



УТВЕРЖДАЮ:

по научной работе

Куркин А. А.

2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Диссертационная работа Мочалова Леонида Александровича «Плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия, оксида цинка и халькогенидных систем As(S,Se,Te) и As-Se-Te» выполнена на кафедре «Нанотехнологии и биотехнологии» Института физико-химических технологий и материаловедения. В период подготовки диссертации соискатель Мочалов Леонид Александрович работал в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» в должности доцента кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» Института физико-химических технологий и материаловедения.

В 1994 году окончил химический факультет Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по специальности «Химия». Диссертацию «Термодинамика урансодержащих соединений ряда $M^I P(As)UO_6$ (M^I -H, Li, Na, K, Rb, Cs) и их кристаллогидратов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» защитил 3 июля 1998 года в диссертационном совете, созданном при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского.

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа посвящена разработке нового плазмохимического способа синтез тонких пленок оксида галлия, оксида цинка и халькогенидных систем As(S,Se,Te) и As-Se-Te.

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. Еще одним ярким представителем современных оксидных

полупроводниковых материалов является оксид цинка. Возможности оксида цинка были открыты в полной мере только после того, как появились первые возможности получения новых нанообъектов на основе ZnO с самой разнообразной морфологией, таких как наночастицы и наностержни в дисперсном состоянии.

Среди бескислородных материалов халькогенидные тонкие пленки по-прежнему являются объектами интенсивных научных исследований. 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.

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. 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.

Разработанные Мочаловым Л.А. физико-химические основы нового 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 полученные результаты изучения их физико-химических свойств позволяет дать высокую оценку выполненной работе в целом.

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в обосновании и постановки 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.

Достоверность 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.

Научная новизна работы:

1. Впервые проведен плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия в реакционных газовых смесях ($\text{Ga-O}_2\text{-Ar}$), ($\text{Ga-O}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$) и ($\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-H}_2$). 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 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в одну стадию, т.е. без последующего отжига, в условиях гетероэпистакциального роста. Пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 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 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных азотом, при этом содержание GaN варьировалось от 0 до 10 масс. %, цинком, в которых содержание цинка варьировалось от 0 до 10 ат.% и алюминием, где содержание алюминия варьировалось от 0 до 8 ат.%.
3. Впервые наноструктурированные и близкие к монокристаллическим тонким пленкам оксида цинка получены с использованием высокочистого цинка в качестве источника цинка в плазмообразующей смеси ($\text{O}_2\text{-H}_2$) 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. Показано, что полученные материалы обладают шероховатостью поверхности на уровне 1-3 нм.
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_2S_2), 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_2S_3 .

Практическая значимость работы

Данная работа формирует 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. Разработана технология прямого одностадийного плазмохимического синтеза поликристаллических наноструктурированных пленок $\beta-Ga_2O_3$ в реакционных газовых смесях Ga-O₂-Ar и Ga-O₂-H₂-Ar и эпитаксиальных пленок $\beta-Ga_2O_3$ в смеси Ga-I₂-O₂-H₂-Ar в условиях гетероэпитаксиального роста.
2. Разработана технология плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия, наноструктурированных и легированных нитридом галлия, цинком и алюминием непосредственно в процессе плазмохимического осаждения в широком диапазоне составов.
3. Разработан универсальный плазмохимический способ синтеза наноструктурированных и эпитаксиальных пленок оксида цинка, при котором разнообразные структуры можно получить за счет изменения условий осаждения.
4. Разработана плазмохимическая технология 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, позволяющая получать материалы высокой химической и структурной однородности и шероховатостью до 3 нм.
5. Разработана технология легированием тонких пленок As-S иттербием на уровне 1-7 ат. % непосредственно в процессе плазмохимического синтеза.

Полученные результаты в случае синтеза поликристаллических и эпитаксиальных пленок $\beta-Ga_2O_3$ 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. На основе образцов

наноструктур оксида галлия, легированных нитридом галлия, созданы высокочувствительные газовые сенсоры.

Полученные данные также легли в основу заявки в Роспатент на получение патента на способ одностадийного получения $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в условиях гетероэпитаксиального роста. 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». Плазмохимическое получение резистов на основе халькогенидных пленок позволит использовать полученные резистивные маски для решения таких задач, как глубокое плазмохимическое травление кремния и его соединений в газовых фторсодержащих плазмах.

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.

Ценность научных работ соискателя заключается в создании элементной базы нового поколения для отечественной ИК-оптики, фотоники и наноэлектроники через разработку новых технологических подходов к синтезу конечных материалов, используя исключительно сами элементы в высокочистом состоянии, и инициирование химических превращений за счет электронного удара в плазме без нагрева стенок реактора.

Основное содержание диссертации опубликовано в 3 монографиях, 32 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, 26 тезисах докладов российских и международных конференций. Получено 2 патента Российской Федерации.

Наиболее значимые публикации:

1. Leonid Mochalov, Alexander Logunov, Mikhail Kudryashov, Yuliya Kudryashova, Maksim Vshivtsev, and Vladimir Malyshev. Lead-based chalcogenide thin films for mid-IR photoreceivers – plasma synthesis, semiconductor and optical properties. Optical Materials Express. (2022). Vol. 12, Issue 4, pp. 1741-1753
IF - 3.442, Q1
2. Tatyana Sazanova, Leonid Mochalov, Alexander Logunov, Mikhail Kudryashov, Diana Fukina, Maksim Vshivtsev, Igor Prokhorov, Pavel Yunin, Kirill Smorodin, Artem Atlaskin and Andrey Vorotyntsev. Influence of Temperature Parameters on Morphological Characteristics of Plasma Deposited Zinc Oxide

- Nanoparticles. *Nanomaterials* 2022, 12(11), 1838, IF - 5.076, Q1
3. Leonid Mochalov, Alexander Logunov, Mikhail Kudryashov, Igor Prokhorov, Tatiana Sazanova, Pavel Yunin, Victoria Pryakhina, Ilya Vorotuntsev, Vladimir Malyshev, Alexander Polyakov and S. J. Pearton. Heteroepitaxial Growth of Ga₂O₃ Thin Films of Various Phase Composition by Oxidation of Ga in Hydrogen-Oxygen Plasmas. *2021 ECS J. Solid State Sci. Technol.* 10 073002, IF-2.070, Q2
 4. Leonid Mochalov, Alexander Logunov, Vladimir Vorotyntsev. Preparation of gallium of the special purity for semiconductors and optoelectronics. *March 2021, Sep. and Purif. Tech*, 258(1):118001, IF-7.312, Q1
 5. L. A. Mochalov, M. A. Kudryashov, A. A. Logunov, Yu. P. Kudryashova, V. M. Malyshev, P. N. Drozdov, A. V. Kovalev & V. M. Vorotyntsev. Plasma-Chemical Synthesis of Ytterbium Doped As-S Thin Films. *Plasma Chem Plasma Process* (2021). IF-3.148, Q1
 6. Mochalov, L et al. Plasma-chemical purification of iodine. *2020 Separation and Purification Technology*. 238,116446, Q1
 7. Dmitry Usanov, Aleksey Nezhdanov, Mikhail Kudryashov, Ivan Krivenkov, Aleksey Markelov, Vladimir Trushin, Leonid Mochalov, Daniela Gogova, Aleksandr Mashin: Some insights into the mechanism of photoluminescence of As-S-based films synthesized by PECVD. *Journal of Non-Crystalline Solids* 03/2019; 513:83 (6-16), 276-277, IF - 2.488, Q1
 8. Mochalov, L., Logunov, A., Kornev, R., Zelentsov, S., Vorotyntsev, A., Vorotyntsev, V., Mashin, A.: Enhancement of IR transparency of arsenic sulfide materials via plasma-chemical conversion of the initial arsenic monosulfide in low-temperature RF plasma, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume 52, Issue 1, 2 January 2019, Article number 015203, IF- 2.373, Q1
 9. Leonid Mochalov, Alexander Logunov, Andrey Vorotyntsev, Vladimir Vorotyntsev, Aleksandr Mashin. Purification of tellurium through thermal decomposition of plasma prepared tellurium hydride, *Separation and Purification Technology*, Volume 204, 2 October 2018, Pages 276-280, IF - 3.927, Q1
 10. V.M. Vorotyntsev, V.M. Malyshev, L.A. Mochalov, A.N. Petukhov, M.E. Salnikova, The capture of nanosized particles by the directional crystallization of sulfur, *Separation and Purification Technology*, Volume 199, 30 June 2018, Pages 214-221, F - 3.927, Q1
 11. Mochalov, L., Kornev, R., Logunov, A., Kudryashov, M., Mashin, A., Vorotyntsev, A., Vorotyntsev, V., Behavior of Carbon-Containing Impurities in the Process of Plasma-Chemical Distillation of Sulfur, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Volume 38, Issue 3, 1 May 2018, Pages 587-598, IF - 2.658, Q1
 12. Leonid Mochalov, Aleksey Nezhdanov, Mikhail Kudryashov, Alexandr Logunov, Askold Strikovskiy, Mikhail Gushchin, Giuseppe Chidichimo, Giovanni De Filpo, Aleksandr Mashin: Influence of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Parameters on Characteristics of As-Te Chalcogenide Films. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 07/2017; Q1, IF - 3.355

Основные разделы диссертационной работы были выполнены в рамках следующих проектов:

- РФФ 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:

- РФФ 19-19-00510 «Разработка физико-химических основ плазмохимического получения тонких пленок оксида галлия для устройств микро-электроники 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,

- РФФИ 20-38-51003 «Создание новых универсальных полимер-халькогенидных наноструктурированных композитных материалов для высокоэффективных резервных источников питания, топливных элементов, компонентов систем искусственного интеллекта, а также высокочувствительных электрохимических сенсоров автономного экологического мониторинга» в которых соискатель являлся руководителем.

Диссертационная работа Мочалова Л.А. «Плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия, оксида цинка и халькогенидных систем As(S,Se,Te) и As-Se-Te» соответствует паспорту специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ» по следующим направлениям исследований:

1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты.
8. Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов.
9. Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышения качества продукции.

Работа также соответствует паспорту специальности 2.6.17 «Материаловедение» по следующим направлениям исследования:

11. Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их качеством и свойствами.

12. Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, композиционных материалов. Установление закономерностей состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий.

Диссертационная работа Мочалова Л.А. «Плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия, оксида цинка и халькогенидных систем As(S,Se,Te) и As-Se-Te» рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора технических наук по специальностям 2.6.7. Технология неорганических веществ (технические науки) и 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

Заключение принято на расширенном заседании кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии». Присутствовало на заседании - 18 чел. Результаты голосования: «за» - 18 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 1 от 30 июня 2022 года.



Малышев Владимир Михайлович
доктор химических наук, профессор
кафедры «Нанотехнологии и
биотехнологии»,