

На правах рукописи

Иванова Александра Ивановна

**МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И ДИСЛОКАЦИОННАЯ СТРУКТУРА
КРУПНОГАБАРИТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ И ПАРАТЕЛЛУРИТА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Тверь – 2015

Работа выполнена на кафедре прикладной физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Тверской государственной университет"

Научный руководитель **Гречишкин Ростислав Михайлович**, кандидат физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Пронин Владимир Петрович**, доктор физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена», профессор кафедры теоретической физики и астрономии

Кугаенко Ольга Михайловна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт новых материалов и нанотехнологий Национального исследовательского технологического университета "МИСиС", старший научный сотрудник кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков

Ведущая организация Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова"

Защита состоится _____ 18 декабря _____ 2015 г. в 13.30 час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при ФГБОУ ВО "Тверской государственной университет" по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.263.09

Барабанова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Современные технологии микро– и наноэлектроники, квантовой электроники, квантовой и нелинейной оптики, акустооптики, полупроводникового приборостроения и других бурно развивающихся направлений функциональной электроники неразрывно связаны с использованием оптических материалов с особыми физическими свойствами [1-5]. Наряду с многочисленными традиционными применениями оптических материалов в фотоэнергетике и измерительной технике в последние годы получили широкое распространение устройства управления лазерными пучками, основанные на взаимодействии упругих волн со световыми излучениями (дефлекторы, модуляторы, электронно-управляемые оптические фильтры).

К числу наиболее эффективных материалов в своих диапазонах прозрачности относятся монокристаллы германия (диапазон длин волн 2...20 мкм) и парателлурита (диапазон 0,35...5,5 мкм). Кристаллы германия находят применения в оптике и акустооптических устройствах управления лазерным излучением, главным образом в системах модуляции, сканирования и сдвига частоты излучения CO₂-лазеров на длине волны 10.6 мкм. Парателлурит обладает необычной комбинацией материальных констант и физических свойств. Это обуславливает его широкое применение в акустооптических спектральных приборах: электронно-перестраиваемых фильтрах, дисперсионных линиях управления формой ультракоротких лазерных импульсов, процессорах радиосигналов и т.д. Управляющая ВЧ-мощность акустооптического прибора пропорциональна квадрату длины волны оптического излучения. Поэтому естественной тенденцией является увеличение длины акустооптического взаимодействия в кристалле, то есть длины самого кристалла, для снижения уровня управляющей мощности. Одновременно улучшается спектральное разрешение фильтров и линий задержки. В современных акустооптических приборах длина оптического пути может достигать значительной величины. Типичная длина светозвукопровода в устройствах на основе германия на длине волны 10.6 мкм составляет 50...70 мм; дисперсионные линии задержки на основе парателлурита в ближнем ИК-диапазоне могут достигать длины 70...80 мм, спектральные фильтры – 50...60 мм. Материал светозвукопроводов должен иметь как можно более высокое оптическое пропускание и максимально высокую оптическую однородность, так как от них зависят важнейшие характеристики акустооптических устройств. При работе с мощным лазерным излучением в светозвукопроводах могут возникнуть нежелательные температурные градиенты, вызванные нагревом кристалла.

Несмотря на успехи, достигнутые в получении крупногабаритных монокристаллов германия (диаметром до 300 мм и более) и парателлурита (диаметром до 80 мм), до сих пор эти кристаллы не производятся

промышленными способами в широких масштабах. Не выработаны надёжные технологические процедуры, обеспечивающие 100%-ный выход годной продукции кристаллов с заданными свойствами. Не выработаны единые критерии контроля структурного качества и оптической однородности этих кристаллов. Практически отсутствуют экспериментальные данные по исследованиям микроморфологии и дислокационной структуры с помощью современных средств электронной микроскопии, интерференционной профилометрии, поляризационной оптической микроскопии. Нерешённость этих и близких к ним вопросов объясняется сложностью и многофакторностью фундаментальной проблемы кристаллофизики - синтеза кристаллических материалов с заданными свойствами. Актуальность тематики настоящей работы определяется острой востребованностью оптических кристаллов высокого качества в различных отраслях науки и техники, особенно в лазерных технологиях.

Цель настоящей работы: выявление закономерностей формирования микрорельефа поверхности и дислокационной структуры крупногабаритных монокристаллов германия и парателлуриата выращенных из расплава. Выбор объектов исследования обусловлен технической ценностью указанных материалов и имеющихся наработках получения их в виде крупногабаритных образцов методами выращивания из расплава.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Адаптировать методики селективного химического травления и наблюдения микроморфологии поверхностей применительно к объектам исследования – монокристаллам германия и парателлуриата с различной кристаллографической ориентацией.
2. Исследовать зависимости между микрорельефом поверхности и распределением дислокаций в крупногабаритных монокристаллах германия и парателлуриата, выращенных из расплава разными способами.
3. Провести кристалломорфологический анализ и индексацию граней кристаллов парателлуриата с секториальным распределением структурных дефектов.
4. Апробировать методы интерференционной профилометрии и пьезооптического эффекта для выявления дислокаций в крупногабаритных монокристаллах германия и парателлуриата.

Научная новизна

– Путём совместного комплексного применения методов селективного травления, оптической, растровой электронной микроскопии и интерференционной профилометрии получены новые данные о закономерностях формирования ростового микрорельефа и фигур химического

травления поверхности крупногабаритных кристаллов германия и парателлурита.

– Исследована микроморфология свободных поверхностей кристаллов германия, выращенных из расплава методами Чохральского и направленной кристаллизации. Выявлены и описаны устойчивые периодичности профиля ростовых поверхностей кристаллов обоих типов, связанные с изменениями кинетики кристаллизации. Для кристаллов, полученных методом направленной кристаллизации, двумерная картина распределения неровностей профиля является гексагональной и описывающей скачкообразный характер роста сингулярных граней $\{111\}$ по тангенциальному механизму.

– Впервые предложено применение пьезооптического эффекта (фотоупругости) для неразрушающего контроля дислокационной структуры парателлурита поляризационно-оптическим методом, основанным на наблюдении в линейно поляризованном свете розеток механических напряжений вокруг выходов дислокаций на поверхность.

– Комбинированными методами интерференционной профилометрии, оптической и электронной микроскопии для монокристаллов парателлурита обнаружено аномальное секториальное восьмиугольное распределение структурных дефектов (дислокаций, газовых пузырьков, примесей) в плоскостях ортогональных оси вытягивания $[110]$. Указанные аномалии объяснены существованием ранее неизвестных сингулярных граней. Изучена структура граней, измерены их углы наклона к оси вытягивания. Путем расчетов обнаруженные грани проиндексированы как грани $\{113\}$.

Практическая значимость разработанной в диссертации методологии комплексного применения оптической, электронной микроскопии и интерференционной профилометрии определяется широким и непрерывно расширяющимся применением оптических кристаллов в различных отраслях науки, техники и медицины.

Модифицированные методы избирательного химического травления монокристаллов германия и парателлурита, разработанные в диссертации, могут быть применены для контроля качества как крупногабаритных, так и плёночных оптических элементов и заготовок, используемых в устройствах солнечной энергетики, тепловидения, оптоэлектроники и акустооптики. По результатам проведенных исследований разработаны новые методики подсчета плотности дислокаций и селективного травления.

Уточненные данные о морфологии парателлурита и германия целесообразно использовать для оптимизации ростовых технологий.

Методология и методы исследования. В работе была разработана методология комплементарного применения различных методов и средств наблюдений макро- и микроморфологии оптических кристаллов, включающая оптическую просвечивающую и отражательную светлопольную, тёмнопольную и дифференциальную поляризационную микроскопию, интерференционную

оптическую профилометрию, атомно-силовую микроскопию, растровую электронную микроскопию и электронно-зондовый микроанализ.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Свободные плоские или цилиндрические ростовые поверхности кристаллов, выращенных из расплава методом направленной кристаллизации или вытянутых способом Чохральского, характеризуются устойчивыми бороздчатыми периодичностями профиля, отражающими колебания температуры на фронте кристаллизации. Для типовых условий выращивания для обоих видов кристаллов наиболее выражены периодичности двух различных временных и пространственных масштабов кристаллов.
2. Неровности профиля ростовых поверхностей коррелируют с областями повышенной плотности дислокаций в радиальных направлениях и вдоль оси вытягивания для кристаллов германия, полученных методами направленной кристаллизации и Чохральского соответственно.
3. Согласно данным кристалломорфологического анализа, кристаллы парателлурита, выращиваемые в направлении $[110]$, обладают восемью типами выходов граней, характеризующихся индексами (101) , $(\bar{1}0\bar{1})$, $(10\bar{1})$, $(\bar{1}01)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, (113) и $(1\bar{1}\bar{3})$.
4. Распределение плотности структурных дефектов в поперечных срезах монокристаллов парателлурита, выращиваемых в направлении $[110]$, имеет секториальное строение восьмиугольного характера.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается проверкой теоретических положений экспериментальными исследованиями; обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов исследования и обработки экспериментальных результатов; апробацией на международных и всероссийских конференциях; публикациями основных результатов работы в рецензируемых центральных изданиях; использованием результатов работы на практике.

Основное содержание работы опубликовано в 12 печатных работах, включая 7 статей в журналах из списка ВАК и патент на изобретение.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на XII Региональных Каргинских чтениях, ТвГУ. 2005 (Тверь); XII Национальной конференции по росту кристаллов Института кристаллографии РАН, 23-27 октября 2006. (Москва.); Международной конференции "Прикладная оптика - 2008". 20-24 октября 2008 г. (С.Петербург: Оптическое общество им. Д.С.Рожественского); Конференция стран СНГ по росту кристаллов, 1-5 октября 2012 г. (Харьков); 11th-International Symposium

on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures. August 20-24, 2012. Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia; Conference on Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2013), April 24, 2013, Tartu, Estonia; Conference on Functional Materials and Nanotechnologies (RCBJSF - 2014 - FM&NT), October, 2014, Riga, Latvia; XXV Российской конференции по электронной микроскопии г. Черногловка. 2014; XIX Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ - 2015).

Работа по теме диссертации проводилась в соответствии с тематическими планами НИР, в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (Соглашение 14.577.21.0004 (RFMEFI57714X0004), в плане исследования дефектов структуры крупногабаритных кристаллов германия и Соглашение 14.574.21.0113 (RFMEFI57414X0113), в плане исследования дислокационной структуры крупногабаритных кристаллов парателлуриата), проектной части государственного задания №11.1937-2014/К.

Личный вклад автора Диссертантом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов. Автором самостоятельно выполнены эксперименты по селективному травлению различных кристаллографических плоскостей кристаллов и получены снимки дислокационной структуры на МИМ-8 и JEOL 6610 LV, определена кристаллографическая ориентация образцов на дифрактометре ДСО-2, при личном участии автора проведены эксперименты по выявлению дислокаций в кристаллах парателлуриата методом фотоупругости и созданию поверхностных периодических структур на поверхности кристаллов парателлуриата, проведены исследования на оптическом профилометре (NanoMap 1000), получены данные по распределению дислокаций в кристаллах германия и парателлуриата, проведены расчеты, обработаны полученные результаты.

Структура и объём диссертационной работы Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа содержит 157 страниц основного текста, 88 рисунков, 6 таблиц, список литературы из 192 наименований

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрено современное представление проблемы, представлена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулированы цель исследований и основные задачи работы. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены основные научные положения, выносимые на защиту.

Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

В первой главе приведен литературный обзор по теме диссертации. Рассматривается общая классификация дефектов, возникающих при выращивании кристаллов из расплава, описываются основные методы их экспериментального исследования, а также особенности характеристик и областей применения оптических кристаллов германия и парателлурита. Специфической особенностью кристаллов, выращиваемых из расплава, является влияние термических напряжений, неизбежно возникающих в процессе роста и охлаждения, и влияющих на образование дислокационных дефектов. При выращивании крупногабаритных кристаллов эта тенденция усиливается из-за кристаллографических особенностей (например, может проявляться некогерентное срастание пирамид роста) и в ряде случаев приводит к образованию малоугловых границ и скоплений дислокаций.

Вторая глава посвящена рассмотрению способов получения образцов для исследований и описанию методов изучения их макро- и микроструктуры. Исследовались образцы кристаллов, выращенных в Тверском государственном университете методом Чохральского (парателлурит и германий) и методом направленной кристаллизации (германий). На основе теоретических и экспериментальных исследований сформулированы особенности процессов выращивания монокристаллов с низкой концентрацией нано- и микрогабаритных дефектов. Определены: кристаллографические направления, предпочтительные для вытягивания в направлении [110] для парателлурита и [111], [100] для германия; значения градиентов температур в кристалле вблизи фронте кристаллизации, которые не должны превышать 1-2 К/см (для германия) и 10 К/см для парателлурита; скорости вращения кристалла, обеспечивающие плоский или слабоогнутый фронт кристаллизации; постоянный осевой градиент температуры. Рассмотрены методы оптической и электронной микроскопии; интерференционной профилометрии, используемые в работе для исследования микроструктуры кристаллов германия и парателлурита. Представлена разработанная автором модифицированная рецептура селективного травления монокристаллов германия на плоскостях (100) и (110) и парателлурита на плоскостях (001) и (110), описана новая методика автоматической процедуры подсчета дислокационных ямок на монокристаллах германия и парателлурита, представлен новый метод определения плотности дислокаций в монокристаллах германия методом профилометрии.

В третьей главе представлены основные результаты по исследованию дефектной структуры кристаллов германия.

В монокристаллах и поликристаллах германия плотность дислокаций составляла от 10^3 см^{-2} (высокого качества кристаллы) до 10^6 см^{-2} (в поликристаллических областях) (рис.1).

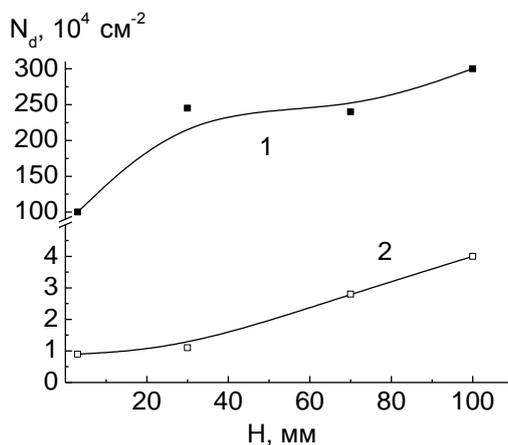


Рисунок 1 – Зависимость средней плотности дислокаций (N_d) по высоте (H) кристалла: 1 – в методом Чохральского в направлении поликристаллических областях; 2 – в монокристаллических областях

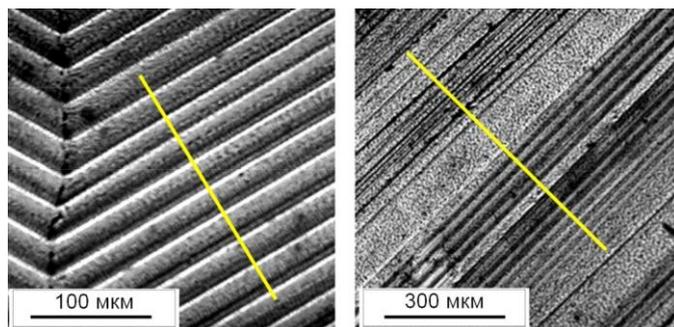


Рисунок 2 – Поверхности кристаллов германия, выращенных способом направленной кристаллизации (а) и [111] (б) (оптическая микроскопия)

В процессе выращивания на свободных поверхностях слитков практически всегда образуются периодические или квазипериодические бороздчатые неровности профиля – выступы, чередующиеся с впадинами (рис.2). Выявлены особенности формирования бороздчатой структуры свободной поверхности кристаллов германия, выращенных способами Чохральского и направленной кристаллизации, а также зависимости между микрорельефом поверхности и распределением дислокаций в крупногабаритных монокристаллах германия, а также

Показано, что первая периодичность соответствует вращению тигля и растущего кристалла и обусловлена прохождением одних и тех же участков фронта кристаллизации через холодные и теплые области температурного поля, которое в реальности никогда не является строго осесимметричным. Вторая периодичность связана с температурными флуктуациями, возникающими вследствие термогравитационной и, в меньшей степени, термокапиллярной конвекции расплава.

С помощью интерференционного профилометра получены 3-D реконструкции поверхности и гистограммы распределения неровностей рельефа кристаллов германия, выращенных способом направленной кристаллизации и методом Чохральского. С использованием Фурье-представления были рассчитаны временная и пространственная периодичности профилей (рис.3 (а,б) и 4 (а,б)). В результате обнаружены периодичности неровностей рельефа двух временных и пространственных масштабов: для кристалла германия, выращенном методом направленной кристаллизации, 3 с, 70 мкм; 0,3 с, 7 мкм; в случае с методом Чохральского – периодичности с временными и пространственными масштабами 3 с, 60 мкм и 0,3 с, 6 мкм.

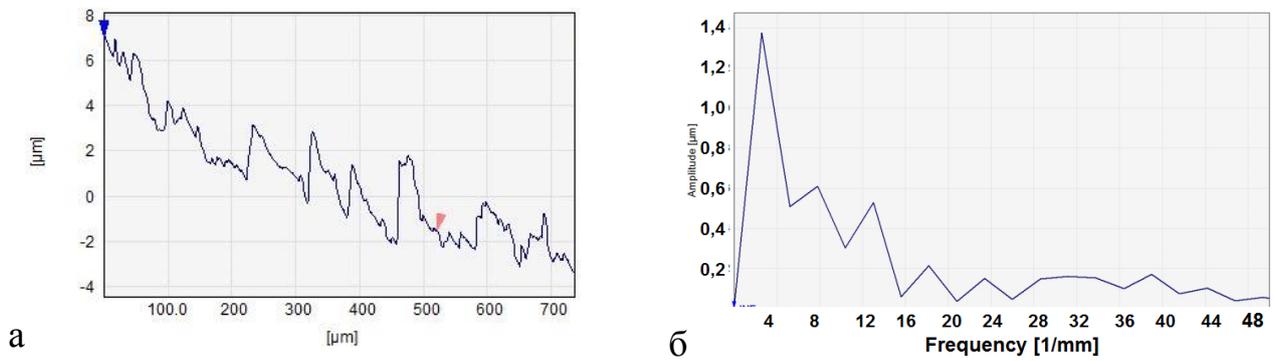


Рисунок 3 – Профилограмма поверхности германия, выращенного способом направленной кристаллизации (а) и её Фурье-представление (б)

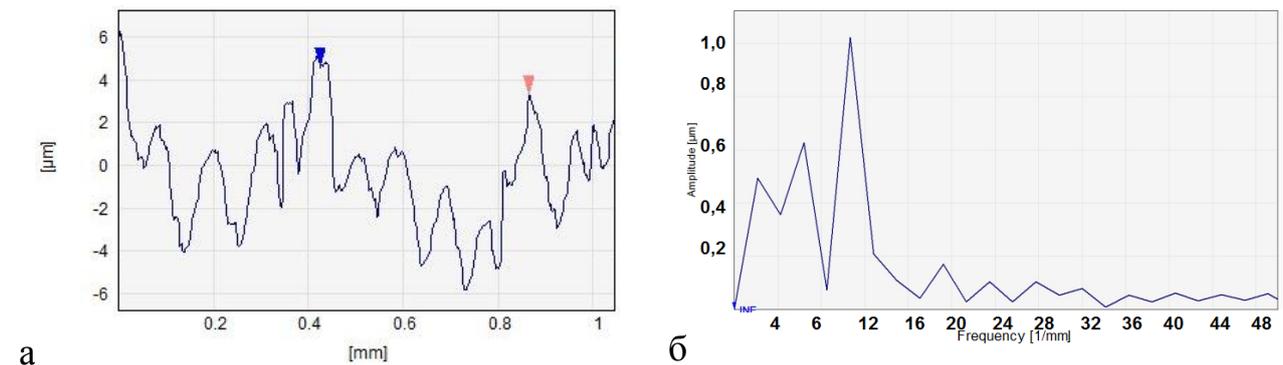
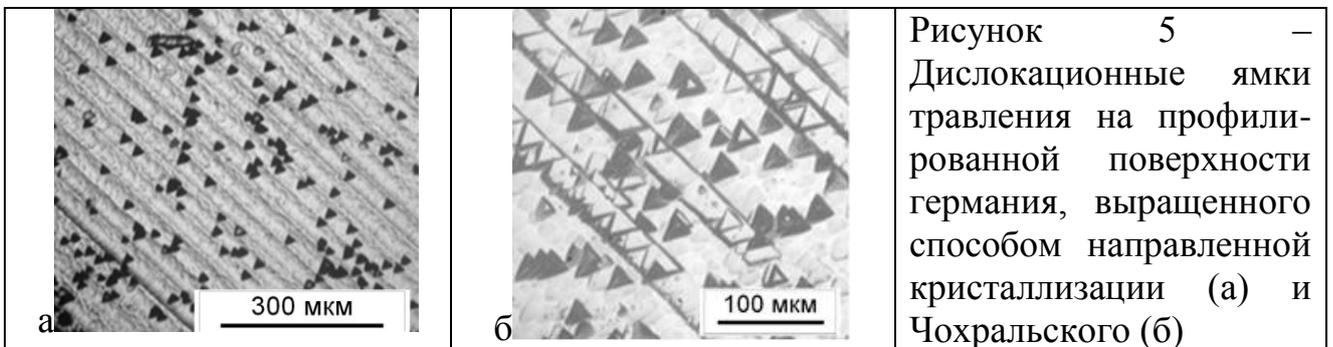


Рисунок 4 – Профилограмма (а) поверхности германия, выращенного способом Чохральского и её Фурье-представление (б)

Для установления возможной корреляции между неровностями рельефа поверхностей и плотностью дислокаций, генерируемых в процессе роста, проведено селективное химическое травление кристаллов без применения абразивной и химической полировки поверхности. Для обоих типов кристаллов максимумы плотности дислокаций соответствуют выступам профиля, минимумы – впадинам. Данное распределение дислокаций представляется вполне закономерным, поскольку именно выступы рельефа соответствуют наиболее высокой скорости выращивания кристалла и, следовательно, наиболее интенсивному захвату примесей.



Минимальная плотность дислокаций зафиксирована на участках кристаллов германия, соответствующих пирамидам роста сингулярных граней $\{111\}$,

образованных при послойном (тангенциальном) росте, и составляет $5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Проведена оценка кинетического коэффициента β_K , (полагая механизм роста кристалла в первом приближении нормальным) $\beta_K = \frac{V_R}{\Delta T} = \frac{V_B \cdot R_a}{S_m \cdot \Delta T}$. С

использованием данных по измерениям флуктуаций температуры ΔT вблизи фронта кристаллизации при росте германия способом Чохральского [6-7], в работе были получены значения кинетического коэффициента $\beta_K \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Методами РЭМ и оптической профилометрии исследована дислокационная структура монокристалла германия основных кристаллографических направлений. Показано, что форма дислокационных ямок травления зависит от кристаллографической ориентации и отклонения кристалла от заданной ориентации, проведена оценка размеров ямок травления. В кристаллах германия, выращенного методом направленной кристаллизации в направлении [111] обнаружены террасчатые ямки травления, определены высота и глубина террасчатых ступеней (рис. 6). Для участков, отмеченных курсорами на рис. 6в, расстояние между ступенями составило соответственно 14,42 мкм, 14,41 мкм и 11,33 мкм, высота – 1,01 мкм, 1,20 мкм и 1,55 мкм.

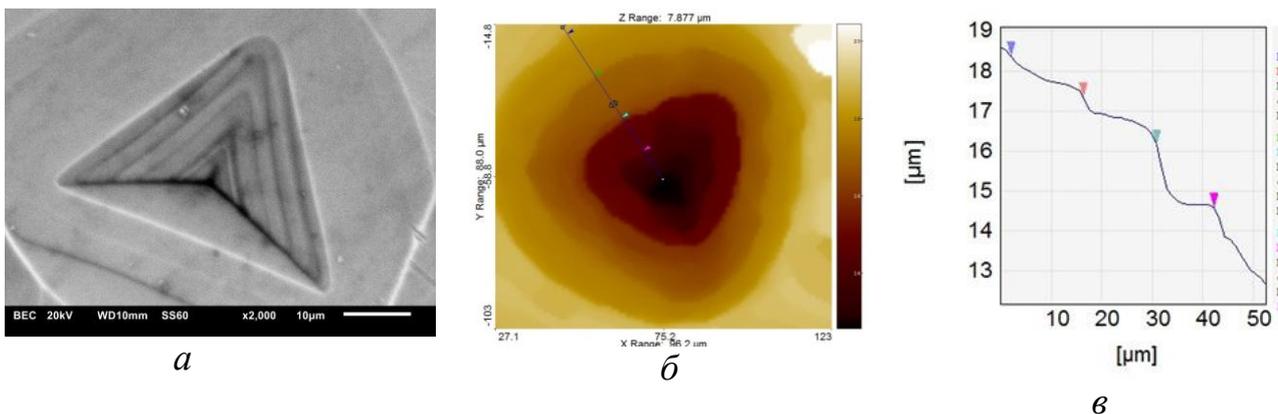


Рисунок 6 – РЭМ изображение дислокационной террасчатой ямки травления (x 2000) (а), 2d-изображение (б), профилограмма (в)

Четвертая глава посвящена изучению микроморфологии поверхности кристаллов парателлуриата.

В ходе исследований была усовершенствована методика селективного травления монокристаллов парателлуриата, выращенных в направлениях [110] и [001]. Методами оптической и растровой электронной микроскопии, а также интерференционной профилометрии исследована дислокационная структура монокристаллов. На внутренних поверхностях ямок травления, образовавшихся на месте дислокаций на плоскости (110) кристалла парателлуриата, отчетливо наблюдается мелкомасштабный ступенчатый рельеф (рис. 7а). Его появление следует связывать физико-химическими особенностями самого процесса растворения (динамика растворения, многостадийность) [8]. Анализ изображений ямок травления парателлуриата показывает, что они содержат в

среднем 10-12 ступенек. При средней глубине ямок ~ 10 мкм это означает, что средняя высота ступенек Δh близка к 1 мкм.

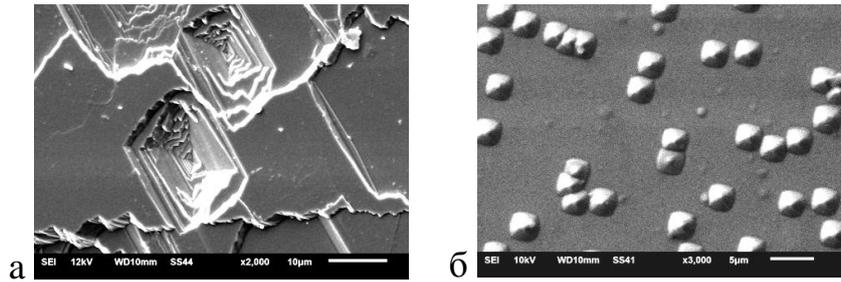


Рисунок 7 – Электронно-микроскопические изображения ямок травления TeO_2 [110] (x 2000) (а) и [001] (x 3000) (б)

В настоящей работе впервые было реализовано применение метода фотоупругости для выявления дислокаций в кристаллах парателлуриата. Исследование такого материала в скрещенных поляризаторах выявляет картину характеристических напряжений вокруг краевой дислокации, имеющую вид розетки, поскольку дислокация вызывает значительные механические напряжения. Вследствие пьезооптического эффекта вокруг её ядра изменены показатели преломления, образовавшаяся разность фаз для лучей, проходящих вблизи и вдали от дислокации, с помощью анализатора преобразуется в разность интенсивностей, что дает оптический контраст, соответствующий распределению механических напряжений, связанных с линейным дефектом. При расчетах оценивалась возможность наблюдения пьезооптического эффекта, вызываемого механическими напряжениями вблизи единичной дислокации

$$r_{\max} = d\sigma_0 |\bar{b}| \Pi_{\text{эфф}} / \lambda K^{1/2} \quad (1)$$

где r_{\max} – максимальное расстояние, на котором ещё может быть обнаружен эффект; d – длина дислокации в направлении просвечивания; $\sigma_0 = G/(1-\nu)$; G – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона; \bar{b} – вектор Бюргера дислокации; $\Pi_{\text{эфф}}$ – действующая пьезооптическая константа; λ – длина волны используемого при наблюдении света; K – поляризующая способность николей микроскопа; $K = J_k / J_0$; J_k – интенсивность пропускания скрещенных николей; J_0 – максимальная интенсивность пропускания николей. Используя теоретические и экспериментальные данные, получили значение максимального радиуса наблюдения дислокации в парателлуриате $r_{\max} = 1,5$ мкм.

Используя связь между пьезооптическими $\Pi_{\lambda\mu}$ и фотоупругими $P_{\lambda\nu}$ константами

$$\Pi_{\lambda\mu} = P_{\lambda\nu} S_{\nu\mu}, \quad (2)$$

а также значениями модулей Юнга $E_1 l_2 l_3$, модулей сдвига G и соотношения между константами упругой жесткости и упругой податливости $S_{mn} = (-1)^{m+n} \Delta_{mn}^c (\Delta^e)^{-1}$, вычислены максимальные и минимальные значения произведений $(\Pi_{\text{эфф}}, \sigma_0)$, входящих в формулу (1). Значения произведения $(\Pi_{\text{эфф}}, \sigma_0)$ для направлений [001] и

$[\bar{1}10]$, ортогональных оси краевой дислокации, вектор Бюргера которой лежит в плоскости (110) кристалла TeO_2 , равны, соответственно, 0,1 и 10. При подстановке в формулу (1) это дает для минимального радиуса наблюдения значения 0,3–0,5 мкм вдоль оптической оси $[001]$, что близко к разрешающей способности микроскопа $\delta \sim 0,5$ мкм, и 30–40 мкм вдоль направлений $[\bar{1}10]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. Максимальные механические напряжения σ_{\max} в области, примыкающей к ядру дислокации, рассчитанные согласно приближенному соотношению [9]

$$\sigma_{\max} = 2(\Delta n / n)c / n^2 p, \quad (3)$$

где n и Δn – показатели преломления и изменения показателей преломления, дают значения 1–2 кг/мм² (1–2 МПа), причем отношения $\Delta n/n$ имеют значения $0,5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-4}$. В соответствии с теоретическими предположениями выходы дислокаций были обнаружены по светлым (при темнопольном изображении) узким (шириной не более 5 мкм) областям, вытянутым вдоль направлений $[110]$ на расстоянии 40–70 мкм (рис.8).

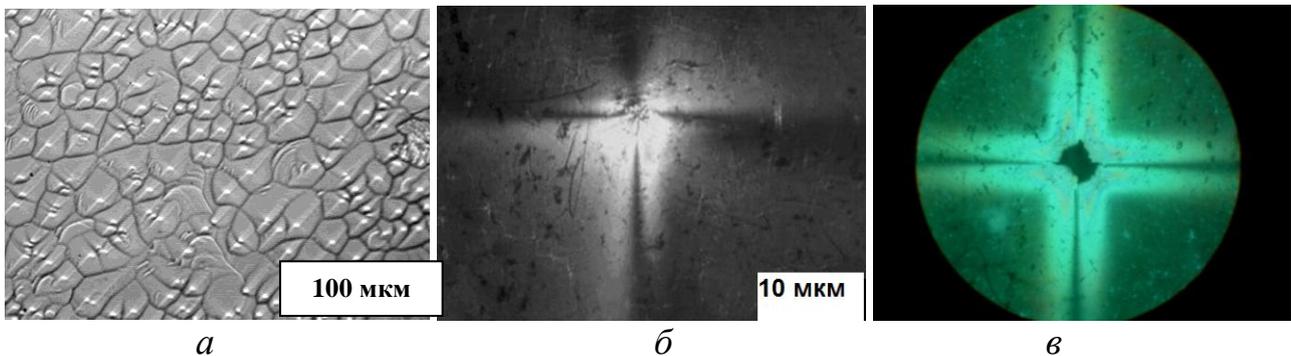


Рисунок 8 –Пьезооптический эффект вблизи выходов дислокаций на поверхность кристалла парателлурифта, совпадающую с плоскостью (110) (а), при упругом вдавливании стального шарика в поверхность кристалла (б), вблизи ямки индентирования, оставленной алмазной пирамидкой микротвердомера в поверхности кристалла (в)

Для выявления секториального распределения дислокаций в сечениях кристаллов парателлурифта проводилось селективное химическое травление. На рисунке 9 а темным участкам среза кристалла соответствует малая плотность дислокаций $\sim 10^3$ см⁻², светлым (шероховатым) участкам – значительно более высокая плотность дислокаций $\sim (2-3) \cdot 10^4$ см⁻². Одна из темных балок «креста» объясняется кинетикой роста сингулярных граней $(\bar{1}10)$ и $(1\bar{1}0)$, ортогональная ей балка не соответствует никаким ранее наблюдавшимся в габитусе парателлурифта граням. Распределение микропузырьков в сечении монокристалла парателлурифта, ортогональном $[110]$, также является секториальным (рис.9, б).

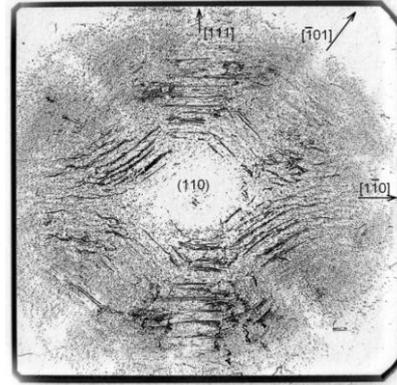
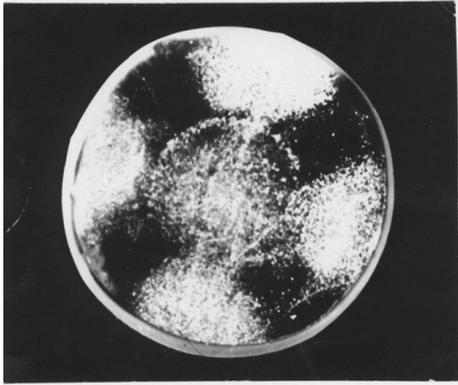


Рисунок 9 – Секториальное распределение дислокаций в монокристалле парателлурифта в сечении, ортогональном оси вытягивания $[110]$ (а), секториальное распределение микропузырьков (б)

Секториальное восьмиугольное распределение структурных дефектов – газовых пузырьков, примесей, дислокаций – в плоскостях, ортогональных оси вытягивания $[110]$, явно указывает на существенную роль в формировании реальной структуры парателлурифта некоторых других не рассматривавшихся ранее сингулярных граней. Такие грани в виде тонких дорожек зеркальных участков боковой поверхности были обнаружены на монокристалле парателлурифта, выращенном из расплава в направлении $[110]$ методом Чохральского (рис. 10). Проекция этих дорожек на плоскости, перпендикулярные оси были $[110]$ составляла 90° с направлением $[001]$, что соответствует равенству первых двух индексов рассматриваемых граней.

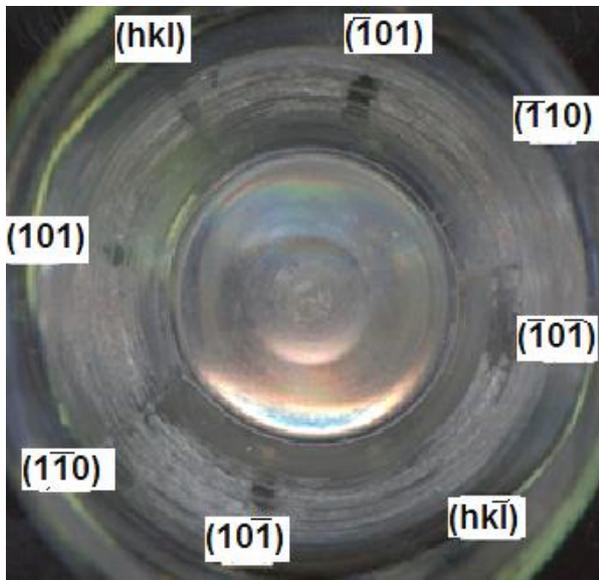
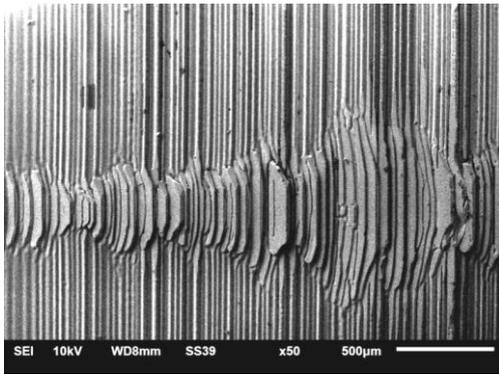
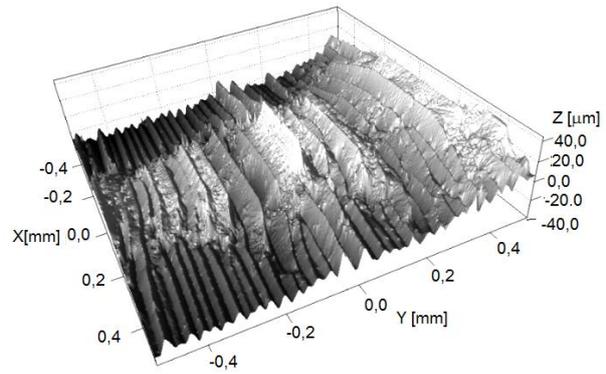


Рисунок 10 – Выходы граней $\{110\}$, $\{101\}$ и (hkl) на нижней конической поверхности монокристалла парателлурифта

Микроморфология граней изучалась с помощью РЭМ и интерференционной профилометрии (рис.11–12). На рисунке 12 а видно, что кольцевые выступы и впадины на боковой поверхности, образовавшиеся вследствие колебаний температуры на межфазной границе при вытягивании кристалла, на плоском участке выхода изучаемой грани практически отсутствуют.

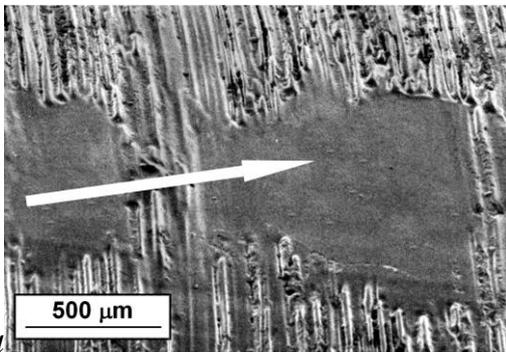


a

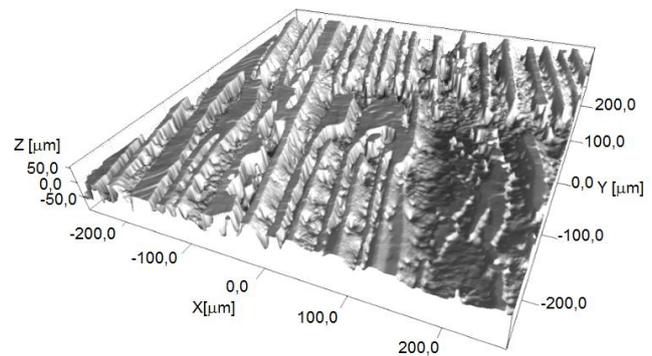


б

Рисунок 11 – Электронно-микроскопическое изображение (а) и профилограмма (б) дорожки граней {101}



a



б

Рисунок 12 – Электронно-микроскопическое изображение (а) и профилограмма (б) грани (113)

Для индексации необходимо точное определение угла между плоскостью граней и осью монокристалла (направлением [110]), для вычисления которого использовалась формула

$$\alpha = \operatorname{arctg} \left(\frac{c}{a} \frac{h}{l} \sqrt{2} \right) \quad (4)$$

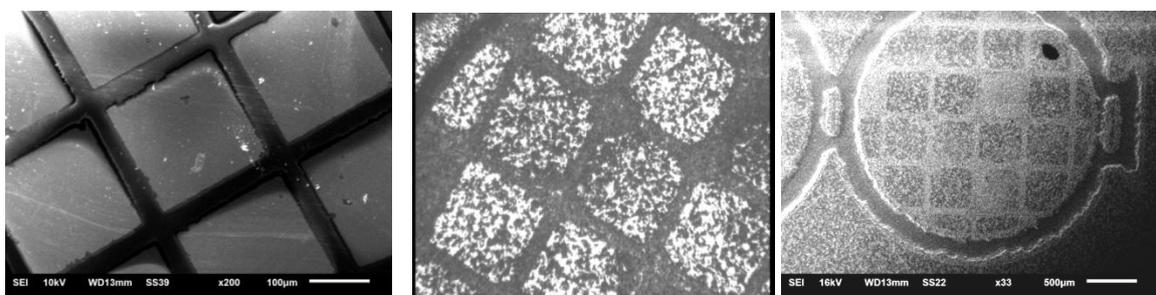
где a и c – параметры решетки, h и l – кристаллографические индексы.

Считается, что на кристаллах, выращиваемых из расплава, морфологически проявляются только сингулярные грани со сравнительно небольшими индексами – в сумме не более 3–5. Теоретически можно подобрать большие значения несократимых индексов таким образом, чтобы угол α , рассчитываемый согласно (4), был достаточно близок к экспериментальным данным, однако в данном случае при подборе значений h и l следует ограничиться относительно малыми индексами [9]. В таблице представлены значения угла α в зависимости от индексов h , k и l , в сумме не превышающими 13.

h, k	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3	3
l	1	2	3	4	5	1	3	5	7	9	1	2	11
α	66,1	48,4	36,9	29,4	24,2	77,5	56,3	42,0	32,7	26,6	81,6	73,5	31,5

Экспериментально угол α был определен с помощью интерференционного профилометра (NanoMap 1000WL), и его значение составило $35,85 \pm 0,05$. Это значение близко к углу $36,90^\circ$, соответствующему граням $\{113\}$. Именно грани $\{113\}$, как предполагалось в [10], ответственны за меньшую плотность дислокаций в направлениях $[001]$ и $[00\bar{1}]$ на срезах кристаллов, ортогональных оси роста $[110]$. Таким образом, сингулярные грани $\{113\}$, даже если они не обнаруживаются на поверхности кристаллов парателлуриата, принимают активное участие в формировании секториального распределения дефектов структуры в этих кристаллах, что должно учитываться при разработке оптимизированных ростовых технологий

Наряду с задачами исследования микроморфологических изменений структуры поверхности кристаллов, обусловленных в основном влиянием дефектов, в нашей работе впервые показана возможность использования химического травления парателлуриата для создания поверхностных периодических структур заданной геометрии. На шлифованную и полированную пластину, вырезанную из монокристалла TeO_2 , наносился фоторезист ORDYL ALPHA 350 и медная сетка, которые подвергались УФ-облучению. Проявка осуществлялась в растворе Na_2CO_3 при контроле полученного результата на металлографическом микроскопе МИМ-8. После повторного УФ-облучения, проводилось травление в 5% растворе KOH. На рисунке 13 представлена полученная периодическая структура на TeO_2 .



a

б

в

Рисунок 13– Изображение медной сетки (JEOL 6610) (*a*), периодической структуры на TeO_2 (МИМ-8) (*б*), периодической структуры на TeO_2 (JEOL 6610) (*в*)

Основные результаты и выводы

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

2. Показано, что использование РЭМ с большой глубиной резкости позволяет проводить наблюдения картин дислокационного травления на не препарированных поверхностях кристаллов, минуя процедуры механической и химической полировки.
3. С использованием методов интерференционной профилометрии, оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, исследована микроморфология поверхностей кристаллов германия и парателлурита. Проведена количественная и качественная оценка террасчатой структуры ямок дислокационного травления.
4. В микрорельефе боковых поверхностей кристаллов германия методом 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: 3 с, 70 мкм; 0,3 с, 7 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. Метод основан на наблюдении в линейно поляризованном свете розеток механических напряжений вокруг выходов дислокаций на поверхность. Данным методом в парателлурите обнаружены значительные объемы материала с малой – менее 10^3 см^{-2} – плотностью дислокаций. Эти объемы 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 на боковые поверхности буль граней $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, (113) , $(11\bar{3})$ и четырех граней $\{101\}$.
8. Экспериментально продемонстрирована возможность микропрофилирования поверхности монокристаллов парателлурита методом фотолитографии. Получены профили травления с периодами 10 – 50 мкм. Полученные профили могут быть использованы для создания новых типов поляризационных дифракционных решеток.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Smirnov, Yu M., **Ivanova A. I.**, Kaplunov I. A. Dislocation formation and motion in germanium single crystals // Cryst. Reports. 2008. V.53. № 7. P. 1133–1136.
2. Kolesnikov A.I., Kaplunov I. A., **Ivanova A. I.**, Tretiakov S. A., Talyzin I. V., Malyshkin Yu A., Grechishkin R. M. , Vorontsova E. YU. "Isochrome shapes in the conoscopic patterns of uniaxial crystals // Ferroelectrics. 2012. V. 441. № 1. P. 75–83.
3. Kolesnikov A.I., Kaplunov I.A., **Ivanova A.I.**, Tretiakov S.A., Malyshkina O.V, Grechishkin R.M. Piezooptic Effect and Dislocation Structure in Paratellurite Single Crystals // Ferroelectrics. 2012. V. 437. № 1. P. 1–8.
4. Колесников А.И., Малышкина О.В., Каплунов И.А., **Иванова А.И.**, Третьяков С.А., Гречишкин Р.М., Воронцова Е.Ю. Определение дислокационной структуры в монокристаллах парателлурифта методом фотоупругости // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 1. С. 81–89.
5. Каплунов И.А., Малышкина О.В., Колесников А.И., Гречишкин Р.М., Каплунова Е.И., **Иванова А.И.** Структура поверхности крупногабаритных монокристаллов германия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 11. С. 47–50.
6. 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. № 6. С. 89–94.
7. Журавлев О. Е., **Иванова А.И.**, Гречишкин Р.М. Препарирование объектов для РЭМ исследований с помощью ионной жидкости. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 9. С. 45–48.

В других изданиях:

8. Журавлев О.Е., **Иванова А.И.**, Гречишкин Р.М. Способ подготовки диэлектрических образцов для исследований на растровом электронном микроскопе. Патент РФ на изобретение № 2557179. Приоритет изобретения 28 февраля 2014 г., зарегистрирован 23 июня 2015 г.
9. **Иванова А.И.**, Соловьева Т.И., Кураева Н.О., Долматов А.Б.. Изучение дислокационной структуры кристаллов германия методом избирательного травления // Вестник ТвГУ. Серия Физика. 2004. № 4(6). С. 65–71.
10. **Иванова А.И.**, Гурьева Т.Е. Исследование распределения плотности дислокаций по кристаллографическим направлениям $\langle 110 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ в монокристалле германия // Межвузовский сборник научных трудов

«Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел и деталей машин». Тверь: ТГТУ. 2007. С.37–40.

11. Блохина Г.С., **Иванова А.И.**, Иванов А.М., Гурьева Т.Е. Малоугловые границы в кристаллах германия // Вестник ТвГУ. Серия Физика. 2007. С. 37-39.
12. Златарова А.Д., Блохина Г.С., Иванов А.М., **Иванова А.И.** Пирамидальное строение монокристаллов германия // Вестник ТвГУ. Серия Физика. 2013. Выпуск 18. С. 71–75.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блистанов, А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики /А.А. Блистанов. – М.: МИСИС. 2000. 432 с.
2. Claeys, C. Extended Defects in Germanium. Fundamental and Technological Aspects / C.Claeys, E.Simoen. Springer. 2009. 300 p.
3. Bosi, M. Germanium: Epitaxy and its Applications / M.Bosi, G.Attolini // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2010. V.56. P. 146–174.
4. Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V., Dudley, M. Springer Handbook of Crystal Growth. Springer Science & Business Media. 2010. 1818 p.
5. Теория и практика современной акустооптики / В.Я.Молчанов, Ю.И.Китаев, А.И. Колесников, В.Н. Нервер, А.З. Розенштейн, Н.П. Солодовников, К.Г. Шаповаленко. М.:МИСИС. 2015. 459 с.
6. Miyano, T. Fundamentals of Neural Networks: Architectures, Algorithms, and Applications / T. Miyano, H. Morita, A. Shintani, T. Kanda, M. Hourai // Journ. Appl. Phys. 1994. V.76. P. 2681–2693.
7. Strelov V.I. Striation in Ge single crystals grown from melt under vibrations and weak heat convection/ V.I. Strelov, V.S. Sidorov, B.G. Zakharov // Cryst. Reports. 2001. V.46. P.690 –695.
8. Хейман, Р.Б. Растворение кристаллов / Р.Б. Хейман. Л.: Недра. 1979. 272с.
9. Шувалов, Л.А. Современная кристаллография. Т.4. Физические свойства кристаллов. / Л.А. Шувалов, А.А. Урусовская, И.С. Желудев и др. М.: Наука. 1981. – 61 с.
10. Смирнов Ю.М., Павленко Н.М. Морфология, дислокационная структура и оптические свойства парателлурита // Неорганические материалы. 1989. Т. 19. № 5. С. 780–784.

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 14.10.2015. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100. Заказ № 463
Тверской государственный университет
Редакционно-издательское управление
Адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ (4822) 35-60-63.