

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Липского Виктора Анатольевича «Получение и оптические свойства высокочистого изотопно-обогащенного германия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01–неорганическая химия.

Получение и исследование свойств высокочистых моноизотопных материалов превратилось за последнее время в важное направление неорганической химии, связанное не только с академическим интересом к свойствам наиболее совершенных кристаллов, но, прежде всего, с большим количеством уникальных практических применений, которые можно реализовать только с помощью моноизотопных кристаллов. Особое место в этом направлении занимают монокристаллы элементов IV группы периодической системы элементов: кремний и германий - основные материалами современной электроники. В дополнение к практически важному применению в нейтронном трансмутационном легировании и потенциально значимому для мощной электроники выигрышу в низкотемпературной теплопроводности появился большой интерес к моноизотопному германию для спинтроники, квантовой нанофотоники, квантовых вычислений и коммуникации. Для любого из указанных применений необходимы высокочистые кристаллы изотопно-обогащенного германия, в качестве источников с заданным доминирующим изотопом для формирования кремний-германиевых гетероструктур и для ионной имплантации. Диссертационная работа В.А. Липского посвящена получению моноизотопного высокочистого германия гидридным методом, определению изотопного и примесного состава на всех этапах, исследованию изотопических эффектов, что определяет её актуальность.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех оригинальных глав, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 119 страниц текста, 37 рисунков, 19 таблиц и список литературы из 150 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность задач, сформулирована цель работы, представлены основные результаты, составляющие новизну диссертации, и положения, выносимые на защиту. Здесь также обозначены подходы и методы исследования, научная и практическая значимость результатов работы, даны сведения о публикациях и докладах, отражающих содержание диссертации, сформулирован личный вклад автора.

**Первая глава** диссертации содержит обзор научной литературы по изучаемой проблематике. Вначале приведены актуальные данные о физико-химических свойствах германия и его соединений. Далее подробно изложены и сопоставлены существующие хлоридный, гидридный и фторидный методы получения высокочистого германия, с

учетом стадий изотопного обогащения. Рассмотрение методов получения высокочистого изотопно-обогащенного германия заканчивается анализом результатов по термическому разложению и кристаллизационным методам очистки, оценивается достигнутый уровень чистоты и изотопного обогащения. Заключительная часть обзора посвящена результатам исследования изотопных эффектов в германии, проявляющихся в оптических, тепло- и электрофизических свойствах моноизотопных кристаллов. Наиболее подробно обсуждаются предшествующие результаты по определению показателя преломления монокристаллического германия, указывается на отсутствие данных для моноизотопных образцов, проводится выбор оптимального метода измерения показателя преломления.

**Вторая глава** посвящена процессам получения, определению изотопного и примесного состава моногермана и германия на всех стадиях гидридного метода, включающего синтез, изотопное обогащение центробежным методом и ректификацию  $\text{GeH}_4$ ; термическое разложение и очистку германия зонной перекристаллизацией с последующим выращиванием монокристалла методом Чохральского.

**В третьей главе** изложены экспериментальные методики и результаты измерения спектров пропускания, показателя преломления в широком ИК диапазоне прозрачности кристаллов моноизотопного германия, спектров комбинационного рассеяния. Прецизионная методика измерения показателя преломления, разработанная в Научном центре волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН, использующая интерференционную рефрактометрию с фурье-преобразованием, в данной работе была впервые применена для измерения моноизотопных кристаллов германия.

**Четвертая глава** посвящена количественному определению изотопных эффектов в спектральной зависимости показателя преломления, в ИК спектрах многофононного поглощения и в спектрах комбинационного рассеяния монокристаллического германия. В.А. Липским выполнена аппроксимация спектральных зависимостей и детальный анализ погрешностей определения, доказывающие высокую точность определения изотопного эффекта для показателя преломления германия в ИК диапазоне. Изотопические сдвиги измерены для 16 двух- и трехфононных переходов в спектрах поглощения ковалентных моноизотопных кристаллов и для полосы комбинационного рассеяния.

**Выводы** поддержаны основными результатами проведенных исследований.

В работе получено несколько важных результатов, среди которых хотелось бы отметить следующие, определяющие новизну работы.

Получены высокочистые моногерманы с рекордным изотопным обогащением  $^{72}\text{GeH}_4$  (99,953%),  $^{73}\text{GeH}_4$  (99,8960%),  $^{74}\text{GeH}_4$  (99,9355%), установлен примесный состав моногерманов, реализованы эффективные дистилляционные методы глубокой очистки,

позволившие при минимальном изотопном разбавлении очистить моногерманы до степени чистоты 5-6N. Эти соединения имеют самостоятельное значение в качестве источников изотопов при формировании различных структур методом химического осаждения их газовой фазы.

С использованием в качестве исходных продуктов изотопно-обогащенных моногерманов в диссертационной работе последовательным применением процессов термического разложения моногермана, зонной перекристаллизации и выращивания кристаллов по Чохральскому, усовершенствованных с целью минимизации изотопного разбавления, получены высокочистые монокристаллы  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  с содержанием основного изотопа 99,98439, 99,8995, 99,9365 ат.%, соответственно. Полученные кристаллы лидируют по величине изотопного обогащения.

Для моноизотопных высокочистых монокристаллов  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  и  $^{76}\text{Ge}$  методом инфракрасной интерферометрии с фурье-преобразованием с высокой точностью (относительная погрешность  $\leq 10^{-4}$ ) определены спектральные зависимости показателя преломления в широкой области прозрачности германия от  $\lambda = 1.94$  до 20 мкм. Эти детальные данные впервые получены для моноизотопных кристаллов германия, и с большой вероятностью войдут в справочники по оптическим параметрам германия, применяемого в устройствах оптики и оптоэлектроники инфракрасного диапазона.

Достоверность результатов, полученных В.А. Липским, не вызывает сомнений, поскольку все экспериментальные данные получены с помощью современной экспериментальной техники и апробированных методик измерений. Приведенные в диссертации данные согласуются с известными результатами других исследовательских групп и не противоречат существующим представлениям. Выводы работы вполне обоснованы, исходя из полученных экспериментальных и расчётных результатов. Основные научные результаты диссертации В.А. Липского опубликованы в авторитетных российских и международных научных журналах и обсуждались на конференциях.

Результаты диссертационной работы, полученные В.А. Липским, имеют значительную практическую ценность, предоставляя физико-химические основы и описание параметров процессов получения высокочистых моноизотопных кристаллов гидридным методом. Изложенные в диссертации данные могут быть использованы в организациях, занимающихся производством высокочистых полупроводников.

Достижения работы не исключают замечаний по диссертации.

1. На стр.70 в заключении к разделу 2.2.5. «Электрофизические параметры монокристаллов изотопов германия» утверждается, что «полученные высокочистые монокристаллы изотопов германия  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$  по изотопной и химической

чистоте значительно превосходят образцы, полученные ранее». Это утверждение, справедливое для изотопной чистоты, не имеет детальных обоснований для химической чистоты. В диссертации не приведены результаты определения концентрации примесей или их электрически активной части в монокристаллическом германии. Предположение о доминировании фосфора в качестве электроактивной примеси (стр.63) и утверждение об очистке от примеси фосфора в процессе зонной плавки (стр. 66) не подтверждены результатами определения донорных и акцепторных примесей в исследуемых образцах. Единственным доказательством чистоты является величина удельного сопротивления, показывающая, что суммарное содержание электрически активных примесей в исследованных кристаллах меньше, чем  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . В цитируемой работе [24] K. Itoh, W. L. Hansen, E.E. Haller, et al. Journal of Materials Research.1993 концентрация электрически активных примесей в моноизотопном германии  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , т.е. по этому показателю чистоты образцы сравнимы.

2. На рис. 33 приведены спектры пропускания монокристаллов германия с различным изотопным составом. Величина пропускания растет от 42 до 47% при изменении волновых чисел от 5000 до 1000  $\text{см}^{-1}$ , что не согласуется с данными других авторов. Согласно справочным данным производителей окон из чистого монокристаллического германия (см., например, <https://www.thorlabs.com>, <http://www.tydexoptics.com>) пропускание германия в области волновых чисел 1000-5000  $\text{см}^{-1}$  больше 45% и изменяется незначительно. В диссертации наблюдаемый рост пропускания с ростом длины волны и расхождение с известными данными не обсуждаются. Разность величин пропускания различных образцов трудно объяснить изменением их толщины от 0.1 до 0.6 см, как это сделано в диссертации. Коэффициент поглощения высокочистого германия изменяется от 0.02 до  $\sim 0.005 \text{ см}^{-1}$  при увеличении волнового числа от 1000 до 3000  $\text{см}^{-1}$ . Даже для максимального коэффициента поглощения 0.02  $\text{см}^{-1}$  пропускание с учетом многократного отражения при изменении толщины пластины от 0.1 до 0.6 см должно измениться на величину  $\Delta T=0.006$ , которая в несколько раз меньше приведенной на рис.33.

3. В диссертации не приведены описание и характеристики (доказательства правильности) методики определения удельного сопротивления поликристаллического германия, результаты которого приведены в разделе 2.2.2. Известно, что наличие границ кристаллов затрудняет применение 4-х и 2-х зондовых методов, а также метода Ван дер Пау для измерений удельного сопротивления и эффекта Холла в поликристаллах.

4. На рис. 34 приведены спектры коэффициента поглощения вблизи красной границы межзонных переходов для  $^{76}\text{Ge}$  и  $^{76}\text{Ge}$ . Текст и подпись к рисунку не объясняют происхождение двух пар кривых.

5. В обзоре и в оригинальных главах отсутствуют ссылки на ряд приоритетных или предшествующих работ. Так при описании исследований по получению высокочистого германия (стр.28 и далее) отсутствуют ссылки на пионерские работы Е.Е. Халлера (E.E.Haller). При изучении фононного спектра не обсуждаются расхождения с данными из работы I.A. Kaplunov, V.E. Rogalin, M.Yu. Gavalyan The Influence of Impurity and Isotopic Composition of Single-Crystal Germanium on Optical Transmission in the Range of 520–1000  $\text{cm}^{-1}$ . Optics and Spectroscopy, 2015, **118**(2), 240.

6. В тексте диссертации имеются «технические» погрешности: в таблице 1 не указаны источники приведенных данных; на стр. 15 приведена ширина запрещенной зоны только для прямых переходов; автор везде пишет «изотопно обогащенный» без дефиса, а «ИК-спектры» с дефисом; термин «фурье-спектрометр» не должен начинаться с заглавной буквы; на рис.11 целесообразно использовать логарифмический масштаб по оси  $V_{\text{гом}}/V_{\text{гет}}$ , чтобы увидеть температурный интервал, в котором доминирует гетерогенное разложение; в разделе 4.2.2. в формуле (65) нет минуса в показателе экспоненты; принятое название «тройной монохроматор»(стр.78).

Отмеченные замечания не имеют принципиального характера, затрагивающего достоверность, научную и практическую значимость результатов диссертации, не снижают высокую оценку работы. Автореферат и опубликованные статьи достаточно полно отражают содержание диссертационной работы. Диссертация В.А. Липского удовлетворяет всем требованиям, установленным в «Положении о присуждении ученых степеней», утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года, а её автор, Виктор Анатольевич Липский, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01–неорганическая химия.

Согласен на обработку персональных данных. Официальный оппонент:  
Ведущий научный сотрудник Института физики микроструктур РАН — филиала  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный  
исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии  
наук» (ИФМ РАН)

доктор физико-математических наук  
29 мая 2021 года



Борис Александрович Андреев

ИФМ РАН, ул. Академическая, 7, д. Афоново,  
Нижегородская обл., Кстовский район, 603087  
тел.: (831) 417-94-81 e-mail: [boris@ipmras.ru](mailto:boris@ipmras.ru)

Подпись Б.А. Андреева заверяю  
Ученый секретарь ИФМ РАН  
к.ф.-м.н.



Д.М. Гапонова