Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 203—212. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-203-212

УДК 538.971:621.315.592

Модификация поверхности германия при воздействии излучения наносекундного ультрафиолетового лазера

© 2020 г. В. Ю. Железнов¹, Т. В. Малинский¹, С. И. Миколуцкий¹, В. Е. Рогалин¹, С. А. Филин¹, Ю. В. Хомич¹, В. А. Ямщиков¹, И. А. Каплунов^{2,§}, А. И. Иванова²

¹ Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Дворцовая наб., д. 18, Санкт–Петербург, 191186, Россия

> ² Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Аннотация. Методами оптической профилометрии, сканирующей электронной и зондовой микроскопии исследована модификация полированной поверхности {111} монокристаллического германия (*n*-тип проводимости, удельное сопротивление 47 Ом · см) в результате воздействия сфокусированным частотно-импульсным излучением наносекундного ультрафиолетового Nd : YaG лазера. Выявлено, что порог плазмообразования с образованием кратера на поверхности возникает при плотности энергии лазерного излучения $E \sim 1, 2 \div 1, 3 \, \text{Дж/см}^2$. При неподвижном положении образца при $E \sim 0, 1 \, \text{Дж/см}^2$ возникали необратимые поверхности излучением при $E \sim 0, 50 \div 1, 15 \, \text{Дж/см}^2$, в отсутствии заметных следов кратерообразования, наблюдалось образование ямок травления-с правильной трехгранной формой, концентрация которых составляла $(3-5) \cdot 10^5 \, \text{см}^{-2}$. Фигуры напоминают дислокационные ямки травления, получаемые селективным химическим травлением.

Выявление дислокаций происходило путем абляции в результате воздействия лазерного излучения. Центрами зарождения абляции являются дислокации, выходящие на поверхность кристалла. Поперечный размер ямок травления составил ~5—10 мкм, и их перекрытие привело к чередующейся картине трехгранных пирамид, образованных плоскостями {111}. Наблюдали скругленные грани и вершины пирамид, высота профиля фигур составила ~1—2 мкм. Линейные размеры ямок свидетельствуют о быстром протекании процесса. Исходя из суммарного времени воздействия излучения на поверхность ~200 нс установлена скорость формирования плоских граней в ямках, которая составляет ~0,1—0,3 м/с, что на несколько порядков превышает скорость формирования таких же граней при росте кристалла. Глубина поверхностного слоя, в котором происходило формирование структуры, составляла ~15 мкм.

Ключевые слова: УФ-лазер, наносекундный импульс, порог оптического пробоя, абляция, лазерное травление, монокристалл германия

Введение

Монокристаллический германий является первым материалом, в котором были обнаружены полупроводниковые свойства [1, 2]. В настоящее время германий также широко используется в инфракрасной (ИК) оптике [3]. В области прозрачности (1,8—23 мкм) германий ведет себя как многие оптические материалы с полупроводниковыми свойствами [4—7]. В частности, германий активно используется для изготовления различных оптических элементов для многочисленных приборов, которые применяют в окнах прозрачности атмосферы 3—5 и 8—14 мкм, в том числе в тепловизионных приборах и CO₂лазерах [8—14].

Монокристаллический германий как полупроводник применяется для изготовления изделий электроники и микроэлектроники [1—3]. В процессе Железнов Вячеслав Юрьевич¹ — младший научный сотрудник, ORCID: 0000-0001-9779-3323, e-mail: rragrid@gmail.com; Малинский Тарас Владимирович¹ — канд. техн. наук, доцент, заведующий лабораторией (московский филиал), ORCID: 0000-0001-5183-1240, e-mail: tmalinksy@yandex.ru; Миколуцкий Сергей Иванович¹ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ORCID: 0000-0001-6708-9140; Рогалин Владимир Ефимович¹ — доктор физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, ORCID: 0000-0002-2980-5385, e-mail: v-rogalin@mail.ru; Филин Сергей Александрович¹ — канд. техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, ORCID: 0000-0002-6054-6510, e-mail: safilin@mail.ru; Хомич Юрий Владиславович¹ — научный сотрудник, ORCID: 0000-0003-1541-1614, e-mail: ykhomich@yandex.ru; Ямщиков Владимир Александрович¹ — член-корреспондент РАН, доктор техн. наук, директор Московского филиала, e-mail: rc@iperas.nw.ru; Каплунов Иван Александрович^{2,§} — доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики, ORCID: 0000-0002-1726-3451, e-mail: kaplunov.ia@ tversu.ru; Иванова Александра Ивановна² — канд. физ.-мат. наук, доцент, ORCID: 0000-0002-5517-2294, e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru

§ Автор для переписки

создании электронных изделий возможно использование лазерной техники для скрайбирования, резки, термообработки, очистки поверхности и др. Для эффективного применения лазерной техники в технологических процессах важно правильное понимание физико-химических процессов взаимодействия лазерного излучения с кристаллом.

Германий применяется для изготовления фотоприёмников разного назначения и радиационностойких фотоэлектрических преобразователей с высоким КПД. Для такого использования максимальный эффект преобразования излучения может быть достигнут, в том числе, путем модификации поверхности, обеспечивающей отсутствие отражения.

Воздействие мощного некогерентного излучения на поверхность монокристаллических полупроводников исследовано достаточно давно [15]. Оно стимулирует образование характерных локальных областей, имеющих форму растущих внутрь полупроводника сужающихся образований, которые в отдельных случаях представляют собой правильные геометрические фигуры. Эти области плавления в зависимости от параметров импульса излучения имели размеры 10—2000 мкм при концентрации до 10^7 см⁻². С ростом плотности таких областей их линейные размеры уменьшаются.

После появления достаточно мощных лазеров были проведены многочисленные эксперименты по исследованию результатов воздействия лазерного излучения на германий, кремний и другие полупроводниковые кристаллы [16—23]. В настоящее время воздействие лазерного излучения на материалы, в том числе на полупроводники, является одним из эффективных и управляемых средств контролируемого изменения кристаллической структуры и свойств материалов. Импульсная лазерная термообработка широко применяется в различных областях полупроводниковой микроэлектроники: изготовление двумерных фотонных кристаллов, резка пластин, предварительная обработка поверхности лазером перед травлением, формирование р-п-переходов, активация примесей, отжиг ионноимплантированных слоев, геттерирование дефектов, рекристаллизация аморфных слоев, отжиг и генерация дефектных центров в приповерхностных областях кристаллов [1, 2, 24].

Авторы работы [25] путем лазерного травления изготовили поверхность германия с наноразмерным рисунком. Пластины из монокристаллического германия n-типа проводимости с кристаллографической ориентацией <111> погружали в раствор кислоты HF с концентрацией 48 % и травили в течение 10 и 60 мин при освещении лучом непрерывного аргон-ионного лазера с длиной волны 514,5 нм при плотности мощности лазерного излучения 4,4 кВт/ см² (облучение лазером заметно ускоряло процесс травления).

На образцах германия впервые было обнаружено образование поверхностных периодических структур в результате воздействия мощного импульсного лазерного излучения [26, 27].

На кристаллах кремния, близкого по физикохимическим свойствам к германию, также получен ряд интересных результатов [20—23, 28—34]. Так, при воздействии импульсно-периодического излучения на поверхности монокристалла кремния обнаружено создание микрорельефа, имеющего регулярную структуру.

Известны эффекты лазерного воздействия на металлы. В частности, в работе [35] было обнаружено возникновение на полированной меди следов высокотемпературной пластической деформации, приводящей к поднятию участка поверхности, облученного одиночным наносекундным импульсом ультрафиолетового (УФ) лазера допороговой интенсивности. Поскольку УФ–излучение хорошо поглощается многими материалами [36], представляет интерес изучение возможного подобного эффекта на образцах германия, так как в зоне поглощения он во многом подобен металлам [6, 37, 38].

Ниже рассмотрены результаты исследования морфологических особенностей поверхности монокристаллического германия после воздействия интенсивного импульсного УФ-лазерного излучения.

Образцы и методы экспериментаисследования

Исследование проводили на монокристаллах германия марки ГМО [39] *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 47 Ом · см и кристаллографической ориентацией <111>. Образцы полировали по обычной оптической технологии [40], а исходная шероховатость поверхности германия (до воздействия) составляла 0,50—0,60 нм.

Лазерная установка, на которой проводили обработку образцов излучением в стандартных условиях лабораторного помещения, подробно описана в работах [41—43]. Источник излучения — твердотельный Nd : YaG-лазер (третья гармоника, длина волны $\lambda = 355$ нм, длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе — до 8 мДж, частота следования импульсов f — до 100 Гц, диаметр лазерного пучка составлял 3 мм, расходимость — 1—2 мрад). Излучение фокусировалось кварцевой линзой на образец, расположенный на регулируемом трехкоординатном предметном столике.

Частота следования импульсов лазерного излучения, воздействовавших на неподвижный образец, составляла 10 Гц. Обычно на один участок образца воздействовали 30 импульсами. Также использовали режим сканирующего воздействия. В этом случае *f* составляла 100 Гц, а образец перемещался относительно неподвижного лазерного луча по растровой траектории («змейка») таким образом, что соседние пятна перекрывались с коэффициентом перекрытия \geq 99 %. Длина «змейки» в этом эксперименте составляла 4 мм, а расстояние между горизонтальными строчками ~30 мкм. Коэффициент перекрытия k определяли как отношение площади, обработанной двумя импульсами излучения, к площади одного пятна:

$$t_{\rm cool} = \frac{4L^2}{\alpha \pi^2} \ln \frac{8T_{\rm m}}{T_{\rm in} \pi^2},\tag{1}$$

где S_i — площадь поверхности, обработанная i-м импульсом. В этом случае один и тот же участок подвергался воздействию порядка 20 лазерных импульсов.

Морфологию поверхности образцов после воздействия излучения исследовали на оптическом профилометре Zygo NewView 7300, растровом электронном микроскопе (**РЭМ**) JEOL JSM 6610LV и сканирующем зондовом микроскопе (**СЗМ**) Solver P47.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что порог появления на поверхности германия эрозионного кратера, сопровождаемого плазменным факелом, составлял ~1,2—1,3 Дж/см². При превышении порога на поверхности образца возникал типичный лазерный кратер, многократно и подробно описанный в работах различных авторов по воздействию лазерного излучения на непрозрачные материалы (см., например, [44]).

Результаты воздействия допорогового излучения на неподвижную поверхность германия ($E = 0,12 \text{ Дж/см}^2, 30 \text{ импульсов}, f = 10 \ {\Gamma}$ ц) представлены на рис. 1. Очевидно, что поверхность германия после воздействия лазерного излучения приподнята и царапина, присутствующая на исходной поверхности, в этой области отсутствует.

При сканирующем режиме и энергии ~0,5— 1,14 Дж/см² (рис. 2) на поверхности наблюдалось появление следов воздействия, имеющих регулярную структуру.



- Рис. 1. Поверхность монокристалла Ge после воздействия 30 лазерными импульсами (Nd : YAG–лазер, третья гармоника, λ = 355 нм, длительность импульса 10 нс, f = 10 Гц, E = 0,12 Дж/см²):
 - *а* оптическая микрофотография; б профиль поверхности по центру исследуемой области; *в* трехмерное изображение (рисунки *а б,в,* получены с помощью профилометра Zygo NewView 7300); *г* — РЭМ–микрофотография
- Fig. 1. Surface of a Ge single crystal after exposure to 30 laser pulses (Nd : YAG laser, third harmonic, λ = 355 nm, pulse duration 10 ns, f = 10 Hz, E = 0.12 J/cm²):

(a) optical micrograph (Żygo NewView 7300); (δ) surface profile at the center of the studied area; (в) 3D image; (д) SEM micrograph



Рис. 2. РЭМ-микрофотографии поверхности германия после лазерного воздействия с плотностью энергии E = 0,52 Дж/см² (а, б) и Е = 1,14 Дж/см² (в, г). Nd : YaG–лазер, λ = 355 нм, длительность импульса 10 нс, частота 100 Гц, сканирующий режим

Fig. 2. SEM micrographs of the germanium surface after laser exposure with an energy density E = 0.52 J/cm² (a, σ) and E = 1.14 J/cm² (B, r). Nd : YaG laser, $\lambda = 355$ nm, pulse width 10 ns, frequency 100 Hz, scanning mode



- Рис. 3. СЗМ-изображение фрагмента участка поверхности монокристалла германия после воздействия сканирующего лазерного излучения (Nd : YaG лазер, λ = 355 нм, длительность импульса 10 нс, частота 100 Гц, *E* = 1,14 Дж/см², сканирующий режим)
- Fig. 3. SPM image of a fragment of a surface area of a germanium single crystal after exposure to scanning laser radiation (Nd : YaG laser, λ = 355 nm, pulse duration 10 ns, frequency 100 Hz, E = 1.14 J/cm², scanning mode)

На поверхности кристалла отсутствуют зоны, характерные для затвердевшего расплава с соответствующей морфологией. Картина поверхности отражает структуру монокристаллического германия: соответствует ориентации, подвергнутой воздействию излучения плоскости германия {111}, и характерной для нее симметрии. На всей поверхности наблюдаются явно выраженные трехгранные выступы и впадины, образованные соответствующими для германия сингулярными гранями {111}.

Фигуры на поверхности (ямки-пирамиды), возникшие в процессе абляции, имеют поперечный размер ~5—10 мкм (см. рис. 2, г), и их перекрытие приводит к чередующейся картине трехгранных пирамид (почти правильной формы), образованных плоскостями (111). Изображение на рис. 2, в характеризует картину, появившуюся на поверхности германия после воздействия сканирующего лазерного излучения. На рис. 3 видны скругленные грани и вершины пирамид, высота профиля составляет порядка 1—2 мкм.

Аналогичные результаты получены при исследовании поверхности с помощью профилометра Zygo NewView 7300. На рис. 4 видны ямки, ограненные плоскостями {111}.

Показатель преломления германия для УФ– области изучался в работах [45—47]. На длине волны 355 нм значение показателя преломления n чуть выше, чем в ИК-области: $n_{\rm Ge} = 4,0746$ [45], 4,0238 [46] и 4,1150 [47]. Соответствующий коэффициент отражения несколько больше, чем обычный для ИК-области, равный ~0,36. Однако в работе [48] сообщается, что при воздействии интенсивного лазерного излучения полупроводник по своим оптическим свойствам приближается к металлам — его отражательная способность существенно возрастает. Так, для германия она удваивается при плотности мощности $q \sim 10^7$ Вт/см², а коэффициент поглощения при этом достигает значений 10^4 — 10^5 см⁻¹.

Оптическая стойкость материалов обычно определяется по величине порога появления кратера на поверхности, сопровождаемого плазменным факелом [49]. Для германия в данной статье порог составлял ~1,2—1,3 Дж/см². Тем не менее, и при допороговых значениях плотности мощности на поверхности образца наблюдались следы воздействия излучения (см. рис. 1).

Однако наиболее интересные результаты были получены при использовании сканирующего режима воздействия (см. рис. 2). Расчеты показали, что за время между импульсами поверхностный слой остывает полностью. Частота следования лазерных импульсов *f* в этом случае определяется уравнением теплопроводности, при решении которого получается зависимость

$$t_{\rm cool} = \frac{4L^2}{\alpha \pi^2} \ln \frac{8T_{\rm m}}{T_{\rm in} \pi^2},\tag{2}$$

где $t_{\rm cool}$ — время остывания поверхностного слоя; α — температуропроводность; $T_{\rm m}$ — температура



Рис. 4. Поверхность Ge {111} после воздействия сканирующим лазерным лучом (Nd : YaG лазер, λ = 0,355 мкм, длительность импульса 10 нс, частота 100 Гц, *E* = 1,14 Дж/см²): *a* — РЭМ–микрофотография; б — трехмерное изображение(Zygo NewView 7300); *в* — профилограмма (Zygo NewView 7300) Fig. 4. Ge {111} surface after exposure to a scanning laser

<sup>beam (Nd : YaG laser, λ = 0.355 μm, pulse duration 10 ns, frequency 100 Hz, E = 1.14 J/cm²):
(a) SEM micrograph; (6) 3D image(Zygo NewView 7300);
(b) profilogram (Zygo NewView 7300)</sup>



плавления германия $T_{\rm m} = 1210$ К; L — толщина прогретого слоя, определяемая из уравнения (3); τ — длительность импульса;

$$L = 2\sqrt{\alpha\tau}.$$
 (3)

Таким образом, чтобы материал успевал остыть до следующего лазерного импульса, частота следования импульсов должна быть меньше величины $1/t_{\rm cool}$, которая в общем случае для германия составляет ~50 МГц, что намного превышает использованную в эксперименте частоту следования импульсов (100 Гц). Время остывания поверхности германия после воздействия лазерным импульсом с $\tau = 10$ нс составляет порядка 20 нс.

Морфология поверхности монокристалла германия после облучения сканирующим лазерным лучом при $E = 0.5 \div 1.14$ Дж/см² отражает особенности процесса формирования гранной структуры под воздействием высокоэнергетических источников.

За счет того, что на один и тот же участок попадает 20 имп., происходит перекрытие зон воздействия. Таким образом, за суммарное время ~200 нс происходит формирование структуры поверхности, и она отражает кристаллическую структуру монокристалла с учетом наличия структурных дефектов.

Обработка поверхности пучком лазера допороговой мощности вызывает абляцию монокристалла, и, прежде всего, этот эффект имеет место на нарушениях структуры, активно поглощающих световую энергию. В качестве таких структурных дефектов выступают в рассматриваемом случае типичные линейные дефекты кристаллов — дислокации. Полученная картина поверхности германия отражает протекание процесса под воздействием лазерного излучения, аналогичного селективному химическому травлению кристалла.

Излучение вызывает процесс образования ямок травления на германии, аналогично химическому травлению. Ямки травления ограняются плоскостями с минимальной поверхностной энергией, обладающими наибольшей химической стойкостью. Для германия такие грани — это сингулярные грани {111}. С увеличением плотности энергии ямки углубляются и расширяются.

При росте монокристалла формирование структуры поверхности происходит за счет послойного (тангенциального) роста на ступенях сингулярной грани [50]. При абляции германия наблюдается обратный процесс. Образование фигур на поверхности с правильной огранкой в местах выхода дислокаций происходит путем зарождения начальной ямки. Затем происходит удаление материала молекулярными ступеньками в глубь кристалла. Поскольку раньше испаряются плоскости с более низкой плотностью упаковки, более высокой поверхностной энергией и более высокой активностью, то таким образом постепенно формируются ямки, ограненные плоскостями {111}.

Линейные размеры характерных ямок информируют о достаточно быстром протекании процесса. Отсутствие следов затвердевшего расплава говорит о формировании поверхности, имеющей представленную морфологию, с участием небольшой толщины приповерхностного слоя исходного образца. Глубина формирования измененного слоя составляет менее 10—15 мкм. Скорость формирования плоских граней в ямках составила ~0,1—0,3 м/с, что на несколько порядков превышает скорость формирования граней при росте кристалла [50, 51].

Количество ямок травления на представленных структурах составило $(3-5) \cdot 10^5$ см⁻², что соответствует по порядку величины плотности дислокаций для такого монокристаллического германия. В то же время представляется возможным, что при лазерном воздействии на германий имела место генерация дополнительных структурных дефектов, в связи с чем может наблюдаться их повышенная концентрация.

Заключение

Обнаружено, что при использовании режима одиночного пятна и плотности энергии лазерного излучения в импульсе 0,1—0,5 Дж/см² (Nd : YaG лазер, длина волны 355 нм, длительность импульса 10 нс, частота 10 Гц) на поверхности монокристалла германия возникали следы повреждения, заключающиеся в поднятии поверхностного слоя на локальных участках в области воздействия.

При сканировании частотно-импульсного лазерного излучения с частотой 100 Гц на плоскости {111} монокристаллического германия при $E = 0.5 \div 1.15$ Дж/см² возникали следы абляции, имевшие регулярную структуру. Сделано предположение, что это ямки травления, возникшие в местах выхода дислокаций на поверхность. Дальнейшее повышение плотности энергии лазерного излучения приводит к образованию стандартного лазерного кратера.

Библиографический список

1. Claeys L., Simoen E. Germanium–based technologies: from materials to devices. Berlin: Elsevier, 2007. 480 p. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70279-1

 $\label{eq:second} \begin{array}{l} \text{2. Bosi } M., \text{Atolini } G. \text{Germanium: Epitaxy and its application } // \\ \text{Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2010,} \\ \text{V. 56, N 3-4. P. 146} \\ -174. \text{DOI: } 10.1016/j.pcrysgrow.2010.09.002} \end{array}$

 Каплунов И. А., Рогалин В. Е. Оптические свойства и области применения германия в фотонике // Фотоника. 2019. Т. 13, № 1. С. 88—106. DOI: 10.22184/FRos.2019.13.1.88.106

4. Левинзон Д. И., Ровинский Р. Е., Рогалин В. Е., Рыкун Е. П., Ценина И. С., Шейхет Э. Г., Трайнин А. Л. Исследование монокристаллов профильного германия, облученных импульсным CO₂-лазером // Изв. АН СССР. Сер. физическая.1979. Т. 43, № 9. С. 2001—2005.

5. Алексеев Е. Е., Казанцев С. Ю., Кононов И. Г., Рогалин В. Е., Фирсов К. Н. Двухфотонное поглощение излучения нецепного НF-лазера в монокристаллах германия // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124, № 6. С. 790—794. DOI: 10.21883/ OS.2018.06.46082.180

6. Левинзон Д. И., Ровинский Р. Е., Рогалин В. Е., Рыкун Е. П., Ценина И. С., Шершель В. А. Поглощение ИК-излучения в германии // Материалы IX Совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способом Степанова и их применение в народном хозяйстве. Л.: ФТИ им. Иоффе, 1982. С. 123—126.

7. Armand Pilon F. T., Lyasota A., Niquet Y.–M., Reboud V., Calvo V., Pauc N., Widiez J., Bonzon C., Hartmann J. M., Chelnokov A., Faist J., Sigg H. Lasing in strained germanium microbridges // Nature Communications. 2019. V. 10, N 1. P. 2724. DOI: 10.1038/ s41467-019-10655-6

8. Смирнов Ю. М., Каплунов И. А. Монокристаллы германия для инфракрасной техники // Материаловедение. 2004. Т. 5. С. 48—52.

9. Коротаев В. В., Мельников Г. С., Михеев С. В., Самков В. М., Солдатов Ю. И. Основы тепловидения. СПб.: ИТМО, 2012. 122 с.

10. Mashanovich G. Z., Mitchell C. J., Penades J. S., Ali Z., Khokhar A. Z., Littlejohns C. G., Cao W., Zhibo Qu Z., Stanković S., Gardes F. Y., Masaud T. B., Chong H. M., Mittal V., Murugan G. S., James S. Wilkinson J. S., Peacock A. C., Nedeljkovic M. Germanium mid–infrared photonic devices // J. Lightwave Technol. 2017. V. 35, Iss. 4. P. 624—630. DOI: 10.1109/JLT.2016.2632301

11. Shimanskii A. F., Gorodishcheva A. N., Kopytkova S. A., Kulakovskaya T. V. Thermal stability of the properties of germanium crystals for IR optics // J. Physics: Conference Series. 2019. V. 1353, Iss. 1. P. 12062. DOI: 10.1088/1742-6596/1353/1/012062

12. Depuydt B., Theuwis A., Romandic I. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation–free wafers // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2006. V. 9, N 4. P. 437—443. DOI: 10.1016/j.mssp.2006.08.002

 Ordu M., Guo J., Pack G. Ng, Shah P., Ramachandran S., Hong M. K., Ziegler L. D., Basu S. N., Erramilli S. Nonlinear optics in germanium mid–infrared fiber material: Detuning oscillations in femtosecond mid–infrared spectroscopy // AIP Advances. 2017.
 V. 7, N 9. P. 095125. DOI: 10.1063/1.5003027

14. Peacock A. C., Healy N. Semiconductor optical fibres for infrared applications // Semiconductor Science and Technology. 2016. V. 31, N 10. P. 103004. DOI: 0.1088/0268-1242/31/10/103004

15. Heinig K.–H. Effect of local melting on semiconductor surfaces / In: Energy Pulse Modification of Semiconductors and Related Materials. Dresden: Zentralinstitut für Kernforshung, 1985. P. 265—279.

16. Harzic R. Le, Dörr D., Sauer D., Neumeier M., Epple M., Zimmermann H., Stracke F. Formation of periodic nanoripples on silicon and germanium induced by femtosecond laser pulses physics // Physics Procedia. 2011. V. 12. P. 29—36. DOI: 10.1016/j. phpro.2011.03.102

17. Qi D., Li X., Wang P., Chen S., Huang W., Li C., Huang K., Lai H. Evolution of laser-induced specific nanostructures on SiGe compounds via laser irradiation intensity tuning // IEEE Photonics Journal. 2014. V. 6, N 1. P. 2200005(1-5). DOI: 10.1109/ JPHOT.2013.2294631

18. Vadavalli S., Valligatla S., Neelamraju B., Dar M. H., Chiasera A., Ferrari M., Desail N. R. Optical properties of germanium nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in acetone // Front. Phys. 2014. V. 2. P. 57. DOI: 10.3389/fphy.2014.00057

19. Iqbal M. H., Bashir S., Rafique M. S., Dawood A., Akram M., Mahmood K., Hayat A., Ahmad R., Hussain T., Mahmood A. Pulsed laser ablation of germanium under vacuum and hydrogen environments at various fluences // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 344. P. 146—158. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.03.117

20. Банишев А.Ф., Балыкина Е. А. Разрушение поверхности кремния и меди при импульсном и импульсно-периодическом воздействии Nd:YAG-лазера // Квантовая электроника. 1997. Т. 24, № 6. С. 557—559.

21. Вейко В. П., Дорофеев И. А., Калугина Т. И., Либенсон М. Н., Шандыбина Г. Д. Образование периодических структур на поверхности кремния под действием импульса неодимового лазера миллисекундной длительности // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10, № 1. С. 15—20.

22. Хайдуков Е. В., Храмова О. Д., Рочева В. В., Зуев Д. А., Новодворский О. А., Лотин А. А., Паршина Л. С., Поройков А. Ю., Тимофеев М. А., Унтила Г. Г. Лазерное текстурирование кремния для создания солнечных элементов // Известия вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54, № 2. С. 26—32. 23. Воронов В.В., Долгаев С.И., Лаврищев С.В., Лялин А. А., Смакин А. В., Шафеев Г. А. Формирование конических микроструктур при импульсном лазерном испарении твердых тел // Квантовая электроника. 2000. Т. 30, № 8. С. 710—714.

24. Бублик В. Т., Дубровина А. Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. М.: Металлургия, 1978. 272 с.

25. Manoj Kumar, Mavi H. S., Rath S., Shukla A. K., Vankar V. D. Fabrication of nanopatterned germanium surface by laser-induced etching: AFM, Raman and PL studies // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2008. V. 40, N 9. P. 2904—2910. DOI: 10.1016/j.physe.2008.02.007

26. Makin V. S., Pestov Yu. I., Privalov V. E. Thermal waveguide and fine scale periodic relief on the semiconductor's surface induced by TEA CO_2 laser radiation // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2012. V. 21, N 1. P. 52—61. DOI: 10.3103/ S1060992X12010079

27. Конов В. И., Прохоров А. М., Сычугов В. А., Тищенко А. И., Токарев И. Н. Пространственно-временная эволюция периодических структур, индуцированных на поверхность облученных лазером твердых образцов // ЖТФ. 1983. Т. 53, Вып. 12. С. 2238—2286.

28. Ашиккалиева К. Х. Лазерно-стимулируемые периодические структуры на поверхности монокристаллического кремния // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10. № 1. С. 21—24.

29. Ашиккалиева К. Х., Каныгина О. Н., Васильченко А. С. Модификации поверхности монокристаллического кремния при изотермическом и лазерном отжигах // Вестник Оренбургского государственного университета. 2012. № 9 (145). С. 96—100.

30. Ашиккалиева К. Х., Каныгина О. Н Формирование периодических структур на поверхности монокристаллического кремния при импульсном лазерном воздействии // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 5. С. 12—15.

31. Поляков Д. С., Сальников Н. М., Вейко В. П., Шимко А. А., Михайлова А. А. Формирование антиотражающего микрорельефа на поверхности кремния при облучении наносекундным иттербиевым лазером // Известия вузов. Приборостроение. 2017. Т. 60, № 11. С. 1070—1076. DOI: 10.17586/0021-3454-2017-60-11-1070-1076

32. Железный С. В. Модификация фотоэлектрических свойств полупроводниковых материалов мпульсным световым воздействием // Охрана, безопасность, связь. 2018. Т. 3, № 3. С. 18—26.

33. Железный С. В., Логинов В. А., Москалева Е. А. Анализ изменения морфологии поверхности полупроводниковых радиоматериалов при импульсном световом воздействии // Вестник Воронежского института МВД России. 2016. № 4. С. 210—218.

34. Пат. 2501057 (РФ). Способ обработки поверхности монокристаллического кремния ориентации (111) / К. Х. Ашиккалиева, О. Н. Каныгина, 2012.

35. Малинский Т. В., Миколуцкий С. И., Рогалин В. Е., Хомич Ю. В., Ямщиков В. А., Каплунов И. А., Иванова А. И. Пластическая деформация меди в результате воздействия мощного ультрафиолетового наносекундного лазерного импульса // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46, Вып. 16. С. 51—54. DOI: 10.21883/ PJTF.2020.16.49856.18157

36. Ursu I., Mihailescu I. N., Popa Al., Prohorov A. M., Ageev V. P., Gorbunov A. A., Konov V. I. Studies of the change of a metallic surface microrelief as a result of multiple-pulse action of powerful UV laser pulses // J. Appl. Phys. 1985. V. 58, Iss. 10. P. 3909—3913. DOI: 10.1063/1.335611

37. Li Y., Musaev O. R., Wrobel J. M., Kruger M. B. Laser ablation in liquids of germanium in externally applied electric fields // J. Laser Appl. 2016. V. 28, N2. P. 22004. DOI: 10.2351/1.4940793

38. Ивлев Г. Д., Малевич В. Л. Нагрев и плавление монокристаллического германия при наносекундном лазерном воздействии // Квантовая электроника. 1988. Т. 18, № 12. С. 2584— 2586.

39. ТУ 48-4-330-75. Германий монокристаллический для оптоэлектроники. Технические условия.

40. Окатов М. А. Справочник технолога–оптика. СПб.: Политехника, 2004. 679 с.

41. Mikolutskiy S. I., Khasaya R. R., Khomich Yu. V., Yamshchikov V. A. Formation of various types of nanostructures on germanium surface by nanosecond laser pulses // J. Physics: Conference Series. 2018. P. 012007. DOI: 10.1088/1742-6596/987/1/012007 42. Железнов Ю. А., Малинский Т. В., Миколуцкий С. И., Токарев В. Н., Хасая Р. Р., Хомич Ю. В., Ямщиков В. А. Экспериментальная установка для прямого лазерного микро– и наноструктурирования поверхности твердых тел // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2, № 3. С. 311—316.

43. Ганин Д. В., Миколуцкий С. И., Токарев В. Н., Хомич В. Ю., Шмаков В. А., Ямщиков В. А. Образование микронных и субмикронных структур на поверхности диоксида циркония при наносекундном лазерном воздействии // Квантовая электроника. 2014. Т. 44, № 4. С. 317—321.

44. Анисимов С. И., Имас Я. А., Романов Г. С., Ходыко Ю. В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.

45. Nunley T. N., Fernando N. S., Samarasingha N., Moya J. M., Nelson C. M., Medina A. A., Zollner S. Optical constants of germanium and thermally grown germanium dioxide from 0.5 to 6.6 eV via a multi–sample ellipsometry investigation // J. Vacuum Science and Technology. 2016. V. 34, N 6. P. 061205. DOI: 10.1116/1.4963075

46. Aspnes D. E., Studna A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // Phys. Rev. B.: Condenced Matter. 1983. V. 27, N 2. P. 985—1009. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.985

47. Jellison G. E. Optical functions of GaAs, GaP, and Ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry // Optical Materials. 1992. V. 1, N 3. P. 151—160. DOI: 10.1016/0925-3467(92)90022-F

48. Либенсон М. Н., Яковлев Е. Б., Шандыбина Г. Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Ч. І. Поглощение лазерного излучения в веществе. СПб.: СПб ГУ ИТМО, 2008. 141 с.

49. Бломберген Н. Электрический пробой в твердых телах под действием лазерного излучения // Квантовая электроника. 1974. Т. 1, № 4. С. 786—805.

50. Каплунов И. А., Колесников А. И., Иванова А. И., Подкопаев О. И., Третьяков С. А., Гречишкин Р. М. Микроморфология поверхности монокристаллических слитков германия, выращенных из расплава // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 5. С. 89—94. DOI: 10.7868/ S0207352815060128

51. Каплунов И. А., Шелопаев А. В., Колесников А. И. Структурные дефекты в монокристаллах германия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 12. С. 22—25.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0057–2019–0005 и № 0817–2020–0007 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materiały elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 3, pp. 203—212. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-203-212

Modification of germanium surface exposed to radiation of a nanosecond ultraviolet laser

V. Yu. Zheleznov¹, T. V. Malinskiy¹, S. I. Mikolutskiy¹, V. E. Rogalin¹, S. A. Filin¹, Yu. V. Khomich¹, V. A. Yamshchikov¹, I. A. Kaplunov^{2,§}, A. I. Ivanova²

¹ Institute of Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences, 18 Dvortsovaya Nab., St. Petersburg 191186, Russia

> ² Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver, 170100, Russia

Abstract. Modification of the polished {111} surface of single–crystal germanium (*n*-type, resistivity 47 Ohm · cm), exposed to radiation of a focused frequency–pulse nanosecond ultraviolet Nd : YaG laser, was studied by optical profilometry, scanning electron and probe microscopy. It was revealed, that the threshold of plasma formation with generation of a crater on the surface, occurs at an energy density of $E \sim 1.2 - 1.3 \text{ J/cm}^2$. When the sample was stationary, at $E \sim 0.1 \text{ J/cm}^2$ irreversible damage to the surface occurred. When scanning the surface with radiation at $E \sim 0.50 - 1.15 \text{ J/cm}^2$, in the absence of noticeable traces of crater formation, the generation of etching pits with a regular triangular shape was observed, the concentration of which was $(3-5) \cdot 10^5 \text{ cm}^2$. The figures resemble dislocation–etching pits, usually obtained by selective chemical etching.

Dislocations were detected by ablation because of exposure to laser radiation. The centers of ablation nucleation are dislocations that come to the crystal surface. The transverse dimension of etching pits was ~ $5-10 \mu$ m and their overlap led to an alternating picture of trihedral pyramids, formed by the {111} planes. The presented images show the rounded edges and tops of the pyramids and the height of the profile of the figures ~ $1-2 \mu$ m. The linear dimensions of the pits testify

§ Corresponding author

Vyacheslav Yu. Zheleznov¹: Junior Researcher, ORCID: 0000-0001-9779-3323 (rragrid@gmail.com); Taras V. Malinskiy¹: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Laboratory (Moscow Branch), ORCID: 0000-0001-5183-1240 (tmalinksy@yandex.ru); Sergey I. Mikolutskiy¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, ORCID: 0000-0001-6708-9140; Vladimir E. Rogalin¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory, ORCID: 0000-0002-2980-5385 (v-rogalin@mail.ru); Sergey A. Filin¹: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher (Moscow Branch), ORCID: 0000-0002-6054-6510 (safilin@mail.ru); Yuriy V. Khomich¹: Researcher, ORCID: 0000-0003-1541-1614 (ykhomich@yandex.ru); Vladimir A. Yamshchikov¹: Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Director of Moscow Branch (rc@iperas.nw.ru); Ivan A. Kaplunov².[§]: Dr. Sci. (Eng.), Chief of the Department of Applied Physics, ORCID: 0000-0002-1726-3451 (kaplunov.ia@tversu.ru); Aleksandra I. Ivanova²: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, ORCID: 0000-0002-5517-2294 (alex.ivanova33@yandex.ru)

a rapid flow of the process. Based on the total time of exposure to radiation on the surface ~ 200 ns, the rate of formation of flat faces in the pits equal to ~ 0.1-0.3 m/s, which is several orders of magnitude higher, than the rate of formation of the same faces during crystal growth was established. The depth of the surface layer, in which the structure was formed, was ~ $15 \,\mu$ m.

Keywords: UV laser, nanosecond pulse, optical breakdown threshold, ablation, laser etching, germanium single crystal

References (проверить!)

1. Claeys L., Simoen E. Germanium-based technologies: from materials to devices. Berlin: Elsevier, 2007, 480 p. DOI: 10.1016/ S1369-7021(07)70279-1

2. Bosi M., Atolini G. Germanium: Epitaxy and its Application. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2010, vol. 56, no. 3–4, pp. 146—174. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2010.09.002

3. Kaplunov I. A., Rogalin V. E. Optical properties and application of germanium in photonics. *Photonics*, 2019, vol. 13, no. 1, pp. 88—106. DOI: 10.22184/FRos.2019.13.1.88.106

4. Levinzon D. I., Rovinsky R. E., Rogalin V. E., Rykun E. P., Tsenina I. S., Sheikhet E. G., Trainin A. L. Study of single crystals of profile germanium irradiated with a pulsed CO_2 -laser. *Izv. AN USSR. Ser. fizicheskaya*, 1979, vol. 43, no. 9, pp. 2001—2005. (In Russ.)

5. Alekseev E. E., Kazantsev S. Yu., Kononov I. G., Rogalin V. E., Firsov K. N. Two-photon absorption of nonchain HF laser radiation in germanium single crystals. *Opt. Spectrosc.*, 2018, vol. 124, no. 6, pp. 821—825. DOI: 10.1134/S0030400X18060036

6. Levinzon D. I., Rovinskii R. E., Rogalin V. E., Rykun E. P., Tsenina I. S. Shershel V. A. The absorption of IR radiation in germanium. Materialy IX soveshchaniya po polucheniyu profilirovannykh kristallov i izdelii sposobom Stepanova i ikh primeneniyu v narodnom khozyaistve = In Proc. Ninth Conference on Obtaining Profiled Crystals and Items by the Stepanov Method and Their Application in the National Economy. Leningrad: FTI im. Ioffe, 1982, pp. 123—126. (In Russ.)

7. Armand Pilon F. T., Lyasota A., Niquet Y.–M., Reboud V., Calvo V., Pauc N., Widiez J., Bonzon C., Hartmann J. M., Chelnokov A., Faist J., Sigg H. Lasing in strained germanium microbridges. *Nature Communications*, 2019, vol. 10, no. 1, p. 2724. DOI: 10.1038/ s41467–019–10655–6

8. Smirnov Yu. M., Kaplunov I. A. Germanium monocrystals for infrared technology. *Materialovedenie*, 2004, vol. 5, pp. 48—52. (In Russ.)

9. Korotaev V. V., Mel'nikov G. S., Miheev S. V., Samkov V. M., Soldatov Yu. I. *Osnovy teplovideniya* [Fundamentals of thermal imaging]. St. Petersburg: ITMO, 2012, 122 p. (In Russ.)

10. Mashanovich G. Z., Mitchell C. J., Penades J. S., Ali Z., Khokhar A. Z., Littlejohns C. G., Cao W., Zhibo Qu Z., Stanković S., Gardes F. Y., Masaud T. B., Chong H. M., Mittal V., Murugan G. S., James S. Wilkinson J. S., Peacock A. C., Nedeljkovic M. Germanium mid–infrared photonic devices. J. Lightwave Technol., 2017, vol. 35, no. 4, pp. 624—630. DOI: 10.1109/JLT.2016.2632301

11. Shimanskii A. F., Gorodishcheva A. N., Kopytkova S. A., Kulakovskaya T. V. Thermal stability of the properties of germanium crystals for IR optics. *J. Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1353, no. 1, p. 12062. DOI: 10.1088/1742-6596/1353/1/012062

12. Depuydt B., Theuwis A., Romandic I. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 2006, vol. 9, no. 4, pp. 437—443. DOI: 10.1016/j.mssp.2006.08.002

13. Ordu M., Guo J., Pack G. Ng, Shah P., Ramachandran S., Hong M. K., Ziegler L. D., Basu S. N., Erramilli S. Nonlinear optics in germanium mid–infrared fiber material: Detuning oscillations in femtosecond mid–infrared spectroscopy. *AIP Advances*, 2017, vol. 7, no. 9, p. 095125. DOI: 10.1063/1.5003027

14. Peacock A. C., Healy N. Semiconductor optical fibres for infrared applications: A review. *Semiconductor Science and Technology*, 2016, vol. 31, no. 10, p. 103004. DOI: 0.1088/0268-1242/31/10/103004

15. Heinig K.-H. Effect of local melting on semiconductor surfaces. *In: Energy Pulse Modification of Semiconductors and Related Materials*. Dresden: Zentralinstitut für Kernforshung, 1985, pp. 265—279.

16. Harzic R. Le, Dörr D., Sauer D., Neumeier M., Epple M., Zimmermann H., Stracke F. Formation of periodic nanoripples on silicon and germanium induced by femtosecond laser pulses physics. *Physics Procedia*, 2011, vol. 12, pp. 29—36. DOI: 10.1016/j. phpro.2011.03.102

17. Qi D., Li X., Wang P., Chen S., Huang W., Li C., Huang K., Lai H. Evolution of laser–induced specific nanostructures on SiGe compounds via laser irradiation intensity tuning. *IEEE Photon. J.*, 2014, vol. 6, no. 1, p. 2200005 (5pp.). DOI: 10.1109/JPHOT.2013.2294631

18. Vadavalli S., Valligatla S., Neelamraju B., Dar M. H., Chiasera A., Ferrari M., Desail N. R. Optical properties of germanium nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in acetone. *Front. Phys.*, 2014, vol. 2, p. 57. DOI: 10.3389/fphy.2014.00057

19. Iqbal M. H., Bashir S., Rafique M. S., Dawood A., Akram M., Mahmood K., Hayat A., Ahmad R., Hussain T., Mahmood A. Pulsed laser ablation of germanium under vacuum and hydrogen environments at various fluences. *Appl. Sur. Sci.*, 2015, vol. 344, pp. 146—158. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.03.117

20. Banishev A. F., Balykina E. A. Surface damage of silicon and copper by pulsed and pulse–periodic action of an Nd:YAG laser. *Quantum Electron.*, 1997, vol. 27, no. 6, pp. 542—544. DOI: 10.1070/ QE1997v027n06ABEH000985

21. Veiko V.P., Dorofeev I. A., Imas Ya. A., Kalugina T. I., Libenson M. N., Shandybina G. D. Formation of periodic structures on a silicon surface by a millisecond Nd–laser pulse. *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 1984, vol. 10, no. 1, pp. 15—20. (In Russ.)

22. Khaydukov E. V., Khramova O. D., Roch'eva V. V., Zuev D. A., Novodvorsky O. A., Lotin A. A., Parshina L. S., Poroikov A. Yu., Timofeev M. A., Untila G. G. Laser texturing of silicon for creating solar cells. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Priborostroenie = J. Instrument Engineering*, 2011, vol. 54, no. 2, pp. 26—32. (In Russ.)

23. Voronov V. V., Dolgaev S. I., Lavrishchev S. V., Lyalin A. A., Simakin A. V., Shafeev G. A. Formation of conic microstructures upon pulsed laser evaporation of solids. *Quantum Electron.*, 2000, vol. 30, no. 8, pp. 710—714. DOI: 10.1070/QE2000v030n08ABEH001795

24. Bublik V. T., Dubrovina A. N. *Metody issledovaniya struktury poluprovodnikov i metallov* [Methods of studying the structure of semiconductors and metals]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 272 p. (In Russ.)

25. Manoj Kumar, Mavi H. S., Rath S., Shukla A. K., Vankar V. D. Fabrication of nanopatterned germanium surface by laser-induced etching: AFM, Raman and PL studies. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2008, vol. 40, no. 9, pp. 2904—2910 DOI: 10.1016/j.physe.2008.02.007

26. Makin V. S., Pestov Yu. I., Privalov V. E. Thermal waveguide and fine scale periodic relief on the semiconductor's surface induced by TEA CO₂ laser radiation. *Optical Memory and Neural Networks* (*Information Optics*), 2012, vol. 21, no. 1, pp. 52—61. DOI: 10.3103/ S1060992X12010079

27. Konov V. I., Prokhorov A. M., Sichugov V. A., Tischenko A. V., Tokarev V. N. Time and space evolution of the periodic structures induced onto the surface of laser-irradiated solid samples. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* = *Technical Physics*, 1983, vol. 53, no. 12, pp. 2238—2286. (In Russ.)

28. Asikkalieva K. H. Laser-driven periodic structures on the surface of monocrystalline silicon. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*, 2013, vol. 10, no. 1, pp. 21—24. (In Russ.)

29. Ashikkalieva K. H., Kanygina O. N., Vasilchenko A. S. Modifications of monocrystal silicon surface under isothermic and laser annealing. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2012, no. 9, pp. 96—100. (In Russ.)

30. Ashikkalieva K. H., Kanygina O. N. Formation of periodic structures on the surface of single–crystal silicon under pulsed laser action. *Deformaciya i razrushenie materialov*, 2012, no. 5, pp. 12—15. (In Russ.)

31. Polyakov D. S., Salnikov N. M., Veiko V. P., Shimko A. A., Mikhaylova A. A. Formation of antireflection microrelief on silicon surface irradiated with nanosecond itterbium laser. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy.* Priborostroenie = J. Instrument *Engineering*, 2017, vol. 60, no. 11, pp. 1070—1076. (In Russ.). DOI: 10.17586/0021-3454-2017-60-11-1070-1076

32. Zhelezny S. V. Modification of the photoelectric properties of semiconductor materials by pulsed light. *Ohrana, bezopasnost', svyaz'*, 2018, vol. 3, no. 3, pp. 18—26. (In Russ.)

33. Zhelezny S. V., Loginov V. A., Moskaleva E. A. Analysis of changes in the surface morphology of semiconductor radio materials under pulsed light exposure. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii*, 2016, no. 4, pp. 210–218. (In Russ.)

34. Patent 2501057 (RF). Sposob obrabotki poverhnosti monokristallicheskogo kremniya orientacii (111) [A method of surface treatment of monocrystalline silicon orientation (111)]. K. H. Ashikkalieva, O. N. Kanygina, 2012.

35. Malinskiy T. V., Mikolutskiy S. I., Rogalin V. E., Khomich Yu. V., Yamshchikov V. A., Kaplunov I. A., Ivanova A. I. Plastic deformation of copper under the action of high–power nanosecond UV laser pulse. *Tech. Phys. Lett.*, 2020, vol. 46, no. 8, pp. 831—834. DOI: 10.1134/S1063785020080234

36. Ursu I., Mihailescu I. N., Popa Al., Prohorov A. M., Ageev V. P., Gorbunov A. A., Konov V. I. Studies of the change of a metallic surface microrelief as a result of multiple-pulse action of powerful UV laser pulses. *J. Appl. Phys.*, 1985, vol. 58, no. 10, pp. 3909—3913. DOI: 10.1063/1.335611

37. Li Y., Musaev O. R., Wrobel J. M., Kruger M. B. Laser ablation in liquids of germanium in externally applied electric fields. *J. Laser Appl.*, 2016, vol. 28, no. 2, p. 022004. DOI: 10.2351/1.4940793

38. Ivley G. D., Malevich V. L. Heating and melting of singlecrystal germanium by nanosecond laser pulses. *Soviet J. Quantum Electron.*, 1988, vol. 18, no. 12, pp. 1626—1627. DOI: 10.1070/ QE1988v018n12ABEH012781

39. TU 48–4–330–75. Germanij monokristallicheskij dlya optoelektroniki. Tekhnicheskie usloviya [Single–crystal germanium for optoelectronics. Technical conditions]. (In Russ.)

40. Okatov M. A. *Spravochnik tekhnologa–optika* [Handbook of the optical technologist]. St. Petersburg: Politekhnika, 2004, 679 p. (In Russ.)

41. Mikolutskiy S. I., Khasaya R. R., Khomich Yu. V., Yamshchikov V. A. Formation of various types of nanostructures on germanium surface by nanosecond laser pulses. J. Phys.: Conference Series, 2018, vol. 987, p. 012007 (5 pp.). DOI: 10.1088/1742-6596/987/1/012007

42. Zheleznov Yu. A., Malinskiy T. V., Mikolutskiy S. I., Tokarev V. N., Khasaya R. R., Khomich Yu. V., Yamschikov V. A. Experimental setup for direct laser micro-and nanostructuring of solid surface. *Uspekhi Prikladnoi Fiziki*, 2014, vol. 2, no. 3, pp. 311— 316. (In Russ.) 43. Ganin D. V., Mikolutskiy S. I., Tokarev V. N., Khomich V. Yu., Shmakov V. A., Yamshchikov V. A. Formation of micron and submicron structures on a zirconium oxide surface exposed to nanosecond laser radiation. *Quantum Electron.*, 2014, vol. 44, no. 4, pp. 317—321. DOI: 10.1070/QE2014v044n04ABEH015219

44. Anisimov S. I., Imas Ya. A., Romanov G. S., Khodyko Yu. V. *Dejstvie izlucheniya bol'shoj moshchnosti na metally* [The effect of high–power radiation on metals]. Moscow: Nauka, 1970, 272 p. (In Russ.)

45. Nunley T. N., Fernando N. S., Samarasingha N., Moya J. M., Nelson C. M., Medina A. A., Zollner S. Optical constants of germanium and thermally grown germanium dioxide from 0.5 to 6.6 eV via a multi-sample ellipsometry investigation. J. Vac. Sci. Technol., 2016, vol. 34, no. 6, p. 061205. DOI: 10.1116/1.4963075

46. Aspnes D. E., Studna A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B*, 1983, vol. 27, no. 2, pp. 985—1009. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.985

47. Jellison G. E. Optical functions of GaAs, GaP, and Ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry. *Opt. Mat.*, 1992, vol. 1, no. 3, pp. 151–160. DOI: 10.1016/0925-3467(92)90022-F

48. Libenson M. N., Yakovlev E. B., Shandybina G. D. Vzaimodeistvie lazernogo izlucheniya s veshchestvom (silovaya optika). *Ch. I. Pogloshchenie lazernogo izlucheniya v veshchestve* [Interaction of laser radiation with matter (power optics). Pt I. Absorption of laser radiation in matter]. St. Petersburg: ITMO, 2008, 141 p. (In Russ.)

49. Bloembergen N. Electric breakdown in solids under the action of laser radiation. *Quantum Electron.*, 1974, vol. 1, no. 4, pp. 786—805. (In Russ.)

50. Kaplunov I. A., Kolesnikov A. I., Ivanova A. I., Podkopaev O. I., Tretiakov S. A., Grechishkin R. M. Surface micromorphology of germanium single crystal boules grown from melt. J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2015, vol. 9, no. 3, pp. 630–635. DOI: 10.1134/S102745101503026X

51. Kaplunov I. A., Shelopaev A. V., Kolesnikov A. I. Structural defects in germanium single crystals. J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2010, vol. 4, no. 6, pp. 994—997. DOI: 10.1134/S1027451010060194

Acknowledgments

The work was carried out within the framework of the state assignment for scientific activity No. 0057–2019–0005 and No. 0817–2020–0007 using the resources of the Shared Use Center of Tver State University.

Received November 10, 2020

* * *