

СТРУКТУРА ИК ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛОРОДА В ГЕРМАНИИ

Хирущенко Л. И., Шаховцов В. И., Шинкаренко В. К., Воробкало Ф. М.

Исследована структура поглощения кислорода в Ge (колебание ν_3 квазимолекулы Ge_2O). Использование моноизотопного ^{74}Ge позволило установить, что с колебанием ν_3 квазимолекулы $^{74}\text{Ge}_2\text{O}$ (а также любой другой изотопической комбинацией атомов Ge) связаны 4 линии поглощения, обусловленные взаимодействием колебания ν_3 с низкоэнергетическим колебанием ν_2 . В приближении жесткого двумерного ротатора проведена оценка минимальных энергий переходов для ν_2 (3.2, 9.6, 16 см^{-1}).

Вычислены частоты и интенсивности компонент всех возможных изотопических комбинаций, а также проведена идентификация экспериментально наблюдаемого спектра поглощения природного Ge.

Кислород (O) в Si и Ge является основной технологической примесью и одним из элементов, наиболее активно участвующих в процессах радиационного и термического дефектообразования. Однако, несмотря на интенсивные исследования кислорода, многие вопросы, касающиеся его свойств и поведения при дефектообразовании, остаются дискуссионными. Особенно мало изученным он является в решетке Ge, который до настоящего времени остается одним из основных материалов, применяемых в полупроводниковом приборостроении для создания, например, γ -спектрометров высокого разрешения, фотоприемников широкого ИК диапазона, СВЧ транзисторов большой мощности и др. Поэтому исследование свойств O в Ge является одной из актуальных задач как для научных, так и для прикладных целей.

При охлаждении выращенного кристалла кислород занимает межузельное положение и, разрывая связь между ближайшими атомами, ковалентно связывается с ними в квазимолекулу Si_2O (Ge_2O), имеющую симметрию C_{2v} [1, 2]. Для такой трехатомной молекулы характерны три нормальных колебания: симметричное валентное ν_1 , симметричное изгибное (с большой долей вращательной компоненты) ν_2 и антисимметричное валентное ν_3 . Для Si все эти колебания идентифицированы и связываются большинством авторов [1-5] с полосами 517 (при $T=300$ K), 29.3 (при $T=4.2$ K) и 1106 см^{-1} (при $T=300$ K). Наиболее изученным из них является колебание ν_3 . При понижении температуры полоса 1106 см^{-1} сдвигается в высокоэнергетическую сторону и расщепляется на три компоненты — 1136.4, 1128.3 и 1122 см^{-1} вследствие взаимодействия ν_3 с низкочастотным колебанием ν_2 (рис. 1, а). Температурное изменение соотношения интенсивностей этих компонент коррелирует с температурной заселенностью подуровней колебания ν_2 . Кроме этого, полоса 1136.4 см^{-1} с полушириной $H=0.6$ см^{-1} имеет тонкую структуру, состоящую из трех компонент, обусловленную изотопным составом Si (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si). Для Ge достоверно идентифицировано лишь колебание ν_3 (855 см^{-1}), но и оно является мало изученным. Следует отметить, что полоса поглощения, соответствующая ν_3 , обычно используется для определения концентрации кислорода в Si и Ge.

Настоящая работа посвящена исследованию структуры поглощения колебания ν_3 в германии. Изучался германий, природный и обогащенный изотопом ^{74}Ge (98 %), с концентрацией кислорода $(2\div 5) \cdot 10^{16}$ см^{-3} . Исследования проводились на фурье-спектрометре IFS-113v с максимальным разрешением 0.03 см^{-1} в интервале температур 2.5÷300 K.

На рис. 2, а приведен спектр поглощения кислорода в природном Ge при $T = 4$ К. Как видно, при понижении температуры до 4 К наблюдается, так же как и для кремния, сдвиг широкой полосы поглощения 855 см^{-1} в высокоэнергетическую сторону, однако в отличие от Si_2O происходит ее расщепление на 25 компонент. Известно, что природный Ge состоит из пяти изотопов: ^{70}Ge (20.55 %), ^{72}Ge (27.37 %), ^{73}Ge (7.61 %), ^{74}Ge (36.74 %) и ^{76}Ge (7.67 %), каждый из которых может участвовать в образовании молекулы Ge_2O . Изотопический сдвиг колебания ν_3 изолированной изогнутой трехатомной молекулы X_2Y описывается формулой [6]

$$\nu_3^i = \left[1 + \frac{2M_X \sin^2 \alpha}{M_Y} \right] \frac{k}{4\pi M_X}, \quad (1)$$

где M_X , M_Y — масса атомов сорта X и Y , k — силовая постоянная, 2α — угол между связями $(X-Y)$. В случае Ge_2O $\alpha \approx 70^\circ$ [7]. При этом изотопиче-

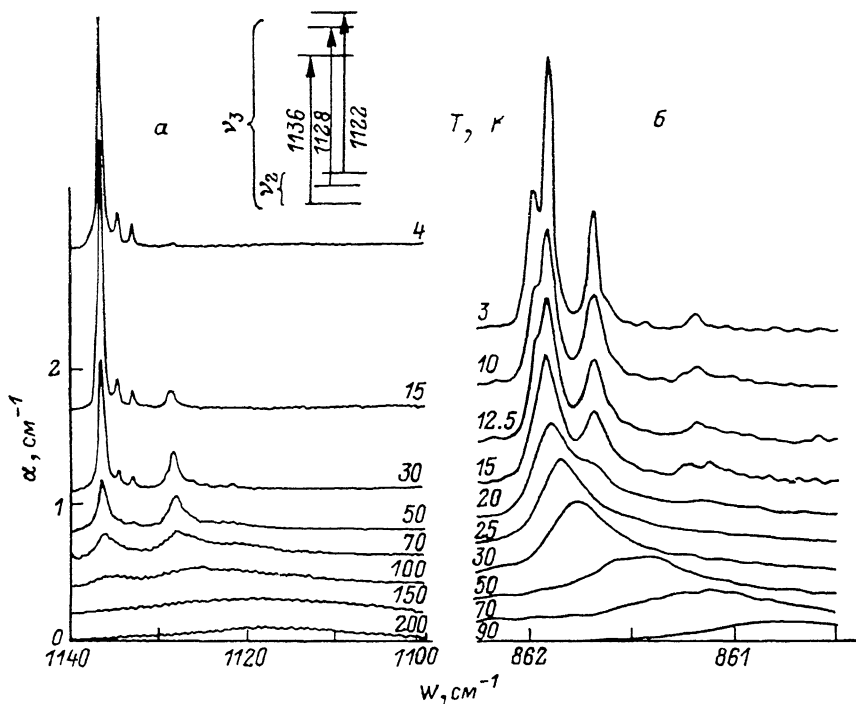


Рис. 1. Температурная зависимость спектра поглощения кислорода (ν_3) в Si (а) и моноизотопном ^{74}Ge (б).

На вставке — схема переходов [2].

ские комбинации, имеющие одинаковую суммарную массу атомов Ge (например, $^{74}\text{Ge}-\text{O}-^{72}\text{Ge}$ и $^{73}\text{Ge}-\text{O}-^{73}\text{Ge}$), дадут одну и ту же частоту колебания [7]. Если учесть этот факт, то изотопическое расщепление должно привести к появлению структуры из 11 компонент. Наличие «лишних» линий в спектре и аналогичность колебаний Si_2O и Ge_2O позволяют предположить дополнительную структуру в спектре вследствие взаимодействия колебаний ν_3 и ν_2 . Возможность существования сложной структуры колебания ν_3 отмечалась и в работе [7]. Однако авторам не удалось провести полной интерпретации спектра из-за перекрытия линий, принадлежащих различным изотопам, и возникающих вследствие этого трудностей при изучении температурной зависимости спектра поглощения.

Единственной возможностью провести полную интерпретацию структуры спектра является исследование моноизотопного Ge. С этой целью нами изучалась температурная зависимость спектра поглощения моноизотопного ^{74}Ge , содержащего 98 % основного изотопа. На рис. 2, б приведен полученный спектр

поглощения для такого кристалла, а его температурная зависимость — на рис. 1, б. Как видно, при $T \approx 3 \div 4$ К спектр состоит из четырех полос — *A*, *B*, *C* и *D* с расстояниями $d_{AB} \approx 0.07$, $d_{BC} = 0.23$ и $d_{CD} = 0.48$ см^{-1} и полушириной $H \approx 0.06$ см^{-1} . При температуре выше 5 К происходит постепенное уширение полос и изменение их относительных интенсивностей. Затем при $T \geq 25$ К происходит слияние полос в одну широкую, и начинается постепенный сдвиг ее в низкоэнергетическую сторону до 855 см^{-1} при $T = 300$ К. Сходное строение квазимолекул Si_2O и Ge_2O позволяет сделать заключение, что обнаруженная четырехкомпонентная структура колебания ν_3 для моноизотопной квазимолекулы $^{74}\text{Ge}_2\text{O}$ аналогична таковой для Si_2O (1136.4, 1128, 1122) и связана с взаимодействием колебаний ν_3 и ν_2 и соответственно с температурной заселенностью

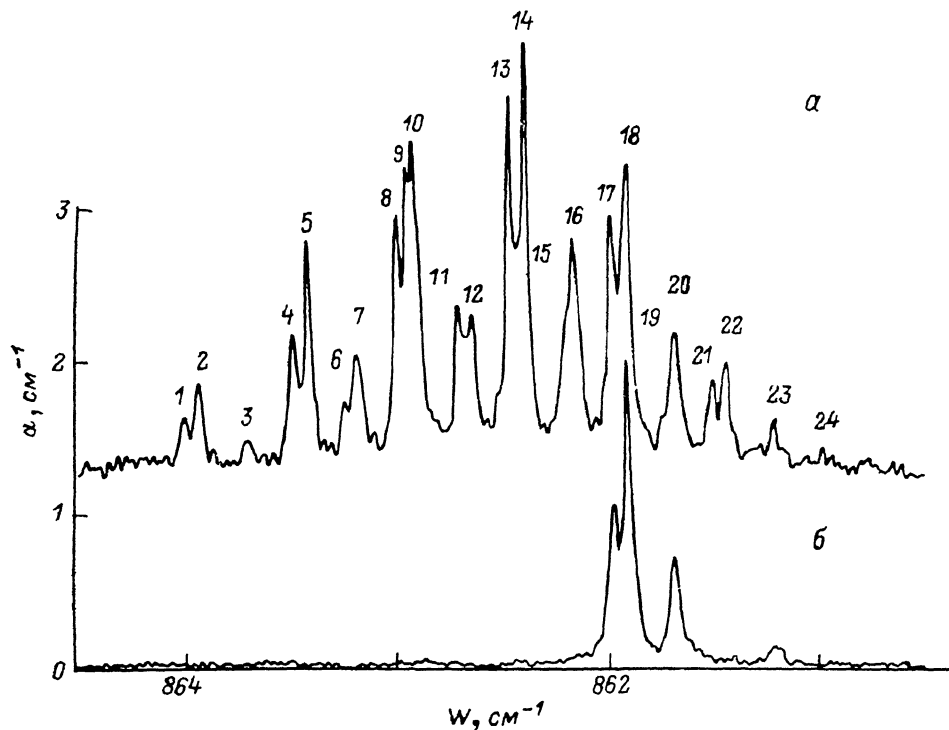


Рис. 2. Спектр поглощения кислорода в природном Ge (а) и моноизотопном ^{74}Ge (б).

уровней колебания ν_2 (рис. 1). Необходимо отметить, что на заселенность уровней ν_2 помимо температуры оказывает влияние также и фоновое тепловое излучение, проникающее в кристалл.

Сравнив поглощение в области колебания ν_3 , можно выделить следующие особенности: 1) изменение соотношения интенсивностей компонент ν_3 (Ge_2O) в области температур $3 \div 50$ К соответствует таковому в температурном интервале $40 \div 150$ К для Si_2O ; 2) для Ge_2O характерны очень малые расстояния между компонентами (например, $d_{AB} \approx 0.07$ см^{-1} против ≈ 6 см^{-1} для Si_2O); 3) даже при 3 К интенсивность перехода из основного состояния (полоса *A*) меньше по сравнению с интенсивностью перехода из первого возбужденного состояния (*B*). Все эти особенности позволяют сделать заключение, что расстояние между энергетическими уровнями колебания ν_2 в Ge_2O намного меньше, чем в Si_2O .

Зная установленную нами структуру спектра поглощения для колебания ν_3 моноизотопного ^{74}Ge , а также процентный изотопический состав необогащенного материала, можно, используя формулу (1), провести идентификацию всех полос, наблюдаемых для природного Ge, а также описать их интенсивности. При этом следует учесть, что, поскольку квазимолекула Ge_2O находится в решетке кристалла и связана с шестью ближайшими атомами Ge, при расчете

№ полосы	Компонента	Частота, см ⁻¹		Относительная интенсивность (расчет)	№ полосы	Компонента	Частота, см ⁻¹		Относительная интенсивность (расчет)
		эксперимент	расчет				эксперимент	расчет	
1	A ₀	864.00	864.00	11.18	16	C ₆	862.16	862.18	47.3
2	B ₀	863.93	863.931	17.66		B ₇		862.156	23.8
3	C ₀	863.70	863.710	8.35	17	A ₈	861.98	861.98*	46.8
4	A ₂	863.48	863.476	29.9		D ₅		861.943	1.19
5	B ₂	863.41	863.409	47.21	18	C ₇	861.91	861.935	11.26
6	D ₀	863.24	863.225	1.18		B ₈		861.91*	73.86
	A ₃		863.222	8.46	19	A ₉	861.74	861.744	3.23
7	C ₂	863.19	863.188	22.33	20	D ₆	861.68	861.695	6.67
	B ₃		863.153	13.36		C ₈		861.69*	34.95
8	A ₄	862.99	862.968	59.85		B ₉		861.675	5.1
9	C ₃	862.94	862.932	6.32	21	A ₁₀	861.50	861.507	15.07
10	B ₄	862.91	862.899	94.5		C ₉		861.454	2.41
11	A ₅	862.71	862.718	11.31	22	D ₇	861.43	861.45	1.59
	D ₂		862.703	3.18		B ₁₀		861.438	23.8
	C ₄		862.678	44.7	23	C ₁₀	861.21	861.217	11.26
12	B ₅	862.65	862.649	17.86		D ₈		861.205*	4.93
13	A ₆	862.47	862.47	63.33	24	A ₁₂	860.97	861.042	1.58
	D ₃		862.447	0.89		B ₁₂		860.973	2.5
	C ₅		862.428	8.45		D ₉		860.969	0.34
14	B ₆	862.39	862.401	100		C ₁₂		860.752	1.18
15	A ₇	862.23	862.225	15.07		D ₁₀		860.732	1.59
	D ₄		862.193	6.3		D ₁₂		860.267	0.17

Примечание. * Экспериментальные значения, полученные для ⁷⁴Ge₂O.

колебаний необходимо ввести поправку, учитывающую эффективное увеличение массы M_X , т. е.

$$M_X = M_{Ge} + m'. \quad (2)$$

Согласно [7], $m' = 11.65$ ат. е. м.

Расчитанные частоты и интенсивности компонент всех изотопических комбинаций приведены в таблице. Здесь же приведено их сопоставление с наблюдаемыми экспериментальными данными.

Индекс у компоненты соответствует сумме масс изотопов Ge, образующих квазимолекулу Ge₂O, минус 140. Например: A₈ — A-полоса квазимолекул ⁷⁰Ge—O—⁷⁶Ge, ⁷²Ge—O—⁷⁴Ge и ⁷³Ge₂O.

Кроме этого, в работе была проведена оценка минимально возможных значений для переходов низкочастотного колебания ν_2 . Ранее при исследовании колебания ν_2 в Si₂O было установлено, что это изгибное колебание содержит большую долю вращательного движения. Поэтому, используя приближение жесткого двумерного ротатора [8], для которого энергии уровней рассчитываются по формуле

$$E = \frac{n^2 h^2}{2I}, \quad (3)$$

где n — главное квантовое число, I — момент инерции, в данном случае равный

$$I = \frac{2(M_{Ge} + m') M_0}{2(M_{Ge} + m') + M_0} r^2, \quad (4)$$

$r = 0.6 \text{ \AA}$ — расстояние кислорода от оси вращения (Ge—Ge), получаем набор уровней с энергиями 0, 3.2, 12.8 и 28.8 см⁻¹. С учетом правила отбора для такого вращателя должны наблюдаться переходы с частотами 3.2, 9.6 и 16 см⁻¹. Учет колебательной компоненты приведет к некоторому увеличению этих значений. Малая величина энергии низкочастотного колебания объясняет трудности его экспериментального обнаружения.

Таким образом, в работе установлено, что с колебанием ν_3 квазимолекулы ⁷⁴Ge₂O (и любой другой изотопической комбинацией) связаны четыре линии поглощения. Вычислены частоты и интенсивности компонент всех возможных

изотопических комбинаций и проведена идентификация экспериментально наблюдаемого спектра поглощения природного германия. Проведена оценка минимально возможных частот для изгибного колебания ν_2 (3.2, 9.6, 16 см^{-1}).

Список литературы

- [1] Стоунхем А. М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978. Т. 2. 357 с.
- [2] Bosomworth D. R., Hayes W., Spray A. R., Watkins G. D. // Proc. Roy. Soc. (London). 1970. V. 317. N 1538. P. 133—152.
- [3] Kaiser W., Keck P. H., Lange C. F. // Phys. Rev. 1956. V. 101. N 4. P. 1264—1268.
- [4] Hayes W., Bosomworth D. R. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. N 15. P. 851—854.
- [5] Stavola M. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 4. N 5. P. 514—516.
- [6] Herzberg G. Infrared and Raman Spectra. N. Y., 1949. 229 p.
- [7] Pajot B., Claus P. // Proc. 18 Int. Conf. Phys. Semicond. Stockholm, 1986. V. 2. P. 911—914.
- [8] Hrostowski H. I., Alder B. J. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. N 4. P. 980—990.

Институт физики АН УССР
Киев

Получена 22.01.1990
Принята к печати 31.01.1990
