ВОЛЧКОВ ИВАН СЕРГЕЕВИЧ

ВОЗДЕЙСТВИЕ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА РЕАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ

И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ

CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe)

01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

Диссертации на соискание ученой степени

Кандидата физико-математических наук

Москва - 2020

Работа выполнена в лаборатории роста тонких пленок и неорганических наноструктур Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Научный руководитель:

Каневский Владимир Михайлович, доктор физико-математических наук, руководитель Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Официальные оппоненты:

Головин Юрий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института «Нанотехнологии и наноматериалы» Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина

Моргунов Роман Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник группы магнитных и спиновых логических процессов и устройств Института проблем химической физики РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита состоится «________ 2020 года в ____ часов ___ минут на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский проспект, 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, а также на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» PAH https://kif.ras.ru/.

Автореферат диссертации разослан	«»	2020 г.
Ученый секретарь Диссертационного совета Д 002.114.01		
кандидат физмат. наук		Фролов К.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Прогресс в области полупроводниковых материалов и технологий способствует их широкому применению в электронике и энергетике. Все более актуальным становится получение в больших масштабах качественных полупроводниковых кристаллов, в частности, CdTe. Данные кристаллы являются наиболее перспективными материалами для разработки рентгеновских и гамма детекторов, работающих при комнатной температуре и фотоэлектронных преобразователей. В силу сложности получения качественных кристаллов CdTe представляют интерес методы улучшения характеристик уже выращенных кристаллов. Известно, слабые магнитные поля (поля, для которых выполняется условие $\mu_B B << kT$, где μ_B – магнетон Бора, k – постоянная Больцмана, Т – температура, В – индукция магнитного поля) оказывают воздействие на дефектную примесную структуру полупроводников, что приводит, во многих случаях, к необратимому изменению дефектной структуры и свойств [1]. Таким образом, слабое магнитное поле является перспективным методом управления характеристиками полупроводниковых материалов. Например, известно [2] о долговременных, необратимых изменениях структуры и свойств кристаллов CdHgTe, CdTe и InSb после воздействия слабых импульсных магнитных полей (далее ИМП). Однако, не были проведены комплексные исследования воздействия слабых магнитных полей на структурно-зависимые свойства полупроводниковых кристаллов с разными содержаниями и типами примесей. Эти исследования позволят использовать воздействия слабыми магнитными полями в качестве метода оценки дефектности кристаллов (в частности определения типов основных примесей в кристаллах), а также в качестве метода влияния на дефектную структуру кристаллов. Важной задачей являются исследования воздействия слабых магнитных полей на свойства полупроводниковых кристаллов и приборов, так как слабые магнитные поля являются постоянным фоновым фактором. Представляют интерес исследования воздействий слабых ИМП и постоянных магнитных полей (далее ПМП) на структурные свойства диамагнитных полупроводниковых кристаллов, в связи с родственностью этих внешних воздействий, которые имеют и явные различия в механизмах воздействия на кристаллы.

К началу настоящей работы воздействия слабых ИМП на диамагнитные кристаллы считались несущественным частным случаем воздействий ПМП. Известно, что приложение электрического поля к объекту [3], подвергавшемуся воздействию слабыми ПМП, способно приводить к усилению отклика материала на магнитное воздействие. При включении электромагнита или помещении образца в ПМП наблюдается единичный интервал роста индукции В магнитного поля от времени, что вызывает однократное возбуждение в образце вихревого электрического поля, напряженность которого по закону электромагнитной индукции пропорциональна ско-

3

рости нарастания В, что также могло бы оказывать усиливающее влияние на магнитный отклик материала. Однако данное предположение, по результатам [4, 5] оказалось не соответствующим действительности, а воздействие электрических полей, возникающих при единичном первичном нарастании магнитного поля, было определено как столь малое, что оно не могло оказать какого-либо заметного влияния на процессы, происходящие при воздействиях слабых ПМП. Этот вывод был принят и касательно слабых ИМП. Однако, слабые ИМП представляют собой повторяющиеся с определенной периодичностью этапы нарастания магнитного поля до максимума с последующим его падением. Причем интервалы нарастания максимума амплитуды в случае слабых ИМП могут быть значительно короче. В виду этого, в слабых ИМП электрические поля являются постоянным фактором, оказывающим влияние на исследуемые материалы.

<u>Целью диссертационной работы</u> было исследование индуцированных слабыми ИМП и ПМП долговременных изменений реальной структуры и свойств диамагнитных полупроводни-ковых кристаллов CdTe.

Основными задачами исследования являлись:

- Проведение комплексных исследований результатов воздействий слабых ИМП на объемные (темновая проводимость и микротвердость) и поверхностные (шероховатость поверхности) свойства кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe). Проведение сравнительных исследований воздействий слабых ИМП и ПМП на полупроводниковые кристаллы CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe).
- Определение возможности улучшения характеристик полупроводниковых кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), после воздействия слабых ИМП.
- Определение условий существования отклика свойств кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), на воздействие слабыми ИМП.
- Определение возможных механизмов воздействия слабых ИМП на свойства кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe).

Научная новизна работы:

 Проведены комплексные исследования воздействий слабых магнитных полей на кристаллы CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), различных типов проводимости. Показано, что воздействие слабых ИМП приводит к долговременным изменениям серии структурно-чувствительных свойств, таких как твердость кристаллов, удельная темновая проводимость и шероховатость поверхности образцов. При этом кристаллы CdTe, легированные различными примесями, имеют различную величину относительного изменения свойств, вызванных воздействием слабого ИМП.

- Впервые установлено, что воздействие слабых магнитных полей на диамагнитные полупроводниковые кристаллы CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe) приводит к значительным изменениям электрических характеристик, в частности удельной темновой проводимости кристаллов. Обнаружен первичный пик изменения проводимости, наблюдаемый сразу после воздействия слабого ИМП, и, предположительно, характеризующий первичную атомную перестройку в системах дефектных комплексов, инициируемую внешним магнитным полем.
- Обнаружено, что кристаллы CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), п-типа проводимости, показывают обратимое увеличение удельной темновой проводимости, в то время, как кристаллы CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), р-типа проводимости, показывают необратимое падение удельной темновой проводимости, после воздействия слабых ИМП.
- Проведены сравнительные исследования результатов воздействия слабых ИМП и ПМП, в одинаковых по амплитуде В_{тах} и длительности воздействия t_{эксп}, на удельную темновую проводимость кристаллов CdTe. Показано, что изменение удельной проводимости кристаллов CdTe наблюдается в обоих случаях, однако, амплитуда пикового увеличения проводимости отличается: первичный пик увеличения проводимости в ~2 раза выше для случая воздействия ПМП, вторичный пик увеличения проводимости в ~4 раза выше для случая воздействия ПМП. Показано, что связь концентрации преобразованных комплексов в магнитном поле с характеристиками используемого поля, имеющая вид В²·t_{эксп} справедлива для случая ПМП, но для случая воздействия ИМП требует учета таких параметров поля как, длительность, форма и количество импульсов магнитного поля, воздействующего на образец.

Объекты и методики исследований. Объектами исследования были выбраны кристаллы CdTe:Cl и CdTe:Cl,Fe, выращенные методом Обреимова-Шубникова в Институте Кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. Исследуемые образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда и обладали различными геометрическими размерами, никогда не превышающими 10x5x5 мм. В каждом эксперименте, за исключением специально оговоренных случаев, использовались образцы, обладающие идентичными геометрическими размерами. Состав и содержание примесей в исследуемых кристаллах были определены с помощью современного массспектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP-Q (Thermo Scientific). Воздействие слабых ИМП проводилось на оригинальной лабораторной установке по генерации ИМП. Слабое ИМП, используемое в работе, имело следующие характеристики: амплитуда B_{max}=1,04 Тл, частота следования импульсов v=12 Гц, длительность магнитного воздействия $t_{возд}=10$ мин, продолжительность импульса магнитного поля ~ $6\cdot10^{-4}$ с, причем продолжительность фронта нарастания импульса ~10⁻⁶с, интервал между импульсами магнитного поля ~8,3·10⁻² с. Осциллограмма импульса магнитного поля, используемого в данной работе, представлена на рис .10. Образец в процессе воздействия размещался на немагнитной подставке, расположенной в центре магнитной катушки, своими размерами во много раз превышающей геометрические размеры образца. Воздействии слабого ИМП на полупроводниковые кристаллы CdTe приводит к незначительному нагреву образцов (не более чем на 1,5 К), что не может приводить к каким-либо значительным изменениям. Воздействие ПМП осуществлялось электромагнитом, образец в процессе данного воздействия свободно стоял на немагнитной подставке между полюсами электромагнита, диаметр которых во много раз превышал размеры образца. Слабое ПМП, используемое в работе, имело следующие характеристики: амплитуда B_{max}=1 Тл, длительность магнитного воздействия t_{возд}=10 мин, продолжительность фронта нарастания магнитного поля ~ 0,1 с. Воздействие слабыми ИМП производилось при различной ориентации образцов в магнитном поле, а именно: вектор В перпендикулярен плоскости (110) или плоскости (111) исследуемых кристаллов. Воздействие слабыми ПМП производилось при ориентации вектора В перпендикулярно плоскости образца (110). Свойства исследуемых кристаллов исследовались на лабораторной установке по измерению электрических характеристик на базе пикоамперметра Keithley 6487, нанотвердомере «НаноСкан-3D», металлографическом фотомикроскопе NEOPHOT-21, Сканирующих зондовых микроскопах Solver PRO M (NT-MDT) и NTEGRA PRIMA (NT-MDT).

Практическая значимость работы. Результаты, полученные в работе, демонстрируют возможность направленной модификации свойств полупроводниковых кристаллов CdTe (Cl; Cl,Fe) с помощью слабых ИМП, что позволяет проводить пост-ростовое улучшение характеристик кристаллов, не требуя при этом дополнительного дорогостоящего и сложного оборудования. Результаты позволяют использовать воздействие ИМП как метод определения основного типа носителей заряда и определения устойчивости реальной структуры кристалла к внешним воздействиям, в частности к электромагнитному.

Модернизации экспериментальных установок по измерению проводимости, а также генерации ИМП, расширили характеристики генерируемого ИМП и позволили провести непрерывные долговременные исследования результатов воздействия слабых ИМП на электрические свойства исследуемых полупроводниковых кристаллов. Предложены возможные механизмах о воздействии слабых ИМП на полупроводниковые диамагнитные кристаллы.

Основные положения, выносимые на защиту:

 Экспериментальное обнаружение изменений удельной темновой проводимости, твердости и шероховатости поверхности кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), после воздействия слабого ИМП. Кристаллы CdTe, легированные различными примесями, имеют различную величину относительного изменения свойств, вызванных воздействием слабого ИМП.

- Экспериментальное обнаружение различной динамики магнитоиндуцированных изменений удельной темновой проводимости и твердости кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), имеющих различный тип проводимости: кристаллы CdTe, n-типа проводимости показывают интервалы увеличение проводимости и разупрочнения; кристаллы CdTe, pтипа проводимости показывают интервалы падения удельной темновой проводимости, а также упрочнение.
- Эффект необратимого падения проводимости кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), имеющих р-тип проводимости, после воздействия слабого ИМП.
- Обнаружение различий в динамике магнитоиндуцированного изменения удельной темновой проводимости кристаллов CdTe(Cl), после воздействия слабых ПМП и ИМП, имеющих сходные характеристики амплитуды В и времени экспозиции образца в поле tэксп, для удовлетворения условию B²·tэксп. При этом показано, что связь концентрации преобразованных комплексов в магнитном поле с характеристиками используемого поля, имеющая вид B²·t_{эксп} справедлива для случая ПМП, но для случая воздействия ИМП требует учета таких параметров поля как, длительность, форма и количество импульсов магнитного поля, воздействующего на образец.

<u>Надежность и достоверность</u> результатов, полученных в работе, подтверждается исследованиями отклика на магниное воздействие несколькими взаимодополняющими современными методами измерения электрических характеристик материалов, микротвердости и состояния поверхности. Результаты получены на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования (масс-спектрометрия, атомно-силовая микроскопия, исследования на нанотвердомере и исследования темновой проводимости).

Личный вклад автора. В диссертации изложены результаты работ, выполненные автором в течение последних 5 лет. Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в восстановлении и модернизации используемого оборудования, постановке задач исследований, отборе и подготовке образцов, в проведении исследований электрических характеристик, в обсуждении, анализе и обработке результатов, а также формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по атомно-силовой микроскопии, масс-спектрометрии и исследованию механических характеристик выполнены в соавторстве. Подготовка основных публикаций по работе.

<u>Апробация работы.</u> Результаты работы докладывались на молодежном конкурсе ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, в секции «Кристаллография» 2018 г. (Работа удостоена третьей премии). Основные положения и результаты работы докладывались на: Совещании и Молодежной конференции РНСИ-КС-2014; Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел (РЭМ-2015); VI, VII и VIII (2 доклада) Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов»; Школах Физики Конденсированного Состояния (ФКС) 2014, 2015, 2018 (2 доклада), 2019; Первом Российском Кристаллографическом Конгрессе (2016); Международной научно-технической конференции INTERMATIC – 2018; Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ -2018); Международном семинаре МНТ-XV «Структурные основы модифицирования материалов», г. Обнинск (2019); XII Ежегодном заседании Научного Совета РАН по физике конденсированных сред (2019).

<u>Публикации по теме диссертации.</u> Основные результаты работы изложены в 18 научных работах, в том числе в 2 статьях в журналах, индексируемых международными базами (Scopus, Web of Science) и рекомендованных ВАК, а также в 16 докладах на конференциях.

<u>Структура и объем работы.</u> Диссертация состоит из введения, <u>четырех</u> глав, основных результатов, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации – 139 страниц, включая 45 рисунков, 7 таблиц и 169 цитируемых источника литературы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** содержится обоснование актуальности проблемы исследования, научной новизны и практической значимости работы. Сформулированы основные цели, задачи исследования и положения, выносимые на защиту.

В <u>первой главе</u> данной работы приведен обзор литературы, касающейся основных аспектов изучения воздействий слабых магнитных полей на структурно-чувствительные свойства немагнитных кристаллов и их результатов. Особое внимание уделено рассмотрению работ, посвященных изучению влияния примесей, как важного фактора воздействия слабых магнитных полей на структуру и свойства немагнитных кристаллов. Приведен обзор литературы, касающейся основных объектов исследований, используемых в данной работе, а именно полупроводниковых кристаллов CdTe. В частности, посвященных структуре и свойствам данного полупроводникового соединения. Особое внимание уделено рассмотрению работ, посвященных изучению дефектов в кристаллах CdTe: изучению собственных дефектов и примесных дефектов Cl и Fe.

Вторая глава посвящена методике проведения экспериментов. Описаны основные этапы подготовки исследуемых образцов, а также особенности подготовки для исследований различных структурно-чувствительных свойств кристаллов. Описаны основные установки и методики, используемые в данной работе: для измерения электрических и механических свойств кристаллов, а также для исследования состояния поверхности. Описана модернизированная уста-

новка по непрерывному снятию электрических характеристик в течении длительных времен с малым шагом измерения (1,5 секунды), позволяющая получать большой массив экспериментальных точек (до нескольких миллионов измерений).

В третьей главе представлены результаты исследования воздействия слабых магнитных полей на структурно-чувствительные свойства кристаллов CdTe(Cl). Представлены результаты исследований воздействия слабых ИМП и ПМП на структурно-чувствительные свойства кристаллов CdTe. Показано, что кристаллы CdTe:Cl n- и p-типов проводимости показывают различную динамику изменения удельной темновой проводимости, после воздействия слабых ИМП (Рис. 1). Кроме того, кристаллы p-типа проводимости не показывают релаксацию проводимости до значений, близких к исходным, в отличие от кристаллов n-типа проводимости. Представленные результаты опубликованы в работе [A1]. Показано, что воздействие слабых ИМП на кристаллы CdTe:Cl приводит к изменению их механических характеристик. Механические характеристики (в частности твердость, H) кристаллов n- и p-типов проводимости показывают зеркальную динамику изменения твердости (рис.2). Общее время существования индуцированных слабым ИМП изменений механических характеристик больше, чем время существования индуцированных слабым ИМП изменений механических характеристик больше, чем время существования индуцированных пестабильности электрических характеристик (рис. 1).

Также стоит отметить, что кристаллы p-типа проводимости оказались нечувствительны к повторному воздействию слабыми ИМП (рис. 3)., в то время как кристаллы n-типа проводимости показывали повторный ход зависимости $\Delta \sigma(t)$, с уменьшением интенсивности наблюдаемых пиков увеличения проводимости (рис. 4).

Кроме того, показано, что ориентация образца в магнитном поле, в процессе воздействия на него слабого ИМП, оказывает существенное влияние на интенсивность изменения свойств. В частности, при ориентации вектора В магнитного поля перпендикулярно плоскости ($\overline{1}11$) кристалла, интенсивность изменения твердости (Рис. 5) и проводимости (Рис. 6) кристаллов CdTe:Cl \approx в 2 раза выше, чем при ориентации вектора В перпендикулярно плоскости (110). Представленные результаты опубликованы в работе [A2].





Рис. 1. Зависимости изменения удельной проводимости (Δσ) кристаллов CdTe(Cl) (п- и р-типов проводимости) от времени (t). Шаг измерения ≈ 1 ч. Кривая 1 - $\Delta \sigma(t)$ CdTe(Cl), п-типа, подвергшегося воздействию слабого ИМП; Кривая 2 - Δσ(t) CdTe(Cl), р-типа, подвергшегося воздействию слабого ИМП; Кривая 3 – усредненная $\Delta \sigma(t)$ контрольных образцов CdTe(Cl). Вектор В перпендикулярен плоскости (110). Временные интервалы: а-0-275 часов; b-70-85 часов. На врезке рис. а - увеличенная область 145-155 часов с указанными ошибками измерений. Воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 75 часов

Рис. 2. Зависимости изменения твердости (Δ H) кристаллов CdTe (n– и р–типов проводимости) от времени (t). Шаг измерения \approx 20 ч. Кривая 1 - Δ H(t) CdTe(Cl), n–типа, подвергшегося воздействию слабого ИМП; Кривая 2 - Δ H(t) CdTe(Cl), р–типа, подвергшегося воздействию слабого ИМП; Кривая 3 – Δ H(t) контрольных образцов CdTe(Cl). Вектор В перпендикулярен плоскости (110). На врезке увеличенная область 275-315 часов с указанными ошибками измерений. Воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 120 часов.



Рис. 3. Зависимости изменения удельной проводимости ($\Delta \sigma$) кристаллов CdTe(Cl) (р –типа проводимости) от времени (t). Шаг измерения ≈ 10 ч. Кривая 1 - $\Delta \sigma$ (t) CdTe(Cl), р–типа, после первого воздействия слабого ИМП; Кривая 2 - $\Delta \sigma$ (t) CdTe(Cl), р–типа, после повторного воздействия слабого ИМП; Кривая 3 - σ (t) контрольного образца CdTe(Cl). Вектор В перпендикулярен плоскости ($\overline{111}$). Первое воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 75 часов, Второе (повторное) воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 275 часов.



Рис. 4. Зависимости изменения удельной проводимости ($\Delta\sigma$) кристаллов CdTe(Cl) (п–типа проводимости) от времени (t). Шаг измерения \approx 10 ч. Кривая 1 - $\Delta\sigma$ (t) CdTe(Cl), п–типа, после первого воздействия слабого ИМП; Кривая 2 - $\Delta\sigma$ (t) CdTe(Cl), п–типа, после повторного воздействия слабого ИМП; Кривая 3 - σ (t) контрольного образца CdTe(Cl). Вектор В перпендикулярен плоскости (110). Первое воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 75 часов, Второе (повторное) воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 275 часов.





Рис. 5. Зависимости изменения твердости (Δ H) кристаллов CdTe(Cl) от времени (t). Шаг измерения ≈ 20 ч. Кривая 1 - Δ H(t), при векторе В перпендикулярном плоскости (110); Кривая 2 - Δ H(t), при векторе В перпендикулярном плоскости (1⁻¹1); Кривая 3 – Δ H(t) контрольных образцов. а – кристаллы CdTe(Cl) п–типа проводимости; b – кристаллы CdTe(Cl) р-типа проводимости. Воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 120 часов.

Рис. 6. Зависимости изменения удельной проводимости ($\Delta \sigma$) кристаллов CdTe(Cl) от времени (t). Шаг измерения $\approx 1,5$ ч. Кривая 1 - $\Delta \sigma$ (t), при векторе **В** перпендикулярном плоскости (110); Кривая 2 - $\Delta \sigma$ (t), при векторе **В** перпендикулярном плоскости ($\overline{111}$); Кривая 3 – $\Delta \sigma$ (t) контрольных образцов. Воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 75 часов.

Использование кристаллов CdTe в качестве подложек для эпитаксиального роста структур, используемых в качестве детекторного материала, определяют высокие требования к качеству поверхности данных кристаллов. В связи с этим очень важны такие параметры как шероховатость поверхности и механические свойства материала. Обнаруженные изменения механических характеристик при микроиндентрировании (на глубинах до 2мкм) кристаллов дают возможность выдвинуть предположение об изменении состояния поверхности, происходящего при упрочнении/разупрочнении кристалла. Для проверки данного предположения были проведены исследования влияние воздействия слабых ИМП на состояние поверхности кристаллов CdTe:Cl.

Было определено, что при ориентации вектора **В** перпендикулярно плоскости (111), происходит долговременное немонотонное изменения шероховатости поверхности кристаллов, с последующей релаксацией шероховатости поверхности до исходных значений (рис. 7, 8).



Рис. 7. Зависимости изменения среднеквадратичной шероховатости (ΔSq) поверхности кристаллов CdTe(Cl) от времени (t): Кривая 1 – ΔSq(t) кристаллов CdTe(Cl), р–типа проводимости, подвергшихся воздействию слабого ИМП; Кривая 2 – ΔSq(t) кристаллов CdTe(Cl), п–типа проводимости, подвергшихся воздействию слабого ИМП. Кривая 3 - ΔSq(t) контрольных образцов. Вектор В перпендикулярен плоскости (111). На врезке - увеличенная область 185-225 часов с указанными ошибками измерений. Воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 50 часов.



Рис. 8. ACM – снимки поверхности кристаллов CdTe(Cl) до воздействия слабого ИМП и через 75-100 часов, после воздействия слабого ИМП; а – кристаллы CdTe(Cl), n-типа проводимости; b – кристаллы CdTe(Cl), p-типа проводимости.

Принято считать [6], что концентрация преобразованных комплексов в магнитном поле В за время экспозиции образца в магнитном поле t_{exp} пропорциональна $B^2 \cdot t_{эксп}$. Это утверждение является верным, в общем случае, для воздействия на кристаллы слабых ПМП. Исходя из этого утверждения можно сделать вывод, что если слабые ИМП являются частным случаем слабых ПМП, то интенсивность изменения электрических свойств кристаллов CdTe, после воздействия слабых магнитных полей, будет неизменна, при выполнении условия $B^2 \cdot t_{эксп}$ = const. Однако, при сравнении воздействий слабых ИМП и ПМП надо учитывать, как особенности фронтов нарастания магнитного поля, так и количество или же частоту импульсов магнитного поля. Последнее необходимо в виду того, что, как было определено в [5], результаты воздействия импульсов магнитного поля меняются в зависимости от количества импульсов, а также отличаются от результатов воздействия ПМП на немагнитные кристаллы.

Для проверки предположения о схожести результатов воздействий слабых ИМП и

ПМП на немагнитные кристаллы CdTe, были подготовлены образцы CdTe(Cl), имеющие nтип проводимости. Максимум амплитуды и время воздействия были выбраны идентичные, для удовлетворения условию В²·t_{эксп}=const, где В=1 Тл и t_{эксп}=10 мин, соответственно. Размеры образцов также были идентичны и составляли 8×4×5 мм. В случае принципиальной разницы в механизмах возникновения индуцированных выдержкой в данных полях изменений, зависимости изменения проводимости ($\Delta \sigma$) от времени (t) должны принципиально отличаться. Однако, этого не происходит [А2] (рис. 9). Электрические характеристики (в частности, удельная темновая проводимость - о) идентичных кристаллов CdTe(Cl) п-типа проводимости ведут себя схоже, после воздействия слабыми ИМП и ПМП (рис. 9), показывая пиковые увеличения проводимости различной величины, с последующей релаксацией до исходных значений. Так, для кристаллов CdTe(Cl), прошедших воздействие слабым ИМП, при ориентации В перпендикулярным (110), характерен первый пик роста проводимости на ~21 %, против ~35%, в случае воздействия слабого ПМП на идентичные кристаллы. Второй пик увеличения проводимости в случае воздействия ИМП показывает увеличение проводимости на ~11%, против ~60% для кристаллов, прошедших воздействие слабым ПМП. Несмотря на различия в величинах изменения проводимости, общий ход зависимости Δσ(t) близок. Пиковые изменения проводимости наблюдаются в близкие времена, релаксация свойств кристаллов также начинается спустя примерно равное время, после магнитного воздействия. Что может говорить о схожести механизмов наблюдаемых эффектов изменения свойств.



Рис. 9. Зависимость изменения удельной проводимости ($\Delta \sigma$) кристаллов CdTe(Cl) (п-типа проводимости) от времени (t): Кривая 1 – образцы, обработанные ИМП; Кривая 2 – образцы, обработанные ПМП. Кривая 3 - $\Delta \sigma$ (t) контрольного образца. Временные интервалы: а - 0–250 часов; b - 45–60 часов. Магнитное воздействие осуществлялось на временной отметке в 50 часов.

Здесь, однако, стоит подробнее рассмотреть воздействия ИМП и ПМП, так как ПМП представляет из себя непрерывное воздействие магнитного поля на образец, в течении всего времени воздействия. ИМП воздействует импульсами магнитного поля, воздействующими на исследуемый образец с определенной частотой. То есть, строго говоря, сравнивать воздействия ИМП и ПМП только из расчёта равенства $B^2 \cdot t_{3\kappa cn}$, где $t_{3\kappa cn}$ – время экспозиции образца в магнитном поле, некорректно, так как время непосредственного воздействия магнитного поля будет отличаться. Кроме того, как было показано в [5] результаты воздействий одного и трех импульсов магнитного поля, при идентичном В, отличаются. Что может говорить о необходимости учета в условии $B^2 \cdot t_{3\kappa cn}$ = const еще и частоты следования импульсов, или их количества, в случае рассмотрения воздействия слабого ИМП.

И действительно, результаты воздействия ИМП на кристаллы CdTe(Cl), с соблюдением условия B₂.t_{эксп} = const показывают (рис. 10), что отклик кристаллов на вариант данного воздействия отличаются. Так, величина падения проводимости кристаллов CdTe(Cl), подвергшихся воздействию слабого ИМП, имеющего характеристики B_{max}=0,48 Tл, t_{эксп}=47 мин значительно выше, чем у кристаллов, подвергнутых воздействию полями B_{max}=1,04 Tл, t_{эксп}=10 мин и B_{max}=0,76 Tл, t_{эксп}=17 мин, в то время как последние показывают близкие значения изменения темновой проводимости, но падение проводимости в случае воздействия ИМП, имеющего характеристики B_{max}=1,04 Tл, t_{эксп}=10 мин происходит быстрее, чем для образцов, обработанных ИМП, имеющим характеристики B_{max}=0,76 Tл, t_{эксп}=17 мин.



Рис. 10. Зависимости изменения удельной проводимости (Δσ) кристаллов CdTe(Cl) (р-типа проводимости) от времени (t):

Кривая 1 – образец, обработанный ИМП, имеющим характеристики: B=0,76 Тл, t_{возд}=17 мин; Кривая 2 – образец, обработанный ИМП, имеющим характеристики: B=1,04 Тл, t_{возд}=10мин; Кривая 3 - образец, обработанный ИМП, имеющим характеристики: B=0,48 Тл, t_{возд}=47 мин; Кривая 4 - Δσ(t) контрольного образца.

Стоит учитывать, что, как мы выяснили, связь концентрации преобразованных комплексов, в случае воздействия ИМП отличается от таковой для случая воздействия ПМП, имеющий вид B²t_{возд}. В случае воздействия слабого ИМП необходимо учитывать таким параметры ИМП как, длительность, форма и количество импульсов магнитного поля, воздействующего на образец. Кроме того, необходимо учитывать, что при увеличении времени воздействия слабого ИМП происходит и нагрев образца, что может иметь стимулирующее воздействие на интенсивность магнитоиндуцированных изменений. Кроме того, наблюдаемый нагрев образца и различная чувствительность кристаллов CdTe, легированных различными примесями, к магнитному воздействию, могут быть связаны с тем данный кристаллы, обладают различными показателями магнитной восприимчивости [7]. Что приводит к необходимости учета изменений относительных диэлектрической и магнитной проницаемостей исследуемых объектов, которые весьма чувствительны к типу и содержанию легирующих примесей.

В <u>четвертой главе</u> представлены результаты исследования воздействия слабых магнитных полей на структурно-чувствительные свойства кристаллов CdTe(Cl,Fe). Для достижения оптимальных характеристик кристаллы CdTe легируют компенсационными примесями, в процессе роста. При этом, известно о значительном влиянии малых примесных добавок на интенсивность магнитоиндуцированных изменений структурно-чувствительных свойств [7]. Таким образом, для определения влияния малых добавок легантов на индуцированные слабым ИМП изменения структурно-чувствительных свойств кристаллов CdTe, были использованы кристаллы CdTe:Cl и CdTe:Cl,Fe, с содержанием Cl не более 0,03 и 0,015 масс. %, соответственно. Содержание Fe в кристаллах CdTe:Cl,Fe не превышало 0,0016 масс. %.

В связи с этим проведено сравнение относительного изменения удельной темновой проводимости (рис. 11) и твердости (рис. 12) кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), обработанных ИМП. Показано, что у кристаллов CdTe(Cl,Fe) магнитоиндуцированные изменения темновой проводимости и твердости, после воздействия ИМП, более продолжительны по времени, по сравнению с магнитоиндуцированными изменения в кристаллах CdTe(Cl). Стоит также отметить, что кристаллы CdTe:Cl, Fe также не показали релаксации темновой проводимости до исходных значений.





Рис. 11. Зависимости изменения удельной проводимости ($\Delta \sigma$) кристаллов CdTe(Cl) (**a**) и CdTe(Cl,Fe) (**b**) от времени (t). Шаг измерения $\approx 1,5$ ч для CdTe(Cl) и ≈ 2 с для CdTe(Cl,Fe). Вектор **B** перпендикулярен плоскости (111). Кривая 1 - $\Delta \sigma$ (t), после воздействия слабого ИМП; Кривая 2 – $\Delta \sigma$ (t) контрольных образцов. Воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 25 часов.

Рис. 12. Зависимости изменения твердости (Δ H) кристаллов CdTe(Cl) (a) и CdTe(Cl,Fe) (b) от времени (t). Шаг измерения ≈ 20 ч. Вектор В перпендикулярен плоскости (111). Кривая 1 - Δ H(t), после воздействия слабого ИМП; Кривая 2 – Δ H(t) контрольных образцов. Воздействие ИМП осуществлялось на временной отметке в 120 часов.

Обнаруженные индуцированные слабым ИМП изменения структурно-зависимых свойств могут происходить из-за того, что ИМП способствует необратимому изменению метастабильных состояний точечных дефектов, инициируя многостадийный релаксационный процесс, сопровождающийся изменением структурно-зависимых свойств кристалла. В этом случае разница в зависимостях изменения свойств кристаллов, имеющих различные типы и содержания легирующих примесей обусловлены тем, что при изменении концентрации легирующего элемента изменяется средний размер и концентрация примесных комплексов, что приводит к изменению локальной атомной конфигурации вокруг примесных атомов. За общую динамику индуцированных ИМП изменений структурно-зависимых свойств, предположительно отвечают комплексы, определяющие основной тип носителей заряда, в нашем случае состоящие из избыточных атомов Cd и Te. Данный вывод можно сделать исходя из того, что вне зависимости от концентрации и типа легирующей примеси динамика изменения свойств всегда схожа для кристаллов, имеющих идентичные типы проводимости. При этом, в случае кристаллов CdTe, тип проводимости определяется избытком Cd или Te, вводимыми в начале процесса роста кристаллов. Это объясняет обратную динамику изменений свойств кристаллов CdTe n- и p-типов проводимости. Комплексы, состоящие из компенсационных легантов, Cl и Fe, не оказывают существенного влияния на общую динамику изменения свойств, однако влияют на интенсивность и общую продолжительность магнитоиндуцированных изменений, что соотносится с результатами работы [8]. Исходя из всего вышеперечисленного, можно сделать вывод, что общая динамика изменения структурно-чувствительных свойств кристаллов объясняется реакциями атомных перестроек в системах дефектных комплексов, состоящих из основных дефектов, определяющих основной тип свободных носителей заряда (в нашем случае комплексы, имеющие в своем составе межузельный Cd, Te и вакансии по Cd и Te, в зависимости от типа проводи-мости), в то время как за интенсивность отклика на ИМП воздействие отвечают примесные комплексы с атомами легирующих примесей (V_{Cd}⁻Cl⁺; V_{Cd}⁻2Cl⁺; V_{Cd}⁻²Fe²⁺; Cl_{Cd}⁺Te⁻ и т.п.) меняющими диэлектрические и магнитные свойства кристалла. Что, впрочем, не отменяет возможности участия комплексов, имеющих в своем составе атомы легирующих примесей, в процессах атомной перестроек дефектных комплексов. Этот же вывод подтверждают эксперименты по исследованиям воздействия слабых ИМП на кристаллы CdTe, имеющие состав, близкий к стехиометрическому и не имеющие примесей легантов. Данный кристаллы оказались нечувствительны к воздействию слабых ИМП и не показали сколько-нибудь заметного изменения структурночувствительных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследования позволили:

- Обнаружить эффект магнитоиндуцированного изменения удельной темновой проводимости кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), вызванного воздействием ИМП.
- Обнаружить эффект магнитоиндуцированного изменения твердости кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), вызванного воздействием ИМП.
- Обнаружить эффект магнитоиндуцированного изменения шероховатости поверхности кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), вызванного воздействием ИМП.

- Обнаружить связь динамики изменений удельной темновой проводимости и твердости с типом проводимости кристаллов CdTe(Cl).
- Обнаружить эффект необратимого падения удельной темновой проводимости, вызванного воздействия ИМП, у кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), имеющих р-тип проводимости.

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом:

- Впервые показано, что воздействие слабого импульсного магнитного поля способно приводить к долговременным изменения удельной темновой проводимости кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe). Причем кристаллы CdTe, n-типа проводимости, показывают обратимое увеличение проводимости, а кристаллы CdTe, p-типа проводимости, необратимое падение.
- 2. Обнаружено, что вызванное воздействием ИМП изменение удельной темновой проводимости начинается непосредственно сразу после снятия магнитного поля. Так, первичный интервал изменения удельной темновой проводимости наблюдается в течении 5 часов и 20 часов, после воздействия ИМП, для кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), соответственно.
- 3. Показано, что воздействие импульсного магнитного поля способно приводит к долговременным обратимым изменениям показателей твердости кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe).
- 4. Впервые показано, что динамика магнитоиндуцированных изменений удельной темновой проводимости и показателей твердости зависит от типа проводимости полупроводниковых кристаллов CdTe. Tak, кристаллы CdTe(Cl), имеющие п-тип проводимости, показывают два интервала обратимого увеличения проводимости (на ~20% и ~10%, соответственно) и три пика обратимого разупрочнения материала (на ~6%, ~10% и ~20%, соответственно). Кристаллы CdTe(Cl), п-типа проводимости, показывают три интервала необратимого падения проводимости (~25%, ~45% и ~55%, соответственно, с последующей стабилизацией на значениях ~25% ниже исходных) и три интервала обратимого упрочнения материала (~8%, ~20% и ~10%, соответственно).
- 5. Показано, что воздействие слабого импульсного магнитного поля способно приводит к изменению шероховатости поверхности кристаллов CdTe(Cl). У кристаллов CdTe(Cl), n- и р-типов проводимости, наблюдается один временной интервал (50-130 часов, после воздействия ИМП) обратимого уменьшения шероховатости (~40% и ~35% для кристаллов n- и ртипов проводимости, соответственно).
- 6. Показано, что спустя 50-130 часов, после воздействия ИМП, происходит не только уменьшение показателей шероховатости, но и значительное увеличение разброса измеренных

значений твердости (с 3-5% до 9-13%), не связанное с погрешностями измерений используемого метода.

7. Показано, что кристаллы CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe), р-типа проводимости, имеют схожую динамику изменений свойств (падение проводимости и упрочнение кристаллов), после воздействия слабого ИМП, однако продолжительности изменений отличаются. Кристаллы CdTe(Cl) показывают стабилизацию проводимости и релаксацию твердости через 100 и 280 часов, после воздействия ИМП, соответственно. Кристаллы CdTe(Cl,Fe) показывают стабилизацию проводимости и релаксацию твердости через 100 и 280 часов, после воздействия ИМП, соответственно. Кристаллы CdTe(Cl,Fe) показывают стабилизацию проводимости и релаксацию твердости через 175 и 350 часов, соответственно.

Основные публикации по теме работы.

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

- А.1. <u>И.С. Волчков</u>, А.М. Ополченцев, М.Д. Павлюк, В.М.Каневский, "Долговременные изменения механических и электрических характеристик кристаллов CdTe после их экспозиции в слабом импульсном магнитном поле" // Кристаллография, 2018, том 63, №5, с. 746-749.
- А.2. <u>И.С. Волчков</u>, В.М. Каневский, М.Д. Павлюк, "Влияние слабых магнитных полей на электрические свойства кристаллов CdTe" // Письма в ЖЭТФ, том 107, вып. 4, с. 276 279.

Материалы конференций:

- В.1. <u>И.С. Волчков</u>, М.П. Зыкова, М.Д. Павлюк, В.М. Каневский // Сборник Тезисов Совещания и Молодежной конференции РНСИ-КС-2014, 2014.
- В.2. <u>И.С. Волчков,</u> М.Д. Павлюк, В.М. Каневский, Б.С. Рощин, М.П. Зыкова // Сборник тезисов ФКС-2014, 2014
- В.3. <u>И.С. Волчков</u>, М.П. Зыкова, В.И. Михайлов, А.Э. Муслимов, А.В. Буташин, В.М. Каневский // Сборник тезисов XIX Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел, 2015.
- В.4._А.И. Анчаров, В.Е. Асадчиков, А.В. Буташин, <u>И.С. Волчков</u>, М.П. Зыкова, В.М. Каневский, С.Н. Сульянов, Б.П. Толочко // Сборник тезисов докладов Шестой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (2015)
- В.5. <u>И.С. Волчков</u>, А.М. Ополченцев А.Б. Колымагин М.Д. Павлюк В.М. Каневский // Сборник тезисов Первого российского кристаллографического конгресса, 2016, С.64.

- В.6. <u>И.С. Волчков</u>, А.М. Ополченцев, М.Д. Павлюк, В.М. Каневский // Сборник тезисов докладов Седьмой Международной конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», 2017.
- В.7. <u>И. С. Волчков</u>, А. М. Ополченцев, В. М. Каневский // Сборник тезисов докладов РКЭМ-2018, 2018
- В.8. А. М. Ополченцев, <u>И. С. Волчков</u>, А.Б. Колымагин, Л.А. Задорожная, В. М. Каневский // Сборник тезисов докладов РКЭМ-2018, 2018.
- В.9. <u>И.С. Волчков</u>, А.М. Ополченцев, А.Б. Колымагин, Л.А. Задорожная, В.М. Каневский. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения, 2018, Т. 18, № 1, с.1-6.
- В.10. <u>И.С. Волчков</u>, А.М. Ополченцев, М.Д. Павлюк, В.М. Каневский. // Сборник тезисов ФКС 2018.
- В.11. И.С. Волчков, В.М. Каневский, М.Д. Павлюк. // Сборник тезисов ФКС 2018
- В.12. <u>И.С. Волчков</u>, В.Б. Кварталов, М.Д. Павлюк, В.М. Каневский. // Сборник тезисов ФКС 2019, С.90
- В.13. Е.Б. Баскаков, <u>И.С. Волчков</u>, В.И. Стрелов, В.М. Каневский // Сборник тезисов Международного семинара МНТ-XV «Структурные основы модифицирования материалов», г. Обнинск. 2019. С. 86-90.
- В.14. <u>И.С. Волчков</u>, П.Л. Подкур, М.Д. Павлюк, В.М. Каневский // Труды XII Ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред, с. 43
- В.15. <u>И.С. Волчков</u>, П.Л. Подкур, М.Д. Павлюк, В.М. Каневский // Сборник тезисов докладов Восьмой Международной конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», 2019, с. 76
- В.16. И.С. Волчков, <u>П.Л. Подкур</u>, М.Д. Павлюк, В.М. Каневский // Сборник тезисов докладов Восьмой Международной конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», 2019, с. 75

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение выражаю благодарность моему научному руководителю – доктору физикоматематических наук, Владимиру Михайловичу Каневскому, за плодотворное научное сотрудничество и оказанную всестороннюю поддержку; А.М. Ополченцеву и к.ф.-м.н. Е.А. Петржик за помощь в исследовании механических характеристик кристаллов; В.Б. Кварталову за исследования примесного состава исследуемых кристаллов; М.Д. Павлюк за помощь в освоении материла, связанного с CdTe; д.ф.-м.н., проф. В.И. Альши-цу, д.ф.-м.н. С.П. Палто, д.ф.-м.н. Е.В. Даринской, к.ф.-м.н. Е.А. Петржик, к.ф.-м.н. М.В. Колдаевой, <u>к.ф.-м.н. Ю.В. Шалдину</u>, к.ф.-м.н. А.В. Буташину и М.Д. Павлюк за интерес к работе, полезные обсуждения и ценные советы; Е.Б. Баскакову и д.ф.-м.н. В.И. Стрелову за предоставленные образцы мишеней моносульфида самария (SmS); всем сотрудникам лаборатории роста тонких пленок и неорганических наноструктур и ИК им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» за оказанные помощь и содействие.

Список цитируемой литературы

- Г.И. Дистлер, В.М. Каневский, В.В. Москвин, С.Н. Постников, Л.А. Рябинин, В.П. Сидоров, Г.Д. Шнырев, «О влиянии слабого импульсного магнитного поля на реальную структуру твердых тел» // Доклады АН СССР, 1983, 268, с. 591-593.
- В.М. Каневский, А.А. Пурцхванидзе, «Физические явления в полупроводниковых материалах и структурах, стимулированные импульсным магнитными полем» // ВОТ, Научн.-техн. Сб., серия II, 1993, 136, с. 8-10.
- V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, O.L. Kazakova, E.Yu. Mikhina, E.A. Petrzhik, «Magnetoplastic effect in non-magnetic crystals and internal friction» // J. of Alloys and Compounds, 1994, 211 / 212, p. 548-553.
- V. I. Alshits, E.V. Darinskaya, M.V. Koldaeve, E.A. Petrzhik, «Magnetoplastic Effect in Nonomagetic Crystals» // in Dislocations in Solids, ed. by J. P. Hirth, (Amsterdam: Elsevier), 2008, 14, 333.
- В. И. Альшиц, Е.В. Даринская, Е.А. Петржик, «Объемная и поверхностная компоненты электрического влияния на магнитопластичность» // Кристаллография, 2009, 54, 6, с. 1017-1022.
- Ю.И. Головин, «Магнитопластичность твердых тел (Обзор)» // Физика твердого тела, 2004, 46, 5, с. 769-803.
- Ю.В. Шалдин, И. Вархульска, М.Х. Рабаданов, В.К. Комарь, «Магнитные исследования широкозонных полупроводников Cd_{1-x}Zn_xTe (x=0.12, 0.21)» // Физика и техника полупроводников, 2004, 38, 3, с. 300-304.
- В. И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик, «Парадоксы влияния малых добавок Ni в кристалле NaCl на кинетику его магнитопластичности»// ЖЭТФ, 2016, 149, 1, с. 136–149.