

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(19) **RU** **2 813 061** (11) **C1** (13)

(51) МПК

[G01N 21/3563 \(2014.01\)](#)[C22B 41/00 \(2006.01\)](#)[C30B 29/08 \(2006.01\)](#)

(52) СПК

[G01N 21/3563 \(2023.08\)](#)[G01N2223/04 \(2023.08\)](#)[G01N2223/604 \(2023.08\)](#)[C22B 41/00 \(2023.08\)](#)[C30B 29/08 \(2023.08\)](#)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 10.02.2024)

Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 04.04.2024 по 03.04.2025. При  
уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 04.04.2025 по 03.10.2025  
размер пошлины увеличивается на 50%.(21)(22) Заявка: [2023108165](#), 03.04.2023(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.04.2023Дата регистрации:  
06.02.2024Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 03.04.2023(45) Опубликовано: [06.02.2024](#) Бюл. № 4(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: ЛИПСКИЙ В.А., Получение и  
оптические свойства высокочистого  
изотопно обогащенного германия,  
Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук, Нижний  
Новгород, 2021, с. 4, 5, 7-10, 13, 31, 32, 34-36,  
73, 77, 93-98, 102. RU 2641126 С2, 16.01.2018.  
US 6008491 А, 28.12.1999. БОЛЬШОЙ  
ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ, под ред.Ишлинского А.Ю., Москва, научное  
издательство "Большая Российская  
энциклопедия", 2000, с. 38, 314. ГУСЕВ  
А.В. и др., Теплоемкость высокочистого  
изотопно-обогащенного германия-76 в  
интервале 2-15 К, Физика твердого тела,  
2015, т. 57, вып. 9, с. 1868-1870. ЭНКОВИЧ  
П.В., Изучение квантовых изотопических  
эффектов в алмазе, кремнии и германии  
методом рамановской спектроскопии,  
Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук,  
Троицк, 2020, с. 18, 23, 36-38, 107-110.  
КАПЛУНОВ И.А. и др., Изотопический  
сдвиг в ИК спектрах монокристаллов  
германия, XXVIII Международная научная  
конференция Оптика и спектроскопия  
конденсированных сред, Краснодар,  
ноябрь 2022. H.D. FUCHS et al., Isotopic  
disorder effects on the phonons in  
germanium, Solid State Commun., 1992, v. 82,  
no. 4, pp. 225-228.

(72) Автор(ы):

Каплунов Иван Александрович (RU),  
Рогалин Владимир Ефимович (RU),  
Филин Сергей Александрович (RU),  
Кропотов Григорий Иванович (RU),  
Шахмин Алексей Александрович (RU),  
Буланов Андрей Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Тверской государственный  
университет" (RU)

Адрес для переписки:

170100, Тверская обл., г. Тверь, ул.  
Желябова, 33, ФГБОУ ВО "ТГУ",  
управление интеллектуальной  
собственности

(54) Способ экспресс-анализа объективной идентификации изотопически чистого монокристалла германия

(57) Реферат:

Изобретение относится к электронике, фотонике, полупроводниковой технике, получению высокочистых веществ, а также изотопно обогащенного германия, и может быть использовано при изготовлении высокочувствительных низкофоновых приемников инфракрасного излучения, матрицы элементов квантовых компьютеров, фотоприемников, высокочувствительных детекторов ионизирующих излучений, в частности, для исследований процессов двойного бета-распада. Сначала регистрируют фонное поглощение образцов изотопически чистых монокристаллов германия из ряда  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$  с использованием метода ИК спектроскопии. Пики фонного поглощения образцов германия фиксируют в области длин волн 11,8-33,3 мкм, соответствующих волновым числам -  $300\text{-}850\text{ см}^{-1}$ . По волновому числу любого из пиков фонного поглощения в указанной области длин волн вычисляют значение  $M$  по формуле  $M = -\frac{1}{k} \frac{\ln \vartheta_n}{\ln(1,6 \ln \vartheta_0)}$ , где  $\vartheta_n$  - волновое

число  $n$ -го пика фонного поглощения идентифицируемого изотопически чистого монокристалла германия в области 11,8 - 33,3 мкм,  $n$  - порядковый номер пика поглощения;  $\vartheta_0$  - волновое число соответствующего  $n$ -го пика фонного поглощения для природного германия  $^{\text{nat}}\text{Ge}$ ;  $k$  - коэффициент, находящийся в диапазоне 0,0062-0,0072. Вычисленное значение  $M$  для  $^{70}\text{Ge}$  составляет 70; для  $^{72}\text{Ge}$  - 72; для  $^{73}\text{Ge}$  - 73, для  $^{74}\text{Ge}$  - 74 - для  $^{74}\text{Ge}$ , для  $^{76}\text{Ge}$  - 76. Изобретение позволяет осуществить экспресс-анализ объективной идентификации изотопически чистого монокристалла германия для всего ряда изотопных разновидностей германия. 3 ил., 2 табл.

Предлагаемое изобретение относится к области электроники, фотоники и полупроводниковой техники, а именно: к области получения высокочистых веществ, применяемых в микроэлектронике, ИК-оптике, нанопотонике, а именно: к способам объективной идентификации изотопно обогащенного германия, который может быть использован, например, в качестве высокочувствительных низкофоновых приемников инфракрасного излучения, матрицы элементов квантовых компьютеров, фотоприемников, высокочувствительных детекторов ионизирующих излучений, в частности, для исследований процессов двойного бета-распада, и других полупроводниковых приборов и материалов.

Монокристаллический германий является наиболее исследованным полупроводниковым материалом [1]. Германий широко применяется в ИК-оптике, преимущественно для работы в окне прозрачности атмосферы 8 - 14 мкм, однако присутствующие в ИК области пики фонного поглощения (соответствует длинам волн 11,8-33,3 мкм) заметно ограничивают его применение. Положение пиков фонного поглощения в спектрах кристаллов германия практически является константой материала. Применение германия растет по мере улучшения технологии очистки монокристалла от примесей и других структурных дефектов. В качестве детекторов ионизирующих излучений и высокочувствительных низкофоновых приемников инфракрасного излучения используется германий с концентрацией электрически активных примесей в материале на уровне  $10^9\text{-}10^{10}\text{ см}^{-3}$ . На стадии решения находится и проблема очистки германия от электрически нейтральных примесей, например, кислорода, также оказывающего влияние на свойства германия [2]. Также разработана технология получения бездислокационных кристаллов.

С совершенствованием технологии получения германия выяснилось влияние изотопической чистоты на свойства и применение материала. Германий в природе  $^{\text{nat}}\text{Ge}$  (атомный номер 32, атомная масса 72,59) является смесью стабильных изотопов с примерными массовыми числами 70, 72, 73, 74, 76:  $^{70}\text{Ge}$  - 20,57 %,  $^{72}\text{Ge}$  - 27,45 %,  $^{73}\text{Ge}$  - 7,75 %,  $^{74}\text{Ge}$  - 36,50 %,  $^{76}\text{Ge}$  - 7,73 % [3]. Четные изотопы германия обладают нулевым ядерным спином, что позволяет использовать их в качестве матрицы элементов квантовых компьютеров. Монокристаллы изотопа  $^{76}\text{Ge}$  используют как

материал детекторов для исследований процессов двойного бета-распада и других фундаментальных физических процессов. По мере развития технологий получения изотопически чистых монокристаллов германия появляются и другие области их применения, в связи с чем возникает потребность в сравнительно несложном способе идентификации используемого изотопа, что является непростой задачей вследствие значительной близости физико-химических свойств изотопов.

Кристаллическая решетка германия воспринимает другой изотоп как некий структурный дефект, влияющий на фонный спектр кристалла. При этом фонная структура кристалла оказалась весьма чувствительна к этим дефектам. Ранее это было продемонстрировано на примере теплопроводности и теплоемкости [3-7]. В частности, в температурных зависимостях теплопроводности для изотопически чистых и структурно совершенных монокристаллов германия И.Я. Померанчуком теоретически была предсказана [4, 5] и впоследствии обнаружена [6, 7] значительная аномалия. Так, изотопически чистый германий может иметь теплопроводность в 8,5 раз выше, чем у кристалла германия природного состава, что напрямую связано с характером фонного спектра.

Как для оптического, так и для детекторного и других применений германия в электронике важна температурная стабильность, что впрямую связано с теплопроводностью материала (известно, что рабочая температура германия ограничена температурой 70°C, и важно при работе обеспечивать хороший теплоотвод от кристалла).

Поэтому является крайне актуальной разработка технологии экспресс-анализа объективной идентификации соответствующих изотопов германия, в частности, при исследовании изотопически чистых разновидностей элементарного германия.

Известен способ идентификации изотопных разновидностей элементарного германия с высокой степенью изотопной чистоты методом «протяженной» спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS) с фемтометровой точностью по амплитуде относительных атомных колебаний, по температурной зависимости разности факторов Дебая-Уоллера [8].

Недостатком данного способа является то, что он использует рентгеновское излучение, требующее специальных средств защиты, специального помещения, обеспечения необходимой техники безопасности. Способ не обеспечивает определение всего ряда изотопов германия, а только определяет существенно различающиеся по массе изотопы -  $Ge^{70}$  и  $Ge^{76}$  - вследствие близости физико-химических свойств других изотопов германия.

Наиболее близким к заявляемому способу по своей технической сути (прототипом) является способ определения атомной массы монокристаллов изотопных разновидностей германия  $^{72}Ge$ ,  $^{73}Ge$ ,  $^{74}Ge$ ,  $^{76}Ge$ , включающий регистрацию фонного поглощения образцов германия с использованием метода ИК спектроскопии, фиксирование сдвига пиков фонного поглощения образцов германия в области длин волн 11,8 - 33,3 мкм (что соответствует диапазону волновых чисел - 300-850  $cm^{-1}$ ), при этом пики фонного поглощения в спектре изотопа  $^{72}Ge$  сдвигаются в коротковолновую область, а в спектрах изотопов  $^{73}Ge$ ,  $^{74}Ge$ ,  $^{76}Ge$  - в длинноволновую, относительно пиков фонного поглощения монокристалла германия природного изотопического состава  $^{nat}Ge$ , и идентификация по сдвигу пика фонного поглощения соответствующего образца германия его изотопной разновидности [9].

Недостатком данного способа является то, что в нем не учитываются пики фонного поглощения изотопа германия  $^{70}Ge$  для возможности быстрого экспресс-анализа этого изотопа, весьма важного для ряда практических применений, с целью экспресс-анализа объективной идентификации изотопически чистых монокристаллов германия.

Новым достигаемым техническим результатом предлагаемого изобретения является экспресс-анализ объективной идентификации изотопически чистого монокристалла германия для всего ряда изотопных разновидностей германия.

Новый технический результат достигается тем, что в способе экспресс-анализа объективной идентификации изотопически чистого монокристалла германия изотопных разновидностей германия  $^{70}Ge$ ,  $^{72}Ge$ ,  $^{73}Ge$ ,  $^{74}Ge$ ,  $^{76}Ge$ , включающем регистрацию ИК-спектров фонного поглощения образцов германия, фиксирование положения пиков фонного поглощения излучения образцов германия в области 11,8-33,3 мкм и объективную идентификацию изотопически чистых монокристаллов

германия из ряда  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$  вычислением значения  $M$  по уравнению 1 по волновому числу любого из пиков фоновонного поглощения идентифицируемого образца изотопически чистого монокристалла германия в области 11,8-33,3 мкм,

$$M = -\frac{1}{k} \frac{\ln \vartheta_n}{\ln(1.6 \ln \vartheta_0)}, \quad (1)$$

где  $\vartheta_n$  - волновое число  $n$ -го пика фоновонного поглощения идентифицируемого изотопически чистого монокристалла германия в области 11,8 - 33,3 мкм, где  $n$  - порядковый номер пика поглощения;  $\vartheta_0$  - волновое число соответствующего  $n$ -го пика фоновонного поглощения для природного германия  $^{\text{nat}}\text{Ge}$ ;  $k$  - коэффициент, находящийся в диапазоне 0,0062-0,0072.

так что  $M = 70$  для  $^{70}\text{Ge}$ ,  $72$  - для  $^{72}\text{Ge}$ ,  $73$  - для  $^{73}\text{Ge}$ ,  $74$  - для  $^{74}\text{Ge}$ ,  $76$  - для  $^{76}\text{Ge}$ .

В качестве волнового числа  $n$ -го пика фоновонного поглощения исследуемого монокристалла германия предпочтительно может быть выбрано волновое число максимального пика, наиболее подходящее по величине регистрируемого поглощения для используемой толщины исследуемого монокристалла изотопной разновидности германия.

Так. толщина образцов 12-22 мм обеспечивает получение фактического значения коэффициента пропускания в области максимальной прозрачности не менее 0,4 и позволяет надежно выявить положение исследуемых пиков фоновонного поглощения в области 12-17 мкм.

Для более тонких образцов (толщиной, например, 2-3 мм) вследствие большего значения коэффициента поглощения предпочтительно использование пиков фоновонного поглощения в области 23-24 мкм.

Коэффициенты поглощения в каждой из 16 полос заметно различаются. Это позволяет выбрать для объективной идентификации исследуемого изотопически чистого монокристалла германия именно ту полосу, которая наиболее подходит для толщины исследуемого образца.

Положение пиков фоновонного поглощения в области 11,8-33,3 мкм ИК- спектра германия определяется фоновонными эффектами в кристалле германия и соответствует изотопной разновидности германия в соответствии с уравнением 1, полученным экспериментально, и положение пиков четко выявляется в том числе и при комнатной температуре.

Проведенные эксперименты показали четкое соответствие между положением любого из пиков фоновонного поглощения в ИК-спектре и изотопной разновидностью германия.

Полученные экспериментальные данные полностью соответствуют имеющимся теоретическим представлениям о поглощении света кристаллической решеткой в одноатомных полупроводниках типа германия. В них наблюдается многофоновонное поглощение света, связанное как с оптическими (продольные (TO) и поперечные (LO)), так и с акустическими (по аналогии - TO и LO) модами [11]. Всего в области 11,8-33,3 мкм фиксируется 16 полос решеточного поглощения (таблица 17 в работе [9]).

В качестве образцов сравнения используются оптически обработанные пластины из монокристаллов германия природного изотопического состава, выращенных на Запорожском титано-магниево-комбинате и в Тверском государственном университете из заведомо разных партий исходного сырья и полученных разными методами: Чохральского и Степанова [12].

Экспериментально показано Таблица 1, что фиксируется 16 полос решеточных пиков поглощения, наблюдаемых как в спектре пропускания монокристаллов германия природного изотопического состава, так и в образцах изотопически чистых монокристаллов германия  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$ , которые согласуются с уравнением 1.

На фиг. 1 приведен пример различия в спектре пропускания полученных экспериментально полос фоновонного поглощения в ИК-спектрах образцов природного  $^{\text{nat}}\text{Ge}$  ( $^{72,59}\text{Ge}$ ) - а и изотопически чистых монокристаллов германия ( $^{70}\text{Ge}$  - б,  $^{72}\text{Ge}$  - в,  $^{73}\text{Ge}$  - г,  $^{74}\text{Ge}$  - д,  $^{76}\text{Ge}$  - е) в области волновых чисел 407-438  $\text{cm}^{-1}$  (соответствует длинам волн 23-24 мкм) на образцах толщиной 2-3 мм. Погрешность в измерении коэффициента пропускания - 0,5 %.

На фиг. 2 показаны примеры, для образцов  $^{70}\text{Ge}$  - а,  $^{72}\text{Ge}$  - б,  $^{73}\text{Ge}$  - в,  $^{74}\text{Ge}$  - г,  $^{76}\text{Ge}$  - д, изотопически чистых монокристаллов германия, для первых трех полос поглощения. По сравнению с изотопически чистым монокристаллом  $^{70}\text{Ge}$  дополнительный сдвиг волнового числа  $\Delta\vartheta$  оптического фонона составляет  $0,34 \pm$

0,04 см<sup>-1</sup> [13]. На фиг. 1 и 2 приведены некоторые из полос фонового поглощения, зарегистрированные на спектре пропускания, измеренном с помощью спектрофотометра. Потери на поглощение регистрируются при пропускании.

При этом в монокристаллах <sup>70</sup>Ge и <sup>72</sup>Ge наблюдается рост волнового числа  $\vartheta$  пиков фонового поглощения по сравнению с монокристаллами природного изотопического состава, а в монокристаллах <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge и <sup>76</sup>Ge - волновое число  $\vartheta$  пика фонового поглощения уменьшается по сравнению с монокристаллами германия природного изотопического состава <sup>nat</sup>Ge.

Обобщенно зависимость М - числа характеризующего изотопическую разновидность изотопически чистых монокристаллов германия, от волнового числа  $\vartheta$  пиков фонового поглощения в изотопически чистых монокристаллах германия <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge, <sup>76</sup>Ge в области 11,8-33,3 мкм может быть аппроксимирована полученным экспериментально уравнением 1.

Способ объективной идентификации изотопически чистых монокристаллов изотопных разновидностей германия из ряда <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge, <sup>76</sup>Ge реализуют следующим образом: фиксируют положение любого из пиков фонового поглощения в ИК-спектре, определяют по формуле 1 значение М; осуществляют процесс объективной идентификации изотопически чистого монокристалла германия с соблюдением соответствия: М = 70 для <sup>70</sup>Ge, 72 для <sup>72</sup>Ge, 73 для <sup>73</sup>Ge, 74 для <sup>74</sup>Ge, 76 для <sup>76</sup>Ge, используя известные (табличные) значения  $\vartheta_0$ .

Так как коэффициент поглощения германия в области 11,8-33,3 мкм заметно различается, то предпочтение при выборе пика фонового поглощения для проведения идентификации должно быть оказано тому из пиков, который лучше разрешается при используемой толщине образца. Например, в качестве волнового числа n-го пика фонового поглощения образцов германия выбирают волновое число максимального пика, который как правило лучше разрешается при используемой толщине образца. Значения волнового числа  $\vartheta$  для каждого максимального пика фонового поглощения в каждом изотопе германия приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Различия в спектре пропускания полученных экспериментально положений максимумов фоновых полос поглощения для образцов природного и моноизотопных кристаллов германия

Состав германия	Максимумы фоновых полос поглощения в спектре пропускания германия															
	$\vartheta_1$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_2$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_3$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_4$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_5$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_6$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_7$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_8$ , см <sup>-1</sup> (полоса соответствует фиг. 1)	$\vartheta_9$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_{10}$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_{11}$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_{12}$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_{13}$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_{14}$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_{15}$ , см <sup>-1</sup>	$\vartheta_{16}$ , см <sup>-1</sup>
<sup>72</sup> Ge, <sup>59</sup> Ge (nat)	839.6	750.3	641.9	560.2	522.2	502.5	469.2	423.2	389.2	360.4	350.8	351.5	342.5	318.5	287.4	273.2
<sup>70</sup> Ge	856.9	763.2	655.6	571.4	532.2	506.6	471.0	429.2	390.3	367.0	354.4	352.0	347.2	324.7	292.8	278.9
<sup>72</sup> Ge	844.9	751.8	643.5	563.4	526.0	504.3	470.2	424.4	389.6	361.7	353.7	344.8	342.4	321.5	289.0	276.6
<sup>73</sup> Ge	839.5	750.2	641.5	558.7	521.6	502.4	469.0	421.0	388.8	360.2	351.4	346.2	341.3	319.5	287.4	272.9
<sup>74</sup> Ge	833.7	743.6	638.1	554.0	519.4	498.0	466.7	418.4	385.2	356.5	344.8	344.8	338.4	315.5	284.1	270.6
<sup>76</sup> Ge	822.9	736.2	629.5	548.9	512.6	492.3	466.2	414.1	380.8	352.7	344.2	342	335.6	313.5	278.6	266.7

Примечание 1:  $\vartheta_1$  – первая полоса фонового поглощения;  $\vartheta_2$  – вторая полоса фонового поглощения;  $\vartheta_3$  – третья полоса фонового поглощения;  $\vartheta_n$  – n-я полоса фонового поглощения (n = 1, 2, 3, ..., 16).

Диапазон коэффициента k = 0,0062-0,0072 выбран на основании экспериментально проведенного исследования пиков фонового поглощения изотопически чистых монокристаллов изотопных разновидностей германия из ряда <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge, <sup>76</sup>Ge в области ИК-спектра 11,8-33,3 мкм.

Выбор лучшей аппроксимационной зависимости М = f( $\vartheta$ ) осуществлен с помощью компьютерной программы «Marle» согласно данным об измеряемых величинах. Зависимость значения М, характеризующего изотопную разновидность германия, от волнового числа пика фонового поглощения М = f( $\vartheta$ ) аппроксимирована экспоненциальной зависимостью.

Таблица 2 – Положение максимума полос поглощения: эксперимент и расчет по формуле (1)

Состав германия	Максимумы фоновых полос поглощения в образцах моноизотопных кристаллов германия											
	$\vartheta_1$ , см <sup>-1</sup>		$\vartheta_2$ , см <sup>-1</sup>		$\vartheta_3$ , см <sup>-1</sup>		$\vartheta_4$ , см <sup>-1</sup>		$\vartheta_5$ , см <sup>-1</sup>		$\vartheta_6$ , см <sup>-1</sup>	
	Экспер.	Формула (1)	Экспер.	Формула (1)	Экспер.	Формула (1)	Экспер.	Формула (1)	Экспер.	Формула (1)	Экспер.	Формула (1)

		$k = 0.00645$		$k = 0.00645$		$k = 0.00645$		$k = 0.00645$		$k = 0.00645$		$k = 0.0065$
<sup>70</sup> Ge	856.9	856.0	763.2	762.9	655.6	653.9	571.4	570.7	532.2	532.0	506.6	510.0
<sup>72</sup> Ge	844.9	845.0	751.8	753.2	643.5	645.5	563.4	563.4	526.0	525.1	504.3	503.5
<sup>72,59</sup> Ge (nat)	839.6	841.8	750.3	750.3	641.9	643.1	560.2	561.2	522.2	523.1	502.5	501.6
<sup>73</sup> Ge	839.5	839.6	750.2	748.4	641.5	641.4	558.7	559.7	521.6	521.7	502.4	500.3
<sup>74</sup> Ge	833.7	834.2	744.6	743.5	638.1	637.2	554.0	556.1	519.4	518.4	498.0	497.0
<sup>76</sup> Ge	822.9	823.5	736.2	734.0	629.5	629.1	548.9	549.0	512.6	511.8	492.3	490.6

Сопоставлением экспериментальных данных, представленных в таблице 2 для первых шести максимумов фоновых полос поглощения для образцов моноизотопных кристаллов германия, показано, что решёточные пики фоновых поглощения, наблюдаемые в монокристаллах германия природного изотопического состава, в образцах изотопически чистых монокристаллов кристаллов германия <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge, <sup>76</sup>Ge хорошо согласуются с вычисленными по формуле 1.

Влияние изотопного состава на свойства кристаллов германия соотносят с тем, что изотопический беспорядок нарушает трансляционную инвариантность решетки и приводит к рассеянию фононов, отсюда и различие в положении пиков фоновых поглощения при изменении изотопных разновидностей германия.

На фиг. 3 приведен пример, на котором изображены волновые числа  $\vartheta$ , пиков фоновых поглощения, измеренные экспериментально и рассчитанные по аппроксимационной зависимости - уравнению 1, для шести первых характерных пиков фоновых поглощения изотопных разновидностей германия в исследованных образцах - соответствуют таблице 2. Волновые числа пиков фоновых поглощения, наблюдаемые в спектре пропускания германия, для моноизотопного и природного германия:  $\vartheta_1$  - первый пик фоновых поглощения;  $\vartheta_2$  - второй пик фоновых поглощения;  $\vartheta_3$  - третий пик фоновых поглощения;  $\vartheta_4$  - четвертый пик фоновых поглощения;  $\vartheta_5$  - пятый пик фоновых поглощения;  $\vartheta_6$  - шестой пик фоновых поглощения.

Измерения проводят с использованием ИК-спектрофотометра, например, с помощью Фурье ИК-спектрометра Bruker Vertex 70 - спектральный диапазон 1,3-670,0 мкм. Градуировку прибора производят по эталонным спектрам (нормали), волновые числа, максимумы полосы поглощения, которых точно известны, например, для полистирола. Для повышения качества регистрации спектра поглощения германием устраняют сигнал фона, связанный с поглощением атмосферными газами, влиянием теплоизлучения кюветного пространства и т.д.

Методика измерений и оценка точности в зависимости от методов измерений пропускания и от качества обработки образцов приведена в работе [10].

Для подтверждения согласования экспериментальных данных с вычисленными по формуле 1, изготавливаются, согласно методикам и анализу условий получения максимально точных значений коэффициентов пропускания спектрофотометрическими методами с погрешностью измерения величины волнового числа  $\vartheta$  порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ , и исследуются образцы изотопически чистых стабильных изотопных разновидностей монокристаллов германия <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge, <sup>76</sup>Ge с одинаковой химической чистотой не менее 99,9 % в форме плоскопараллельных пластин с кристаллографической ориентацией  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  (с одинаковым кристаллическим совершенством) и диаметром 30-45 мм. Рабочие поверхности образцов отполированы по IV классу ГОСТ 11141-76, шероховатость полированных поверхностей соответствует Rz 0,05 мкм на базовой длине 0,08 мм по ГОСТ 2789-73. Монокристаллы германия полируются по единой специально разработанной технологии химико-механической оптической обработки.

Поскольку считается, что изотопическое обогащение более чем 99,99 % по одному из изотопов [14] не приводит к заметному изменению теплопроводности при комнатной температуре, можно предположить, что для данных максимумов фоновых полос поглощения величина сдвига в германии является конечной фиксированной величиной.

На основании вышеизложенного новый достигаемый технический результат предполагаемого изобретения обеспечивается следующими по сравнению с прототипом техническими преимуществами.

1. Предлагаемый способ идентификации изотопных разновидностей элементарного германия с высокой степенью изотопной чистоты можно использовать для экспресс-оценки изотопического состава монокристаллов германия по положению полос фоновых поглощения.

2. Достигается упрощение способа идентификации изотопа для всего ряда изотопов германия не менее чем на 10 % за счет снижения трудоемкости операций по выполнению экспериментальных операций по экспресс-анализу образцов.

В настоящее время в Тверском государственном университете и ООО «Тидекс» (г. Санкт-Петербург) проведены испытания предлагаемого способа определения идентификации изотопа изотопных разновидностей элементарного германия с высокой степенью изотопной чистоты, и на их основе выпущена технологическая документация на реализацию способа.

Используемые источники

1. Claey's Cor L., Simoen E. Germanium-based technologies: from materials to devices. Berlin: Elsevier, 2007, 480 p.

2. Подкопаев О.И., Шиманский А.Ф. Выращивание монокристаллов германия с низким содержанием дислокаций и примесей. Красноярск: Сиб. федер. ун-т. 2013. 104 с.

3. Гусев А.В., Гибин А.М., Андрющенко И.А., Гавва В.А., Козырев Е.А. Теплоемкость высокочистого изотопно-обогащенного германия-76 в интервале 2-15К // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 9. С. 1868-1870.

4. Померанчук И.Я. О теплопроводности диэлектриков при температурах меньших дебаевской // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 245-254.

5. Померанчук И.Я. Теплопроводность диэлектриков при высоких температурах // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 419.

6. Itoh K.M., Hansen W.L., Haller E.E., Farmer J.W., Ozhogin V.I., Rudnev A., Tikhomirov A.V. High Purity Isotopically Enriched  $^{70}\text{Ge}$  and  $^{74}\text{Ge}$  Single Crystals: Isotope Separation, Purification and Growth // J. of Mater. Research, 1993, v. 8, p. 1341-1347.

7. Ожогин В.И., Инюшин А.В., Талденков А.Н., Тихомиров А.В., Попов Г.Э., Халлер Ю., Ито К. Изотопический эффект в теплопроводности монокристаллов германия // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. В. 6. С. 463-467.

8. Пуранс Ю., Ожогин В.И., Тютюнников С.И. Измерения методом EXAFS спектроскопии с фемтометровой точностью: изотопический эффект в германии // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 395-399.

9. Липский В.А., Получение и оптические свойства высокочистого изотопно обогащенного германия: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Нижний Новгород. 2021. 119 с.

10. ГОСТ 3520-92. Материалы оптические. Методы определения показателей ослабления. Введ. 1993-07-01. М.: Изд-во стандартов. 1992. 20 с.

11. Etchegoin P., Fuchs H.D., Weber J., Cardona M., Pintschovius L., Pyka N., Itoh K., Haller E.E. Phonons in isotopically disordered Ge // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 12661-12671.

12. Смирнов Ю.М., Каплунов И.А. Монокристаллы германия для инфракрасной техники // Материаловедение. 2004. № 5. С. 48-52.

13. Жернов А.П., Инюшкин А.В. Влияние композиции изотопов на фононные моды. Статистические атомные смещения в кристаллах // УФН. 2001. Т. 171. № 8. С. 827-854.

#### Формула изобретения

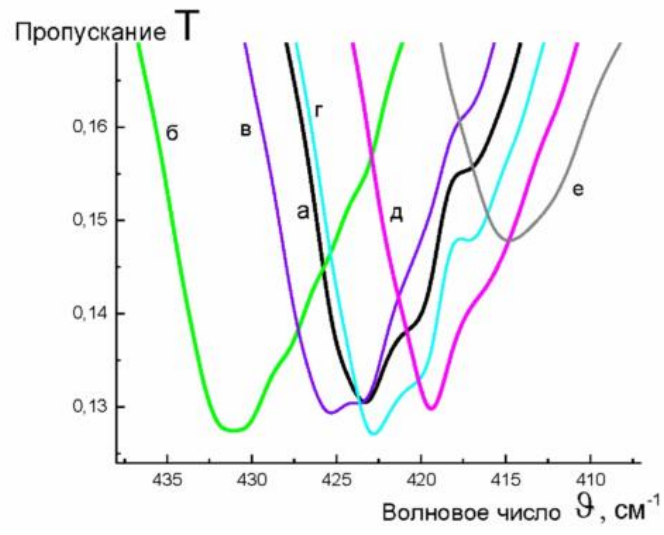
Способ экспресс-анализа объективной идентификации изотопически чистого монокристалла германия, включающий регистрацию фононного поглощения образцов германия с использованием метода ИК спектроскопии, фиксирование пиков фононного поглощения образцов германия в области длин волн 11,8-33,3 мкм, соответствующих волновым числам -  $300-850\text{ см}^{-1}$ , отличающийся тем, что объективную идентификацию изотопически чистых монокристаллов германия из ряда  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$  осуществляют вычислением значения М по волновому числу любого из пиков фононного поглощения в области 11,8-33,3 мкм:

$$M = -\frac{1}{k} \frac{\ln \vartheta_n}{\ln(1,6 \ln \vartheta_0)}$$

где  $\vartheta_n$  - волновое число n-го пика фононного поглощения идентифицируемого изотопически чистого монокристалла германия в области 11,8 - 33,3 мкм, n - порядковый номер пика поглощения;  $\vartheta_0$  - волновое число соответствующего n-го пика фононного поглощения для природного германия  $^{\text{nat}}\text{Ge}$ ; k - коэффициент, находящийся в диапазоне 0,0062-0,0072;

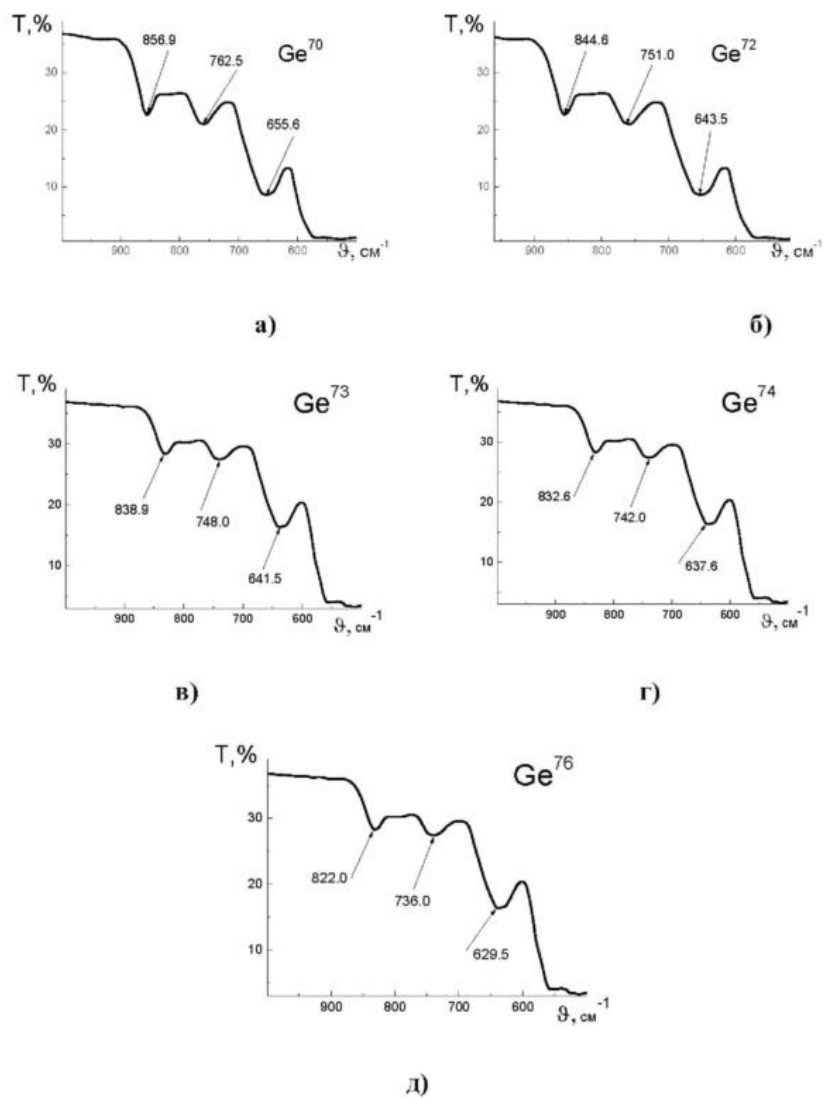
так что М = 70 для  $^{70}\text{Ge}$ , 72 - для  $^{72}\text{Ge}$ , 73 - для  $^{73}\text{Ge}$ , 74 - для  $^{74}\text{Ge}$ , 76 - для  $^{76}\text{Ge}$ .



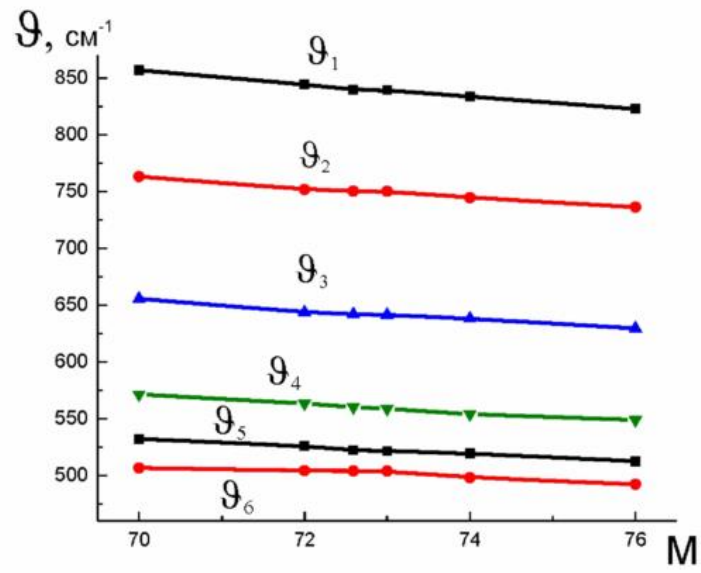


Фиг. 1





д)  
Фиг. 2



Фиг. 3