

근적외선 연속발진 레이저 조사에 의한 게르마늄 광학창 손상 연구

이광현^{*,1)} · 신완순¹⁾ · 강응철¹⁾

¹⁾ 국방과학연구소 국방고등기술원 첨단기술연구센터

Study of Damage in Germanium Optical Window Irradiated by a Near-infrared Continuous Wave Laser

Kwang Hyun Lee^{*,1)} · Wan-Soon Shin¹⁾ · Eung-Cheol Kang¹⁾

¹⁾ *Advanced Technology Agile Development Center, Institute of Defense Advanced Technology Research, Agency for Defense Development, Korea*

(Received 9 September 2013 / Revised 15 December 2013 / Accepted 20 December 2013)

ABSTRACT

The damage in germanium (Ge) optical window irradiated by a near-infrared continuous wave (CW) laser was studied. Laser-induced heating and melting process were surveyed, and the specific laser power and the irradiance time to melt were estimated by numerical simulation. The experiments were also carried out to investigate the macro and micro structure change on Ge window. Results showed that the surface deformation was formed by melting and resolidification process, the damaged surface had a polycrystalline phase, and the transmittance as an optical performance factor in mid-infrared region was decreased. We confirmed that an abnormal polycrystalline phase and surface deformation effect such as hillock formation and roughness increase reduced the transmittance of Ge window and were the damage mechanism of CW laser induced damage on Ge window.

Key Words : Continuous Wave Laser, Ge Window, Laser Induced Damage

1. 서론

고출력 레이저와 광학부품, 수광소자 등의 상호작용에 의한 광학재료의 손상에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다^[1~5]. 레이저 가공 및 무기로 사용되고 있는

대표적인 Nd:YAG(1.064 μm), COIL(1.3 μm) 및 DF(3.8 μm) 등의 고출력 레이저 파장은 대부분 적외선영역이기 때문에, 레이저에 의한 손상은 적외선 영역에서 사용되는 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), MCT(HgCdTe) 및 InSb 등과 같은 재료에 대하여 주로 연구가 수행되었다. 이 중 게르마늄은 기계적 강도가 우수하며 대기 노출에도 안정적인 재질로써 2~13 μm 파장의 중적외선 영역에서 투과도가 우수하기 때문에, 적외선 장

* Corresponding author, E-mail: khlee82@add.re.kr
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

비의 렌즈나 광학창으로 널리 사용되고 있다^{6,7)}.

게르마늄 광학창의 투과도는 온도에 아주 민감하여 온도가 증가하는 경우 성능이 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다. Fig. 1은 온도에 따른 게르마늄의 투과도 변화를 나타낸 것으로 100 °C까지의 투과율 감소는 크게 나타나지 않으나 그 이상으로 온도가 증가되는 경우 투과도는 크게 감소하며 300 °C의 경우 거의 투과가 되지 않는 것으로 나타난다. 또한 온도가 증가되는 경우 투과되는 파장대역이 감소되며 특히 8 μm 이상의 장파장대의 투과율 감소가 크게 나타난다. 1 μm 근처의 근적외선 파장의 레이저가 게르마늄 광학창에 조사되는 경우 레이저는 광학창을 투과하지 못하기 때문에 반사되는 양을 제외한 대부분의 에너지가 광학창에 흡수되며, 흡수된 에너지에 의해 게르마늄의 온도상승으로 인해 기계 및 재료적 변형이 발생한다. 이에 따른 결과로, 광학창의 투과도가 감소하여 본래 광학창의 기능을 일시적 또는 영구히 상실하게 된다.

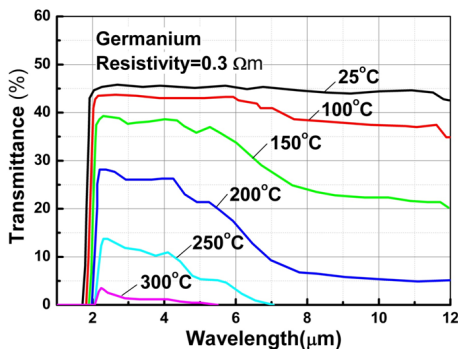


Fig. 1. Transmittance by temperature variation

본 연구에서는 게르마늄 광학창에 1.07 μm 파장의 연속발전 고출력 레이저가 조사될 때 발생하는 손상 효과를 조사하고, 광학창의 기능을 감소시키는 손상메커니즘을 도출하였다. 레이저 조사에 의한 게르마늄 광학창의 열전달 과정을 확인하기 위하여 수치해석을 수행하였으며, 이 결과로부터 게르마늄 광학창의 온도 및 상변화 분포를 예측하고 게르마늄 광학창의 용융에 의한 상변화를 일으킬 수 있는 실험 조건을 도출하였다. 레이저 조사실험을 수행하여 용융 및 재응고된 게르마늄 광학창의 표면 형상, 미세 구조 및 결정상 변화를 측정 및 분석하였으며, 손상된 게르마늄 광학창의 성능 변화를 확인하기 위해 광학창의 광학적 성능변화를 제시하였다.

2. 수치해석

레이저 빔 강도와 조사시간 변화에 따른 게르마늄 광학창의 온도 및 상변화 분포 예측을 위해 수치해석을 수행하였다. 레이저 조사에 의한 게르마늄 광학창의 열전달 해석을 위해 유한체적법(FVM : Finite Volume Method)을 사용하였으며, 상변화를 예측하기 위해 General Enthalpy Method(GEM)를 이용하였다¹⁸⁾. 게르마늄 광학창의 재료 및 광학적 특성은 등방성(isotropic)이며 균일하다고 가정하였다. 수치해석의 정확성을 위해 게르마늄의 물성으로 Table 1과 같이 비열(c_p) 및 열전도도(k)는 온도에 관한 함수를 이용하였다. 단, 밀도(ρ)와 용융잠열(h_f)은 상수로 가정하였다. Fig. 2는 수치해석을 위한 상황을 묘사한 개념도이다. 사용된 레이저 빔의 공간분포와 시편형상이 중심축을 기준으로 대칭임으로 2차원 축대칭으로 가정하여 수치해석을 수행하였다. 원기둥 좌표계를 사용하였으며, r 과 z 는 각각 반경 및 깊이방향의 좌표이다. 이와 같은 상황을 해석하기위해 적용된 비정상 축대칭 2차원 열전달 방정식은 수식 (1)과 같다.

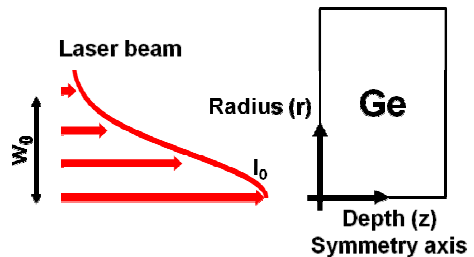


Fig. 2. Scheme for numerical analysis

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\alpha r \frac{\partial h}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha \frac{\partial h}{\partial z} \right) + S \quad (1)$$

여기서, h 는 엔탈피(enthalpy)이며, $\alpha = k/\rho c_p$, cm^2/s 는 열확산계수(thermal diffusivity), S 는 생성항을 나타낸다. 레이저 빔의 공간분포는 가우시안 분포를 적용하였고, 수식 (2)와 같다.

$$S = I_0(1 - R)e^{-r^2/w_0^2} \quad (2)$$

여기서, R 은 표면의 반사율을 나타내며, I_0 는 최대빔 강도, w_0 는 최대빔 강도의 $1/e^2$ 에 해당하는 수치에서

의 빔 반경이다. 1.07 μm 파장에서 게르마늄의 광침투 깊이는 매우 작기 때문에, 입사된 광은 표면에서 모두 흡수하는 것으로 가정하였다.

단일 원소에 대한 가열 및 용융 과정을 모사하기 위해서 V. R. Voller에 의해 제안된 방법을 이용하였다^[8]. 이러한 용융에 따른 엔탈피는 수식 (3)에 의해 계산되어진다. 수식 (4)~(6)은 계산된 온도 조건에 따라 상변화분포를 계산하는 식을 나타낸다.

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T c_p dT + \beta H_f \tag{3}$$

$$\beta = 0 \text{ if } T = T_{\text{solidus}} \tag{4}$$

$$\beta = \frac{T - T_{\text{solidus}}}{T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}} \text{ if } T_{\text{solidus}} < T < T_{\text{liquidus}} \tag{5}$$

$$\beta = 1 \text{ if } T = T_{\text{liquidus}} \tag{6}$$

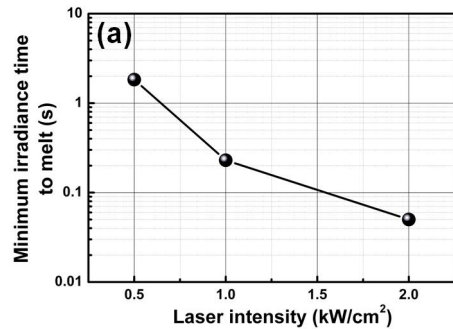
여기서, h_0 는 T_0 에서 온도에서의 에너지이고, h_f 는 게르마늄의 용융잠열이다. T_0 는 상온이고, T_{solidus} 와 T_{liquidus} 는 각각 응고 및 용융 상태에 대한 온도이다. β ($0 \leq \beta \leq 1$)는 용융된 분율(liquid fraction)을 나타낸다. 게르마늄의 응고와 용융온도는 동일하지만, 계산을 위해 온도 차이가 있는 것으로 가정하였다.

Table 1. Material data of germanium

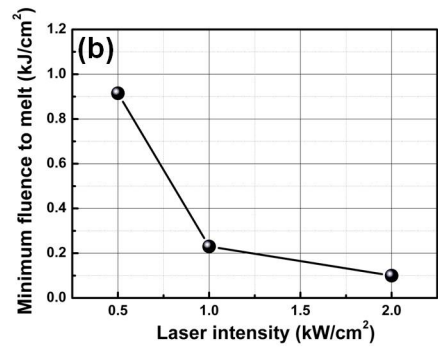
변수(단위) 및 기호	값 및 수식	비고
밀도(g/cm ³), ρ	5.3267	[9]
비열(J/g-K), c _p	(-3.58E-8)T ² + (9.34E-5)T+0.2805	[10,11]
열전도도(W/cm-K), k	675T ^{-1.23}	[11]
용융잠열(J/g), h _f	466.5	[9]
용융온도(K), T _{liquidus}	1213	[9]
응고온도(K), T _{solidus}	1212	가정
반사율(λ = 1.07 μm), R	0.3834	측정

레이저 조사실험을 위한 조건을 도출하기 위해 수치해석으로부터 계산된 게르마늄 광학창을 용융하기

위한 최소 레이저 조사시간과 에너지 밀도를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 3(a)는 레이저 빔 강도에 따른 용융 온도까지 도달하기 위한 최소 시간을 나타낸다. 이 그래프 상에서 빔 강도에 따른 조사시간은 0.5 kW/cm²에서 1.83 초, 1.0 kW/cm²에서 0.23 초, 2.0 kW/cm²에서 0.05 초였다. 레이저 빔 강도가 높을수록 용융을 위한 조사시간은 급격하게 감소함을 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)의 에너지 밀도 그래프는 레이저 빔 강도와 조사시간의 곱으로 계산된 것이다. 빔 강도가 상대적으로 높은 경우 낮은 에너지로도 용융이 발생할 수 있음을 보여준다. 위 계산은 결과를 근거로 실험조건을 도출한 결과를 Table 2에 나타내었다.



(a) laser irradiation time



(b) fluence

Fig. 3. Laser intensity for melting

Table 2. Laser irradiation condition

조건	레이저 빔 강도 (kW/cm ²)	조사시간 (초)	에너지 밀도 (kJ/cm ²)
A	1.0	0.3	0.3
B	2.0	0.1	0.2

Fig. 4와 5는 수치해석으로부터 계산된 Table 2의 조건에서의 게르마늄 광학창의 온도 및 상분포를 나타낸다. 온도 분포의 경우 레이저의 조사조건과 상관 없이 레이저의 공간분포인 가우시안 분포와 유사하게 중심영역에서 온도가 높고 주변으로 갈수록 온도가 낮게 나타났다. 조건 ‘B’(Fig. 5)의 경우, 에너지 밀도가 조건 ‘A’(Fig. 4)에 비해 낮음에도 최고 온도가 최대 중심온도가 1490 K로 조건 ‘A’의 비해 200 °C 이상 높게 나타났으며, 전후면의 온도차도 700 °C 이상 크게 나타났다. 이는 조사되는 레이저의 빔 강도에 차이에 의한 것으로, 빔 강도가 큰 경우 주변으로 전달되는 열량이 상대적으로 작기 때문에 중심영역에 누적되는 에너지량이 크게 작용된다. 이 결과 조건 ‘B’의 경우 용융반경과 깊이는 1.220 mm, 127 μm로, 조건 ‘A’의 0.550 mm, 45.7 μm에 비해 더 넓고 깊게 나타날 것으로 예측되었다. 이 결과로부터 용융 영역의 크기는 조사시간이나 에너지 밀도 보다 레이저 빔 강도에 더 큰 영향을 받음을 나타낸다.

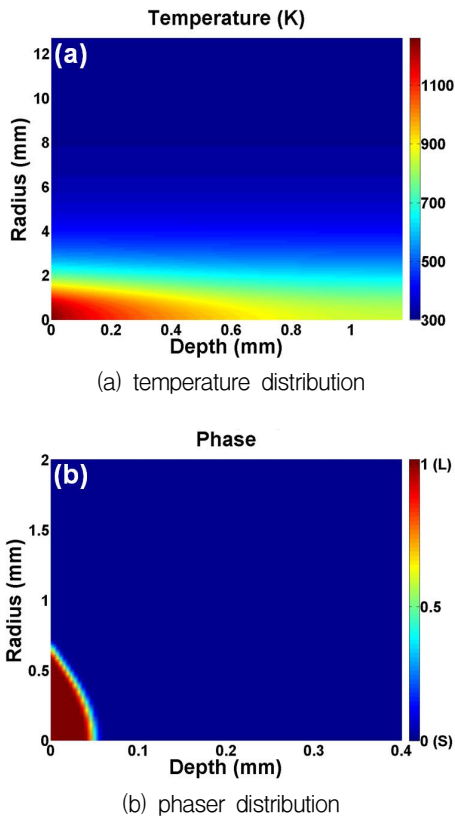


Fig. 4. Calculated results by condition “A”

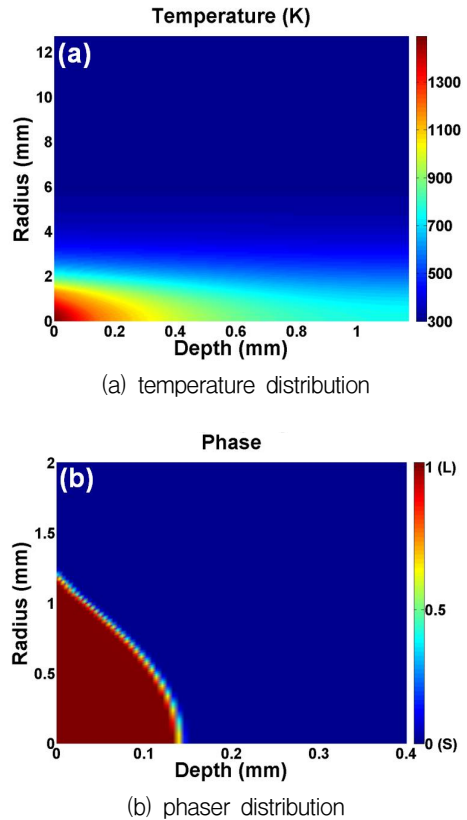


Fig. 5. Calculated results by condition “B”

3. 실험장치 및 방법

연속발진 근적외선 레이저 조사에 의한 게르마늄 광학창의 손상효과를 조사하기 위해 Fig. 6의 장치 구성으로 실험을 수행하였다. 사용한 레이저는 최대출력 1 kW의 연속발진형 광섬유 레이저(YLS-1000-SM, IPG Photonics)로서 주요사양은 Table 3에 나타내었다. 레이저 조사 조건은 수치해석으로부터 선정된 Table 2의 조건을 적용하였다. 표적으로 직경 25.4 mm, 두께 1.2 mm의 게르마늄 광학창 시편을 사용하였다.

실험에 사용된 레이저 빔 형상은 beam profiler (BeamGage, OPHIR)에 의해 측정하였으며, 레이저 빔 강도는 beam splitter를 이용하여 laser power meter (NOVA-II, OPHIR)로 확인하였다. 실시간으로 레이저와 상호작용하는 게르마늄 광학창을 관찰하기 위해서 레이저 섬광을 차단하는 filter를 앞단에 장착한 CCD 카메라를 기록장치에 연결하여 시편의 형상 변화를 촬

영하였다. 손상된 게르마늄 광학창 시편의 표면 미세 구조는 전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 100~20,000배의 배율로 측정하였다. 게르마늄 광학창 시편의 결정성은 X선 회절 분석(XRD : X-Ray Diffraction)을 이용하여 확인하였으며, 광파장에 따른 투과 및 반사율은 분광기(Cary 5G, Varian)를 이용하여 측정하였다.

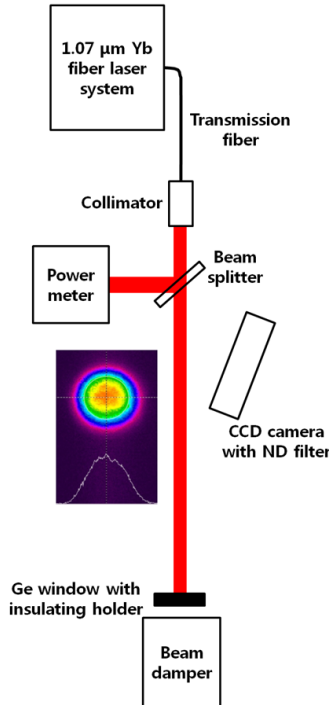
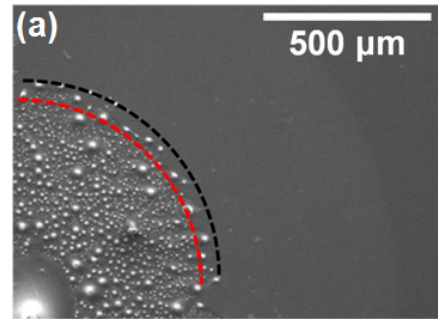


Fig. 6. Scheme for laser irradiation experiment

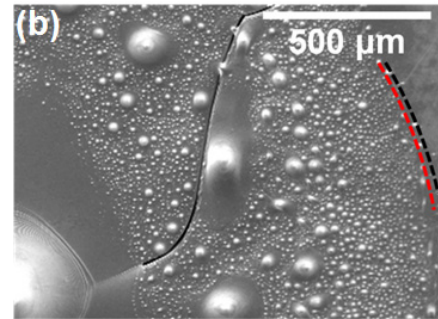
Table 3. Laser specification

항 목	사 양	비 고
이득매질	Yb-doped fiber	
발전 방식	CW, QCW(최대 5 kHz)	
파장	$\lambda = 1.07 \mu\text{m}$	
출력	최대 $P = 1 \text{ kW}$	
편광	Random	
빔지름	$d = 5.85 \text{ mm}$	Collimator 출구
빔품질	$M^2 = 1.05$	가우시안 빔
빔발산각	$\theta = 0.24 \text{ mrad}$	Full angle

4. 결과 및 분석



(a) condition "A"



(b) condition "B"

Fig. 7. Comparison of measured(black dot line) and calculated(red dot line) molten pool radius

Fig. 7은 레이저 조사조건에 따라 실험한 게르마늄 광학창의 표면 SEM 이미지(100배)로, 실측 및 계산된 용융 반경을 비교하여 나타낸 것이다. 용융반경은 표면의 형상이 변형된 영역까지로 설정하였다. 일반적으로 레이저에 의해서 물질 표면이 용융되면 용융 연못(molten pool)이 형성되고, 고체 상태와 액체 상태의 계면과 액체 상태 내부의 온도차에 의해 용융 연못 내의 대류현상이 발생한다^[12~14]. 레이저 조사가 종료되어 용융된 게르마늄이 고체로 재응고될 때, 용융 연못의 대류와 점성에 의해 Fig. 7과 같이 원뿔 모양의 hillock이 형성된다^[14]. 그러므로 표면 변화가 나타난 곳까지 레이저 조사에 의해 용융온도 이상으로 온도가 상승했고, 액상으로 존재했던 영역이라고 판단하는 것이 타당하다. 조건 A로 실험했을 때는 Fig. 7(a)와

같이 측정치가 계산치보다 5.9 % 정도 크게 측정되었으며, 조건 B로 실험한 Fig. 7(b)의 경우, 그 증가치는 6.2 % 였다. 이러한 차이는 상당히 작은 양으로 계산 과정에서 사용된 광학 및 열적 물성 오차와 용융 연못 내의 대류현상 등을 고려하지 않았기 때문에 발생한 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 제시한 수치해석 방법이 레이저 조사에 의한 게르마늄 광학창의 가열 및 용융해석 도출에 적합한 방법이라고 판단하였다.

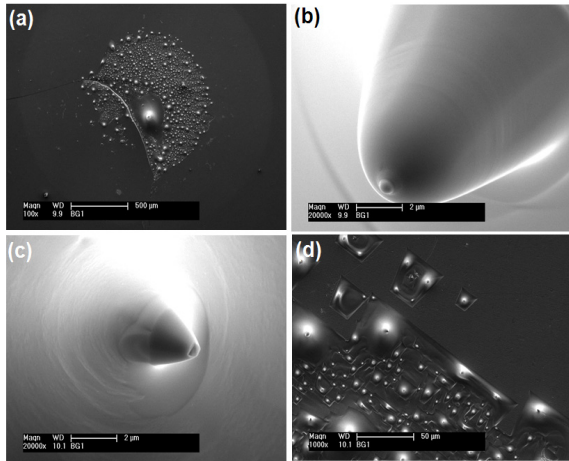


Fig. 8. SEM images by condition “A” (a) laser irradiation area(100x) (b) central hillock(20000x) (c) hillock of molten pool edge(20000x) (d) edge area of molten pool(1000x)

Fig. 8은 조건 A로 실험한 게르마늄 광학창 표면 미세구조를 분석하기 위해 촬영한 SEM 이미지들을 나타낸다. Fig. 8(a)는 전체 레이저 조사 영역에 대해서 용융된 영역을 나타낸다. 용융영역은 재응고에 의한 hillock들과 크랙이 나타났으며, 그 외의 영역은 열에 의해 표면 흔적만 남아있다. Fig. 8(b)는 중심 hillock의 최상단부이다. 측면의 일정한 결 무늬들은 재응고 결정 성장에 의해 생성된 것이며 중심을 기준으로 6방향 대칭성을 가지고 있다. 이것은 게르마늄 결정의 (111) 방향과 관계된 것으로 판단되며 재결정화 과정에 의한 것이다. 마치 게르마늄 잉곳 성장에서 나타난 모습과 유사하다^[15]. Fig. 8(c)는 용융영역 가장자리 근처의 hillock이다. 위에서 설명한 것과 비슷한 구조를 가지고 있으며 중심에 비해 온도차가 상대적으로 작은 영역이기 때문에 성장높이도 작다. Fig. 8(d)는 용융영역 가장

자리를 나타낸 것으로, 레이저에 조사에 의한 열응력 발생으로 크랙이 형성되었으며, 사각형 크랙 안에 용융 연못 형성과 재응고에 따른 hillock이 나타났다.

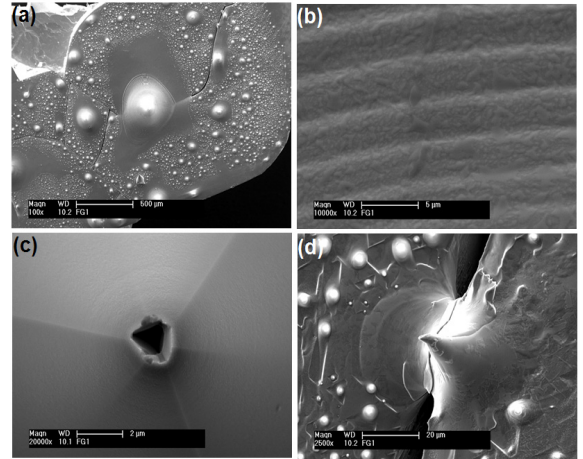


Fig. 9. SEM images by condition “B” (a) laser irradiation area(100x) (b) step growth region of central hillock(10000x) (c) hexagonal growth detected from hillock in molten pool(20000x) (d) hillock created on cracked area(2500x)

Fig. 9는 조건 B로 실험한 게르마늄 광학창의 SEM 이미지들이다. Fig. 9(a)는 전체 레이저 조사 영역에 대해서 용융된 영역이며, 조건 A의 경우보다 더 넓은 영역이 용융되었음을 확인하였다. 또한 급격한 열팽창에 의해 크랙 및 파단이 발생하였고, 이와 동시에 용융이 되었음을 생성된 hillock들을 통해 유추할 수 있다. Fig. 9(b)는 중심 hillock의 하단부에서 재응고 성장에 의해 형성된 terrace 구조이다. 이러한 terrace 구조는 급격한 온도차에 의해 형성되며, 재응고 과정에서 계단 성장 메커니즘에 의해 설명할 수 있다^[16]. Fig. 9(c)는 뚜렷한 육방형 재결정 성장을 보여주는 hillock 이미지이다. 이것은 게르마늄 (111) 결정방향 성장에서 나타나는 모습이다. Fig. 9(d)는 파단영역에서 용융 및 재응고에 의해 형성된 hillock으로, 레이저 조사 초기에 크랙이 발생하고, 온도 상승에 의한 용융과 레이저 조사 후의 재응고에 의해 hillock이 발생한 것이다.

Fig. 10은 손상된 게르마늄 광학창의 결정변화를 확인하기 위해 XRD를 이용하여 측정된 결과를 나타낸다. 실험 전에 측정된 게르마늄 광학창은 (311)의 주 결정방향과 (200) 방향도 혼합된 다결정을 나타내었

나, 손상된 게르마늄 광학창은 기본 결정방향과 함께 비정상적인 결정방향도 함께 측정되었고, 그 위치는 $2\theta = 29.67^\circ$ 이다. Powder Diffraction File(PDF)을 참고하여 분석했을 때, 이것과 가장 가까운 결정 방향은 (111) 방향($2\theta = 27.31^\circ$) 이다^[17]. 또한 순수한 Ge 시편을 사용했으며, SEM 분석결과 여러 hillock에서 6방향 결정성장 구조가 보임에 따라 비정상적인 결정방향은 (111) 방향에 가까운 것으로 예상된다. 이 두 결정 방향사이의 Bragg 각도차이는 2.35° 정도이며, Bragg 회절법칙에 의해 계산된 격자간격의 감소량은 0.15 \AA 이다. 따라서 이러한 차이는 레이저 조사에 의한 급격한 hillock 성장과정 중에 열응력이 가해졌고, 이것으로 인해 격자 간격이 축소된 (111) 방향 성장이 나타난 것으로 설명할 수 있다.

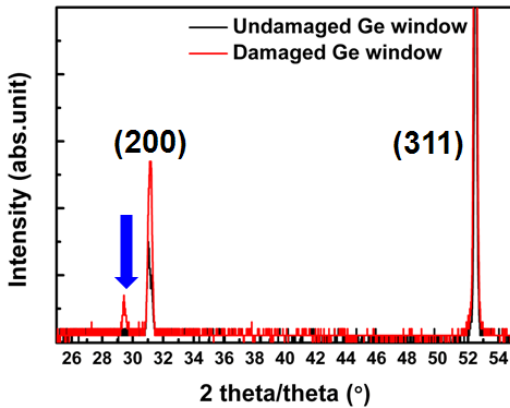


Fig. 10. XRD pattern of undamaged and damaged Ge windows

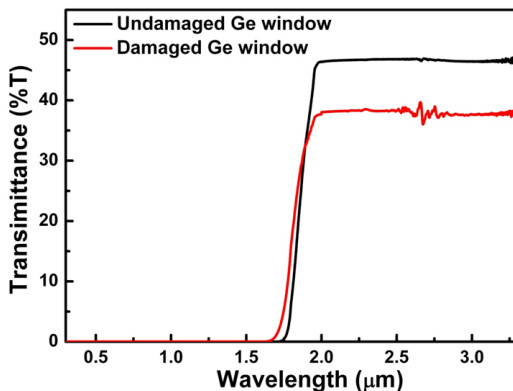


Fig. 11. Transmittance of undamaged and damaged (condition "A") Ge windows

Fig. 11은 $0.2 \mu\text{m} \sim 3.3 \mu\text{m}$ 의 파장영역에서 측정된 투과도 분포를 나타낸다. 게르마늄의 Band gap은 $1.88 \mu\text{m}$ 이기 때문에, 손상되지 않은 시편과 손상된 게르마늄 광학창 모두 자외선, 가시광선 및 근적외선의 빛은 투과되지 못하고 대부분 반사 또는 흡수된다. 손상된 게르마늄의 중적외선 영역에서의 투과도는 손상되지 않은 광학창 대비 19.6 % 감소되었다. 이것은 손상영역에서 재응고에 의한 새로운 결정방향 생성과 표면 미세구조 변화에 의한 hillock 형성 및 거칠기 증가로 비정상적인 흡수가 발생했기 때문이다. 즉, 구조적 향상뿐만 아니라 재료적 특성 변형에 의해 광학 물성이 변했음을 나타낸다.

5. 결론

근적외선 연속발진 고출력 레이저 조사에 의한 게르마늄 광학창의 손상에 대한 연구를 수행하였다. 수치해석을 수행하여 게르마늄 광학창의 온도 및 상변화 분포를 예측하고 게르마늄 광학창의 용융에 의한 상변화를 일으킬 수 있는 실험 조건을 도출하였다. 레이저 조사실험을 수행하여 용융 및 재응고된 게르마늄 광학창의 표면 형상, 미세 구조 및 결정상 변화를 측정 및 분석하였으며, 레이저 조사에 의한 게르마늄 광학창의 손상으로 용융 및 재응고 과정에서 생성된 hillock 들이 형성되었으며, (111)방향 결정성장과 다결정화 현상을 확인하였다. 또한, 이러한 재료적 특성 변형으로 손상된 게르마늄 광학창의 투과도가 감소함을 확인하였다.

References

- [1] M. Bertolotti, F. De Pasquale, P. Marietti, D. Sette, and G. Vitali, "Laser Damage on Semiconductor Surfaces," J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 10, pp. 4088-4090, 1967.
- [2] X. Wang, Y. Qin, B. Wang, L. Zhang, Z. Shen, J. Lu, and X. Ni, "Numerical and Experimental Study of the Thermal Stress of Silicon Induced by a Millisecond Laser," Appl. Optics, Vol. 50, No. 21, pp. 3725-3732, 2011.
- [3] A. V. Kuanr, S. K. Bansal, and G. P. Srivastava,

- “Laser-induced Damage in InSb at 1.06 μm Wavelength-a Comparative Study with Ge, Si and GaAs,” *Opt. Laser Technol.*, Vol. 28, No. 5, pp. 345-353, 1996.
- [4] K. Diener, L. Gernandt, J.-P. Moeglin, and P. Ambs, “Study of the Influence of the Nd:YAG Laser Irradiation at 1.3 μm on the Thermal-mechanical-optical Parameters of Germanium,” *Opt. Laser Eng.*, Vol. 43, No. 11, pp. 1179-1192, 2005.
- [5] W.-S. Shin, H.-J. Choi, B.-S. Park, J.-H. Lee, E.-C. Kang, “Performance Analysis of the Germanium Window Under 1.07 μm High Power Laser Irradiation,” 2009 Conference of KIMST, 2009.
- [6] C. Claeys and E. Simoen, *Germanium-based Technologies* (Elsevier, 2007), Chap. 1. p. 19.
- [7] D. C. Harris, “Durable 3-5 μm Transmitting Infrared Window Materials,” *Infrared Phys. Techn.* Vol. 39, No. 4, pp. 185-201, 1998.
- [8] C. R. Swaminathan and V. R. Voller, “A General Enthalpy Method for Modeling Solidification Processes,” *Metall. Mater. Tras. B*, Vol. 23B, No. 5, pp. 651-664, 1992.
- [9] A. Goldsmith, T. E. Waterman, and H. J. Hirschborn, “Germanium (Ge)” in *Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials* (Macmillan, 1961).
- [10] A. S. Okhotin, A. S. Pushkarskii and V. V. Gorbachev, “Germanium (Ge)” in *Thermophysical Properties of Semiconductors* (Atom Publ. House, 1972).
- [11] J. K. Chen, D. Y. Tzou, and J. E. Beraun, “Numerical Investigation of Ultrashort Laser Damage in Semiconductors,” *Int. J. Heat Mass Tran.*, Vol. 48, No. 3-4, pp. 501-509, 2005.
- [12] M. L. Dawes, J. T. Dickinson, L. C. Jensen, and S. C. Langford, “Structures Obtained from Resolidification of Flame-melted Single-crystal Germanium,” *Nanotechnology*, Vol. 5, No. 2, pp. 101-112, 1994.
- [13] A. P. Singh, A. Kapoor, K. N. Tripathi, “Recrystallization of Germanium Surfaces by Femtosecond Laser Pulses,” *Opt. Laser Technol.* Vol. 35, No. 2, pp. 87-97, 2003.
- [14] D. C. Emmony, N. J. Phillips, J. H. Toyer, and L. J. Willis, “The Topography of Laser-irradiated Germanium”, *J. Phys. D Appl. Phys.*, Vol. 8, No. 13, pp. 1472-1479, 1975.
- [15] C. Claeys and E. Simoen, *Germanium-based Technologies* (Elsevier, 2007), Chap. 1. p. 18.
- [16] A. K. Jena and M. C. Chaturvedi, *Phase Transformation in Materials* (Prentice Hall, 1992), Chap. 6. p. 192
- [17] JCPDS-ICDD, PDF-2 database Sets 1-42 (1992) for Ge file No. 4-0545 and GeIII file No. 17-900.