

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Мочалов Леонид Александрович**

**Плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия, оксида  
цинка и халькогенидов систем As(S,Se,Te) и As-Se-Te**

2.6.7. Технология неорганических веществ

2.6.17. Материаловедение

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук**

Работа выполнена на кафедре «Нанотехнологии и биотехнологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Сулейманов Евгений Владимирович      главный научный сотрудник лаборатории неорганических материалов отдела химии неорганических соединений научно-исследовательского института химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского

доктор химических наук, профессор Маренкин Сергей Федорович      главный научный сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН

доктор химических наук, профессор Аветисов Игорь Христофорович      заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева

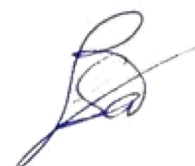
Защита диссертации состоится «14» сентября 2023 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 в конференц-зале (ауд. 344) Тушинского комплекса федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125480, г. Москва ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

[https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/)

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.06  
кандидат технических наук А.Д. Стоянова



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

**Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.** Оксидные неорганические полупроводниковые материалы, в частности оксиды группы (III) Периодической системы (или, так называемые «сесквиоксиды»,  $E_2O_3$ ), вызывают огромный интерес, и, по сути, были повторно открыты как новый класс *широкозонных* полупроводников. Одним из наиболее перспективных представителей этого класса соединений является оксид галлия ( $Ga_2O_3$ ), обладающий уникальными электрофизическими свойствами [1]. Еще одним ярким представителем современных оксидных полупроводниковых материалов является оксид цинка [2]. Возможности оксида цинка были открыты в полной мере только после того, как появились первые возможности получения новых нанобъектов на основе ZnO с самой разнообразной морфологией, таких как наночастицы и наностержни в дисперсном состоянии. Кроме этого, были разработаны способы формирования слоев из наночастиц и наностержней на различных подложках. Данные структуры, в свою очередь, показали свою перспективность для возможного использования при создании люминесцентных устройств, солнечных элементов и газовых сенсоров. Среди бескислородных материалов *халькогенидные* тонкие пленки по-прежнему являются объектами интенсивных научных исследований [3]. Халькогенидные слои обладают высокой чувствительностью в диапазоне спектра - от УФ до дальнего ИК и широко используются в качестве сенсорных элементов тепловизоров, приборов ночного видения, в инфракрасной оптоэлектронике, а также для изготовления лазеров и светодиодов, работающих в среднем и дальнем ИК - диапазонах. Важным их свойством также является возможность получения поверхностных рельефов как с химической обработкой после, так и непосредственно в процессе экспонирования. Запись на слоях халькогенидных стекол с использованием явления фотокристаллизации начинает использоваться в современных оптических носителях информации. Другим направлением использования сформированных плазмохимическим осаждением халькогенидных структур является применение их в качестве материалов для электронных и фоторезистов. Первым и важнейшим этапом получения полупроводниковых тонких пленок является *выбор подходящего метода синтеза*. Именно технология синтеза пленок - определяющий фактор, влияющий на химическую и структурную однородности конечного материала, а также его примесный состав и, как следствие, на функциональные свойства материалов микроэлектроники. Общими недостатками существующих технологических подходов является химическая и структурная однородность конечного материала, сложности с получением материалов четко заданной стехиометрии в широком диапазоне составов, плохая воспроизводимость результатов, отсутствие возможности контролируемого изменения электрофизических или оптических свойств путем легирования в рамках единого вакуумного цикла, а также сложная масштабируемость процессов. Вышеизложенное позволяет утверждать, что разработка новых научных и технологических основ получения прозрачных неорганических полупроводниковых материалов является весьма актуальной задачей для развития всей современной индустрии полупроводниковых устройств и микроэлектроники. Актуальность работы определяется, главным образом, созданием нового плазмохимического метода синтеза современных прозрачных неорганических оксидных и халькогенидных полупроводниковых материалов и проведенными комплексными исследованиями как самих плазмохимических процессов, так и свойств полученных функциональных материалов. Выполненными исследованиями заполняются пробелы в информации о целом ряде практически важных свойств полученных тонких пленок, а также определяются условия

получения функциональных материалов на основе оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te, As-Se-Te в низкотемпературной неравновесной плазме, что является актуальным и своевременным. Актуальным также является разработка физико-химических принципов плазмохимического синтеза тонких пленок функциональных материалов, проведение комплексных исследований их строения и свойств, выявление возможности использования полученных материалов для модификации существующих и создания новых компонентов микроэлектронники. Впервые предложена и продемонстрирована технологическая возможность сочетать использование непосредственно высокочистых элементов в качестве единственных прекурсоров неорганического синтеза, и низкотемпературной неравновесной плазмы ВЧ разряда при пониженном давлении в качестве инициатора химических превращений.

**Целью работы** является разработка научных и технологических основ плазмохимического метода синтеза современных неорганических полупроводниковых материалов на примере оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te, As-Se-Te в низкотемпературной неравновесной плазме ВЧ разряда при пониженном давлении и изучение их физико-химических свойств.

#### **Задачи исследования:**

1. Разработка физико-химических основ плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия в сложных реакционных газовых смесях (Ga-O<sub>2</sub>-Ar), (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar), (Ga-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar), анализ и оптимизация условий проведения процесса с целью получения методом гетероэпитаксиального роста пленок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по своим параметрам близких к эпитаксиальным,
2. Разработка физико-химических основ плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия, легированных нитридом галлия, оксидом цинка и оксидом алюминия непосредственно в процессе плазмохимического осаждения в широком диапазоне составов,
3. Разработка физико-химических основ плазмохимического синтеза наноструктурированных и эпитаксиальных тонких пленок оксида цинка, изучение параметров процесса и определение механизмов взаимодействия прекурсоров в плазме,
4. Разработка физико-химических основ плазмохимического синтеза тонких пленок халькогенидных систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, установление влияния параметров процесса на их физико-химические свойства, с целью получения конечных тонких пленок определенной стехиометрии высокой степени химической и структурной однородности для создания элементов интегральной оптики.
5. Разработка физико-химических основ плазмохимического синтеза тонких пленок системы As-S, легированных иттербием в широком диапазоне составов, в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы с использованием в качестве прекурсоров моносulfида мышьяка, элементарного иттербия и высокочистой серы с целью выявления особенностей структурных и оптических свойств полученных образцов.

#### **Научная новизна полученных результатов:**

1. Впервые проведен плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия в реакционных газовых смесях (Ga-O<sub>2</sub>-Ar), (Ga-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar) и (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>). Предложены возможные механизмы протекания реакций в зависимости от соотношений исходных веществ в газовой фазе и мощности, подаваемой в плазменный разряд. Показана возможность получения как наноструктурированных поликристаллических, так и близких к монокристаллическим тонким пленкам β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в одну стадию, т.е. без последующего отжига, в условиях гетероэпитаксиального роста. Пленки β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

близкие по своему строению к монокристаллическим, имеют шероховатость порядка 0.64 нм и величину полной ширины кривой качания на полувысоте - 6.5°.

2. Впервые методом плазмохимического осаждения из газовой фазы на подложках из с-сапфира получены образцы тонких наноструктурированных пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GaN, при этом содержание фазы GaN варьировалось от 0 до 10 мол. %,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, в которых содержание ZnO варьировалось от 0 до 10 мол.% и  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> варьировалось от 0 до 8 мол.%.

3. Впервые наноструктурированные и близкие к монокристаллическим тонкие пленки оксида цинка получены с использованием высокочистого цинка в качестве источника цинка в плазмообразующей смеси (O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы ВЧ-разряда. Показано, что в рамках предложенного метода синтеза возможно получение различных структур оксида цинка – наностолбцов, наночешуек, наноклумб и т.д. за счет вариации условий осаждения. Впервые в условиях гетероэпитаксиального роста методом плазмохимического осаждения получены тонкие пленки оксида цинка близкие к монокристаллическим с величиной полной ширины кривой качания на полувысоте - 1.0°.

4. Впервые халькогенидные пленки систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te получены плазмохимическим осаждением из газовой фазы в условиях неравновесной низкотемпературной плазмы ВЧ разряда при пониженном давлении прямым синтезом из соответствующих высокочистых элементов в широком диапазоне составов. Определены их физико-химические свойства – морфология поверхности, структура, а также пропускание в различных диапазонах спектра.

5. Впервые халькогенидные пленки системы As-S различного химического состава были получены конверсией моносulfида мышьяка в плазме с последующим легированием иттербием на уровне 1-7 ат.% непосредственно в процессе плазмохимического синтеза. Показано, что в условиях плазмохимического осаждения возможно формирование структуры из структурных единиц (As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), что приводит к существенному расширению диапазона пропускания тонких пленок системы As-S с 1-12 микрон до 1-20 микрон за счет отсутствия линий собственного поглощений структурного фрагмента As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

**Теоретическая и практическая значимость исследования.** Данная работа создает научные основы для создания промышленных технологий синтеза тонких пленок оксида галлия, в том числе наноструктурированных легированных нитридом галлия, цинком и алюминием, наноструктурированных пленок оксида цинка, халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te и, в целом, направлена на решение задач разработки новых методов синтеза функциональных неорганических материалов с заданными свойствами. Полученные сведения о свойствах функциональных материалов востребованы в научных и технологических процессах при моделировании, проектировании и создании новых элементов микроэлектроники и ИК-оптики.

1. Разработаны физико-химические основы прямого одностадийного плазмохимического синтеза поликристаллических наноструктурированных пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакционных газовых смесях Ga-O<sub>2</sub>-Ar и Ga-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar и эпитаксиальных пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смеси Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar в условиях гетероэпитаксиального роста.

2. Создан диод Шоттки. Образцы, выращенные на подложках из монокристаллического кремния, были проводящими n-типа с низкой плотностью доноров. ВАХ, изме-

ренная на диоде Шоттки, показала приемлемое выпрямление, но высокое последовательное сопротивление  $4.8 \times 10^4$  Ом, высокую плотность тока утечки и коэффициент идеальности, близкий к 2.

3. Разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия, наноструктурированных и легированных GaN, ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> непосредственно в процессе плазмохимического осаждения в широком диапазоне составов.

4. Разработаны физико-химические основы универсального плазмохимического синтеза наноструктурированных и эпитаксиальных пленок оксида цинка, при котором разнообразные структуры можно получить за счет изменения условий осаждения.

5. Разработаны физико-химические основы синтеза халькогенидных тонких пленок систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te в условиях неравновесной низкотемпературной плазмы ВЧ разряда из высокочистых элементов в широком диапазоне составов, позволяющего получать материалы высокой химической и структурной однородности.

6. Разработаны физико-химические основы легирования тонких пленок As-S иттербием на уровне 1-7 ат.% непосредственно в процессе плазмохимического синтеза.

**Методология и методы исследования.** Для изучения закономерностей и особенностей физико-химических принципов формирования функциональных тонких пленок на основе оксида галлия, оксида цинка и халькогенидных систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, исследования их строения и свойств, использовались следующие методы исследований: оптическая эмиссионная спектроскопия, зондовая диагностика, сканирующая электронная микроскопия; масс-спектрометрия; атомно-силовая микроскопия; спектроскопия комбинационного рассеяния света; ИК спектроскопия; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; рентгенофазовый анализ; дифференциально-сканирующая калориметрия.

**Объектом исследований** являлся плазмохимический синтез неорганических полупроводниковых тонких пленок на основе оксида галлия, ZnO и халькогенидных систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te с различной стехиометрией и морфологией:

- тонкие поликристаллические и эпитаксиальные пленки оксида галлия, полученные при различном составе плазмообразующих смесей;
- наноструктурированные и эпитаксиальные пленки оксида цинка, осажденные при различных параметрах плазмохимического процесса;
- аморфные тонкие пленки халькогенидных систем As-Se, As-Te, и As-Se-Te, полученные из соответствующих элементов.

**Ключевая научная проблема, на решение которой направлена диссертационная работа** — это создание научных основ нового метода синтеза неорганических полупроводниковых материалов, основанного на сочетании плазменного инициирования химических превращений в условиях неравновесного низкотемпературного индукционного ВЧ разряда при пониженном давлении и использовании высокочистых элементов в качестве исходных веществ; для создания элементной базы отечественной микроэлектроники, ИК-оптики и фотоники на основе тонких пленок оксида галлия, ZnO и халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te.

**Основные результаты и положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальные данные и теоретические положения, составляющие в совокупности физико-химические основы плазмохимической технологии синтеза тонких пленок оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te,
2. Результаты исследования физико-химических свойств тонких пленок оксида галлия, оксида цинка, а также халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te,

3. Результаты комплексных экспериментальных исследований влияния режимов и параметров синтеза на основные характеристики полученных тонких пленок, определяющие критерии их дальнейшего применения в качестве базовых материалов микроэлектроники.

4. Результаты разработки физико-химических моделей плазмохимических процессов, основанные на анализе и систематизации расчетных и экспериментальных данных.

**Достоверность результатов работы** обеспечивается проведением экспериментов с достаточной воспроизводимостью; статистической обработкой полученных данных с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных испытаний; сопоставлением результатов, полученных разными методами, а также сравнением с аналогичными результатами, полученными другими авторами.

**Публикации.** Основное содержание диссертационного исследования опубликовано в 3 монографиях, 32 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, из них 31 статья в журналах, входящих в *Q1* и *Q2*, 26 тезисах *приглашенных докладов* российских и международных конференций. Получено 2 патента Российской Федерации.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись в качестве *приглашенных докладов* на следующих международных и всероссийских научных конференциях: XIVth ICOMS “From Molecules to Functional Materials”, 4-7 September 2016, Białka Tatrzańska, Poland, 15-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроника и волоконной оптика: физические свойства и применение» на базе ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва», 11 октября - 14 октября 2016 года, г. Саранск, 7th ICOOPMA, June 12-18, 2016, Montreal, Canada, 18th ICTON; 2017, 1-6 July, Trento, Italy, 19th ICTON, 9-15 July, Girona, Spain, Advances in Functional Materials Conference, UCLA, 14 - 17 August 2017, Los-Angeles, USA, 20th ICTON, July 1-5, 2018, Bucharest, Romania, Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides and Materials, 2018, 2–5 July, Zurich, Switzerland, 21th ICTON, July 8-13, 2019, Angers, France, 22th ICTON, July 19-23, 2020, Bari, Italy, IX International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry (September 13–17, 2021, Ivanovo, Russia, 2021, ICMSSTE 2021, 17-20 May 2021, Yalta, Russia.

**Личный вклад автора** в настоящую работу состоит в обосновании и постановке теоретических и экспериментальных исследований, разработке математических и физико-химических моделей, создании экспериментальных установок, разработке методик эксперимента, участии в получении экспериментального материала, анализе и систематизации расчетных и экспериментальных данных, обсуждении полученных данных, формулировании выводов и положений.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, содержащего 376 наименований. Содержание диссертации изложено на 404 страницах машинописного текста и включает 187 рисунков и 35 таблиц.

**Благодарность.** Автор выражает особую признательность сотруднику лаборатории Функциональных наноматериалов ННГУ им. Н.И. Лобачевского д.ф.-м.н. А.И. Машину за организацию проведения исследований спектров КР полученных материалов, сотрудникам кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» ННГУ к.ф.-м.н. старшему научному сотруднику М.А. Кудряшову и к.х.н. доценту А.А. Логунову за помощь в проведении исследований полученных образцов материалов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулированы основные выносимые на защиту положения, отражена научная новизна и практическая значимость работы, обоснована ее достоверность и личный вклад соискателя в выполненном исследовании. В первой главе представлен обзор литературы, приводятся сведения о проявляемых перспективных свойствах, способах получения и методах исследования тонких пленок на основе оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, представлены примеры использования этих материалов. Обзор современных методов получения неорганических полупроводниковых тонких пленок также выявил недостатки существующих подходов. К настоящему времени разработано большое количество методов синтеза тонких пленок, однако, основными недостатками современных методов являются многостадийность, отсутствие химической и структурной однородности получаемых пленок, низкая воспроизводимость стехиометрии составов в широком диапазоне и сложность масштабирования процессов синтеза. В заключении литературного обзора сделан вывод о том, что разработка нового подхода к синтезу неорганических полупроводниковых тонких пленок, основанного на плазменном иницировании химических превращений, при котором в качестве исходных веществ используются непосредственно элементы в высокочистом состоянии, представляет теоретический и практический интерес. Во второй главе представлены методики синтеза и экспериментальных исследований, дано подробное описание универсальной плазмохимической установки, схематически изображенной на рисунке 1, позволяющей получать пленки как оксидных, так и халькогенидных материалов, а также исследовать плазменный разряд с помощью оптического эмиссионного спектрометра. Примерный объем кварцевого плазмохимического реактора составляет  $1200 \text{ см}^3$ . Для возбуждения индуктивно-связанного неравновесного плазменного разряда используется внешний индуктор, а также ВЧ-генератор с рабочей частотой 40.68 МГц и максимальной мощностью 500 Вт. До момента выхода системы на рабочий режим, подложка была закрыта магнитной диафрагмой специальной конструкции. Источники исходных веществ выполнены в виде резервуаров из цельнопаянного высокочистого кварцевого стекла с внешними нагревательными элементами.

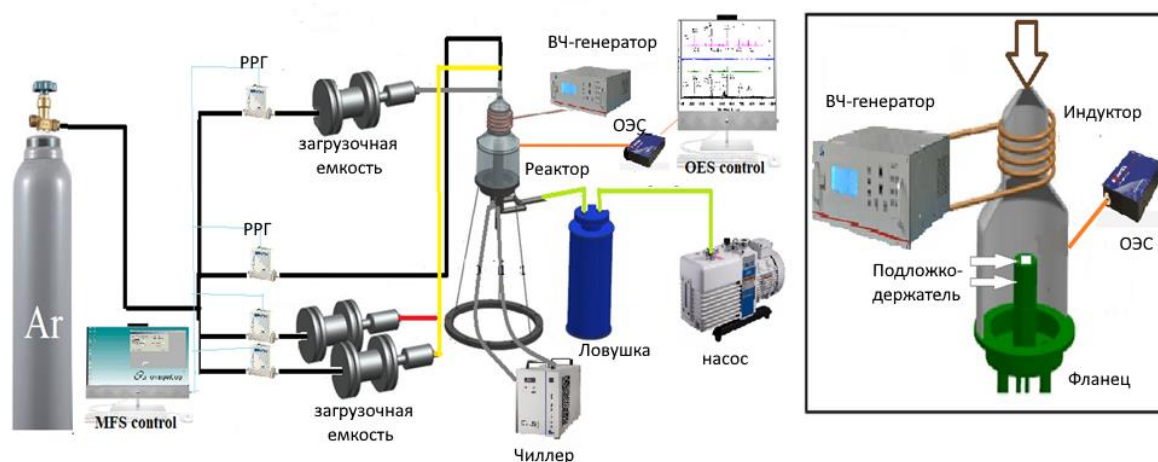


Рисунок 1 - Схема универсальной плазмохимической установки



В третьей главе представлены экспериментальные данные плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия, в том числе легированных нитридом галлия, цинком и алюминием.

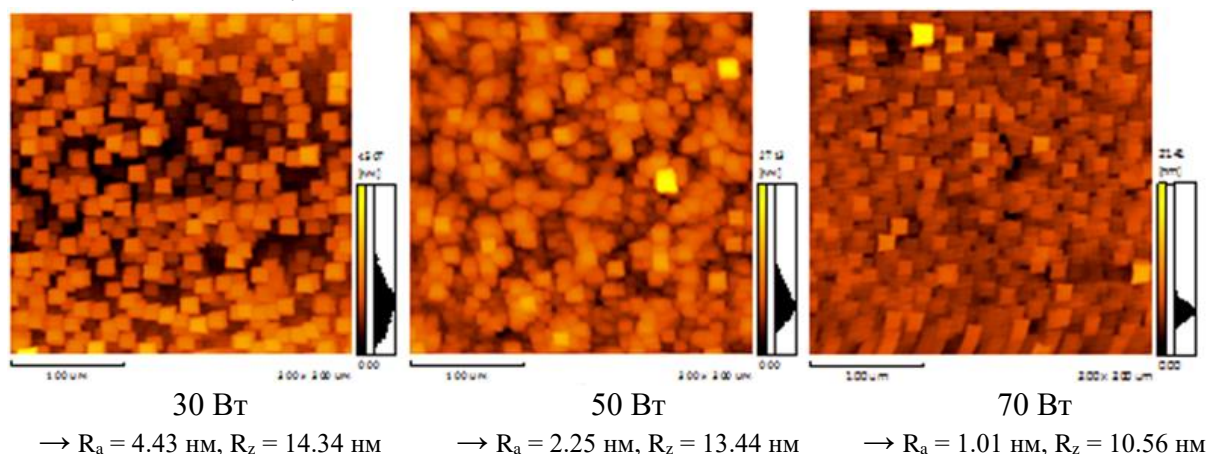


Рисунок 2 - Влияние мощности плазмы на морфологию тонких пленок оксида галлия на подложке из кристаллического кремния

Описан синтез пленок оксида галлия в смеси  $\text{Ga-Arg-O}_2\text{-H}_2$ , выполнена оптическая эмиссионная диагностика плазмохимического процесса, предложены возможные механизмы протекания реакций в зависимости от соотношений исходных веществ в газовой фазе и мощности, подаваемой в плазменный разряд. При понижении мощности генератора менее 30W на подложке могут образовываться поликристаллические пленки с высокой шероховатостью поверхности (рисунок 2). Установлено, что в условиях наших экспериментов мощность плазменного разряда равная 50-70 Вт является оптимальной. Далее, проведен синтез тонких пленок оксида галлия в смеси  $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-H}_2$ . Выполнена оптическая эмиссионная диагностика плазмохимического процесса. Предложены возможные механизмы протекания реакций при различных соотношениях исходных веществ в газовой фазе и значениях мощности, подаваемой в плазменный разряд. Сформулировано предположение, что первой стадией является сорбция атомов галлия поверхностью подложки из газовой фазы и поверхностная диффузия. В результате непрерывной атаки поверхности растущей пленки гидроксильными и супероксидными радикалами протекают реакции окисления адсорбированных атомов галлия с образованием эпитаксиального слоя  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что в наших условиях при соотношении  $\text{Ga:I}$  меньше 1:3 не наблюдается взаимодействие иода и галлия с образованием в газовой фазе иодидов галлия. Протекание таких реакции возможно при увеличении концентрации иода выше этого соотношения, в этом случае адсорбция поверхностью подложки молекул  $\text{GaI}_x$ , должна приводить к росту пленок оксида галлия с примесью оксиидов (GaOI), что мы и наблюдали при соотношении  $\text{Ga:I} = 1:3$  и  $\text{H:O:Ar} = 16:8:1$ . Изучена эволюция морфологии поверхности образцов пленок оксида галлия, полученных при трех разных температурах источника йода, и, соответственно, при трех различных его концентрациях в газовой фазе методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), (рисунок 3). Температуры источника йода были 7, 15 и 30 °С, соответственно, при постоянной мощности плазмы – 50 Вт. Поверхность образца, полученного при температуре источника йода 7 °С обладает наименьшей шероховатостью –  $R_a = 14.61$  нм,  $R_z = 65.60$  нм. Кроме того, данный образец состоит из кристаллитов наименьшего среднего размера, т.е. структура этого образца более упорядочена в сравнении с другими образцами из этой серии экспериментов.

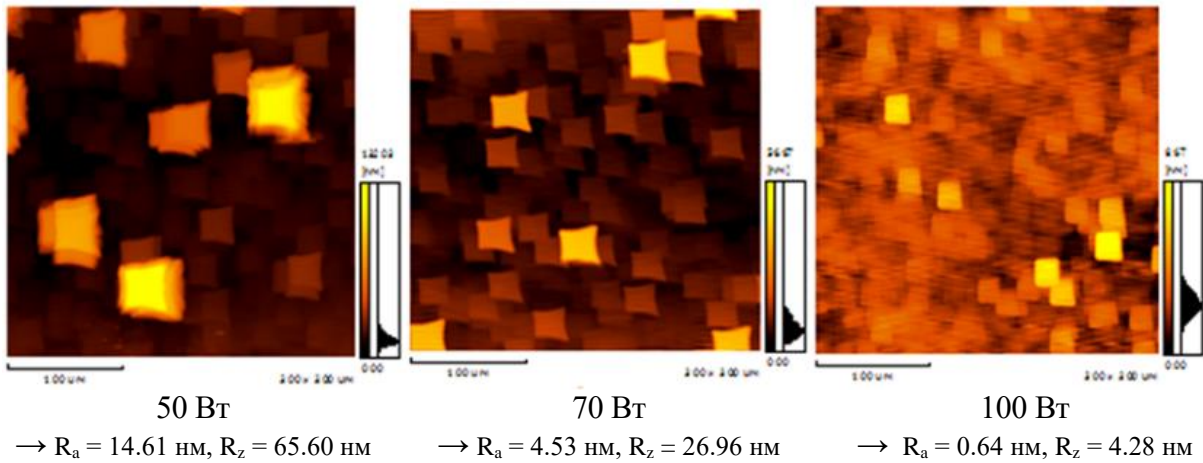


Рисунок 3 - Морфология поверхности образцов пленок оксида галлия, полученных при температуре источника йода  $7^\circ\text{C}$  и разных мощностях плазменного разряда. Увеличение мощности плазмы до 70 Вт первоначально приводит к резкому уменьшению шероховатости поверхности до значений  $R_a = 4.53$  нм и  $R_z = 29.96$  нм, причем средний размер кристаллитов немного увеличивается. Дальнейшее увеличение мощности до 100 Вт приводит к еще более резкому уменьшению шероховатости поверхности получаемого материала ( $R_a = 0.64$  нм,  $R_z = 4.28$  нм) с одновременным уменьшением размера структурообразующих единиц. Опираясь на полученные данные, можно сделать предположение, что увеличение мощности плазмы приводит к упорядочиванию структуры осаждаемой пленки оксида галлия, о чем можно косвенно судить по показателям, характеризующим морфологию поверхности. Вероятнее всего, увеличение мощности способствует более полному удалению йода из синтезируемого оксида галлия, а также приводит к его плазменному отжигу и переходу к эпитаксиальному росту. Для проверки ранее сделанных предположений полученные пленки были исследованы методом рентгенофазового анализа (рисунок 4):

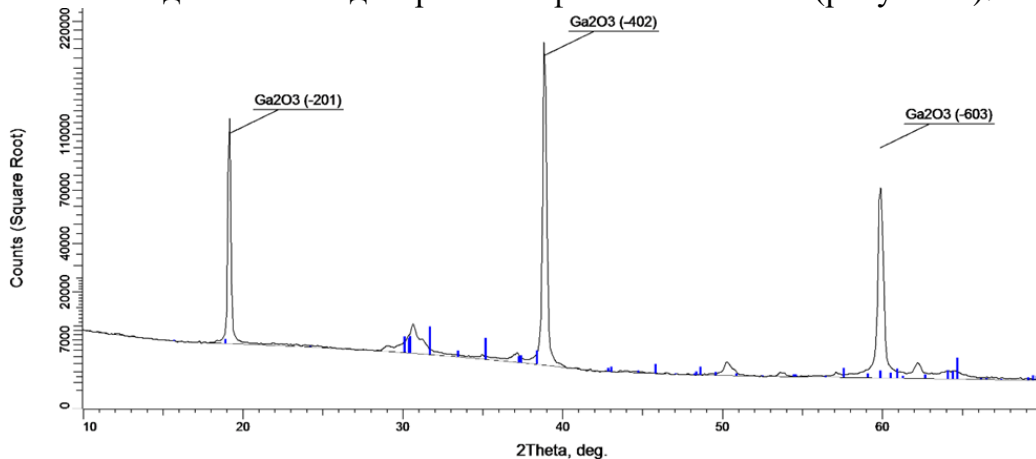


Рисунок 4 - Данные РФА для образца, полученного при мощности плазмы 100 Вт

Кристаллическая  $\beta$ -фаза оксида галлия присутствует в образцах, полученных при минимальной температуре источника йода  $-7^\circ\text{C}$  и при мощностях плазмы 70 и 100 Вт, соответственно. Полученный при  $70^\circ\text{C}$  образец представляет собой поликристаллический материал, который, помимо оксида галлия, включает в себя некоторое количество оксидида. На кривой образца, полученного при 100 Вт, все еще присутствуют едва заметные пики поликристаллической фазы оксида галлия, но на их фоне появляются три дифракционных пика весьма сильной интенсивности, расположенные при  $18.95^\circ$ ,  $38.40^\circ$  и  $59.19^\circ$  с индексами  $(\bar{2}01)$ ,  $(\bar{4}02)$  и  $(\bar{6}03)$ , которые

соответствуют структурным фрагментам  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $\bar{2}01$ ) и показывают, что расположение атомов кислорода в плоскости  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $\bar{2}01$ ) эквивалентно плоскости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (006). Таким образом, можно предположить, что в предложенном режиме осаждения ориентирующее действие подложки проявляется явно, что коррелирует с ранее опубликованными литературными данными. Кроме того, установлено, что выбранные условия способны обеспечить именно эпитаксиальный рост исследуемого материала. Полная ширина на полувысоте составила  $6.5^\circ$  (рисунок 5):

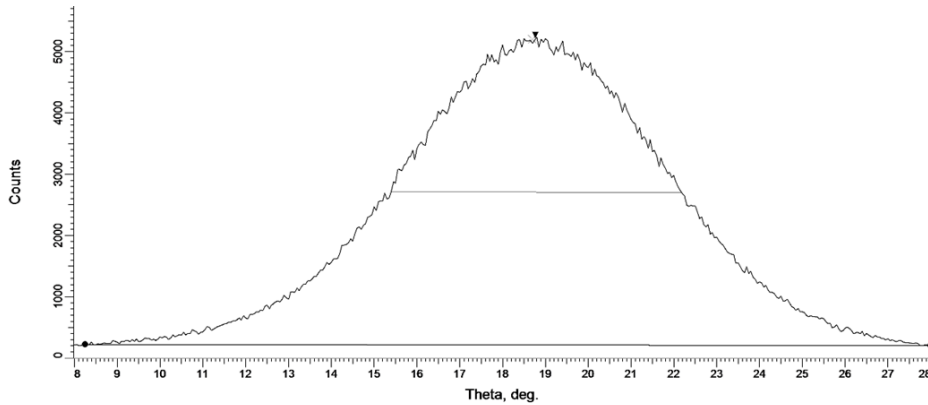
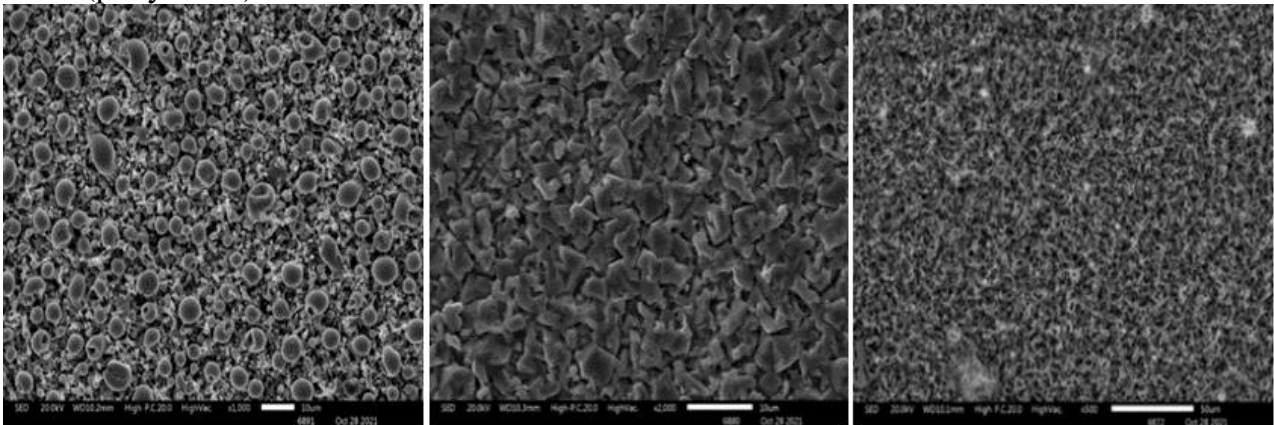


Рисунок 5 - Кривая качания  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в плоскости ( $\bar{2}01$ )

В результате становится возможным получение как поликристаллических, так и эпитаксиальных образцов материала  $\beta$ -фазы оксида галлия. Следовательно, предложенный метода плазмохимического осаждения дает возможность получать как поликристаллические, так и эпитаксиальные пленки и слоистые структуры  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  высокого полупроводникового качества. Приведены экспериментальные данные легирования оксида галлия нитридом галлия с целью получения структур с развитой поверхностью для создания газовых сенсоров. При легировании оксида галлия источником азота служил газообразный высокочистый  $\text{N}_2$ , который, в смеси с кислородом, подавался непосредственно в плазмообразующую смесь. В эмиссионном спектре (здесь не приводится) присутствовали слабые линии при 334.01 и 419.93 нм, отнесенные к возбужденным молекулам  $\text{NO}$ , которые могут являться источником азота для образования фазы  $\text{GaN}$ . Морфология поверхности образцов была изучена методом СЭМ (рисунок 6):



98%  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  + 2 мол. %  $\text{GaN}$

95%  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  + 5 мол. %  $\text{GaN}$

93%  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  + 7 мол. %  $\text{GaN}$

Рисунок 6 - СЭМ-изображения образцов оксида галлия, легированных  $\text{GaN}$

Можно отметить, что размер и форма структурных фрагментов существенно различна. Поверхность образца с минимальным содержанием нитрида галлия образована мелкими кристаллами с размерами от нескольких сотен нанометров до 1 микрона и сферическими частицами с размерами в несколько микрон. Увеличение содержания нитрида галлия приводит существенному изменению морфологии поверхности, структура которой сформирована главным образом из поликристаллических «чешуек» со средним размером 1-3 микрона. Дальнейшее увеличение содержания нитрида галлия приводит образованию нитевидных нанокристаллических структур толщиной несколько десятков нанометров в окружении поликристаллических фрагментов с размерами от одного до нескольких микрон. На рисунке 7а представлены кривые рентгеновской дифракции пленки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нелегированной (в качестве образца сравнения) и пленок, легированных азотом. Пленка чистого оксида галлия показывает монокристаллическую структуру  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ориентацией (-201). Добавление азота в плазмообразующую смесь приводит к появлению в пленках фазы GaN. На дифрактограммах наблюдаются три явных пика, относящиеся к структуре типа вюрцита с параметрами решетки  $a = 3.1894 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.18614 \text{ \AA}$  (PDF 01-073-7289). В свою очередь образование фазы нитрида галлия нарушает ориентированный рост оксида галлия, и образуется поликристаллический  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с параметрами решетки  $a = 12.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.70^\circ$  (PDF 00-043-1012), что говорит о наличии массива дифракционных пиков на кривых XRD. При этом преимущественная ориентация меняется с (-201) для чистого оксида галлия на (002) для пленок, легированных GaN.

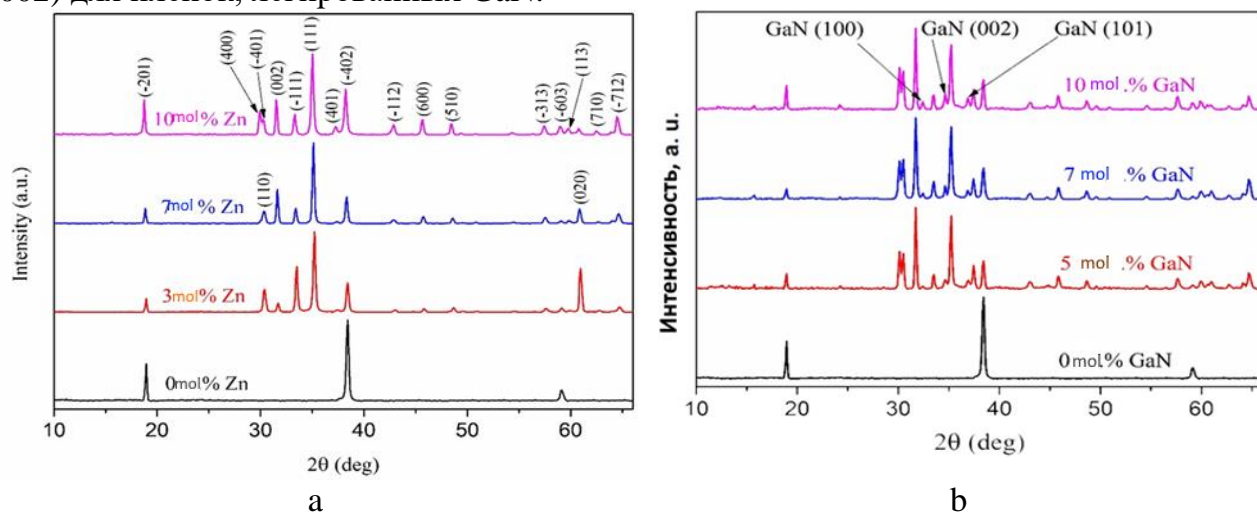
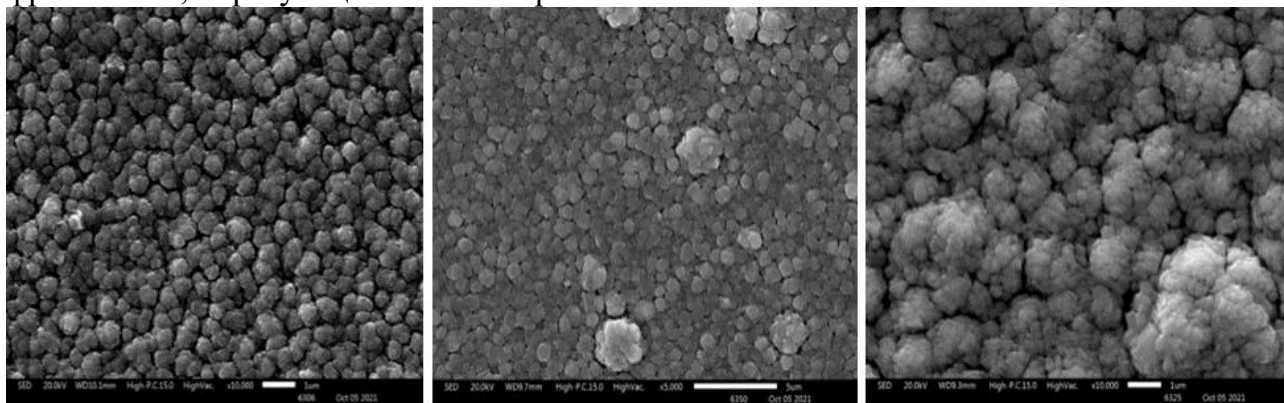


Рисунок 7 - Дифрактограммы пленок оксида галлия, легированных GaN (a) и ZnO (b) с разной концентрацией легирования

Приведены экспериментальные данные легирования оксида галлия цинком с целью введение в оксид галлия акцепторной примеси [4]. На подложках из с-сапфира были получены образцы тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных ZnO, при этом содержание ZnO варьировалось от 0 до 10 мол.%. Плазмохимический процесс был исследован методом ОЭС, результаты которого показали наличие в эмиссионных спектрах (здесь не приводятся) эмиссионных линий атомов Ga(I) при 262.5, 287.4, 294.3, 403.3, 417.2, 639.6, 641.3 нм, интенсивных линии Zn(I) при 472.25, 481.04, 636.23 нм, и слабых линий при 213.86, 307.59, 334.50, 462.98, 468.01, 506.86, 518.17, 623.80 нм, также отнесенные к атомам Zn(I). Кроме того, наблюдаются атомарные линии кислорода O(I) при 777.24, 844.69 нм и слабые линии O(II) при 511.27, 541.74 и 546.10

нм. Выдвинуто предположение, что обнаруженные линии при 228.78, 326.08, 615.15, 652.15, 668.98 нм, вероятно, относятся к возбужденным частицам продуктов реакции типа  $[-Zn-O-]$ , которые в дальнейшем при осаждении на подложку становятся элементами начального образования структуры решетки. Образцы были исследованы методом СЭМ. Полученные результаты представлены на рисунке 8. Увеличение содержания ZnO в образцах приводит к увеличению размеров кристаллических фрагментов, образующихся на поверхности пленок.



$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 мол.% ZnO

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7 мол.% ZnO

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10 мол.% ZnO

Рисунок 8 - Результаты исследования образцов тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных ZnO методом СЭМ

На рисунке 7b показаны кривые рентгеновской дифракции нелегированной пленки и легированных ZnO пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для чистого оксида галлия (нижняя кривая) высокий дифракционный пик в области 38.4° относится к Брегговскому отражению от плоскости с индексами (-402), а менее интенсивные рефлексии при 18.9° и 59.2° связаны с плоскостями (-201) и (-603), соответственно. Это указывает на присутствие монокристаллической  $\beta$ -фазы оксида галлия с ориентацией (-201) на сапфировых подложках с-среза (PDF 00-043-1012). При легировании пленок цинком на дифракционных кривых появляется целый набор максимумов, относящихся к поликристаллическому  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом преимущественная ориентация становится (111). К тому же с увеличением количества цинка возрастает интенсивность большинства пиков по отношению к максимальному рефлексу (111). Таким образом введение ZnO приводит к росту поликристаллических пленок оксида галлия, а рост его содержания - к повышению поликристалличности, что в свою очередь дает более крупные зерна на изображениях СЭМ. Приведены экспериментальные данные легирования оксида галлия оксидом алюминия с целью изменения ширины запрещенной зоны оксида галлия [5]. В качестве источника алюминия был выбран AlI<sub>3</sub>. При отсутствии AlI<sub>3</sub> эмиссионный спектр (здесь не приводится) был представлен интенсивными линиями Ga(I) 262.5, 287.4, 294.3, 403.3, 417.2, 639.6, 641.3 нм, слабыми линиями атомов аргона Ar(I) и кислорода O(I). При попадании в разряд плазмы триодида алюминия наблюдалось уменьшение интенсивности линий Ga(I), и появление атомарных линий алюминия Al(I) при 308.2, 309.3, 294.4, 396.2, 636.3 нм, и I(I) 183.0, 184.4, 187.6 и 206.2, 905.8, 911.4 нм, а также системы бесструктурных континуумов в диапазоне 440-470 нм от молекулы I<sub>2</sub>, форма этих континуумов указывает на возможное присутствие в плазме иода в ионной форме. При дальнейшем увеличении содержания триодида алюминия в газовой смеси росла интенсивность линий Al(I). Присутствие в спектрах эмиссионных линий молекулярных фрагментов иода, скорее всего, обусловлено образованием I<sub>2</sub> вследствие частичного

диспропорционирования исходного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Образующиеся реакционноспособные частицы плазменной смеси формируют на подложке твердую фазу. На подложках из сапфира были получены тонкие пленки  $\beta$ -оксида галлия, легированные  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  варьировалось от 0 до 8 мол.%. Результаты СЭМ представлены на рисунке 9.

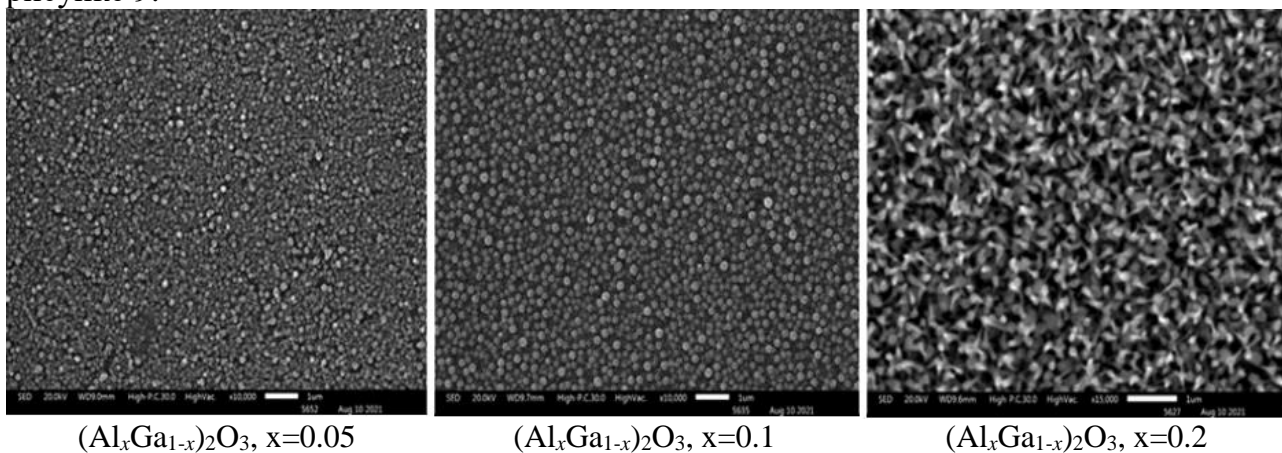


Рисунок 9 - Изображения поверхности тонких пленок оксида галлия, легированных алюминием, полученные методом СЭМ

Увеличение концентрации оксида алюминия в тонких пленках  $\beta$ -оксида галлия приводит к увеличению размера структурных фрагментов, формирующих поверхность. Кроме того, с увеличением содержания оксида алюминия структурообразующие элементы изменяют форму с круглых на вытянутые конусообразные. Структура пленок  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  была исследована с помощью дифракции рентгеновского излучения (рисунок 10). Пленка чистого оксида галлия показывает моноклинную структуру ( $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), принадлежащей к пространственной группе  $C2/m$  с параметрами решетки  $a = 12.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.70^\circ$  (PDF 00-043-1012).

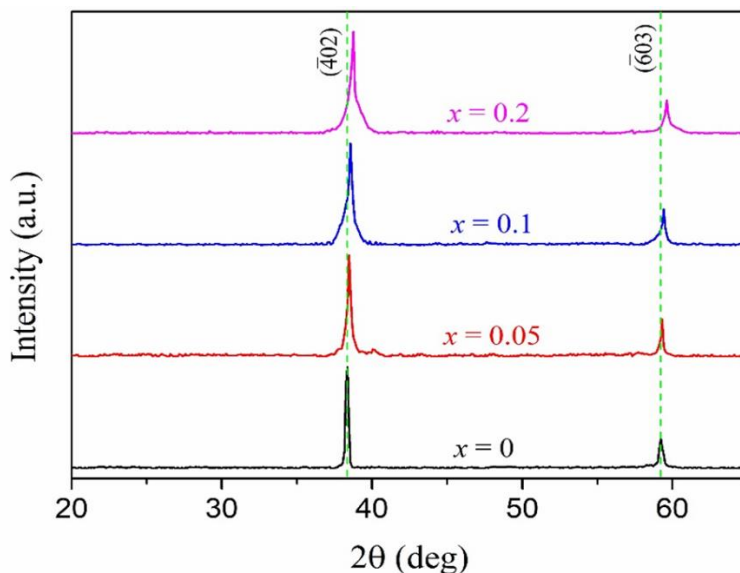


Рисунок 10 - Дифрактограммы пленок  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  с различным содержанием оксида алюминия

Элементарная ячейка  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  состоит из двух тетраэдров и двух октаэдров, среди которых тетраэдрический атом Ga координируется с четырьмя атомами O, а октаэдрический атом Ga координируется с шестью атомами O, которые называются тетраэдром  $[\text{GaO}_4]$  и октаэдром  $[\text{GaO}_6]$ , соответственно. Атомы Al заменяют атомы Ga

при легировании, и объем элементарной ячейки  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  уменьшается, а структура решетки искажается, так как Al имеет меньший ионный радиус (0.51 Å), чем Ga (0.62 Å). Измерения дифракции рентгеновских лучей пленок  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  показали только одну фазу  $\beta$ - $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  в исследуемом диапазоне легирования. Спектры XRD пленок показали два дифракционных максимума, относящиеся к Брегговскому отражению от плоскостей с индексами (-402) и (-603). Обнаружено, что углы дифракции увеличиваются с увеличением содержания  $Al_2O_3$  без появления каких-либо дополнительных максимумов. Это подтверждает, что атомы Al входят в кристаллическую решетку  $Ga_2O_3$  с образованием твердого раствора, что дает возможность регулировать ширину запрещенной зоны оксида галлия.

В четвертой главе представлены экспериментальные данные плазмохимического синтеза наноструктурированных и монокристаллических пленок оксида цинка. В качестве источника цинка использовался элементарный цинк. В качестве исходной газовой смеси плазмы использовали смеси ( $H_2-O_2$ ) с различным соотношением компонентов (1:2, 1:1 и 2:1, об.). Водород также служил газом-носителем паров цинка. Оптическая эмиссионная спектроскопия использовалась для определения природы промежуточных частиц и проверки предположения о возможном механизме плазменного процесса. Было сформулировано предположение, что существует два возможных пути плазменного процесса - радикальный и ионный, и две основные активные частицы -  $ZnO^*$  и  $[OZnO]^-$ , которые, по-видимому, являются структурообразующими для твердой фазы и обеспечивающими ее рост.

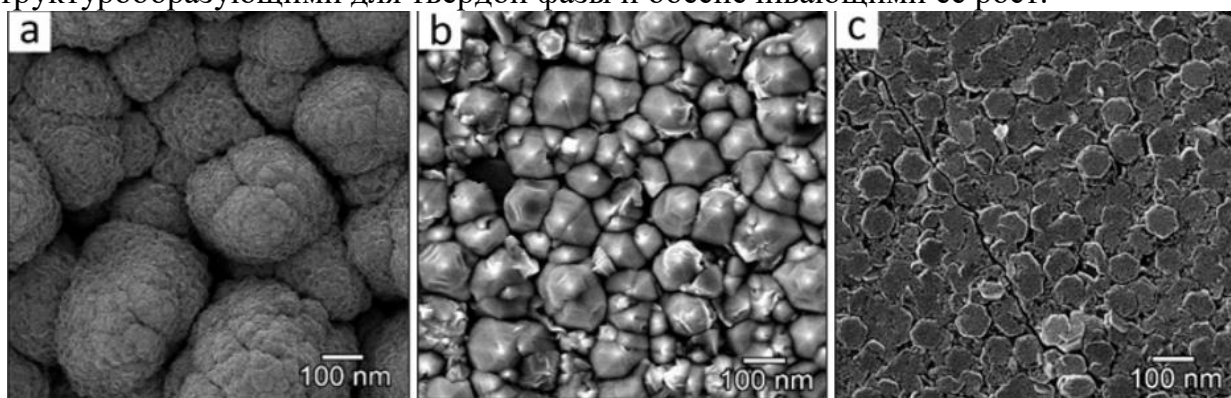


Рисунок 11 - Зависимость морфологии поверхности образцов от соотношения  $H_2:O_2$  в газовой фазе:  $H_2:O_2=1:2$  (a),  $H_2:O_2=1:1$  (b) и  $H_2:O_2=2:1$  (c)

Также было исследовано влияние температуры источника цинка и величины мощности, подаваемой в разряд, на стехиометрию и структуру материалов.

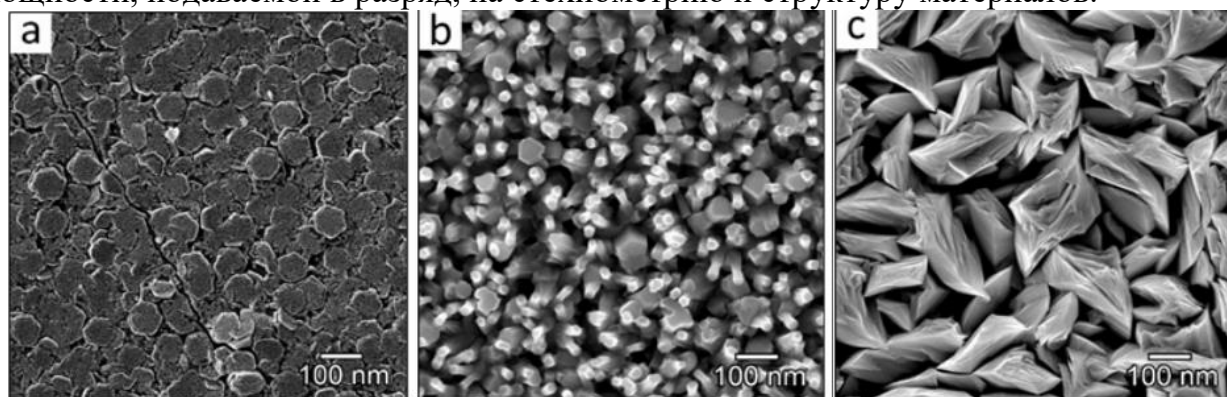


Рисунок 12 - Зависимость морфологии поверхности образцов от температуры источника Zn: 400 °C (a), 420 °C (b) и 450 °C (c)

Изображения пленок ZnO, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и синтезированных в различных экспериментальных условиях, показаны на рис. 11-18. Изменение соотношения  $H_2:O_2$  с 1:2 до 2:1 приводит уменьшению размера структурообразующих фрагментов с 250 до 75 нм (рисунок 11). В свою очередь, увеличение температуры источника цинка с 400 до 450 °С при постоянном соотношении  $H_2:O_2=2:1$  также приводит к увеличению размера структурных единиц, образующих поверхность тонких пленок (рисунок 13). Увеличение мощности плазмы до 100 Вт при постоянном соотношении  $H_2:O_2=2:1$  и постоянной температуре источника цинка 420 °С приводит к формированию структуры пленки, советующей монокристаллической (рисунок 14).

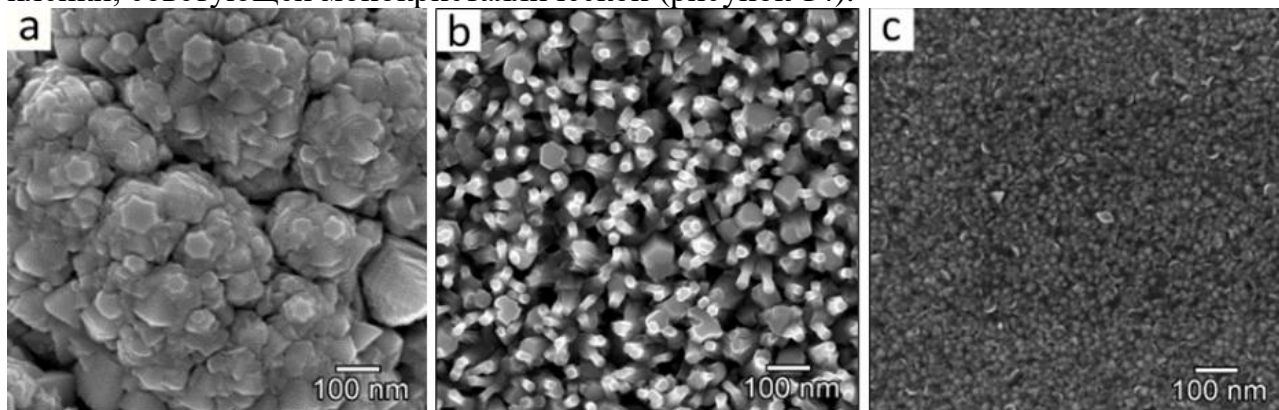


Рисунок 13 - Зависимость морфологии поверхности образцов от мощности плазмы: 5Вт (а), 70Вт (b) и 100Вт (с)

В этом случае измеренная ширина кривой качания составляет один градус (рисунок 14а), а режим «фи-сканирование» показывает 6 пиков, что четко указывает на эпитаксиальный режим роста пленки (рисунок 14b).

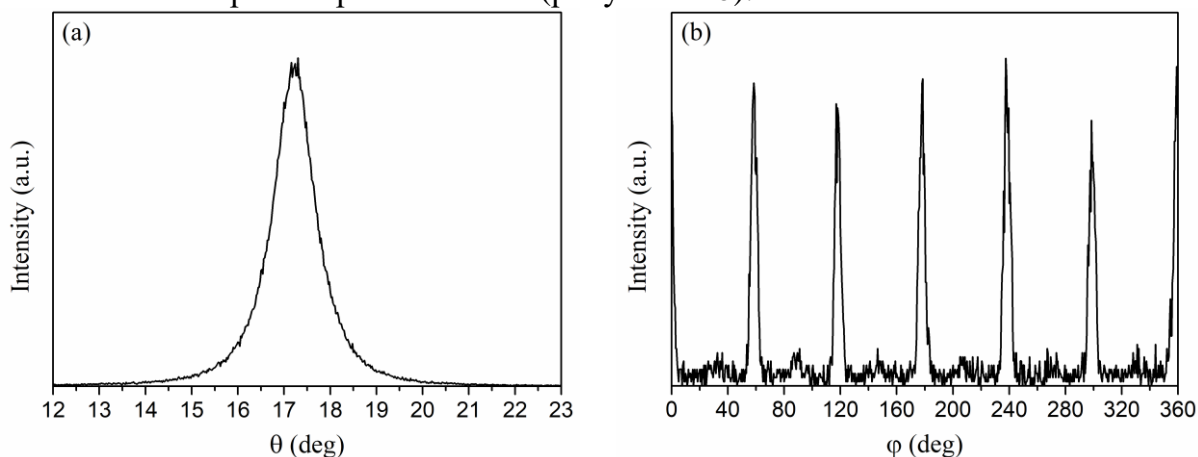


Рисунок 14 - Кривая качания (а) и "фи-скан" (b) тонкой пленки ZnO осажденной при мощности генератора 100 Вт

Таким образом, в четвертой главе доказана принципиальная возможность синтеза образцов ZnO с различной структурой поверхности методом PECVD в сложных водородно-кислородных газовых смесях с использованием элементарного цинка в качестве прекурсора. Показано, что стехиометрию конечных материалов можно регулировать, изменяя температуру источника Zn, в то время как мощность плазмы и температура подложки не влияли на состав. Установлено, что такой метод позволяет получать ZnO различной морфологии - от наноструктурированного до эпитаксиального типа.



**В пятой главе** представлены экспериментальные данные плазмохимического синтеза тонких халькогенидных пленок систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, а также легированию тонких пленок системы As-S иттербием. Изучены некоторые особенности взаимодействия паров серы с плазменным разрядом. Пленки системы As-S были получены как из элементов, так и конверсией моносulfида мышьяка в плазме. Линии, наблюдаемые в эмиссионных спектрах (*здесь не приводятся*) при 248.4, 289.03, 298.9, 302.65 и 305.8 нм, можно отнести к фрагментам [As-As]. Набор линий, появляющихся около 250 нм, такой же, как на спектрах, соответствующих смеси [Ar+As]. Однако, их интенсивность при минимальной мощности едва заметна. Согласно данным квантово-химических расчетов, полосы 278.4, 311.53, 366.8, 504.9 нм относятся к фрагментам [As-S]. Линии, указывающие на присутствие возбужденных фрагментов серы при минимальной мощности плазмы, отсутствуют, т.е. вся сера находится в химически связанном состоянии. С увеличением мощности интенсивность всех пиков увеличивается. Также значительно увеличивается интенсивность отдельных линий, ответственных за возбужденные состояния атомов As (I) (228.81, 234.98, 238.12, 245.65, 278.02 нм) и As (II) (283.08, 299, 311.51 нм). Более того, интенсивность молекулярных линий [As-As] также увеличивается. Это линии (248.74, 289.03, 298.9, 302.65, 305.8 нм). Интенсивность молекулярных линий от частиц [As-S] при 278.4 и 311.53 нм также возрастает, но они маскируются интенсивными пиками из As (I) и As (II). Появляются линии, относящиеся к возбужденным частицам серы. Линия от частиц [As-S-As] (237.2 нм) также маскируется интенсивной полосой 238.12 нм от As (I). Но с увеличением мощности интенсивность полос при 285.6 и 305.8 нм резко возрастает, что, согласно квантово-химическим расчетам, можно отнести к формированию частиц состава [As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]. Составы пленок As-S, полученные при различных параметрах процесса, приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Зависимость химического состава пленок As-S от мощности плазмы

Мощность плазмы, Вт	Содержание, at. %	
	As	S
35	49±1	51±1
70	53±1	47±1
100	58±1	42±1
130	61±1	39±1

Все пленки обладали высокой степенью пропускания и были однородны на подложках с размерами 10x10 мм. Материалами подложки служили высокочистый кварц и NaCl (0001).

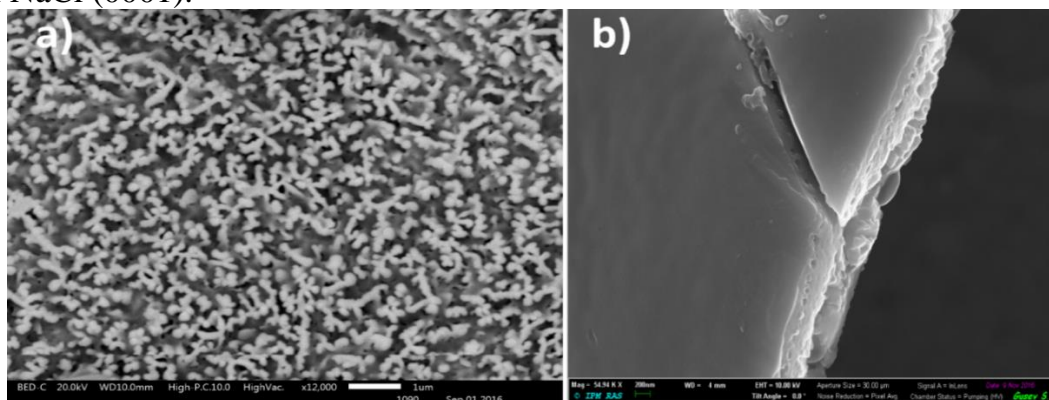


Рисунок 15 - СЭМ-изображения пленок сульфида мышьяка, полученных в плазменном разряде при различных условиях: столбчатые (а) и слоистые (б) структуры

Материал подложки практически не влиял на морфологию поверхности пленок. Существенная разница в структуре поверхности обусловлена различными условиями осаждения в плазме (рисунок 15). Фактически рисунки 15а и 15б иллюстрируют возможности метода плазмохимического осаждения с точки зрения получения халькогенидных материалов с различными структурами. На рисунке 16 представлены изображения АСМ, характеризующие морфологию поверхности пленок As-S с различным химическим составом и средней толщиной 5 мкм. Результаты указывают на наличие структурных единиц размером около 20 нм.

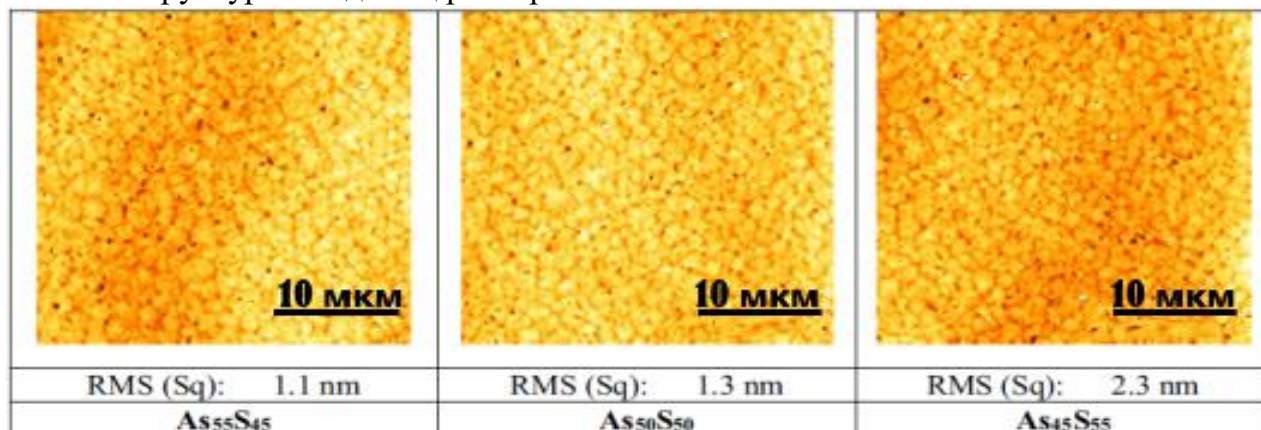


Рисунок 16 - Морфология поверхности пленок As-S с различной стехиометрией

Значения шероховатости пленок варьируется от 1.1 нм для образца As<sub>55</sub>S<sub>45</sub> до 2.3 нм для образца As<sub>45</sub>S<sub>55</sub>. Видно, что шероховатость увеличивается с ростом содержания серы. Следует отметить, что полученные среднеквадратичные значения шероховатости (RMS), по-видимому, являются одними из лучших из опубликованных в научной литературе для халькогенидных пленок системы As-S [6-9]. Это преимущество халькогенидных пленок, полученных предложенных плазмохимическим методом, можно успешно использовать в области фотолитографии и изготовления интегральных оптических схем, где качество поверхности исходных материалов определяет качество и применимость конечных материалов. Также описаны пленки системы As-S, которые были легированы иттербием. Три образца составов As<sub>40</sub>S<sub>59</sub>Yb<sub>1</sub>, As<sub>39</sub>S<sub>57</sub>Yb<sub>4</sub> и As<sub>38</sub>S<sub>55</sub>Yb<sub>7</sub> были синтезированы при постоянной мощности плазмы 50 Вт, соответствующей составу As<sub>40</sub>S<sub>60</sub>, при различных температурах источника иттербия - 600, 650 и 700 °С.

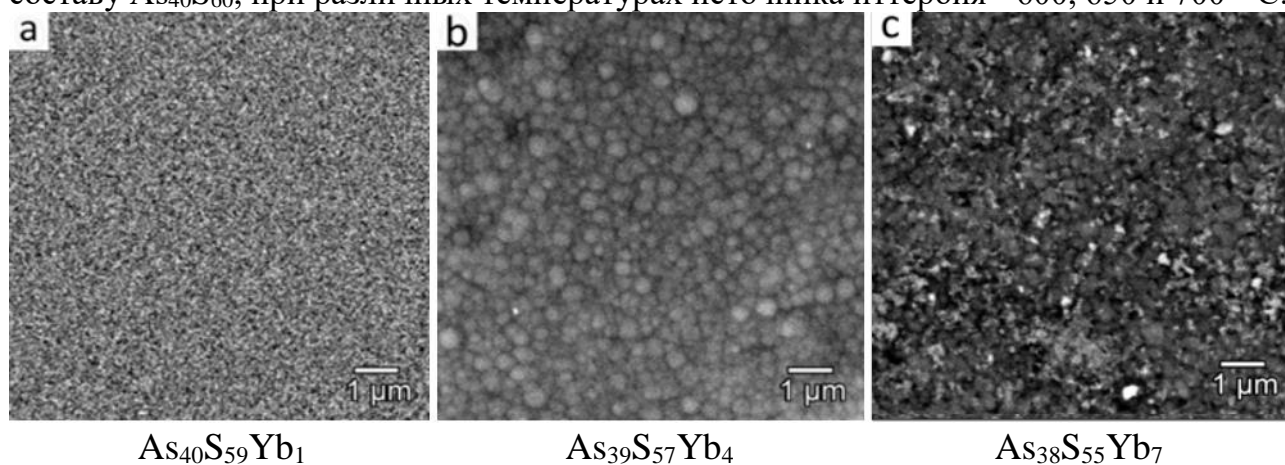


Рисунок 17 - СЭМ-изображения поверхности образцов As<sub>40</sub>S<sub>59</sub>Yb<sub>1</sub> (а), As<sub>39</sub>S<sub>57</sub>Yb<sub>4</sub> (б) и As<sub>38</sub>S<sub>55</sub>Yb<sub>7</sub> (в). Масштабная линейка составляет 1 мкм.

Исходя из суммарных спектров As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, серы и иттербия можно предположить, что иттербий замещает мышьяк в составе As<sub>40</sub>S<sub>60</sub> за счет образования сульфидов иттербия

YbS и Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Как видно из рисунка 17, легирование иттербием существенно влияет на морфологию поверхности пленок системы As-S. В случае допирования на уровне 1 ат. % структура поверхности остается типичной для образцов As<sub>40</sub>S<sub>60</sub>, полученных методом PECVD. Увеличение содержания Yb до 4 ат. % приводит к увеличению шероховатости образцов. И, наконец, в случае концентрации Yb 7 ат. %, обнаруживается дальнейшее увеличение размеров поверхностных кластеров одновременно с увеличением шероховатости поверхности. Таким образом, увеличение содержания иттербия приводит к росту структурных фрагментов и увеличению неоднородности поверхности пленки. Данные Рамановской спектроскопии приведены на рисунке 18а. Спектр 1 образца As<sub>40</sub>S<sub>60</sub> без иттербия дан для сравнения.

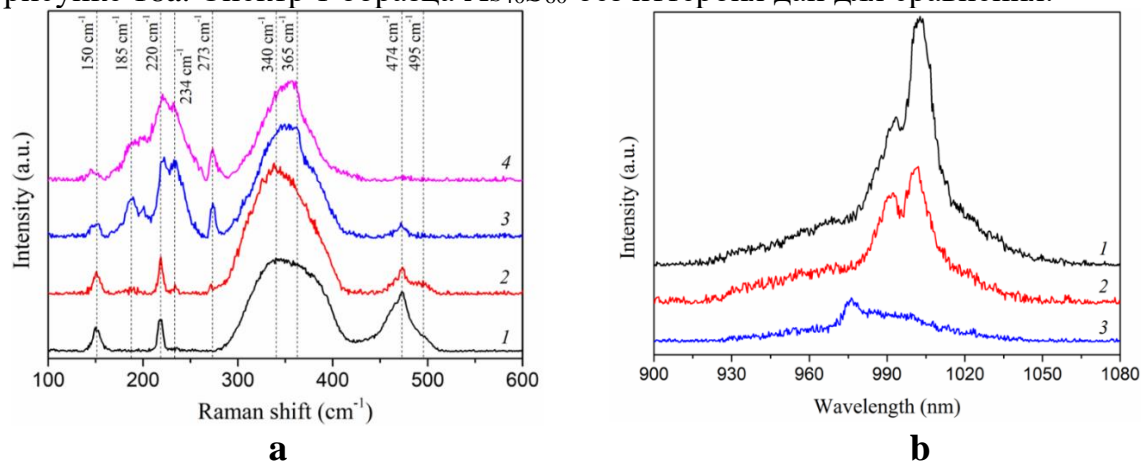
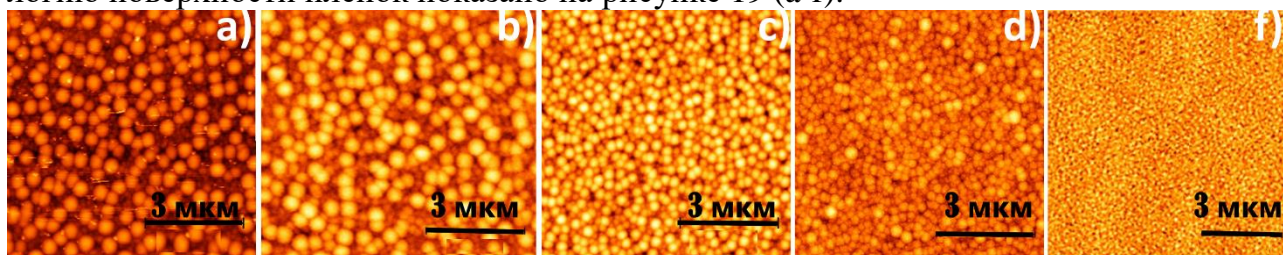


Рисунок 18 - Рамановская спектроскопия (а) и фотолюминесценция образцов (b)  
As<sub>40</sub>S<sub>59</sub>Yb<sub>1</sub>, As<sub>39</sub>S<sub>57</sub>Yb<sub>4</sub> и As<sub>38</sub>S<sub>55</sub>Yb<sub>7</sub>

Добавление 1 ат. % иттербия в образец As<sub>40</sub>S<sub>60</sub> приводит к уменьшению интенсивности линий около 150 и 495 см<sup>-1</sup> и появлению новых пиков при 210 и 273 см<sup>-1</sup>, отнесенных к структурным единицам Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Последующее добавление иттербия до 4 ат. % приводит к резкому снижению интенсивности полос на 150, 475 и 496 см<sup>-1</sup> с одновременным увеличением интенсивности максимумов на 185, 210, 234 и 273 см<sup>-1</sup>. Увеличение интенсивности и уширение пика около 220 см<sup>-1</sup>, вероятно, связано с появлением интенсивного пика при 225 см<sup>-1</sup>, который также связывают со структурой Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Когда содержание иттербия достигло 7 ат. % линии на 474 и 495 см<sup>-1</sup> практически исчезли, однако появился пик на 365 см<sup>-1</sup>, поскольку при увеличении содержания мышьяка сверх стехиометрии As:S-40:60 интенсивность линий, соответствующих колебаниям гомополярных связей As-As в структурах реальгара As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> и в мостиках S<sub>2</sub>As – AsS<sub>2</sub> возрастают. Таким образом, можно предположить, что добавление иттербия в образец As<sub>40</sub>S<sub>60</sub> приводит к образованию структурных единиц сульфида иттербия Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> за счет замещения мышьяка в структурных фрагментах AsS<sub>3/2</sub>. Как видно на рисунке 18b, все синтезированные образцы проявляют фотолюминесценцию при комнатной температуре в диапазоне 930-1030 нм, что относится к излучательным переходам Yb<sup>3+</sup> из возбужденного состояния <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> в основное состояние <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>. С увеличением содержания иттербия в пленках наблюдается заметное уменьшение общей интенсивности люминесценции, что, по-видимому, связано с ее тушением из-за явления самопоглощения [11]. Приведены результаты по получению и физико-химическим свойствам пленок состава As-Se. Для выяснения влияния мощности плазмы на химический состав, структуру и свойства халькогенидных пленок As-Se был получен образец с составом As<sub>25</sub>Se<sub>75</sub> методом CVD (*Chemical Vapor Deposition* или *осаждение из газовой фазы*). Затем при одинаковых соотношениях потоков исходных веществ мощность плазмы изменялась в диапазоне

от 35 до 50 Вт. Увеличение мощности приводит к увеличению концентрации мышьяка в пленках по сравнению со стехиометрией прекурсоров в исходной газовой фазе с 25 до 45 ат%. Оптические эмиссионные спектры смеси (Ar+As+Se) при различных значениях мощности изучались в диапазоне 180÷1100 нм (*здесь не приводятся*). Было установлено, что исходные вещества в газовой фазе попадают в плазму в виде агломератов  $As_4$ ,  $As_2$ ,  $Se_6$ , и  $Se_2$ , которые взаимодействуют со свободными электронами и их диссоциация в плазменном разряде сопровождается образованием возбужденных частиц  $As_2^*$ ,  $As^*$ ,  $Se_2^*$  и  $Se^*$ , вследствие чего наблюдается различие в составе полученных тонких пленок As-Se. Согласно данным рентгенофазового анализа, все изученные пленки As-Se имеют аморфную структуру. Влияние мощности плазменного разряда на морфологию поверхности пленок показано на рисунке 19 (a-f).



<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Образец CVD, <i>RMS</i> =13.3 nm	35 Вт PECVD, <i>RMS</i> =12.1 nm	40 Вт PECVD, <i>RMS</i> =8.3 nm	45 Вт PECVD, <i>RMS</i> =5.6 nm	50 Вт PECVD, <i>RMS</i> = 1.8 nm

Рисунок 19 - Влияние параметров плазменного разряда на морфологию халькогенидных пленок As-Se, а) - CVD процесс без плазмы, б) -f) - последовательное увеличение мощности в плазменном разряде

Рисунок 19а иллюстрирует поверхность образца состава  $As_{25}Se_{75}$ , полученного CVD методом. Можно предположить, что CVD процесс ближе к режиму роста Вольмера-Вебера, когда взаимодействия адатом - адатом более сильны, чем взаимодействия адатома с поверхностью, что приводит к образованию трехмерных кластеров или островков. Шероховатость поверхности (*RMS*) образца CVD является максимальной среди всех остальных и достигает 13.3 нм. Появление плазменного инициирования химических реакций приводит к уменьшению размера структурных кластеров и уменьшению показателей шероховатости поверхности с 12.1 нм при 35 Вт до 1.8 нм при 50 Вт. При плазменной технологии наблюдается тенденция перехода от режима Вольмера-Вебера к режиму Странского-Крастанова, когда процесс характеризуется как слоистым, так и островковым ростом. Переход от островкового роста к послойному росту объясняют достижением некоторой критической толщины слоя в зависимости от химических и физических свойств веществ. Действительно, увеличение мощности приводит, с одной стороны, к изменению химического состава пленок As-Se из-за увеличения концентрации мышьяка. Однако, с другой стороны, условия релаксации и тушения реакционноспособных частиц в плазме и без нее радикально отличаются. В условиях классического CVD процесса релаксация частиц происходит в основном в объеме реактора, тогда как в плазменных условиях релаксация частиц происходит на поверхности подложки. На практике, когда мощность плазмы составляет менее 20 Вт, а температура линий подачи исходных веществ достаточна, мы можем наблюдать смешанный режим, в котором происходят оба процесса – CVD и PECVD. Результаты исследования аморфных пленок As-Se методом спектроскопии комбинационного рассеяния показаны на рисунке 20.

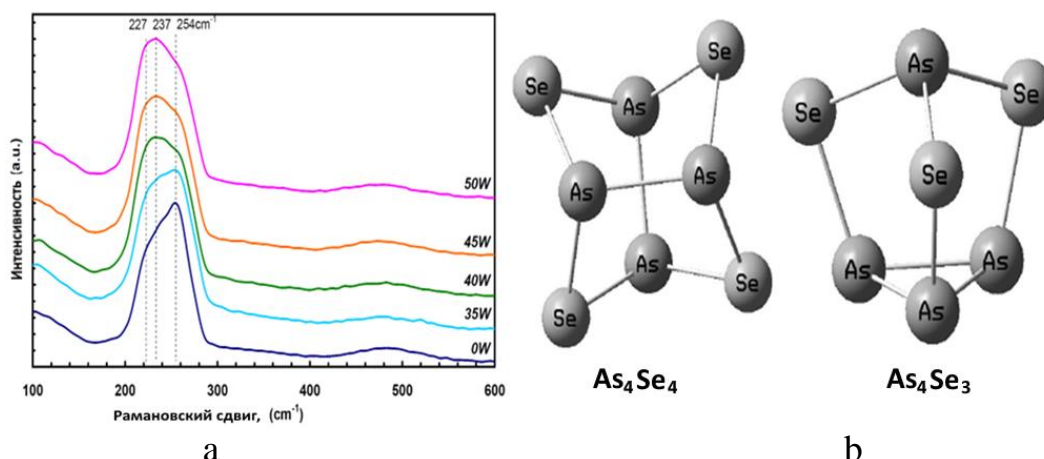


Рисунок 20 - Спектры КР пленок As-Se, полученных при разных мощностях плазмы (а), и схематичная иллюстрация кластеров  $As_4Se_4$  и  $As_4Se_3$  (b) [12]

Во всех спектрах имеется широкая полоса в диапазоне  $200 - 300 \text{ см}^{-1}$ , характерная для системы As-Se в целом, и отвечающая за колебания структурных единиц  $AsSe_3$  ( $227 \text{ см}^{-1}$ ),  $As_4Se_3$  ( $237 \text{ см}^{-1}$ ) и  $As_4Se_4$  ( $254 \text{ см}^{-1}$ ). В случае пленки As-Se, полученной без плазмы, на фоне широкой полосы наблюдается пик на частоте  $254 \text{ см}^{-1}$ , что является признаком преобладания  $As_4Se_4$  в структурной сетке. Последовательное увеличение мощности в плазменном разряде приводит к увеличению концентрации мышьяка в пленках и уменьшению интенсивности полосы около  $254 \text{ см}^{-1}$ . Увеличение мощности плазмы с 35 до 45 Вт приводит к преобладанию пиков от пирамидальных структурных элементов типа  $AsSe_3$  ( $227 \text{ см}^{-1}$ ) и  $As_4Se_3$  ( $237 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, увеличение мощности плазменного разряда сопровождается увеличением содержания фрагментов  $AsSe_3$  и  $As_4Se_3$  в структуре пленок. Оптические свойства пленок As-Se в диапазоне УФ-видимый-ближний ИК были проанализированы на основе измерений спектров пропускания и отражения в диапазоне  $200 - 3000 \text{ нм}$ . Значения оптической ширины запрещенной зоны и показателя преломления тонких пленок As-Se представлены в таблице 2. Оптическая запрещенная зона рассчитывалась по методу Тауца. Показатель преломления определяли по спектрам пропускания и отражения. Таблица 2 - Значения оптической ширины запрещенной зоны и показателя преломления тонких пленок As-Se

Образец	$P_{\text{plasma}}$ (Вт)	$E_g$ (eV)	$n$ ( $\lambda=1000 - 3000 \text{ нм}$ )
$As_{25}Se_{75}$	0	$1.77 \pm 0.05$	$3.10 \pm 0.04$
$As_{32}Se_{68}$	$35 \pm 4$	$1.79 \pm 0.05$	$3.01 \pm 0.04$
$As_{35}Se_{65}$	$40 \pm 4$	$1.82 \pm 0.06$	$2.85 \pm 0.04$
$As_{38}Se_{62}$	$45 \pm 5$	$1.84 \pm 0.06$	$2.70 \pm 0.04$
$As_{45}Se_{55}$	$50 \pm 5$	$1.94 \pm 0.06$	$2.55 \pm 0.04$

Из приведенных данных видно, что с увеличением мощности плазмы край поглощения смещается в длинноволновую область спектра.

Приведены результаты по получению и физико-химическим свойствам пленок состава As-Te. Оптические эмиссионные спектры плазменного разряда смеси (Ar+As+Te) при различных значениях мощности также изучались в диапазоне  $180 \div 1100 \text{ нм}$ . Мощность, подаваемая в плазменный разряд, изменялась в диапазоне  $30 - 50 \text{ Вт}$ . Также, как и в случае системы As-Se, в результате плазменного инициирования исходные вещества As и Te переходят в атомарное возбужденное состояние. Судя по тому, что в спектрах (здесь не приводятся) отсутствуют молекулярные линии As-Te,

можно предположить, что реакция образования твердой фазы As-Te происходит непосредственно на подложке. Поскольку энергия диссоциации  $As_4$ ,  $As_2$  и  $Te_2$  различна, это влияет на содержание As и Te в конечных тонких пленках халькогенидов. Для изучения влияния мощности плазмы на химический состав, структуру и свойства пленок  $As_xTe_{100-x}$ , в первую очередь, был получен образец состава  $As_{20}Te_{80}$  при минимальной мощности генератора 10 Вт. Затем при том же соотношении прекурсоров в газовой фазе были получены образцы пленок разного состава, а мощность плазмы варьировалась в диапазоне от 10 до 60 Вт. При увеличении мощности генератора с 10 до 60 Вт содержание мышьяка увеличивается с 20 до 80 ат. %. Данные ДСК измерений полученных материалов показаны на рисунке 21. Изображения СЭМ дополнительно приведены для каждой пленки во вставке, чтобы проиллюстрировать морфологию поверхности. Кривая ДСК образца  $As_{20}Te_{80}$  имеет три экстремума, характеризующие экзотермические процессы кристаллизации при 415.8, 482.1, 514.9 К и один, относящийся к процессу стеклования при 373 К. Ранее в научной литературе сообщалось только об одном процессе кристаллизации при 415 К и стекловании при 373 К для объемных образцов  $As_xTe_{100-x}$  с содержанием мышьяка ниже 40 ат.%. Согласно литературным данным, фазовый состав халькогенидных материалов зависит от способа их получения причем процесс стеклования с  $T_g=373$  К объясняется переходом исходного стекла в переохлажденный расплав, а процесс кристаллизации с  $T_{c1}=415$  К приводит к образованию гексагональной фазы теллура. В случае образца  $As_{20}Te_{80}$ , полученного в плазме, мы видим два дополнительных процесса кристаллизации, связанные с образованием фазы AsTe с кубической гранцентрированной решеткой и фазы  $As_2Te_3$  с моноклинной кристаллической решеткой ( $T_{c2}=482.1$  и  $T_{c3}=514.9$  К, соответственно), которые ранее не наблюдались.

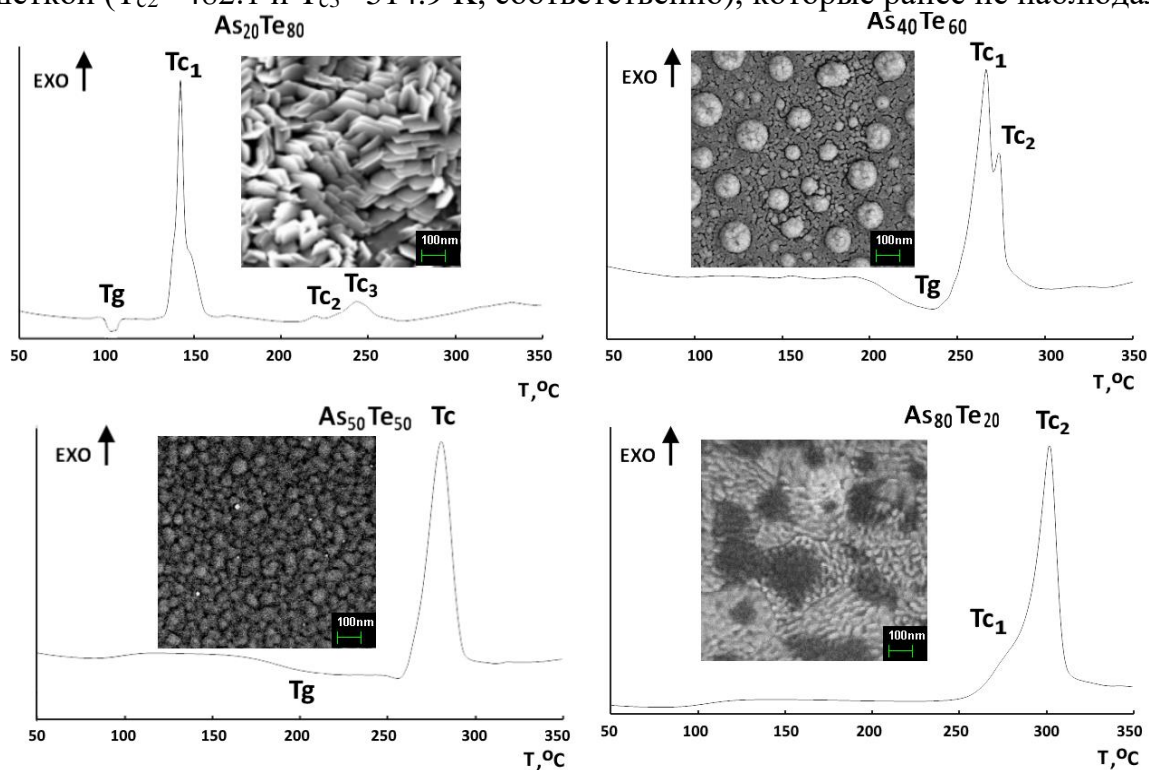


Рисунок 21 - ДСК данные пленок As-Te

Кривая ДСК образца состава  $As_{40}Te_{60}$  обладает едва заметным переходом, связанным с образованием гексагонального теллура при 415К, и одним эндотермическим переходом, относящемуся к процессу стеклования при 518.6 К с

двумя последующими кристаллизациями при 524.4 и 553.5 К из-за образования AsTe и As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> фаз. Образец As<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> имеет одну T<sub>g</sub> при 473 К и одну T<sub>c</sub> при 520 К, что соответствует образованию кристаллической фазы AsTe. И, наконец, образец As<sub>80</sub>Te<sub>20</sub> имеет две температуры кристаллизации при 544 и 574.1 К, относящиеся к кристаллическим фазам AsTe и As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Избыток мышьяка, который обычно находится в аморфном состоянии, не проявил себя с точки зрения фазовых переходов в измеряемом диапазоне значений температуры. На рисунке 22 представлены характерные спектры комбинационного рассеяния света для пленок As-Te в зависимости от состава, а также для сравнения спектры пленки кристаллического теллура и аморфного мышьяка. Все приведенные спектры системы As-Te демонстрируют три широкие полосы, относящиеся к вибрации элементов структурной сетки: Te-Te (~160 см<sup>-1</sup>), As-Te (~197 см<sup>-1</sup>) и As-As (~236 см<sup>-1</sup>). Как показано ранее, фазы AsTe и As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> могут быть легко преобразованы при изменении условий получения, что отражается в изменении соответствующей интенсивности полос. Происходящее преобразование структуры путем изменения состава либо отжига обусловлено равными энергиями связей (As-As: 134.2 кДж/моль, As-Te: 137.0 кДж/моль, Te-Te: 137.9 кДж/моль).

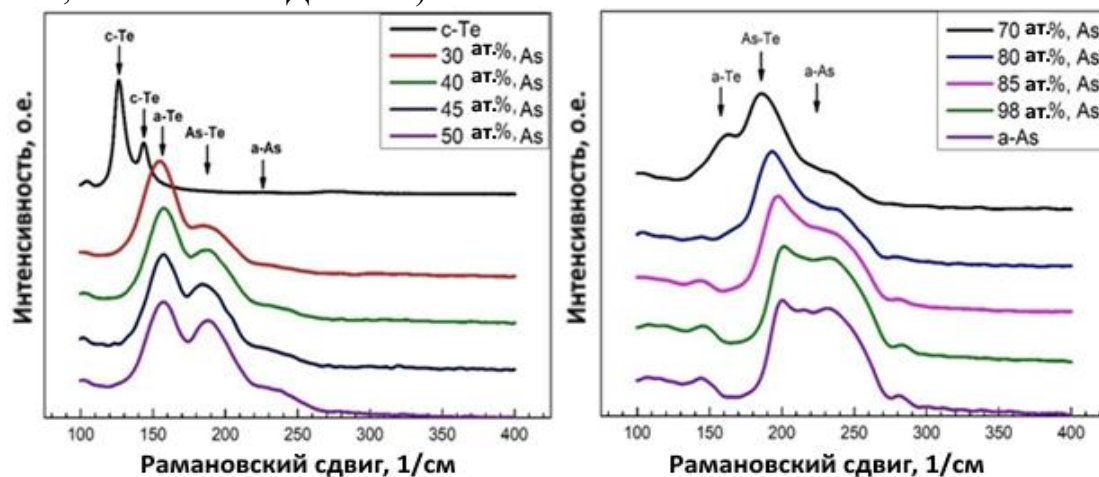
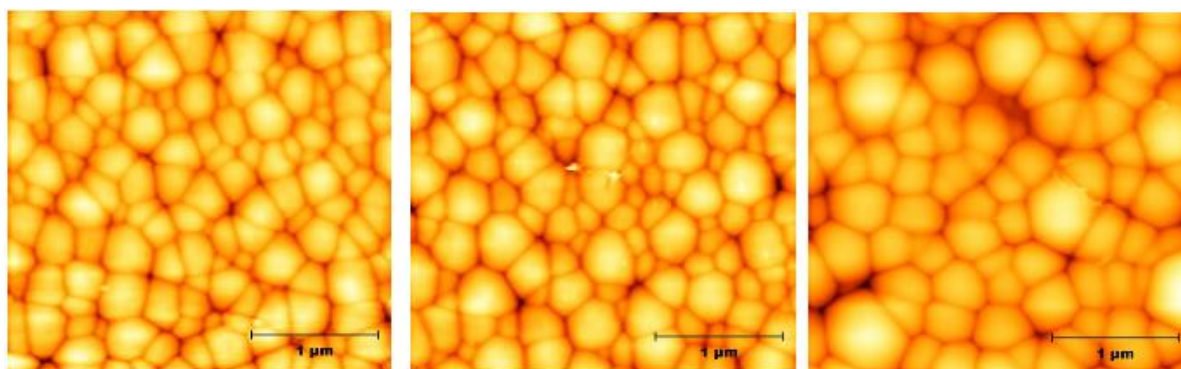


Рисунок 22 - Рамановские спектры пленок As-Te с различным составом

Приведены результаты по получению и физико-химическим свойствам пленок тройной системы As-Se-Te. Выполнена эмиссионная диагностика процесса, которая показала, что в результате плазменного инициирования исходные вещества As, Se и Te переходят в атомарные возбужденные состояния. В спектрах (здесь не приводятся) отсутствуют молекулярные линии молекулярных фрагментов As-Te, As-Se и Se-Te. Можно предположить, что реакция образования твердой фазы As-Se-Te происходит непосредственно на подложке. Получены данные о влиянии мощности плазмы на состав пленок системы As-Se-Te. С увеличением подводимой энергии с 30 до 50 Вт содержание мышьяка уменьшается с 55 до 45 ат. %, содержание селена монотонно уменьшается с 25 до 10 ат. %, а содержание Te увеличивается с 20 до 45 ат. %. Влияние мощности плазмы на морфологию поверхности пленок As-Se-Te показано на рисунке 23. Из данных изображений можно сделать вывод, что с увеличением подводимой энергии от 30 до 50 Вт шероховатость пленок увеличивается (Rms (Sq)) с 3.6 до 13.4 нм.



$As_{55}Se_{25}Te_{20}$

Rms (Sq): 3.6 nm

$As_{50}Se_{15}Te_{35}$

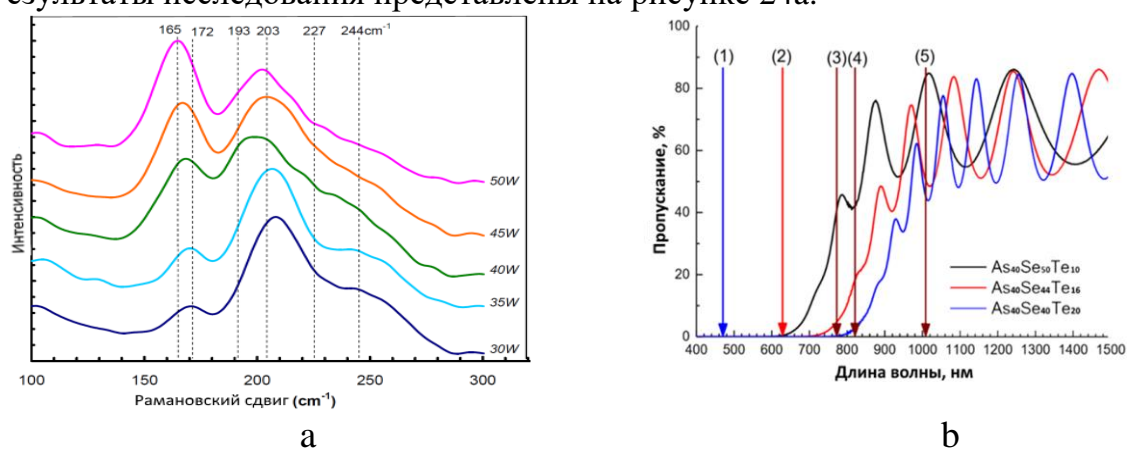
R

$As_{45}Se_{10}Te_{45}$

Rms (Sq): 13.4 nm

Рисунок 23 - Результаты АСМ исследования поверхности пленок As-Se-Te

Пленки были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеивания. Результаты исследования представлены на рисунке 24а.



а

б

Рисунок 24 - а- Раман спектры, б- спектры пропускания образцов As-Se-Te в зависимости от состава:  $As_{40}Se_{60-x}Te_x$  ( $x=10, 16$  и  $20$  ат. %)

Кривые имеют широкую полосу, состоящую из нескольких максимумов, характерных для аморфной фазы As-Se-Te. Основная линия находится на  $201\text{ см}^{-1}$  и принадлежит структурным фрагментам  $AsSe_{3-x}Te_x$ .

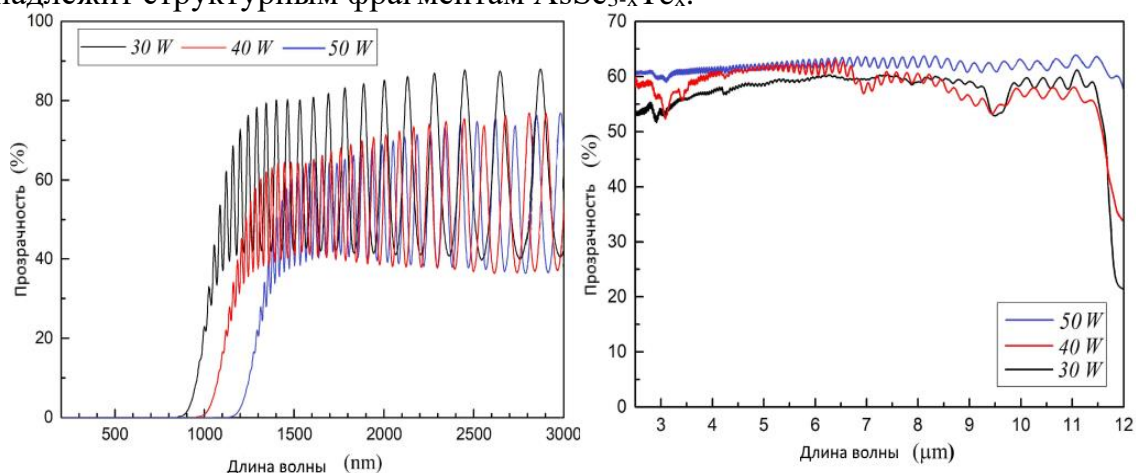


Рисунок 25 - Оптические свойства пленок As-Se-Te

В шестой главе представлены результаты модификации халькогенидных пленок тройной системы As-Se-Te непрерывным и фемтосекундным лазерным излучением.



Менее интенсивные полосы при 228 и 245 см<sup>-1</sup>, обнаруживаемые в спектрах объектов, полученных при более низких значениях мощности (30-35 Вт), относятся к структурным фрагментам AsSe<sub>3/2</sub>. Оптические свойства пленок As-Se-Te в УФ и видимой областях спектра были проанализированы на основе измерений спектров пропускания и отражения (рисунок 24b). На рисунке 25 представлены спектры пропускания в диапазоне 300 – 3000 нм и в спектральном диапазоне 2.5 – 12 мкм пленок As-Se-Te в зависимости от мощности. Пленки демонстрируют высокую степень прозрачности (около 60%) в спектральном диапазоне 1 – 12 мкм. С увеличением мощности плазмы край поглощения смещается в длинноволновую область спектра. Проведены эксперименты по исследованию влияния лазерного излучения на оптические и структурные свойства образцов халькогенидных пленок системы As-Se-Te. Выбор тройной системы обусловлен ранее обнаруженным фактом, что пленки бинарной системы As-Te обладают окном прозрачности в области от 1.2 до 20 мкм и не могут быть подвергнуты модификации в режиме двухфотонного поглощения, а в режиме линейного поглощения наблюдались только термические эффекты, приводящие к кристаллизации пленки или ее разрушению. В то же время эффекты структурной модификации бинарной системы As-Se оказались обратимыми. Были получены образцы пленок с тремя составами As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub> (x= 10, 16 и 20 ат. %) на подложке из кристаллического сапфира. Модификация проводилась в областях собственного поглощения, области Урбаха и области слабого поглощения образцов. Толщина пленок исследуемых образцов составляла порядка 1.3 мкм, что позволило провести модификацию по глубине, за исключением лазера с длиной волны 473 нм, на которой все излучение поглощалось в приповерхностном слое. Прежде всего были изучены процессы фотопотемнения халькогенидных пленок при непрерывном лазерном облучении. Максимальный эффект наблюдался при использовании лазера с длиной волны 785 нм при плотности мощности 3 Вт/см<sup>2</sup>. Геометрические параметры полученных волноводов в основном определялись геометрическими параметрами сфокусированного пятна. Ширина области модификации в случае непрерывного лазерного воздействия на длине волны 632.8 нм составляла около 1 мкм, а в случае фемтосекундного воздействия на длине волны 808 нм – около 3 мкм. Ширина канала практически во всех случаях составляла около 1 мкм. Изменения структуры халькогенидных пленок в результате модификации были изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Было установлено, что в зоне модификации, по-видимому, происходит перераспределение компонентов структуры, а именно, пирамиды As-Se-Te (209 см<sup>-1</sup>) смешанного типа преобразуются в структурные единицы AsSe<sub>3</sub> (170 см<sup>-1</sup>) и AsTe<sub>3</sub> (244 см<sup>-1</sup>). Исследование волноведущих свойств данной структуры проводилось на длине волны лазерного излучения 850 нм.

Исходя из полученных параметров, можно сказать, что полученные планарные волноводы являются многомодовыми с градиентным профилем показателя преломления. Продемонстрированы возможности формирования планарных волноведущих структур оптическими методами. Приводятся примеры формирования таких базовых элементов интегральной оптики, как каналный, полосковый и гребенчатый волновод, микрорезонатор. Используя методику лазерного распыления в вакууме, на образце As<sub>43</sub>Se<sub>37</sub>Te<sub>20</sub> был получен приподнятый волновод, а на образце As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>/As<sub>40</sub>Se<sub>50</sub>Te<sub>10</sub>/As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> – гребенчатый (составной) волновод.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Впервые разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия в сложных реакционных газовых смесях (Ga-O<sub>2</sub>-Ar), (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar), (Ga-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar), осуществлен анализ и оптимизация условий проведения процесса с целью получения методом гетероэпитаксиального роста пленок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по своим параметрам близких к эпитаксиальным. Полученный материал имеет ярко выраженную текстуру, характерную для эпитаксиальных пленок - шероховатость порядка 0.64 нм и полную ширину кривой качания на полувысоте - 6.5°. На базе синтезированных материалов созданы диоды Шоттки.
2. Впервые разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия, легированных нитридом галлия, цинком и алюминием непосредственно в процессе плазмохимического осаждения в широком диапазоне составов. Впервые получены образцы наноструктурированных тонких пленок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных GaN, при этом содержание GaN варьировалось от 0 до 10 мол. %, ZnO, в которых содержание ZnO варьировалось от 0 до 10 мол.% и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где содержание алюминия варьировалось от 0 до 8 мол.%.
3. Впервые разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза наноструктурированных и эпитаксиальных тонких пленок оксида цинка, изучены параметры процесса и определены механизмы взаимодействия прекурсоров в плазме. Установлено, что плазмохимический процесс получения тонких пленок ZnO может реализовываться по двум вероятным механизмам - радикальному и ионному, которым соответствуют две основные активные частицы - ZnO\* и [OZnO]<sup>+</sup>, что, по-видимому, обеспечивает многообразие формирующихся структурных единиц твердой фазы – наностержни, наноклубы, наночешуйки и т.д. Показано, что при мощности плазменного разряда 100 Вт на подложке из с-сапфира (0001) происходит формирование эпитаксиального слоя оксида цинка с величиной полной ширины кривой качания на полувысоте - 1.0°.
4. Впервые разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза тонких пленок халькогенидных систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, установлено влияние параметров процесса на их физико-химические свойства. Методами АСМ и СЭМ показано, что полученные халькогенидные материалы обладают лучшими показателями качества поверхности, из когда-либо опубликованных в научной литературе (шероховатость ≥8 нм), с точки зрения химической и структурной однородности, а также морфологии поверхности (нами получено - шероховатостью 1-3 нм), что имеет принципиальное значение для создания на их основе элементов интегральной оптики.
5. Впервые разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза тонких пленок системы As-S, легированных иттербием в широком диапазоне составов, в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы с использованием в качестве прекурсоров моносulfида мышьяка, элементарного иттербия и высокочистой серы с целью выявления особенностей структурных и оптических свойств полученных образцов, что дает возможность создания планарных активных оптических элементов.

**Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.** Полученные результаты в случае синтеза поликристаллических и эпитаксиальных пленок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях гетероэпитаксиального роста позволяют существенно упростить и удешевить методы синтеза полупроводниковых материалов на основе оксида галлия, а также,

учитывая возможность допирования электроактивными примесями в рамках одного вакуумного цикла, разработать технологию создания новых устройств силовой микроэлектроники и нанофотоники. На основе полученных материалов совместно с Лабораторией широкозонных полупроводников и приборов НИТУ «МИСиС» (руководитель – к.т.н., профессор кафедры ППЭ и ФПП А.Я. Поляков), созданы диоды Шоттки. Образцы, выращенные на подложках из монокристаллического кремния, были проводящими n-типа с низкой плотностью доноров. ВАХ, измеренная на диоде Шоттки, показала приемлемое выпрямление, но высокое последовательное сопротивление  $4.8 \times 10^4$  Ом, высокую плотность тока утечки и коэффициент идеальности, близкий к 2. Измерения емкости-напряжения дали чистую концентрацию доноров  $1.3 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup> при 100 Гц. Спектры адмиттанса (проводимость  $G$  по переменному току, деленная на угловую частоту  $\omega$ ) показали два пика, один с энергией активации 0.035 эВ, близкой к энергии ионизации доноров Si в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, другой около 0.7 эВ, близкий к энергии ловушек электронов E2\*. На основе образцов наноструктур оксида галлия, легированных нитридом галлия, созданы высокочувствительные газовые сенсоры. Разработка нового плазмохимического метода синтеза структур на основе оксида цинка позволяет получать более дешевые высокочувствительные газовые сенсоры, в том числе - многослойные и мультикомпонентные оксидные матрицы, для будущих устройств «электронного нюха». Разработанные способы защищены патентами: №218.016.2604 РФ «Способ вакуумной очистки теллура от углеродсодержащих наноразмерных гетеровключений» от 13.02.2018 и 216.015.42FE РФ «Плазмохимический способ получения халькогенидных стекол системы As-S и устройство для его реализации» от 19.10.2018. На основе полученных халькогенидных материалов совместно с лабораторией функциональных материалов ННГУ им. Лобачевского (руководитель – д.ф.-м. н. Машин А.И.) и лабораторией сверхсильных лазерных полей ИПФ РАН (руководитель - д.ф.-м. н. Степанов А.Н.) была разработана технология создания халькогенидных структур для элементов оптики и нанофотоники, получены образцы планарных волноведущих структур.

Основные разделы диссертационной работы были выполнены в рамках следующих проектов: РФФИ 15-19-00147 «Плазменная аддитивная технология получения высокочистых халькогенидных стекол и создание на их основе 3-D элементов микрофотоники и оптоэлектроники ИК диапазона с использованием фемтосекундного лазерного излучения», РФФИ 15-42-02402 «Разработка физико-химических основ технологии получения высокочистых стекол системы As-S в низкотемпературной аргоновой плазме», РФФИ 16-08-00777 «Разработка физико-химических основ технологии глубокой очистки серы методом плазмохимической дистилляции в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы при пониженном давлении с последующей кристаллизацией», в которых соискатель принимал участие в качестве основного исполнителя, а также проектов: РФФИ 19-19-00510 «Разработка физико-химических основ плазмохимического получения тонких пленок оксида галлия для устройств микроэлектроники с высокой потребляемой мощностью и УФ-диодов Шоттки», РФФИ 20-08-00237 «Разработка научных основ универсального плазмохимического метода синтеза наноструктур оксида цинка для создания люминесцентных устройств, солнечных элементов, газовых- и биосенсоров нового поколения, в которых соискатель являлся руководителем. Ряд исследований проведен при финансовой поддержке Программы академического лидерства «Приоритет 2030» ННГУ (проект Н-474-99\_2021-2023).

### Список цитируемой литературы

1. Pearton S. J. et al. A review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, processing, and devices // Applied Physics Reviews. 2018, V. 5, 011301
2. Cauda V. et al. Nanostructured ZnO Materials: Synthesis, Properties and Applications Springer Berlin Heidelberg, Handbook of Nanomaterials Properties. 2014.
3. Adam J-L., Zhang X. Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications // Woodhead Publishing. Handbook. 2014. P. 555. eBook ISBN: 9780857093561
4. López I. et al. Structural and Luminescence Properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Zn Micro- and Nanostructures // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 2018.
5. Afonassenko T. N et al. Synthesis and properties of  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017, 91, pp.1939 – 1945.
6. González-Leal J.M et al. Structural and optical characterization of amorphous AsS and AsSe films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // J. Non-Cryst. Solids. 2004 V. 345 – 346 pp. 88 – 92.
7. I. Nagels. Plasma-enhanced chemical vapor deposition and structural characterization of amorphous chalcogenide films // Физика и техника полупроводников. 1998, V. 32 № 8 pp. 958-963.
8. Farm E. et al. As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films deposited by atomic layer deposition // J. VaP. Sci. Technol. A. 2017 V. 35, 01B114
9. Tan W.P. et al. Optical characterization of a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films prepared by magnetron sputtering // J. of Appl. Phys. 2010 V. 107, 033524
10. Babeva T. Grain-size effect on the optical properties of vacuum deposited nanocrystalline As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films // J. of Optoelectronics and Advances Materials. 2007 V. 9(1):170
11. Galstyan A. и др. Role of iodine in the solubility of Tm<sup>3+</sup> ions in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6(1), pp. 230 – 243.
12. Sarsembinov Sh. et al. Differences in local structure between amorphous As–Se films prepared by different methods // Semicond. Sci. Technol. 2002 V. 17 1072

### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

#### Патенты и монографии

1. Воротынцев В.М., Мочалов Л.А., Степанов А.Н., Воротынцев А.В., Корытин А.И., Мурзанев А.А., Ромашкин А.В. Получение высокочистых халькогенов, халькогенидов и их лазерная модификация: учебное пособие. Нижний Новгород.: НГТУ им. Алексеева Р.Е., 2017, 177 с, тираж – 500 экз.
2. Мочалов Л.А., Воротынцев В.М. Получение планарных халькогенидных структур методом плазмохимического осаждения и их лазерная модификация. Нижний Новгород.: НГТУ им. Алексеева Р.Е., 2019, 159 с, тираж – 500 экз.
3. Мочалов Л.А., Логунов А.А. Воротынцев В.М., Плазмохимический синтез тонких пленок халькогенидов мышьяка и их модификация фемтосекундным лазером. - Нижний Новгород.: НГТУ им. Алексеева Р.Е., 2020, 131 с, тираж – 500 экз.
4. Патент №218.016.2604 РФ, Способ вакуумной очистки теллура от углеродсодержащих наноразмерных гетеровключений / Нежданов А.В., Машин А.И., Мочалов Л.А. – Оpubл.13.02.2018
5. Патент №216.015.42FE РФ, Плазмохимический способ получения халькогенидных стекол системы As-S и устройство для его реализации/ Степанов А. Н., Нежданов А. В., Машин А. И., Воротынцев В. М., Стриковский А.В., Костров А.В., Мочалов Л.А. – Оpubл. 19.10.2018

### Статьи в рецензируемых журналах (ВАК, Scopus, WoS)

1. Sazanova T. Influence of Temperature Parameters on Morphological Characteristics of Plasma Deposited Zinc Oxide Nanoparticles / T. Sazanova, **L. Mochalov**, A. Logunov, M. Kudryashov, D. Fukina, M. Vshivtsev, I. Prokhorov, P. Yunin, K. Smorodin, A. Atlaskin and A. Vorotyntsev // *Nanomaterials*. 2022, V. 12 (11), 1838
2. **Mochalov L.** Heteroepitaxial Growth of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films of Various Phase Composition by Oxidation of Ga in Hydrogen-Oxygen Plasmas / L. Mochalov, A. Logunov, M. Kudryashov, I. Prokhorov, T. Sazanova, P. Yunin, V. Pryakhina, I. Vorotyntsev, V. Malyshev, A. Polyakov and S. Pearton // *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*. – 2021 – V. 10 (7) – 073002.
3. **Mochalov L.** Plasma-Chemical Synthesis of Ytterbium Doped As–S Thin Films / L. Mochalov, M. Kudryashov, A. Logunov, A. Kovalev, V. Vorotyntsev // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2021 – V. 41 (6) – P. 1661–1670.
4. **Mochalov L.** Preparation of gallium of the special purity for semiconductors and optoelectronics / L. Mochalov, A. Logunov, V. Vorotyntsev. // *Separation and Purification Technology*. – 2021 – V. 258(1) – 118001
5. **Mochalov L.** Synthesis of gallium oxide via interaction of gallium with iodide pentoxide in plasma / L. Mochalov, A. Logunov, D. Gogova, S. Zelentsov, I. Prokhorov, N. Starostin, A. Letnianchik, V. Vorotyntsev // *Optical and Quantum Electronics*. – 2020 – V. 52 – 510
6. **Mochalov L.** Optical emission spectroscopy of lead sulfide films plasma deposition / L. Mochalov, D. Dorosz, M. Kochanowicz, A. Logunov, A. Letnianchik, N. Starostin, S. Zelentsov, G. Boreman, V. Vorotyntsev // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2020 – V. 241 – 118629
7. **Mochalov L.** Plasma-chemical purification of iodine / L. Mochalov, A. Logunov, D. Gogova, S. Zelentsov, I. Prokhorov, N. Starostin, A. Letnianchik, V. Vorotyntsev. // *Separation and Purification Technology*. – 2020 – V. 238 – 116446
8. **Mochalov L.** Characteristics of the Te-based chalcogenide films dependently on the parameters of the PECVD process // L. Mochalov, A. Logunov, A. Markin, A. Kitnis, V. Vorotyntsev // *Optical and Quantum Electronics*. – 2020 – V. 52(4) – 197
9. **Mochalov L.** Plasma-Chemistry of Arsenic Selenide Films: Relationship Between Film Properties and Plasma Power/ L. Mochalov, A. Logunov, A. Kitnis, V. Vorotyntsev // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2020 – V. 40(1) – P. 407-421.
10. **Mochalov L.** Modification of the plasma-prepared As–Se–Te films and creation on their base the planar waveguides by continuous laser writing/ L. Mochalov, A. Logunov, I. Vorotyntsev, V. Vorotyntsev // *Optical and Quantum Electronics*. – 2019 – V. 51 – P. 280 – 292.
11. **Usanov D.** Some insights into the mechanism of photoluminescence of As-S-based films synthesized by PECVD / D. Usanov, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, I. Krivenkov, A. Markelov, V. Trushin, L. Mochalov, D. Gogova, A. Mashin // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019 – V. 513 – P. 120 – 124.
12. **Mochalov L.** Structural and optical properties of As-Se-Te chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / L. Mochalov, A. Logunov, V. Vorotyntsev // *Materials Research Express*. – 2019 – V. 6(5) – C. 125 – 132.
13. Kudryashov M. A novel plasma-based method for synthesis of As-Se-Te films: Impact of plasma parameters on the structure, composition, and optical properties / M.

- Kudryashov, **L. Mochalov**, A. Nezhdanov, R. Kornev, A. Logunov, D. Usanov, A. Mashin, G. De Filpo, D. Gogova // *Superlattices and Microstructures*. – 2019 – V. 128 – P. 334 – 341.
14. **Mochalov L.** Enhancement of IR transparency of arsenic sulfide materials via plasmachemical conversion of the initial arsenic monosulfide in the low-temperature RF plasma / L. Mochalov, A. Logunov, R. Kornev, S. Zelentsov, A. Mashin // *Journal of Physics D Applied Physics*. – 2019 – V. 52 – 015203
  15. Ромашкин А.В. Структурная модификация фемтосекундным лазерным излучением пленок халькогенидного стекла  $As_{50}S_{50}$ , полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы / А.В. Ромашкин, А.А. Мурзанев, А.М. Киселев, А.И. Корытин, М.А. Кудряшов, А.В. Нежданов, **Л.А. Мочалов**, А.И. Машин, А.Н. Степанов // *Оптика и спектроскопия*. – 2018 – Т. 124 Вып. 5 – С. 706–712
  16. **Mochalov L.** A novel method for synthesis of arsenic sulfide films employing conversion of arsenic monosulfide in a plasma discharge / L. Mochalov, A. Logunov, S. Zelentsov, M. Kudryashov, A. Nezhdanov, D. Gogova, A. Mashin // *Superlattices and Microstructures*. – 2018 – V. 120 – P. 264 – 271.
  17. **Mochalov L.** Purification of tellurium through thermal decomposition of plasma prepared tellurium hydride / L. Mochalov, A. Logunov, A. Mashin, V. Vorotyntsev // *Separation and Purification Technology*. – 2018 – V. 204 – C. 276-280.
  18. **Mochalov L.** Infrared and Raman spectroscopy study of As–S chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / L. Mochalov, D. Dorosz, M. Kudryashov, A. Nezhdanov, D. Usanov, D. Gogova, S. Zelentsov, A. Boryakov, A. Mashin // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018 – V. 193 – P. 258 – 263.
  19. **Mochalov L.** Investigation of the composition-structure-property relationship of  $As_xTe_{100-x}$  films prepared by plasma deposition / L. Mochalov, D. Dorosz, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, S. Zelentsov, D. Usanov, A. Logunov, A. Mashin, D. Gogova // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018 – V. 191 – P. 211 – 216.
  20. **Mochalov L.** Optical emission of two-dimensional arsenic sulfide prepared by plasma / L. Mochalov, A. Nezhdanov, A. Logunov, M. Kudryashov, I. Krivenkov, A. Vorotyntsev, D. Gogova, A. Mashin // *Superlattices and Microstructures*. – 2018 – V. 114 – P. 305 – 313
  21. Vorotyntsev V. The capture of nanosized particles by the directional crystallization of sulfur/ V. Vorotyntsev, A. Petukhov, **L. Mochalov**, M. Salnikova, V. Malyshev // *Separation and Purification Technology*. – 2018 – V. 199 – C. 214-221.
  22. **Mochalov L.** Structural and optical properties of arsenic sulfide films synthesized by a novel PECVD-based approach / L. Mochalov, M. Kudryashov, A. Logunov, S. Zelentsov, A. Nezhdanov, A. Mashin, D. Gogova, G. Chidichimo, G. De Filpo // *Superlattices and Microstructures*. – 2017 – V. 111 – P. 1104 – 1112.
  23. **Mochalov L.** Synthesis and properties of  $As_xTe_{100-x}$  films prepared by plasma deposition via elemental As and Te / L. Mochalov, A. Nezhdanov, A. Strikovskiy, M. Gushin, G. Chidichimo, G. De Filpo, A. Mashin // *Opt. Quant. Electron*. – 2017 – V. 49 – P. 274.

24. **Mochalov L.** Influence of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Parameters on Characteristics of As–Te Chalcogenide Films / L. Mochalov, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, A. Logunov, A. Strikovskiy, M. Gushchin, G. Chidichimo, G. De Filpo, A. Mashin // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2017 – V. 37 – P. 1417 – 1429.
25. **Mochalov L.** A new method for synthesis of As-Te chalcogenide films / L. Mochalov, A. Nezhdanov, D. Usanov, A. Markelov, V. Trushin, G. Chidichimo, G. De Filpo, D. Gogova, A. Mashin // *Superlattices and Microstructures.* – 2017 – V. 111 – P. 173 – 180.
26. **Mochalov L.** Comparison of optical properties and impurities content of Ge-Sb-S-I glasses prepared by different methods / L. Mochalov, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, A. Mashin, A. Stepanov, A. Korytin, A. Vorotyntsev, V. Vorotyntsev // *Optical Materials Express.* – 2016 – V. 6(12). – C. 3759 – 3765.
27. **Mochalov L.** Influence of the preparation technique on the optical properties and content of heterophase inclusions of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glasses / L. Mochalov, A. Lobanov, A. Nezhdanov, A. Mashin, M. Kudryashov, A. Strikovskiy, A. Kostrov, A. Vorotyntsev, V. Vorotyntsev. // *Optical Materials Express.* – 2016 – V. 6(11) – C. 3507 – 3517.
28. Yashunin D. Comparative study of nonlinear optical properties of Ge-S-I glasses with different macrocompositions / D. Yashunin, A. Nezhdanov, A. Murzanev, Yu. Malkov, M. Kudryashov, A. Mashin, **L. Mochalov**, A. Korytin, A. Vorotyntsev, V. Vorotyntsev, A. Stepanov // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2016 – V. 453 – C. 84 – 87.
29. **Mochalov L.** Compositionai dependence of the non-linear optical properties of glasses in the Ge<sub>x</sub>S<sub>100-x</sub>I<sub>10</sub> system / L. Mochalov, A. Romashkin, A. Korytin, A. Stepanov, A. Murzanev // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 2016 – V. 83(6) – C. 276 – 277.
30. A.V. Vorotyntsev. PECVD synthesis of As–S glasses / A. Vorotyntsev, **L. Mochalov**, A. Nezhdanov, V. Vorotyntsev, A. Mashin // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2016 – V. 89(2) – C. 179 – 184.
31. Yashunin D. Fabrication of microchannels in fused silica using femtosecond Bessel beams / D. Yashunin, Yu. Malkov, **L. Mochalov**, A. Stepanov // *Journal of Applied Physics.* – 2015. – V. 118(9) – C. 93 – 106.
32. **Mochalov L.** Investigation of the process of hydrogen reduction of <sup>32</sup>S from <sup>32</sup>SF<sub>6</sub> via RF capacitive plasma discharge Mochalov L., Kornev, R., Sennikov, P.G. // *Journal of Fluorine Chemistry.* – 2014. – V. 160 - C. 48–51.

#### Тезисы докладов конференций

1. **Mochalov L.A.** Gallium oxide thin films synthesis in different phase composition by gallium interaction with oxygen in oxygen-hydrogen plasma on silicon substrates / L.A. Mochalov, A.A. Logunov, I.O. Prokhorov // *International Scientific Practical Conference Materials science, shape-generating technologies and equipment 2021 (ICMSSTE 2021), 17-20 May 2021, Yalta, Russian Federation, IOP Publishing Ltd – 2021 – V. 1967(113) – 012036*
2. Kudryashov M.A. Direct one-stage plasma-chemical synthesis of chalcogenide films doped with ytterbium / M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, **L.A. Mochalov** // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2021 – V. 1967(1) – 012005
3. **Mochalov L.A.** Surface morphology of nanostructured zinc oxide materials obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition / **L.A. Mochalov**, A.A. Logunov, I.O. Prokhorov // *Journal of Physics: Conference Series.* - 2021 – V. 1967(1) – 012049

4. Mochalov L.A. Plasma-chemical deposition of gallium oxide layers by oxidation of gallium in the hydrogen-oxygen mixture / L.A. Mochalov, A.A. Logunov, M.A. Kudryashov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021 – V. 1967(1) – 012037
5. **Мочалов Л.А.** Гетероэпитаксиальный плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия / **Л.А. Мочалов**, А.А. Логунов, И.О. Прохоров, М.А. Кудряшов // *Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии*. (13 – 17 сентября 2021 г., Иваново, Россия) *Сборник трудов/ Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2021.* – 114 с. УДК 533.9 + 541.1
6. Прохоров И.О. Осаждение тонких пленок оксида цинка в аргон-кислородной плазме / И.О. Прохоров, **Л.А. Мочалов**, А.А. Логунов, Кудряшов М.А. // *Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии*. (13 – 17 сентября 2021 г., Иваново, Россия) *Сборник трудов/ Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2021.* – 114 с. УДК 533.9 + 541.1
7. Sazanova T. Influence of plasma power on the size distribution of deposited zinc oxide nanorods / T. Sazanova, **L. Mochalov**, A. Logunov, D. Fukina and I. Vorotyntsev // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2021 – P. 1155 – 012093
8. Mochalov L. Gallium oxide films prepared by oxidation of gallium in oxygen-hydrogen plasma / L. Mochalov, A. Logunov, T. Sazanova, Daniela Gogova, S. Zelentsov, P. Yunin, I. Prokhorov, V. Malyshev; V. Vorotyntsev // *22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, Bari, Italy, - 2020 – pp. 1 – 4.
9. Nezhdanov A.V. Plasma Prepared Arsenic Sulfide Luminescent Quantum Dots / A.V. Nezhdanov, L.A. Mochalov, A.A. Logunov, M.A. Kudryashov, D.A. Usanov, I. Krivenkov, A.I. Mashin // *20th International Conference on Transparent Optical Networks*. IEEE Computer Society. – 2018 – P. Tu.P.10