

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ивановой Александры Ивановны "Микроморфология поверхности и дислокационная структура крупногабаритных оптических кристаллов германия и парателлурифта", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Ивановой Александры Ивановны посвящена изучению микроморфологии поверхности и дислокационной структуры крупногабаритных оптических монокристаллов германия и парателлурифта. В работе подробно изучена совокупность количественных характеристик строения и морфологии кристаллов и их структурных дефектов, в частности дислокаций, с использованием современных методов (поляризационная оптическая и электронная растровая и просвечивающая микроскопия, бесконтактная интерференционная профилометрия), в зависимости от условий выращивания и обработки. Автором разработаны запатентованные методики выявления структурных дефектов кристаллов. Название работы соответствует выполненному исследованию.

Актуальность работы заключается в решении существенного раздела задачи создания монокристаллов германия и парателлурифта высокого совершенства, широко применяемых в современной электронике, обладающих феноменальными эксплуатационными свойствами. Кристаллы германия, после нескольких десятилетий активного использования в полупроводниковой технике, в настоящее время востребованы в фотоэнергетике, в оптике и в лазерной технике для окон вывода излучения ИК-диапазона от 2 до 23 мкм, в акустооптических устройствах управления лазерным излучением. Тетрагональные нецентросимметричные кристаллы диоксида теллура (парателлурифта) относятся к наиболее эффективным акустооптическим кристаллам. Они обладают необычной комбинацией

материальных констант и физических свойств (анизотропия скорости звука, значительное двулучепреломление и др.). Необходимость максимального повышения функциональных возможностей и характеристик соответствующих полупроводниковых и оптоэлектронных устройств определяет требования к чистоте и структурной однородности монокристаллов.

Несмотря на успехи, достигнутые в получении крупногабаритных монокристаллов германия и парателлурита, до сих пор в литературе недостаточно представлены экспериментальные данные по исследованиям микроморфологии и дислокационной структуры с помощью современных средств электронной микроскопии. Поэтому научное исследование Ивановой А.И., посвященное влиянию методов получения кристаллов на дефектную структуру, является актуальным.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций диссертации обеспечена корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов исследования и обработки экспериментальных результатов и их воспроизводимостью. Разработанные методики запатентованы. Результаты апробированы на 9 международных и всероссийских конференциях и опубликованы в 12 печатных работах, включая 6 статей в рецензируемых изданиях из списка ВАК и один патент. Результаты работы использованы на практике.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 191 наименования. В работе содержится 157 страниц текста, 88 рисунков, 6 таблиц.

В первой главе автором на основании рассмотрения 162 работ, включающих как ставшие классическими монографии, так и отечественные и зарубежные патенты и статьи последних лет, дан литературный обзор дефектов микроструктуры монокристаллов, возникающих при выращивании кристаллов германия и парателлурита из расплава, и современных методов исследования дефектов. Анализ публикаций подтверждает, что повышение

качества кристаллов связано со снижением плотности дислокаций и с разработкой методов выращивания крупных монокристаллов бездислокационного германия. Отмечается, что именно плотность дислокаций является наиболее информативной при оценке интегрального структурного совершенства кристаллов.

Во второй главе представлена методика исследования, рассмотрены способы получения образцов для исследований и методы изучения их макро- и микроструктуры.

Исследовались кристаллы, выращенные в Тверском государственном университете методом Чохральского (парателлурит и германий) и методом направленной кристаллизации по оригинальной методике, разработанной на кафедре прикладной физики Тверского университета (германий).

Автор отмечает, что основной причиной дефектной структуры является наличие термомеханических напряжений, возникающих в кристаллах под действием осевого и радиального градиентов температуры, и переохлаждение расплава, с которым тесно связан начальный этап образования дислокаций. Для снижения дефектов при выращивании автором определены: кристаллографические направления, предпочтительные для вытягивания, (в направлении $[110]$ для парателлурита и $[111]$, $[100]$ для германия); технологические параметры - значения градиентов температур в кристалле вблизи фронта кристаллизации не должны превышать 1-2 К/см (осевой) и 0,5-1,0 К/см (радиальный) для германия и 10 К/см для парателлурита; скорости вращения кристалла, обеспечивающие плоский или слабоогнутый фронт кристаллизации; постоянный осевой градиент температуры.

Особо следует отметить большой вклад автора в разработки методов выявления дефектной структура кристаллов. Хотя уже много лет известны справочники Ю.П.Пшеничнова (1974г.) и Л.Сангвала (1990г.) с рецептурами химической полировки поверхностей и селективного дислокационного

травления, обычно исследователям микроструктуры приходится искать свои пути выявления дислокаций для каждого нового кристалла в соответствии с кристаллографической ориентацией поверхности образца, качеством обработки поверхности, имеющимися химикатами, плотностью дислокаций. Автором разработана модифицированная рецептура селективного травления монокристаллов германия и парателлурита, представлен новый запатентованный метод определения плотности дислокаций в монокристаллах германия методом профилометрии. Методики селективного травления кристаллов парателлурита были зарегистрированы диссертантом в соавторстве как ноу-хау. Автором совместно с разработчиками состава ионной жидкости получен патент по способу подготовки диэлектрических образцов для исследований на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

В третьей главе представлены основные результаты по исследованию микроморфологии поверхности слитков и дефектной структуры крупногабаритных монокристаллов германия, полученных методом Чохральского и методом направленной кристаллизации. **Четвертая глава** посвящена изучению микроморфологии поверхности монокристаллов парателлурита.

В выращенных в работе кристаллах германия концентрация электроактивных примесей в сырье (поликристаллическом зонноочищенном марки ГПЗ) равна $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Плотность дислокаций в выращенных кристаллах германия составляла от 10^4 см^{-2} до 10^6 см^{-2} . Выявлены особенности формирования профиля боковых поверхностей буль кристаллов германия, выращенных способами Чохральского и направленной кристаллизации, а также выявлена корреляция между микрорельефом поверхности и распределением дислокаций в крупногабаритных монокристаллах германия.

Показано, что рассчитанная с использованием Фурье-представления временная и пространственная периодичности выступов профиля були,

соответствуют скорости вращения тигля и растущего кристалла и связаны с несимметричностью и градиентами теплового поля кристаллизатора.

Автором усовершенствована методика селективного травления монокристаллов парателлуриата и исследована секториальная и дислокационная структура монокристаллов и ступенчатый рельеф ямок травления. Для выявления дефектов применен метод фотоупругости, разработанный В.Л.Инденбомом для визуализации дислокаций.

Наряду с исследованиями микроморфологии поверхности в работе впервые показана возможность использования химического травления парателлуриата для создания поверхностных периодических структур заданной геометрии.

Основные положения диссертации, отличающиеся научной новизной, заключаются в следующем:

1. Оптимизированы химические составы и процедуры химической полировки и селективного дислокационного травления основных кристаллографических поверхностей германия и парателлуриата.

2. Показано, что использование РЭМ с большой глубиной резкости позволяет проводить наблюдения картин дислокационного травления на непрепарированных поверхностях кристаллов, минуя процедуры механической и химической полировки.

3. Методами интерференционной профилометрии, оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, исследована микроморфология поверхностей кристаллов германия и парателлуриата. Проведена количественная и качественная оценка террасчатой структуры ямок дислокационного травления.

4. В микрорельефе боковых поверхностей кристаллов германия методами растровой электронной микроскопии и интерференционной профилометрии выявлен рельеф в виде выступов и впадин с пространственной периодичностью 6 и 60 мкм, соответствующей периодам

времени 0,3 с и 3 с. На кристалле германия, выращенном методом направленной кристаллизации, обнаружены периодичности неровностей рельефа двух временных и пространственных масштабов: 0,3 с, 7 мкм; 3 с, 70 мкм.

5. Оценены механизмы роста и кинетические коэффициенты, характерные для образования участков кристалла, прилегающих к цилиндрической боковой поверхности. Показано, что большая часть этих участков сформирована по нормальному механизму с кинетическим коэффициентом $\beta_k = 6 \cdot 10^{-5} \text{ мс}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Минимальная плотность дислокаций зафиксирована на участках кристаллов германия, соответствующих пирамидам роста сингулярных граней $\{111\}$, образованных при послойном (тангенциальном) росте, и составляет $5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

6. Предложено и впервые реализовано применение метода фотоупругости для выявления дислокаций в кристаллах парателлурита. Обнаружены значительные объемы материала с малой – менее 10^3 см^{-2} – плотностью дислокаций. Они образованы пирамидами роста сингулярных граней трех типов с минимальными удельными поверхностными энергиями.

7. Проведен кристалломорфологический анализ монокристаллов парателлурита, выращенных из расплава в направлении $[110]$ методом Чохральского. Экспериментально показано и подтверждено расчетами существование выходов граней $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, (113) , $(11\bar{3})$ и четырех граней $\{101\}$ на боковые поверхности буль. Экспериментально продемонстрирована возможность микропрофилирования поверхности монокристаллов парателлурита методом фотолитографии. Получены профили травления с периодами 10 – 50 мкм. Полученные профили предложено использовать для создания новых типов поляризационных дифракционных решеток.

Практическая значимость разработанной в диссертации методологии комплексного применения оптической, электронной микроскопии и интерференционной профилометрии определяется широким и непрерывно

расширяющимся применением исследованных кристаллов в различных отраслях науки, техники и медицины.

Разработанные в диссертации модифицированные методы избирательного химического травления монокристаллов германия и парателлурита могут применяться для контроля качества как крупногабаритных, так и плёночных оптических элементов и заготовок, используемых в устройствах солнечной энергетики, тепловидения, оптоэлектроники и акустооптики. Уточненные данные о морфологии парателлурита и германия целесообразно использовать для оптимизации технологии выращивания.

Общая оценка работы, положительные стороны

В целом диссертационная работа Ивановой Александры Ивановны отличается логичностью изложения материала и внутренним структурным единством. Она включает теоретические рассуждения и экспериментальный материал, содержит большое количество наглядного фото- и графического материала; литературный обзор соответствует заявленной теме диссертации, в экспериментальных главах логично встроены обзорные блоки. Автор достаточно корректно использует известные научные методы обоснования полученных результатов, выводов и рекомендаций. Выводы диссертации являются внутренне непротиворечивыми и согласуются с данными других авторов. Содержание автореферата диссертации полностью отражает основные идеи, методы и результаты, полученные в диссертации.

Несомненным достоинством работы является организация и проведение многопрофильных уникальных исследований, включающих подготовку шихты, выращивание из расплава методами Чохральского и направленной кристаллизации крупногабаритных монокристаллов германия и парателлурита, автором предложены оптимальные температурно-кинетические условия кристаллизации германия и парателлурита при

фиксированном составе и получены монокристаллы достаточно высокой степени структурного совершенства даже при использовании обычных методов выращивания. Достоинством работы являются разработки селективных методов выявления структуры и ее изучение с использованием современной аппаратуры, в том числе растровой и просвечивающей электронной микроскопии, интерференционной профилометрии, поляризационной оптической микроскопии.

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное автором самостоятельно и на высоком научном уровне, основные научные результаты в достаточной степени опубликованы в 12 статьях в российских и зарубежных научных изданиях, в том числе 1 патент и 6 статей входят в перечень ВАК РФ. Таким образом, работа соответствует всем критериям Раздела II Положения о порядке присуждения ученых степеней от 24.09.2013 г.

Диссертация Ивановой А.И. представляет собой научно - квалификационную работу, в которой на основании выполненных экспериментальных и теоретических исследований разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физики конденсированных сред.

Замечания по диссертационной работе

1. При описании ямок травления им приписывается соответствие дислокациям, однако никаких дополнительных подтверждений этому нет. Какие дислокации выявляются – краевые или винтовые? Какие получаются ямки на наклонных дислокациях?

2. Следует отметить погрешности в оформлении графических материалов: иногда слишком мелкий, практически нечитаемый шрифт в подписях на рисунках (например, рис. 3.2, 4.4, 4.22), ошибки масштабов (рис. 3.30-3.32).

3. В работе отсутствуют значения погрешности измерения определяемых величин: плотности дислокаций, геометрических размеров ямок травления и

размеров ступенек на пирамидальных сторонах ямок травления, высоты выступов профиля поверхности монокристаллических буль.

4. Нет данных о чистоте сырья (примесях) при выращивании парателлурита, трудно судить о соответствии ямок травления дислокациям.

Отмеченные выше недостатки не умаляют успехов автора и значимости работы в целом. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и свидетельствует о высокой квалификации автора в проведении трудоемких процессов выращивания кристаллов и и требующих высокой квалификации исследований дефектов структуры на современной аппаратуре.

Представленная А.И.Ивановой работа "Микроморфология поверхности и дислокационная структура крупногабаритных оптических кристаллов германия и парателлурита" по научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, а диссертант Александра Ивановна Иванова заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Официальный оппонент, старший научный сотрудник
кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков
Института новых материалов и нанотехнологий Национального
исследовательского технологического университета "МИСиС",
к.ф.-м.н. , ст.н.с. Кугаенко Ольга Михайловна

119991, Москва, Ленинский проспект, дом 4.

(495)236-65-00. CryslalXXI@misis.ru