

ВІДГУК
на дисертаційну роботу ЛЕВЧЕНКО ІРИНИ ВАЛЕРІЇВНИ
«ВЗАЄМОДІЯ InAs, InSb, GaAs, GaSb З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ
(NH₄)₂Cr₂O₇-HBr-РОЗЧИННИК»,
що подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Інтерес дослідників до напівпровідникових кристалів типу A^{III}B^V пов'язаний з їх хорошими фізико-хімічними показниками та широким спектром застосування у виробництві високоефективних приладів. Якість поверхні таких матеріалів має істотний вплив на працездатність елементів, виготовлених на їх основі. Дослідження закономірностей і механізму розчинення напівпровідників у рідких середовищах являється запорукою формування бездефектної та полірованої поверхні підкладок з необхідними структурними та електрофізичними властивостями. Дисертаційна робота Левченко Ірини Валеріївни присвячена проблемі неорганічного матеріалознавства – встановленню особливостей хімічного розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних сумішах (NH₄)₂Cr₂O₇-HBr-розчинник на основі методів хіміко-динамічного (ХДП) та хіміко-механічного полірування (ХМП). Дисертантом побудовано 28 проекцій поверхонь однакових швидкостей розчинення напівпровідників і визначено склади поліруючих та неполіруючих травильних сумішей, встановлено вплив компонентів досліджуваних композицій на параметри хімічного травлення кристалів, досліджено елементний склад поверхні кристалів після їх розчинення в поліруючих та неполіруючих сумішах, показано можливість регулювання швидкості розчинення, розроблено методики хімічної обробки досліджуваних матеріалів, які успішно використовуються в Інституті фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова.

Все це вказує на актуальність дисертаційної роботи Левченко Ірини Валеріївни, яка має також вагоме практичне значення.

Дисертаційна робота Левченко І.В. виконана в рамках виконання наукових тем “Розробка і оптимізація нових ефективних травильних композицій і технологічних процесів хімічної обробки поверхні монокристалів і плівок напівпровідників типу A^{II}B^{VI}, A^{III}B^V і A^{IV}B^{VI} та твердих розчинів на їх основі” (2012-2016 рр., № держреєстрації 011211002349), “Фізико-хімічні явища в напівпровідниках, вуглецевих наноконструкціях і гетероструктурах, вплив на них технології виготовлення і зовнішніх дій” (2016-2020 рр., № держреєстрації 0116U002626), “Розробка процесів і способів формування нанорозмірних кристалів та рельєфу на поверхні напівпровідників A^{II}B^{VI}, A^{III}B^V і твердих розчинів на їх основі” (2016-2021 рр., № держреєстрації 0116U002626).

Дисертаційна робота Левченко І. В. «Взаємодія InAs, InSb, GaAs, GaSb з водними розчинами (NH₄)₂Cr₂O₇-HBr-розчинник» складається зі вступу, п'яти розділів (наведено обговорення літературних даних, методики експериментального дослідження, представлено результати теоретичних і експериментальних досліджень та здійснено їх обговорення), висновків, списку використаних літературних джерел та додатку (містить список публікацій здобувача), викладена на 169 сторінках, містить 52 рисунки і 14 таблиць, а список літератури складається із 197 найменувань.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У *першому розділі* роботи проаналізовано літературні джерела і дана загальна характеристика властивостей та сфери застосування об'єктів дослідження. Описано методи хімічної обробки напівпровідників типу A^{III}B^V та охарактеризовано особливості процесу розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb в основних класах рідинно-фазних травників, вплив умов розчинення на характер взаємодії реагентів. На основі аналізу літературних даних зроблено висновки щодо перспективи дослідження характеру

взаємодії композицій складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ –розчинник з кристалами InAs, GaAs, InSb та GaSb, сформульовано мету і визначено завдання дисертаційної роботи.

Другий розділ присвячено розгляду методик попередньої підготовки кристалів, методів дослідження процесу розчинення InAs, GaAs, InSb та GaSb у бромвиділяючих композиціях на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а також контролю стану отриманої поверхні. Методом симплексних ґраток Шеффе оптимізовано кількість досліджень трьохкомпонентних систем і показано характер травлення підкладок при зміні складу сумішей. Адекватність побудованої моделі визначали на основі *t*-критерію (критерію Стюдента) шляхом порівняння його табличного та розрахованого значень. Процес розчинення розглядався відповідно до кінетично-дифузійної теорії. Дослідження проводились на новітніх експериментальних установках із використанням сучасних методів: швидкість травлення обраховували за різницею товщини зразка до та після процесу розчинення (електронний індикатор TESA DIGICO 400), стан полірованої поверхні вивчали методами металографічного аналізу (мікроскоп МІМ-7), атомно-силової мікроскопії (АСМ) (скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000TM), склад поверхні кристалів досліджували методом мікро-раманівської спектроскопії (потрійний раманівський спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000), для досліджень растрової електронної мікроскопії (РЕМ) використовували електронний мікроскоп ZEISS EVO 50XVP, структуру поверхні після різки та хімічної обробки аналізували за допомогою високороздільного Х-променевого дифрактометра X'Pert PRO MRD XL, що вказує на достовірність одержаних результатів.

У *третьому розділі* проаналізовано особливості взаємодії досліджуваних напівпровідників з водними розчинами систем $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ і $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ та якість обробленої поверхні.

Показано, що для травильних розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ тенденція зміни швидкостей розчинення арсенідів та антимонідів в композиціях складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ має різний характер, а загальна швидкість розчинення підкладок змінюється в межах 0,2-10,4 мкм/хв., збільшення вмісту окисника в суміші до 17 об. % (для стибідів) та до 50 об. % (у випадку арсенідів) супроводжується зростанням швидкості травлення напівпровідників, процес розчинення арсенідів у композиціях з 2-80 об. % $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в розчині супроводжується формуванням гладкої та дзеркальної поверхні кристалів, максимальний вплив гідродинамічних умов на процес розчинення спостерігається для підкладок InSb, а мінімальний – для GaAs, процес розчинення обмежується стадією дифузії.

Для травильних розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ виділено області з високою та низькою швидкостями розчинення. Процес травлення протікає за дифузійним механізмом. Для поверхонь InAs та GaAs дія всіх складів травильних розчинів має поліруючий ефект, а розчинення поверхні напівпровідників покращує її шорсткість на 2-3 порядки.

У *четвертому розділі* представлено результати досліджень взаємодії кристалів з травильними композиціями $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ –органічна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$).

Для травильних розчинів на основі цитратної кислоти виявлено, що підвищення її вихідної концентрації спричинює більш ефективне гальмування швидкості взаємодії реагентів і, незалежно від вихідної концентрації цієї кислоти, процес розчинення лімітується стадією дифузії. Суміші на основі 20 % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ є більш ефективними для зменшення структурних порушень поверхні в порівнянні з розчинами на основі 40 %-вої $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Травильні розчини на основі тартратної кислоти показали, що насичення травника 40 %-вою кислотою супроводжується стрімким зменшенням загальної швидкості травлення. За ходом ізоліній на діаграмах Гіббса виявлено однотипність механізму розчинення всіх досліджуваних напівпровідникових матеріалів. Концентраційні межі

поліруючих і неполіруючих розчинів в обох випадках тотожні. Відсутність відмінностей у розташуванні поліруючих і неполіруючих областей при застосуванні різної вихідної концентрації 3-го компоненту свідчить про те, що $C_4H_6O_6$ не відіграє вирішальної ролі у формуванні поліруючих властивостей травників. Однак, введення $C_4H_6O_6$ до складу травника розширює концентраційний діапазон поліруючих розчинів. Збільшення вихідної концентрованої $C_4H_6O_6$ сприяє ефективнішому згладжуванню поверхні напівпровідників та її очищенню від продуктів реакції.

На основі проведених досліджень виявлено, що незалежно від органічної кислоти травильні суміші мають однакову тенденцію зміни швидкостей розчинення кристалів і діапазон поліруючих та неполіруючих областей. Показано, що хіміко-динамічне полірування травниками системи $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ -органічна кислота є ефективним методом отримання полірованої, надгладкої поверхні напівпровідників типу $A^{III}B^V$.

П'ятий розділ присвячено дослідженню взаємодії InAs, GaAs та InSb, GaSb з бромвиділяючими сумішами при застосуванні методу хіміко-механічного полірування, а також стану необробленої та полірованої поверхні.

Доведено, що збільшення вмісту ЕГ в складі травника супроводжується підвищенням в'язкості розчину, яке спричинює гальмування швидкості надходження компонентів травника до поверхні та відведення продуктів реакції і, незалежно від ступеня розведення базового розчину, якість обробленої поверхні залишається незмінною. Показано, що за однакових складів поліруючих травників процес розчинення напівпровідників типу $A^{III}B^V$ має більші швидкості травлення у випадку застосування сумішей на основі органічного реагенту, а застосування води як 3-го компоненту збільшує діапазон неполіруючих розчинів. Встановлено, що органічний розчинник збільшує інтервал поліруючих травильних складів і протікання процесу розчинення у змішаній або дифузійно-лімітованій області та невеликі швидкості взаємодії сприяють рівномірному утворенню центрів травлення, а також розчиненню атомів обох підгруп напівпровідників та формуванню гладкої, полірованої поверхні. Підібрано найбільш ефективні композиції для хіміко-динамічного полірування кристалів, які максимально згладжують нерівності поверхні кристалів. Обробка методом хіміко-механічного полірування засвідчила зменшення напівширини дифракційних відбиттів, що відповідає суттєвому зменшенню товщини порушеного шару та свідчить про стехіометричність співвідношення $[In]/[Sb]$ на поверхні, яке зумовлене рівномірним витравленням обох елементів травниками на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-EG$.

Наукова новизна і достовірність результатів дисертаційної роботи Левченко І.В. обґрунтовані чисельними експериментальними даними, отриманими за допомогою сучасних фізико-хімічних методів:

- вперше досліджено закономірності хімічного розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb у водних розчинах $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ -розчинник з використанням методів хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування;

- вперше побудовано 28 проєкцій поверхонь однакових швидкостей розчинення напівпровідників і визначено склади поліруючих та неполіруючих травильних сумішей в концентраційному інтервалі (в об. %): (2-22) $(NH_4)_2Cr_2O_7$: (10-98)HBr : (0-80) розчинник [$C_6H_8O_7$, $C_4H_6O_6$, $C_3H_6O_3$, $CH_2(OH)CH_2(OH)$ (ЕГ) та H_2O];

- вперше встановлено вплив компонентів досліджуваних композицій на параметри хімічного травлення кристалів: зростання швидкості розчинення підкладок при насиченні розчину окисником та її зменшення при збільшенні концентрації розчинника;

- вперше виявлено, що в умовах хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування процес розчинення InAs, InSb та GaAs, GaSb має однотипний характер;

- вперше встановлено дифузійний та/або змішаний характер взаємодії кристалів з сумішами складу (в об. %): (2-22) $(NH_4)_2Cr_2O_7$: (10-98)HBr : (0-80) розчинник і встановлено наявність компенсаційної залежності між зміною уявної енергії активації та передекспоненційного множника;

- вперше досліджено елементний склад поверхні кристалів після їх розчинення в поліруючих та неполіруючих сумішах на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-розчинник.

Висновки здобувача щодо *практичної значимості* виконаних досліджень є обґрунтованими: досліджено вплив складу травильних композицій на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-розчинник ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ та $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, ЕГ, H_2O) в концентраційному діапазоні (в об. %): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (10-98)HBr : (0-80) 3-й компонент на характер травлення кристалів InAs, InSb і GaAs, GaSb (швидкість травлення, лімітуючі стадії взаємодії реагентів та якість отриманої поверхні); показано можливість регулювання швидкості травлення у діапазоні 0,11-0,4 мкм/хв – при ХДП та 0,8-57 мкм/хв – у випадку ХМП і якості отриманої поверхні шляхом зміни компонентів розчину та їх співвідношення; розроблено методики хімічної обробки InAs, InSb та GaAs, GaSb розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-ЕГ, які характеризуються поліруючими і згладжуючими властивостями та сприяють зменшенню шорсткості від 1200 нм (після різки) до 0,1-0,4 нм, а також успішно використовуються в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова при виконанні оборонної тематики.

За матеріалами дисертації опубліковано 19 наукових праць, з них 10 статей, з яких 6 індексуються у наукометричній базі даних Scopus, та 9 – тези доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях, що повністю відповідає вимогам МОН України.

Зміст автореферату та опубліковані роботи достатньо повно охоплюють основні положення і результати дисертаційної роботи. Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні; її оформлення відповідає чинним вимогам.

Узагальнюючи, можна сказати, що Левченко І.В. виконана велика наукова робота, яка позбавлена суттєвих недоліків, проте до змісту дисертаційної роботи є певні зауваження.

1. Для експериментів вибрали 3 різні орієнтації для 4 напівпровідників. Тому порівняння швидкості і характеру травлення не завжди є коректним.
2. Глибина порушеного шару складає, як правило 100-150 мкм. Тому зняття приповерхневого шару з використанням 3-х порошків сумарною тривалістю 3 хв. (~60 мкм) є недостатнім (с. 46).
3. Представлені на рис. 3.1 графіки повинні бути згладжені значно більше, оскільки немонотонність ліній зумовлена не особливостями травлення, а розкидом експериментальних результатів.
4. Для багатьох рисунків, де показана морфологія поверхні (3.9, 3.10, 4.5, 4.8, 4.12 та інші), зовсім не вказана шорсткість або вказана одна для 2-х (а і б). Без цього показника деякі з них виглядають однаково і тому мало інформативні, а деякі сильно відрізняються візуально і оцінити якість обробки поверхні дуже важко.
5. Не зовсім зрозумілим є критерій якості обробки поверхні $R_a < 10$ нм. Для одних поверхонь він має значення 0.2 нм (InAs), а для інших 9.3 нм (InSb), стор. 88. Різниця майже в 50 разів, отже і якість обробки поверхні мала би суттєво бути кращою в першому випадку. Не запропоновано можливе пояснення такої суттєвої різниці, а просто констатовано факт.
6. Дивною виглядає будова хелатних комплексів органічних кислот з індієм (с.103, рівняння 4.5, с.99, рівняння 4.4). Не пояснено чому саме такий варіант автор вважає найбільш енергетично вигідним.
7. У висновку 2 перше речення (щодо **всіх** кристалів) суперечить другому.
8. У висновку 5 згадується «пряма залежність» (мабуть, прямо пропорційна), а також $E_a = 35$ кДж/моль (в тексті $E_a = 30$ кДж/моль).
9. Висновок 9 підходить під всі досліджувані кристали, хоча в роботі методом мікроскопії спектроскопії аналізувався лише антимонід індію. Окрім того, встановити вузьку область стехіометричності, яка характерна для цієї сполуки, цим методом і методом растрової спектроскопії неможливо через недостатню чутливість і точність.

10. Окремо варто зупинитися на точності представлених результатів. У багатьох випадках вона не настільки висока, щоб її показувати 3-ма значущими цифрами (наприклад, E_a в таблицях 4.1-4.5). Потрібно було розрахувати похибку визначення швидкості травлення, наприклад, 8 ± 2 . Приведена на с. 61 точність визначення швидкості травлення як 0.02 мкм насправді, в кращому випадку, ± 1 мкм (як слідує зі шкали індикатора, показаного на цій же сторінці (рис.2.8). Швидкості, менше за 1 мкм/хв., встановити достатньо надійно за допомогою використаного обладнання навряд чи можливо.

11. В роботі є ряд невдалих виразів, формул і позначень (наприклад. гідроліз води, с. 30; e^+ – для дірки; $C_2H_6(OH)_2$ та $Na_3As_2O_4$ на с.39; $CH_2(OH)$ у рівн.1.20 на с.35); найвищі ступені окислення для деяких сполук/атомів (?) у табл. 1.2 на с.17); відсутність позначення рис.1;

12. Варто було подати окремо рекомендації для оптимальних умов травлення кожного з 4-х напівпровідників для максимальної та мінімальної товщини знятого шару.

Однак вказані зауваження не впливають на загальний високий рівень представленої роботи.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота Левченко І. В. «Взаємодія InAs, InSb, GaAs, GaSb з водними розчинами $(NH_4)_2Cr_2O_7$ –HBr–розчинник» за науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та їх інтерпретацією, фундаментальною та практичною значимістю, ґрунтовністю висновків повністю відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія, вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року, зі змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016 та вимогам Міністерства освіти і науки України, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор Левченко І.В. заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент:

доктор хімічних наук, професор,
проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків
Чернівецького національного університету
імені Юрія Фельковича



П.М. Фочук