

УДК 53.098

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

© 2024 г. К. А. Мариничева¹, А. И. Иванова^{1,*}, И. А. Каплунов¹, К. А. Егорова¹, С. А. Третьяков¹, Е. В. Барабанова¹, П. А. Ракунов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», Тверь, Россия

* E-mail: Ivanova.AI@tversu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Представлены результаты экспериментальных исследований структуры, параметров поверхности и оптических свойств монокристаллов германия, подвергнутых воздействию знакопеременного магнитного поля. Обнаружены изменения рельефа и параметров шероховатости поверхности кристаллов, а также снижение их коэффициентов оптического пропускания в диапазоне 1.8–23 мкм после обработки магнитным полем.

Ключевые слова: монокристаллы германия, знакопеременное магнитное поле, профиль поверхности, оптическое пропускание

DOI: 10.31857/S0367676524050155, EDN: QEMEFJ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время развивается направление исследований, связанное с изучением влияния постоянных (ПМП) и импульсных магнитных полей (ИМП) различной индукции на структуру и свойства магнитно-неупорядоченных материалов. Обнаруживаются общие закономерности, а именно — магнитное поле (МП) вызывает переход материала в новое состояние (изменение физических свойств), за которым следуют процессы релаксации этих свойств после отключения поля. В работах [1, 2] авторами описан магнитопластический эффект, исследования [3, 4] отражают изменения сегнетоэлектрических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов при обработке постоянным МП. Автором [5] проведен анализ кратковременного воздействия слабого (< 0.5 Тл) импульсного МП на кристаллы кремния, выращенного методом Чохральского. При этом обнаружены долговременные процессы (сотни часов при комнатной температуре), сопровождающиеся существенным смещением спектров поглощения и отражения излучения. Особый интерес представляют полупроводниковые кристаллы, на свойства которых влияет воздействие ИМП и ПМП. В работе [6] описаны эффекты магнитоиндуцированного изменения твердости и шероховатости поверхности кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl, Fe), вызванные воздействием ИМП. Значительное количество исследований посвящено влиянию импульсных магнитных полей на механические свойства и процессы образования

дефектных кластеров в объеме и на поверхности кристаллов кремния [7–9]. Результаты экспериментов по обработке кристаллов германия в импульсном магнитном поле с индукцией $B = 0.12$ Тл представлены в [10]: наблюдалось изменение топологии поверхности, а также микротвердости исследуемых кристаллов. Данные исследования демонстрируют возможность модифицирования поверхности и свойств диамагнитных материалов постоянными импульсными магнитными полями.

Монокристаллический германий (Ge) активно применяется в наукоемких и высокотехнологичных промышленных отраслях, в частности, таких, как оптика и электроника [11, 12]. Применимость материала обусловлена его характеристиками: электрофизическими, оптическими свойствами, внутренней структурой, параметрами поверхности, легирующей примесью [13]. Поверхность оказывает влияние на их эксплуатационные параметры и работоспособность изделия в целом, в частности, на оптические свойства монокристаллов германия, прозрачных в инфракрасной области спектра. В настоящей работе представлены исследования влияния силовых полей, а конкретно, магнитного поля, на поверхность и свойства монокристаллического германия.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Монокристаллы выращены способом Чохральского в вакууме в кристаллографическом направлении

[111]. Образцы вырезались из выращенных монокристаллов и затем обрабатывались по оптической технологии: шлифовка порошками корунда различной зернистости (М40, М28, М10) и затем полировка поверхности на кремниевой подложке с использованием суспензий алмазных порошков АСМ 3/0, АСМ 1/0. Легирование кристаллов сурьмой при выращивании позволило получить образцы электронного типа проводимости с различным удельным электросопротивлением (ρ): 47, 16, 17 и 0.5 Ом·см. Готовые образцы имели форму одинаковых плоскопараллельных пластин с размерами 10 × 10 мм, толщина образцов составляла 5 мм.

Магнитное поле создавалось системой постоянных магнитов NdFeB, состоящей из двух concentрически расположенных магнитных цилиндров, (каждый из которых построен по принципу дипольной Хальбах-структуры) и позволяющей создать сильное магнитное поле с высокой однородностью. За один оборот (360°) поле менялось дважды; время оборота составляло 15 секунд. Магнитное поле в рабочей области менялось от -1.85 до $+1.85$ Тл, время воздействия поля на кристалл составляло 3 мин.

Качество поверхности оптических элементов определяется, в том числе, шероховатостью поверхностного слоя. Для анализа профиля поверхности и определения шероховатости поверхности были использованы методы бесконтактной оптической профилометрии и сканирующей зондовой микроскопии. Обработка данных проводилась с помощью модульной программы анализа данных сканирующей зондовой микроскопии и профилометрии Gwyddion. Исследование оптического пропускания полированных образцов германия проводилось на фурье-спектрометре Tensor-27, позволяющем регистрировать инфракрасные спектры пропускания и отражения веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

До и после воздействия магнитного поля на образцы были последовательно исследованы параметры поверхности монокристаллов германия с удельным электросопротивлением 17, 47 и 0.5 Ом·см. Обнаружена общая тенденция для всех кристаллов: сразу после воздействия знакопеременного магнитного поля (ЗМП) наблюдались изменения профиля поверхности, уменьшение параметров шероховатости, а также образование сколов на поверхности, размеры которых варьировались от 20 нм до 1 мкм. Тепловое воздействие на кристаллы во время обработки магнитным полем исключалось, любые тепловые колебания в измерительной системе отсутствовали, что подтверждалось контролем температуры в течение всего измерительного цикла. Дальнейшее изменение профиля поверхности фиксировалось через 24, 48, 168, 336 и 720 ч. Во всех исследуемых кристаллах с течением времени наблюдалось постепенное увеличение параметров шероховатости до исходных значений и до значений, превышающих исходные величины.

На рисунках 1а и 1б представлены линейные профили поверхности монокристалла германия ($\rho = 17$ Ом·см) до воздействия знакопеременного магнитного поля и спустя 48 ч. Измерения, проводимые через 24–48 ч, показали уменьшение параметров шероховатости поверхности и изменение формы профиля. Наблюдались изменения волнистости поверхности, характеризующейся неровностями, имеющими значительно больший шаг, чем неровности, образующие шероховатость. Спустя 168–336 ч наблюдались новые изменения параметров профиля, которые приблизились к исходным значениям. Необходимо отметить, что профилометрические измерения проводились в одном и том же поле зрения.

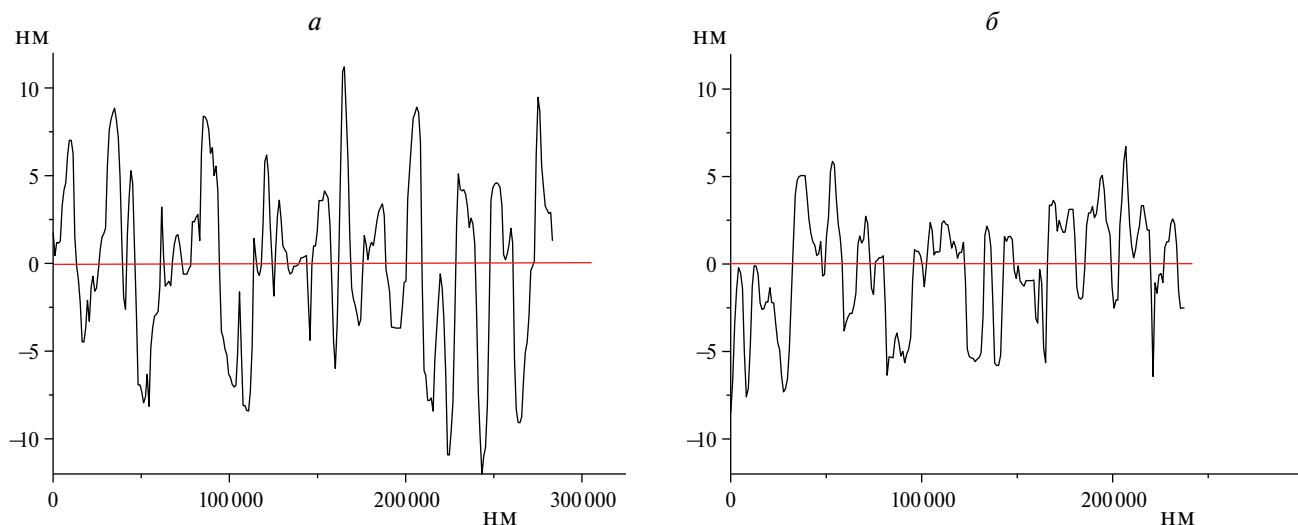


Рис. 1. Профилограммы поверхности германия ($\rho = 17$ Ом·см) до воздействия (а) и после воздействия знакопеременного магнитного поля (через 48 ч) (б).

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности монокристалла германия до и после воздействия знакопеременного магнитного поля

	S_a , нм	S_z , нм	S_p , нм	S_v , нм	S_q , нм
Ge 17 Ом·см до поля	2.31	11.02	4.65	6.37	2.66
Ge 17 Ом·см после 48 ч	0.82	6.35	2.87	3.38	1.02
Ge 17 Ом·см после 336 ч	2.46	18.36	10.04	9.32	3.67
Ge 47 Ом·см до поля	3.11	18.02	10.05	10.37	3.84
Ge 47 Ом·см после 48 ч	1.95	15.00	9.17	8.20	2.50
Ge 47 Ом·см после 336 ч	3.80	30.01	20.04	15.32	4.67
Ge 0.5 Ом·см до поля	3.45	16. 28	13. 42	10.80	4.25
Ge 0.5 Ом·см после 48 ч	2.04	13.14	10.15	6.76	2.88
Ge 0.5 Ом·см после 336 ч	5.69	25. 31	24. 89	16.37	6.18

В таблице 1 представлены значения параметров шероховатости исследуемых монокристаллов германия: S_a — средняя шероховатость, S_z — максимальная высота поверхности, S_p — максимальная высота пика, S_v — максимальная глубина впадины, S_q — среднеквадратичная шероховатость). Поверхность монокристаллов германия была исследована на сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator полуконтактным методом, что обеспечивает минимальное время воздействия зонда на поверхность, при этом измеряемые сигналы достаточны для детектирования.

На рисунках 2а–г представлены 3D-профили поверхности монокристалла германия ($\rho = 17$ Ом·см), полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа. Изначально поверхность образца имеет мелкозернистую структуру, которая обусловлена особенностями обработки кристаллов абразивными порошками. Воздействие знакопеременного магнитного поля приводит к изменению топологии поверхности: сначала наблюдается разрыхление поверхности (48 ч), зернистость сглаживается, уменьшается высота профиля. После 168 ч отчетливо визуализируется ориентированная деформация зернистой структуры, с течением времени поверхность приближается к исходной, но с большей высотой профиля.

Подобные изменения топологии поверхности в кристаллах кремния и арсенида галлия, подвергнутых воздействию импульсного магнитного поля, описаны в работах [7, 9]. Предполагается, что реконструкция поверхности кристалла обусловлена образованием новых дефектных комплексов под воздействием ИМП. Известно, что в процессе роста полупроводников, в частности кремния и германия, в кристаллы попадают электрически нейтральные примеси, такие как кислород, углерод и другие, атомы которых преимущественно занимают междоузельные позиции в решетке. В результате воздействия ИМП возможно образование

кислородно-вакансионных центров, обладающих высокой подвижностью. Такие процессы, как образование дефектных комплексов в приповерхностных слоях, диффузия новых вакансий вглубь кристалла, поток собственных атомов кристалла к поверхности, могут приводить к изменению структуры и топологии поверхности. Подобные кластеры обнаружены методом плазмохимического травления и визуализированы в кристаллах германия, подвернутых воздействию ИМП [10]. В работе [14] путем исследования рассеяния лазерного излучения исследовалась концентрация и размеры микродефектов в полупроводниках. Сделан вывод, что примесные скопления (примесные «облака») в кремнии и германии инициированы кислородом. При этом происходит изменение примесного состава электрически активных примесей (примесная неоднородность) около такого микродефекта. Микродефект действует как сток для примесей и приводит к локальному изменению концентрации примеси. При низких (близких к комнатной) температурах картину дополняет процесс взаимодействия кислорода с быстродиффундирующими примесями, что приводит к образованию электрически активных комплексов.

Изменение структуры поверхности сопровождается изменением оптического пропускания материала. На рисунке 3 представлены спектры оптического пропускания образца монокристалла германия ($\rho = 47$ Ом·см), подвергнутого воздействию знакопеременного магнитного поля. После воздействия магнитного поля коэффициент оптического пропускания уменьшился, затем с течением времени наблюдалось некоторое его увеличение. Кристаллы германия с удельным сопротивлением 17 и 0.5 Ом·см демонстрируют схожую динамику изменения коэффициента пропускания T : сначала наблюдается уменьшение коэффициентов пропускания по сравнению с исходными значениями, затем значения T идут вверх (табл. 2).

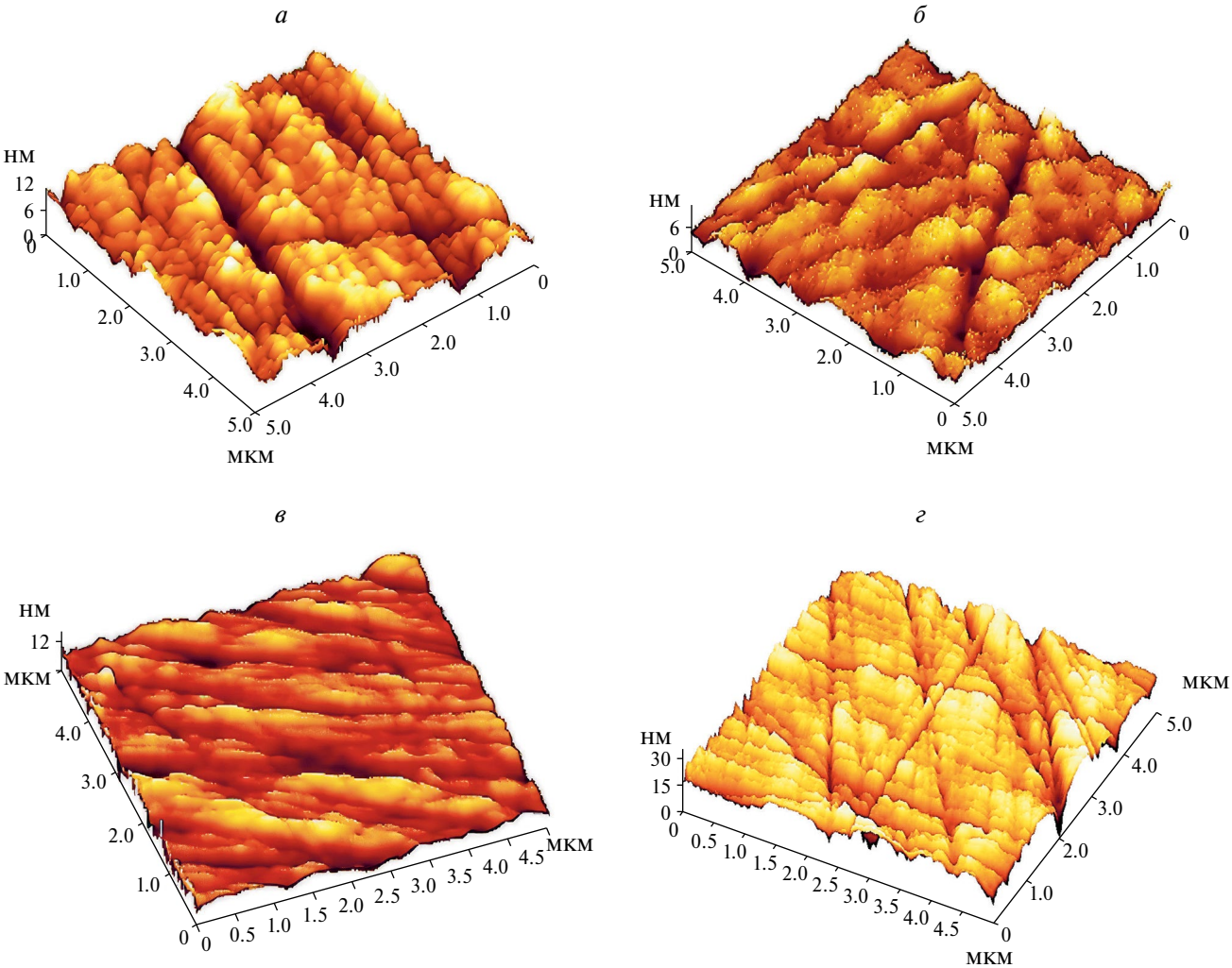


Рис. 2. 3D профили поверхности монокристалла германия: (а) — до воздействия поля; (б) — через 48; (в) — через 168; (г) — через 720 ч после воздействия поля. Размер изображения 5×5 мкм.

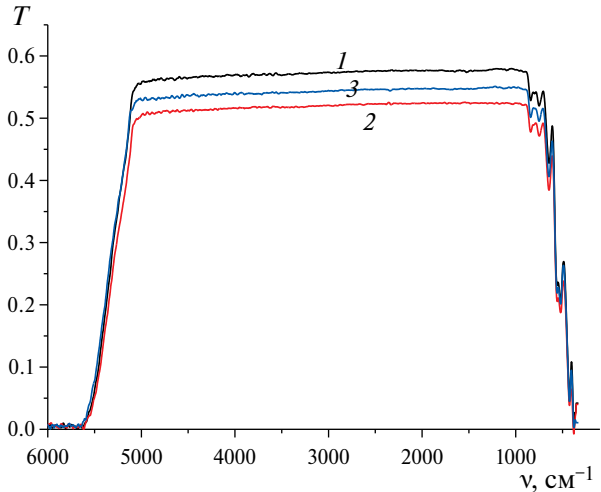


Рис. 3. Спектры пропускания монокристалла Ge ($\rho = 47 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) до и после воздействия магнитного поля: 1 — исходный, 2 — через 48 ч, 3 — через 336 ч после воздействия поля.

Таблица 2. Значения коэффициентов оптического пропускания монокристаллов на длине волны $\lambda = 10.6 \text{ мкм}$

	$T, (\%)$ исходный	$T, (\%)$ 48 ч после ЗМП	$T, (\%)$ 336 ч после ЗМП
Ge (17 Ом·см)	57.8	55.2	56
Ge (47 Ом·см)	57.3	52.2	54.8
Ge (0.5 Ом·см)	52.3	49.5	50.8

Полученные результаты свидетельствуют о том, что причиной уменьшения оптического пропускания является изменение рельефа поверхности и появление сколов в областях образца с повышенными упругими напряжениями. Указанный процесс вызван образованием примесно-дефектных кластеров (преимущественно кислородных) как в поверхностных слоях, так и в объеме кристалла. Как показано

авторами статьи [6], с течением времени размеры и количество примесно-дефектных кластеров уменьшаются, что приводит к релаксации параметров поверхности. Наблюдения за изменениями топологии поверхности всех исследуемых кристаллов показали, что с течением времени происходит уменьшение размеров сколов на 60—80%. Это позитивно отражается на оптическом пропускании кристаллов германия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что в результате воздействия знакопеременного магнитного поля с максимальной индукцией 1.85 Тл на монокристаллический германий, происходит немонотонное изменение шероховатости оптической поверхности: в течение первых 48 часов после воздействия магнитного поля параметры шероховатости поверхности кристалла уменьшаются; затем наблюдается постепенное увеличение параметров шероховатости до исходных значений. Визуализированы изменения структуры поверхности кристаллов после обработки в магнитном поле: наблюдается ориентированная деформация зернистой структуры поверхности кристалла, которая со временем (> 500 часов) релаксирует до исходного состояния. Обнаружено влияние магнитного поля на оптическое пропускание монокристаллов германия, связанное с изменением структуры поверхности. Предполагается, что реконструкция поверхности обусловлена изменением исходной дефектной структуры и подвижностью дефектов, стимулированными воздействием знакопеременного магнитного поля.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alshits V.I., Darinskaya E.V., Koldaev M.V., Petrzhik E.A.* // Dislocations in Solids. V. 14. Amsterdam: Elsevier, 2008. P. 333.
2. *Югова Т.Г., Белов А.Г., Князев С.Н.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 11; *Yugova T.G., Belov A.G., Knyazev S.N.* // Crystallogr. Rep. 2020. V. 65. No. 1. P. 7.
3. *Левин М.Н., Постников В.В., Палагин М.Ю., Косцов А.М.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 3. С. 513; *Levin M.N., Postnikov V.V., Palagin M.Y., Kostsov A.M.* // Phys. Solid State. 2003. V. 45. No. 3. P. 542.
4. *Гриднев С.А., Дрождин К.С., Шмыков В.В.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 6. С. 1135; *Gridnev S.A., Drozhdin K.S., Shmykov V.V.* // Crystallogr. Rep. 1997. V. 42. No. 6. P. 1058.
5. *Постников В.В.* Фазовые и структурные превращения в диамагнитных материалах после воздействия слабых магнитных полей. Дисс. ... доктора физ.-мат. наук. Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 2004. 338 с.
6. *Волчков И.С., Ополченцев А.М., Павлюк М.Д., Каневский В.М.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 746; *Volchkov I.S., Opolchentsev A.M., Pavlyuk M.D., Kanevsky V.M.* // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. No. 5. P. 765.
7. *Левин М.Н., Татаринцев А.В., Косцова О.А., Косцов А.М.* // Журн. технич. физики. 2003. Т. 73. № 10. С. 85; *Levin M.N., Tatarintsev A.V., Kostsova O.A., Kostsov A.M.* // Tech. Phys. 2003. V. 48. No. 10. P. 1304.
8. *Макара В.А., Васильев М.А., Стебленко Л.П. и др.* // Физ. и техн. полупроводн. 2008. Т. 42. № 9. С. 1061; *Makara V.A., Vasiliev M.A., Steblenko L.P.* // Semiconductors. 2008. V. 42. P. 1044.
9. *Левин М.Н., Зон Б.А.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1373; *Levin M.N., Zon B.A.* // JETP. 1997. V. 84. P. 760.
10. *Гречкина М.В., Бормонтов Е.Н.* // Конден. среды и межфаз. границы. 2017. Т. 19. № 1. С. 133.
11. *Иванова А.И., Свешников П.А., Мариничева К.А. и др.* // Физ.-хим. асп. изуч. кластер. нанострукт. и наноматер. 2022. № 14. С. 120.
12. *Каплунов И.А., Рогалин В.Е.* // Фотоника. 2019. Т. 13. № 1. С. 88.
13. *Мальшикина О.В., Каплунов И.А., Гавалян М.Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 8. С. 1104; *Malyshkina O.V., Kaplunov I.A., Ghavalyan M.Y.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 8. P. 1013.
14. *Калинушкин В.П.* // Труды ИОФ РАН. 1986. Т. 4. С. 3.

Influence of magnetic field on the surface structure and properties of germanium single crystals

**K. A. Marinicheva¹, A. I. Ivanova^{1,*}, I. A. Kaplunov¹, K. A. Egorova¹, S. A. Tretiakov¹,
E. V. Barabanova¹, P. A. Rakunov¹**

¹*Tver State University, Tver, 170002, Russia*

**e-mail: Ivanova.AI@tversu.ru*

The results of experimental studies using optical profilometry and scanning probe microscopy of the structure and surface parameters of germanium single crystals exposed to an alternating magnetic field are presented. The change in parameters of surface roughness and relief of single crystals after treatment by magnetic field was found. Using optical spectroscopy, a decrease in transmittance in the range of 1.8—23 μm was established, due to the influence of an alternating magnetic field, leading to a change in the surface topography.

Keywords: germanium single-crystal, alternating magnetic field, surface profile, optical transmission