, А.М. Изотопный анализ моногерманов ⁷²GeH₄, ⁷³GeH₄, ⁷⁴GeH₄ и ⁷⁶GeH₄ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) / А.М. Потапов, А.Е. Курганова, А.Д. Буланов, О.Ю. Трошин, С.М. Зырянов // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 7. С. 698 706.
- Крылов, В. А. Состав молекулярных примесей в высокочистом германе / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 10. С. 1047 – 1053.
- 30. Bulanov, A.D. Monogermane ⁷²GeH₄ with High Chemical and Isotopic Purity / A.D. Bulanov, M.F. Churbanov, A.Yu. Lashkov, S.A. Adamchik, O.Yu. Troshin, A.Yu. Sozin, A.M. Potapov // SMC Bulletin A Publication of the Society for Materials Chemistry. – 2015. – V. 6. – № 1. – P. 62 – 64.
- 31. Созин, А.Ю. Примесный состав моноизотопного германа ⁷³GeH₄ высокой чистоты / А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, А.Д. Буланов, С.А. Адамчик, Л.Б. Нуштаева // Перспективные материалы. 2017. № 4. С. 65 77.
- 32. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесного состава германа высокой чистоты, обогащенного изотопом ⁷⁴Ge / В.А. Крылов, А.Ю. Созин, А.Д. Буланов, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, Л.Б. Нуштаева. // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 1. С. 25 32.
- Созин, А.Ю. Примесный состав высокочистых изотопно обогащенных моносилана и моногермана / А.Ю. Созин, А.Д. Буланов, М.Ф. Чурбанов, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, Л.Б. Нуштаева // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 1. С. 3 10.
- 34. Назаренко, В.А. Аналитическая химия германия / В.А. Назаренко. Москва: «Наука», 1973. – 264 с. – (Серия:«Аналитическая химия элементов»).

- 35. Угай, Я.А. Введение в химию полупроводников. Учеб.пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. / Я.А. Угай. – М.: «Высшая школа», 1975. – 302 с.
- 36. Свойства элементов: Справочник / М.Е. Дриц, П.Б. Будберг, Г.С. Бурханов, А.М. Дриц, В.М. Пановко; Под ред. М.Е. Дрица. – М.: «Металлургия», 1985. – 672 с.
- 37. Беляев, А.И. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников / А.И. Беляев, Е.А. Жемчужина. – М.: Металлургия, 1969. – 504 с.
- 38. Morin, F.J. Conductivity and Hall effect in the intrinsic range of germanium /
 F.J. Morin, J.P. Maita // Physical Review. 1954. V. 94, № 6. P. 1525 1529.
- Bardeen, J. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals / J.Bardeen, W. Shockley // Physical Review. – 1950. – V. 80, № 1. P. 72 – 80.
- 40. Химические свойства неорганических веществ: Учеб.пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. М.: Химия, 2000. 480 с.
- 41. Lide, David R. CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th edition / Editorin-Chief David R. Lide // CRC Press, Boca Raton Florida, 2005. – 2661 P. (1253-1263 pp.)
- 42. Танаев, И. В. Химия германия / И.В. Танаев, М.Я. Шпирт М.: Химия, 1967. 452 с.
- 43. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: А-Дарзана / Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. М.: Сов.энцикл., 1988. 623 с.: ил.
- 44. Жигач, А.Ф. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич. Ленинград: Химия, 1969. – 676 с.
- 45. Патент №2152349 Российская Федерация, МПК С01 В 9/02. Способ приготовления компонент для получения оптических и полупроводниковых материалов / Тихомиров А.В. Заявка: 98113647/12 от 17.07.1998., опубл. 10.07.2000.
- 46. Патент №2270715 Российская Федерация, МПК В01D 59/20, C01G 17/04. Способ получения германия для полупроводниковых материалов / Артюхов
А.А., Григорьев Г.Ю., Кравец Я.М., Курочкин А.В., Тихомиров А.В.
Заявка: 2004117748/15 от 11.06.2004., опубл. 27.02.2006. Бюл. № 6.

- 47. Девятых, Г.Г. Получение высокочистого германия / Г.Г. Девятых, А.В. Гусев, В.М. Воротынцев // Журн. Высокочистые вещества. 1988. № 1. С.5-16.
- 48. Нечунеев, Ю.А. Получение высокочистого германия гидридным методом: дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.01. / Нечунеев Юрий Андреевич. / ГГУ: Горький, 1981. – 125 с.
- 49. Андреев, В.М. Производство германия / В.М. Андреев, А.С. Кузнецов, Г.И. Петров, Л.Н. Шигина // М., Металлургия, 1969. 96 с.
- 50. Красюк, Б.А. Полупроводники германий и кремний / Б.А. Красюк, А.И. Грибов. Москва: Металлургиздат, 1961. 266 с.
- Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, О.Е. Крейн, Т.В. Самсонов М., 1978. – 408 с.
- 52. Nguen, Van Hai V. Gewichts untersuchungen im system Germanium-Chlor-Wasserstoff / Van Hai V. Nguen, K. Hein, B. Möller // Neue Hutte. – 1971. – V. 16, № 8. P. 465 – 469.
- 53. Петрусевич, И.В. О восстановлении тетрахлорида германия водородом на нагретой поверхности / И.В. Петрусевич, Л.А. Нисельсон, А.И. Беляев // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. Материалы. – 1966. – Т. 2, № 6. С. 1105-1109.
- 54. Петрусевич, И.В. Восстановления хлоридов водородом как метод получения материалов высокой чистоты / И.В. Петрусевич, Л.А. Нисельсон // Научные труды Гиредмета. – 1972. – № 44. С.37 – 43.
- 55. Кадомцева А.В. Кинетика каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом: дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.04. / Кадомцева Алёна Викторовна. / НГТУ им. Р.Е. Алексеева: Нижний Новгород, 2015. – 112 с.
- 56. Vorotyntsev, A.V. Kinetics of Germanium Tetrachloride Reduction with Hydrogen in the Presence of Pyrolytic Tungsten / A.V. Vorotyntsev, V.M. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, A.V. Kadomtseva, I.Yu. Kopersak, M.M.

Trubyanov, A.M. Ob''edkov, I.V. Pikulin, V.S. Drozhzhin, A.A. Aushev // Inorganic Materials. – 2016. – V. 52, № 9. P. 919 – 924.

- 57. Кадомцева, А.В. Влияние каталитической системы на основе многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами меди, на кинетику каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом / А.В. Кадомцева, А.В. Воротынцев, В.М. Воротынцев, А.Н. Петухов, А.М. Объедков, К.В. Кремлев, Б.С. Каверин // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 4. С. 563 – 570.
- 58. Georg Brauer (Hrsg.), unter Mitarbeit von Marianne Baudler u. a.: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. 3., umgearbeitete Auflage. Band I, Ferdinand Enke, Stuttgart 1975, ISBN 3-432-02328-6, (S.230.) – 608 p.
- Батент №2280616 Российская Федерация, МПК С01G 17/02, С22В 41/00.
 Способ получения изотопно обогащенного германия / Ушаков О.
 С., Калашников А.Л., Матюха В.А., Смагин А.А., Малый Е.Н., Афанасьев В.Г. Заявка: 2004128021/15 от 20.09.2004., опубл. 27.07.2006. Бюл. № 21.
- Арефьев, Д.Г. О применении моногермана для разделения изотопов германия на газовых центрифугах / Д.Г. Арефьев, С.А. Васин, С.Г. Долгов, С.М. Зырянов, В.А. Луцкий, Г.М. Скорынин, М.Г. Тимофеев, Г.А. Шарин, С.В. Филимонов, А.Д. Буланов, М.Ф. Чурбанов // Перспективные материалы. 2010. Спец. вып. № 8. С. 19–24.
- 61. Патент №2483130 Российская Федерация, МПК С22В 41/00. Способ получения изотопно обогащенного германия / Сенников П.Г., Голубев С.В., Шашкин В.И., Колданов В.А., Пряхин Д.А., Корнев Р.А., Мочалов Л. А., Зырянов С. М., Филимонов С.В., Рогожин Д.В. Заявка: 2011147539/02, от 24.11.2011., опубл. 27.05.2013. Бюл. № 15.
- 62. Sennikov, P.G. PECVD preparation of silicon and germanium with different isotopic composition via their tetrafluorides / P.G. Sennikov, R.A. Kornev, L.A. Mochalov, S.V. Golubev // J. Phys.: Conf. Ser. – 2014. – 514, 012002. 8 p.

- 63. Kornev, R.A.Plasma chemical production of stable isotopes of germanium from its fluorides / R.A. Kornev, P.G. Sennikov // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2016. V. 75, № 2 (24718). 5 p.
- 64. Девятых, Г.Г. Летучие неорганические гидриды особой чистоты / Г.Г. Девятых, А.Д. Зорин. – М.: Наука, 1974. – 208 с.
- 65. Turygin, V.V. Electrochemical preparation of germane / V.V. Turygin, M.K. Smirnov, N.N. Shalashova, A.V. Khudenko, S.V. Nikolashin, V.A. Fedorov, A.P. Tomilov // Inorganic Materials. 2008. V. 44, № 10. P. 1081–1085.
- 66. Девятых, Г.Г. Электрохимический синтез особо чистого германа / Г.Г. Девятых, В.М. Воротынцева, В.В. Балабанов, Р.Р. Абдрахманов, В.А. Дягилев // Высокочистые вещества. 1988. № 2, С. 60 65.
- 67. Девятых, Г.Г. Получение моногермана особой чистоты / Г.Г. Девятых,
 И.А. Фролов, Н.Х. Аглиулов // Журн. неорг. химии. 1966. Т. 11, № 4. С.
 714 719.
- 68. Девятых, Г.Г. Кинетика термического разложения моногермана / Г.Г. Девятых, И.А. Фролов // Журн. неорг. хим. 1966. Т. 11, № 4. С. 708–713.
- 69. Tamaru, K. The thermal decomposition of germane. I. Kinetics / K. Tamaru, M. Boudart, H. Taylor // J. Phys. Chem. 1955. V. 59, № 9. P. 801–805.
- 70. Newman, C.G. Kinetics and mechanism of the germane decomposition / C.G. Newman, L. Dzaronski, M.A. Ring, H.E. O'Neal // Int. J. Chem. Kinet. 1980. V. 12, № 9. P. 661 670.
- 71. Вотинцев, В.Н. Механизм и кинетика распада силана / В.Н. Вотинцев, И.С. Заслонко, В.С. Михеев, В.Н. Смирнов // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27, № 4. С. 972 975.
- 72. Милнс, А.Г. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках / А. Милнс; пер. с англ. канд. физ.-мат. наук Г.С. Пекаря; под ред. д-ра физ.-мат. наук., проф. М.К. Шейнкмана. – Москва: Мир, 1977. – 562 с.
- 73. Trumbore, F.A. Solid Solubilities of Impurity Elements in Germanium and Silicon / F.A. Trumbore // Bell System Technical Journal. 1960. V. 39, № 1.
 P. 205 303.

- 74. Taishi, T. Czochralski-Growth of Germanium Crystals Containing High Concentrations of Oxygen Impurities / T.Taishi, H. Ise, Yu Murao, T. Osawa, M. Suezawa, Y. Tokumoto, Y.Ohno, K. Hoshikawa, I. Yonenaga // Journal of Crystal Growth. – 2010. – V. 312, № 19. P. 2783 – 2787.
- 75. Curtolo, D.C. High Purity Germanium, a Review on Principle Theories and Technical Production Methodologies / D.C. Curtolo, S. Friedrich, B. Friedrich // Journal of Crystallization Process and Technology. – 2017. – V. 7. P. 65 – 84.
- 76. Hubbard, G.S. Zone refining high-purity germanium / G.S. Hubbard, E.E. Haller,
 W.L. Hansen // Nuclear Science Symposium, San Francisco, 19–21 October 1977. 9 p.
- 77. Гавва, В.А. Получение высокочистого германия для детекторов ионизирующих излучений гидридным методом: дисс. ...канд. хим. наук.: 02.00.01. / Гавва Владимир Александрович. / ГГУ: Горький, 1986. – 123 с.
- 78. Yang, G. Zone refinement of germanium crystals / G. Yang, Y.T. Guan, F.Y. Jian, M.D. Wagner, H. Mei, G.J. Wang, S.M. Howard, D.M. Mei, A. Nelson, J. Marshal, K. Fitzgerald, C. Tenzin, X. Ma // Journal of Physics: Conference Series. 606, 012014. 2015. 6 p.
- 79. Rudolph, P. The Growth of semiconductor crystals (Ge, GaAs) by the combined heater magnet technology / P. Rudolph, M. Czupalla, C. Frank-Rotsch, F.-M. Kiessling, B. Lux // Crystal Growth Technology. – 2010. – P. 101 – 120.
- Capper, P. Mercury cadmium telluride (MCT) growth technology using ACRT and LPE / P. Capper // Crystal Growth Technology. – 2010. – P. 175 – 193.
- Yonenaga, I. Germanium crystals / I. Yonenaga // Single Crystals of Electronic Materials. – 2019. – P. 89 – 127.
- 82. Prokhorov, I.A.Structural features of Ge(Ga) single crystals grown by the floating zone method in microgravity / I.A. Prokhorov, B.G. Zakharov, A.S. Senchenkov, A.V. Egorov, D. Camel, P. Tison // Journal of Crystal Growth. 2008. V. 310, № 22. P. 4701 4707.

- 83. Wang, G. High purity germanium crystal growth at the University of South Dakota / G. Wang, H. Mei, D. Mei, Y. Guan, G. Yang // Journal of Physics: Conference Series. – 606, 012012. – 2015. – 8 p.
- 84. Moskovskih, V.A. Study of the possibility of growing germanium single crystals under low temperature gradients / V.A. Moskovskih, P.V. Kasimkin, V.N. Shlegel, Y.V. Vasiliev, V.A. Gridchin, O.I. Podkopaev, V.N. Zhdankov // Crystallography Reports. – 2014. – V. 59, № 2. P. 291 – 295.
- 85. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties / G. Audi, O. Bersillon,
 J. Blachot, A.H. Wapstra. 2004. 127 р. Режим доступа: http://hal.in2p3.fr/in2p3-00020241/document свободный. – 22.08.2019.
- 86. Гусев, А.В. Получение высокочистого изотопно обогащенного германия 76Ge / А.В. Гусев, А.Д. Буланов, С.В. Филимонов, С.М. Зырянов, Д.Г. Арефьев, М.Ф. Чурбанов, И.А. Андрющенко, А.М. Потапов, В.А. Гавва, С.А. Адамчик // Перспективные материалы. – 2011. – № 10. С. 17 – 20.
- 87. Жернов, А.П. Влияние композиции изотопов на фононные моды. Статические атомные смещения в кристаллах / А.П. Жернов, А.В. Инюшкин // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, № 8. С. 827 – 854.
- 88. Yonezawa, F. Coherent potential approximation. Basic concepts and applications
 / F. Yonezawa, K. Morigaki // Progress of Theoretical Physics Supplement. –
 1973. V. 53. P. 1 76.
- 89. Elliott, R.J. The theory and properties of randomly disordered crystals and related physical systems. R.J. Elliott, J.A. Krumhansl, P.L. Leath // Reviews of Modern Physics. – 1974. – V. 46, № 3. P. 465 – 543.
- 90. Rahman, A. Phonon spectra of nonstoichiometric palladium hydrides / A. Rahman, K. Sköld, C. Pelizzari, S. K. Sinha, H. Flotow // Physical Review B. 1976. V. 14, № 8. P. 3630 3634.
- 91. Rafizadeh, H.A. Lattice dynamics of metal hydrides / H.A. Rafizadeh // Physical Review B. – 1981. – V. 23, № 4. P. 1628 – 1632.

- 92. Тимофеев, Ю.А. Комбинационное рассеяние в германии при высоком давлении: изотопные эффекты / Ю.А. Тимофеев, Б.Г. Виноградов, С.М. Стишов // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т. 69, № 3. С. 211 – 214.
- 93. Fuchs, H.D. Vibrational band modes in germanium: Isotopic disorder-induced Raman scattering / H.D. Fuchs, P. Etchegoin, M. Cardona, K. Itoh, E.E. Haller // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V. 70, № 11. P. 1715 – 1718.
- 94. Zhang, J.M. Optical phonons in isotopic Ge studied by Raman scattering / J.M. Zhang, M. Giehler, A. Göbel, T. Ruf, M. Cardona, E.E. Haller, K. Itoh // Phys. Rev. B. 1998. V. 57, № 3. P. 1348 1351.
- 95. Lindemann, F.A. The calculation of molecular vibration frequencies / F.A. Lindemann // Phys. Z. 1910. V. 11. P. 609 612.
- 96. Stishov, S.M. The thermodynamics of melting of simple substances / S.M. Stishov // Sov. Phys. Usp. 1975. V. 17, № 5. P. 625 643.
- 97. Inyushkin, A.V. Thermal conductivity of isotopically modified silicon: Current status of research / A.V. Inyushkin // Inorganic Materials. 2002. V. 38, № 5. P. 427 433.
- 98. Pomeranchuk, I.Ya. Thermal Conductivity of Dielectrics below Debye Temperatures / I.Ya. Pomeranchuk // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1942. V. 12. P. 245.
- 99. Callaway, J. Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures / J. Callaway // Physical Review. – 1959. – V. 113, № 4. P. 1046 – 1051.
- 100. Asen-Palmer, M. Thermal conductivity of germanium crystals with different isotopic compositions / M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin, M. Cardona, A.P. Zhernov, A.V. Inyushkin, A. Taldenkov, V.I. Ozhogin, K. Itoh, E.E. Haller // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56, № 15. P. 9431 – 9447.
- 101. Bryant, C. ALow-temperature specific heat of germanium / C.A. Bryant, P.H. Keesom // Physical Review. 1961. V. 124, № 3. P. 698 700.
- 102. Flubacher, P. The heat capacity of pure silicon and germanium and properties of their vibrational frequency spectra / P. Flubacher, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison // Philosophical Magazine. 1959. V. 4, № 39. P. 273 294.

- 103. Plekhanov, V.G. Isotope Based Material Science / V.G. Plekhanov // Universal Journal of Materials Science. – 2013. – V. 1, № 2. P. 87 – 147.
- 104. Агекян, В.Ф. Изотопический эффект в германии / В.Ф. Агекян, В.М. Аснин, А.М. Крюков, И.И. Марков, Н.А. Рудь, В.И. Степанов, А.Б. Чурилов // Физика твердого тела. – 1989. – Т. 31, № 12. С. 101 – 104.
- 105. Смит, Р. Полупроводники / Р. Смит М.: Мир, 1982. 461 с.
- 106. Parks, C. Electronic band structure of isotopically pure germanium: Modulated transmission and reflectivity study / C. Parks, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, K.M. Itoh, E.E. Haller // Phys.Rev. B. 1994. V. 49, № 20. P.14244 14250.
- 107. Li, H.H. Refractive index of silicon and germanium and its wavelength and temperature derivatives / H.H. Li // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. V. 9, № 3. P. 561 658.
- 108. Salzberg, C.D. Infrared refractive indexes of silicon germanium and modified selenium glass / C.D. Salzberg, J.J. Villa // Journal of the optical society of America. – 1957. – V. 47, № 3. P. 244 – 246.
- 109. Herzberger, M. Refractive indices of infrared optical materials and color correction of infrared lenses / M. Herzberger, C.D. Salzberg // J. Opt. Soc. Am. – 1962. – V. 52, № 4. P. 420 – 427.
- 110. Icenogle, H.W. Refractive indexes and temperature coefficients of germanium and silicon / H.W. Icenogle, B.C. Platt, W.L. Wolfe // Appl. Opt. 1976. V. 15, № 10. P. 2348 2351.
- 111. Edwin, R.P. Refractive index measurements of ten germanium samples / R.P. Edwin, M.T. Dudermel, M. Lamare // Appl. Opt. 1982. V. 21,№ 5. P. 878 881.
- 112. Hoffman, J.M. Cryogenic refractive indices of ZnSe, Ge, and Si at 10.6 µm / J.M. Hoffman, W.L. Wolfe // Appl. Opt. 1991. V. 30, № 28. P. 4014 4016.
- 113. Frey, B.J. Temperature-dependent refractive index of silicon and germanium / B.J. Frey, D.B. Leviton, T.J. Madison // Proc. SPIE. 2006. V. 6273, 62732J. 10 p.

- 114. Brattain, W.H. The optical constants of germanium in the infrared and visible /
 W.H. Brattain, H.B. Briggs // Phys. Rev. 1949. V. 75, № 11. P. 1705 1710.
- 115. Briggs, H.B. Optical effects in bulk silicon and germanium / H.B. Briggs // Phys.
 Rev. 1950. V. 77. P. 286 287.
- 116. Simon, J. Optical constants of germanium, silicon and pyrite in the infrared / J.Simon // J. Opt. Soc. Am. – 1951. – V. 41, № 10. P. 730.
- 117. Collins, R.J. Infrared properties of germanium / R.J. Collins // Purdue University,
 Ph. D. Thesis. 1953. (40273). P. 76 79.
- 118. Philipp, H. R. Optical constants of germanium in the region 1 to 10 eV / H.R.
 Philipp, E.A. Taft // Phys. Rev. 1959. V. 113, № 4, P. 1002 1005.
- 119. Rank, D.H. The index of refraction of germanium measured by an interference method / D.H. Rank, H.E. Bennett, D.C. Cronemeyer // J. Opt. Soc. Am. 1954. V. 44, № 1. P. 13 16.
- 120. Spitzer, W.G. Determination of optical constants and carrier effective mass of semiconductors / W.G. Spitzer, H.Y. Fan // Phys. Rev. – 1957. – V. 106, № 5. P. 882 – 890.
- 121. Lukes, F. The temperature dependence of the refractive index of germanium / F. Lukes // Czech, J. Phys. – 1960. – V. 10, № 10. P. 742 – 748.
- 122. Straube, H. High accuracy refractive index measurement system for germanium and silicon using the channelled spectrum method in the range of 3 to 15 μm / H. Straube, C. Hell // Proc. of SPIE. – 2016. – V. 9822, 982208, 10 p.
- 123. Leviton, D.B. Design of a cryogenic, high accuracy, absolute prism refractometer for infrared through far ultraviolet optical materials / D.B. Leviton, B.J. Frey // Proc. SPIE. – 2003. – V. 4842. P. 259 – 269.
- 124. Frey, B.J. Cryogenic high-accuracy absolute prism refractometer for infrared through far-ultra-violet optical materials: implementation and initial results / B.J. Frey, R. Henry, D.B. Leviton, M. Quijada // Proc. SPIE. 2003. V. 5172. P. 119 129.
- 125. Leviton, D.B. Cryogenic, high-accuracy, refraction measuring system a new facility for cryogenic infrared through far-ultraviolet refractive index

measurements / D.B. Leviton, B.J. Frey // Proc. SPIE. – 2004. – V. 5494. P. 492 – 504.

- 126. Cardona, M. Dielectric constant of germanium and silicon as function of volume / M. Cardona, W. Paul, H. Brooks // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 8. P. 204 206.
- 127. Юхневич, Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г.В. Юхневич. М.: Изд. Наука, 1973. 207 с.
- 128. Назарьянц, В.О. Спектральная зависимость показателя преломления новых материалов для лазерной, волоконной и интегральной оптики: дис. ... канд. физ.– мат. наук.: 01.04.07. / Назарьянц Виталий Олегович. / НЦВО РАН: Москва, 2010. – 123 с.
- 129. Плотниченко, В.Г. Прецизионное измерение спектральной зависимости показателя преломления оптических материалов, для лазерной, волоконной и интегральной оптики / В.Г. Плотниченко, В.О. Назарьянц, Е.Б. Крюкова, Ю.Н. Пырков, Е.М. Дианов, Б.И. Галаган, С.Е. Сверчков // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 3. С. 366 – 372.
- 130. Plotnichenko, V.G. Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity 28Si, 29Si, 30Si, and nat Si single crystals / V.G. Plotnichenko, V.O. Nazaryants, E.B. Kryukova, V.V. Koltashev, V.O. Sokolov, A.V. Gusev, V.A. Gavva, T.V. Kotereva, M.F. Churbanov, E.M. Dianov // Appl. Opt. 2011. V. 50, № 23. 4633 4641.
- 131. Плотниченко, В.Г. Показатель преломления монокристаллов моноизотопных 28Si, 29Si, 30Si в ближнем и среднем ИК диапазонах / В.Г. Плотниченко, В.О. Назарьянц, Е.Б. Крюкова, В.В. Колташов, В.О. Соколов, А.В. Гусев, В.А. Гавва, М.Ф. Чурбанов, Е.М. Дианов // Квант.электрон. 2010. Т. 40, № 9. С. 753–755.
- 132. Plotnichenko, V. G. Spectral dependence of the refractive index of single-crystalline GaAs for optical applications / V.G. Plotnichenko, V.O. Nazaryants, E.B. Kryukova, E.M. Dianov // Journal of Physics D: Applied Physics. 2010. V. 43, 105402. 4 p.

- 133. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрический анализ германа высокой чистоты / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин, А.Д. Зорин // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19, № 1. С. 45 – 51.
- 134. Адамчик, С. А. Моногерманы ⁷⁴GeH₄ И ⁷³GeH₄ 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.
- 135. Гусев, А.В. Получение высокочистого изотопно обогащенного германия 76Ge / А.В. Гусев, А.Д. Буланов, С.В. Филимонов, С.М. Зырянов, Д.Г. Арефьев, М.Ф. Чурбанов, И.А. Андрющенко, А.М. Потапов, В.А. Гавва, С.А. Адамчик // Перспективные материалы. – 2011. – № 10. С. 17–20.
- 136. Lipskiy, V.A. Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge, and ^{nat}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.
- 137. Kovalev, I.D. Isotopic analysis of 28Si-enriched silicon using laser massspectrometry / I.D. Kovalev, K.N. Malyshev, A.M. Potapov, A.I. Suchkov // J. Analytical Chem. 2001. V. 56, № 5. P. 437 442.
- 138. Fano, U. Normal modes of a lattice of oscillators with many resonances and dipolar coupling / U. Fano // Phys. Rev. – 1960. – V. 118, № 2. P. 451 – 455.
- 139. Агранович, В.М. Кристаллооптика с учётом пространственной дисперсии и теория экситонов / В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. – М.: Наука, 1979. – С. 348–362.
- 140. Cardona, M. Isotopic effects in the phonon and electron dispersion relations of crystals / M.Cardona // Physica Status Solidi (b). – 2000. – V. 220, №1. P. 5–18.
- 141. Lastras-Martinez, L.F. Isotopic effects on the dielectric response of Si around the E₁ gap / L.F. Lastras-Martinez, T. Ruf, M. Konuma, M. Cardona, D.E. Aspnes // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, № 19. P. 12946–12951.

- 142. Ramdas, A.K. Electronic band gaps of semiconductors as influenced by their isotopic composition / A.K.Ramdas, S.Rodriguez, S.Tsoi, E.E.Haller // Solid State Communications. – 2005. – V. 133, № 11. P. 709–714.
- 143. Fernando, N.S. Temperature dependence of the interband critical points of bulk Ge and strained Ge on Si / N.S. Fernando, T.N. Nunley, A. Ghosh, C.M. Nelson, J.A. Cooke, A.A. Medina, S. Zollner, C. Xu, J. Menendez, J. Kouvetakis // Applied Surface Science. –2017. – V. 421. P. 905–912.
- 144. Zollner, S. Isotope and temperature shifts of direct and indirect band gaps in diamond-type semiconductors / S. Zollner, M. Cardona, S. Gopalan // Physical Review B. – 1992. –V. 45, № 7.P. 3376–3385.
- 145. Viña, L. Temperature dependence of the dielectric function of germanium / L.
 Viña, S. Logothetidis, M. Cardona // Physical Review B. 1984. –V. 30, № 4.P.
 1979–1991.
- 146. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников / П. Ю, М. Кардона, Пер. с англ. И.И. Решиной. Под ред. Б.П. Захарчени.- 3-е изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.- 560 с. – ISBN5-9221-0268-0.
- 147. Cardona, M. Isotope effects on the optical spectra of semiconductors / M. Cardona, M. L. W. Thewalt // Reviews of Modern Physics. 2005. V. 77, № 4. P 1173–1224.
- 148. Inyushkin, A.V. Isotope effect on the phonon-drag component of the thermoelectric power of germanium / A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, V.I. Ozhogin, K. M. Itoh, E.E. Haller. Physical Review B. – 2003. – V. 68, 153203.
- 149. Devyatykh, G.G. Effect of isotopic composition on the electron paramagnetic resonance in silicon / G.G. Devyatykh, A.V. Gusev, A.F. Khokhlov, G.A. Maksimov, A.A. Ezhevskii, D.V. Guseinov, E.M. Dianov // Inorganic Materials. 2002. V. 38, № 4. P. 320 324.
- 150. Buschert, R.C. Effect of isotope concentration on the lattice parameter of germanium perfect crystals / R.C. Buschert, A.E. Merlini, S. Pace, S. Rodriguez, M.H. Grimsditch // Physical Review B. – 1988. – V. 38, № 8. P. 5219 – 5221.