

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Мочалова Леонида Александровича

«Плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов систем As(S,Se,Te) и As-Se-Te», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальностям 2.6.7. –

«Технология неорганических веществ» и 2.6.17. – «Материаловедение»

Актуальность работы

Одной из актуальных задач современных технологий электроники и фотоники является задача повышения плотности записи информации на различных носителях. Диссертационная работа Л.А. Мочалова связана с решением задачи создания элементной базы нового поколения для отечественных технологий фотоники и нанoeлектроники, обеспечивающей топологические нормы на уровне десятков нанометров. Для решения данной задачи автор использовал известные материалы на основе тонкопленочных халькогенидных структур, в которых запись информации осуществляется посредством трансформации аморфной фазы в кристаллическую с соответствующим изменением электрических и оптических характеристик. Кроме того, тонкопленочные структуры на основе халькогенидных пленок используются также же при создании высокочувствительных ионоселективных сенсоров.

Одним из факторов, препятствующих уменьшению топологических размеров областей для записи и считывания информации, является наличие дефектов атомарного уровня. В значительной мере образование данных дефектов связано с наличием примесных атомов в материале тонкой пленки. Поэтому повышение примесной чистоты исходных веществ и конечных материалов при изготовлении тонкопленочных халькогенидных структур, которое составляет основное содержание диссертационной работы, является необходимым условием для успешной разработки устройств фотоники и нанoeлектроники нового поколения.

Огромный интерес вызывают оксидные неорганические полупроводниковые материалы, в частности оксиды группы (III) Периодической системы (или, так называемые «сесквиоксиды», E_2O_3). 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 явля-

ется оксид цинка. Возможности оксида цинка были открыты в полной мере только после того, как появились первые наноструктуры на основе ZnO с самой разнообразной морфологией: наночастицы, наностержни в дисперсном состоянии и т.п. Кроме этого, были разработаны способы формирования слоев на основе 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.

Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, содержащего 376 наименований. Содержание диссертации изложено на 404 страницах машинописного текста, включает 187 рисунков и 35 таблиц. Во введении сформулирована цель работы, показана ее актуальность, обоснован выбор направления исследования, показаны научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе диссертационной работы обсуждаются литературные данные по проблеме исследований, 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. Приводятся примеры использования современных методов получения неорганических полупроводниковых тонких пленок, выявлены недостатки существующих подходов – многостадийность, отсутствие химической и структурной однородности получаемых пленок, низкая воспроизводимость составов в широком диапазоне, с учетом отклонения от стехиометрии, и сложность масштабирования процессов синтеза. По результатам литературного обзора сделан вывод о том, что разработка нового подхода к синтезу неорганических полупроводниковых тонких пленок, основанного на плазменном инициировании химических превращений, при котором в качестве исходных веществ используются непосредственно элементы в высокочистом состоянии, представляет теоретический и практический интерес. Обосновываются современные требования к химической чистоте, предъявляемые к указанным веществам для их применения в ИК-оптике и электронике. В заключении литературного обзора сделан вывод о том, что разработка нового инновационного подхода как к очистке исходных веществ, так и к синтезу оптических материалов, основанного на плазменном инициировании химических превращений, является актуаль-

ной задачей.

Во второй главе описаны методики синтеза и экспериментальных исследований, дано описание универсальной плазмохимической установки, позволяющей получать пленки как оксидных, так и халькогенидных материалов, а также исследовать плазменный разряд с помощью оптического эмиссионного спектрометра.

Третья глава посвящена синтезу пленок оксида галлия. Представлены экспериментальные данные плазмохимического синтеза и легирования оксида галлия нитридом галлия с целью получения структур с развитой поверхностью для создания газовых сенсоров. Предложены возможные механизмы протекания реакций в зависимости от соотношений исходных веществ в газовой фазе и мощности, подаваемой в плазменный разряд. Приведен подробный анализ плазмохимических процессов синтеза пленочных структур в системах As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, а также результаты физико-химических исследований характеристик полученных образцов тонкопленочных структур.

В четвертой главе проведен анализ плазмохимических процессов синтеза, а также физико-химические свойства наноструктурированных и монокристаллических пленок оксида цинка.

В пятой главе представлены экспериментальные данные плазмохимического синтеза тонких халькогенидных пленок систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, а также легирования тонких пленок системы As-S иттербием. Изучены некоторые особенности взаимодействия паров серы с плазменным разрядом.

В шестой главе обсуждаются результаты модификации халькогенидных пленок тройной системы As-Se-Te непрерывным и фемтосекундным лазерным излучением. Продемонстрированы возможности формирования планарных волноведущих структур оптическими методами. Приводятся примеры формирования таких базовых элементов интегральной оптики, как канальный, полосковый и гребенчатый волновод, микрорезонатор.

Текст диссертационной работы заканчивается «**Заключением**», в которых сформулированы наиболее значимые результаты научной работы.

Научная новизна

К числу основных результатов, определяющих научную новизну и представляющих предмет защиты, относятся следующие:

1. Впервые проведен плазмохимический синтез тонких пленок оксида гал-

лия 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 гетероэпитакциального 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 *c*-сапфира получены образцы тонких наноструктурированных пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GaN}$, при этом содержание фазы GaN варьировалось от 0 до 10 мол. %, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, в которых содержание ZnO варьировалось от 0 до 10 мол.% и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, где содержание Al_2O_3 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 ($\text{O}_2\text{-H}_2$) 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 гетероэпитакциального 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 плазмохимическо-

го 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

Экспериментальные данные, полученные в диссертационной работе, могут послужить основой для создания 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.

Обоснованность и достоверность результатов проведенного исследования 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.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты работы целесообразно использовать в научных организациях и организациях реального сектора экономики Российской Федерации, таких как Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Институт прикладной физики РАН, АО НИИ «Материаловедения им. А. Ю. Малинина».

Замечания и вопросы по работе:

1. Автор в диссертации говорит о тонких пленка. При этом характеристика пленок по толщине в большинстве случаев отсутствует. Не ясно какие требования к толщине пленок предъявляются в зависимости от их практического использования. По косвенным данным (скорости осаждения и времени процесса) можно предположить, что речь идет о слоях толщиной от 100 до 600 нм. Естественный вопрос. Как при таких толщинах проводилась съемка рентгеновской дифракции с целью определения фазы пленочного материала? Каким образом устранялось влияние подложки? На стр. 88 при описании аппаратуры для рентгеновской дифракции также добавлен хромато-масс спектрометр FOCUS

DSQ II без пояснения о том, какие измерения проводились с помощью данного прибора.

2. В работе отсутствуют прямые измерения примесного состава продуктов (как порошков, так и тонких пленок). Между тем хорошо известно, что примеси в концентрации даже 10^{-3} мас.% могут существенно влиять на процесс трансформации фаз при полиморфных переходах. В этой связи оценки по фазообразованию различных полиморфных модификаций оксида галлия недостаточно обоснованы.

3. При обсуждении результатов по пленкам оксида цинка автор исходит из того, что метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (в диссертации ошибочно написано метод EDX, который является лишь одним из вариантов детектирования спектров рентгеновской флуоресценции) определяет состав пленок оксида цинка ($Zn_{43\pm 1}O_{57\pm 1}$, $Zn_{49\pm 1}O_{41\pm 1}$, $Zn_{56\pm 1}O_{44\pm 1}$ – стр.228). Автору следовало оговориться, что это условный состав, так как область гомогенности фазы оксида цинка не превышает 0,1 мол.%. Следовательно, в рамках указанных составов должны были получаться двухфазные образцы, которые легко идентифицировались методом РФА, что противоречит полученным авторам результатам. Это замечание в полной мере относится и к образцам As-S (раздел 5.2).

4. При анализе содержания остаточного углерода в образцах серы (раздел 5.1) автору следовало бы привести результаты примесного анализа серы до и после проведения плазмохимического процесса, так как результатом данной работы является получение высокочистого препарата, свободного от наноразмерных включений углерода.

5. Раздел 6 диссертации «Модификация халькогенидных пленок лазерным излучением. Создание планарных структур» не отражен в Заключение. Встает вопрос о необходимости данного раздела диссертации.

6. Статистическая обработка данных по составу пленок методом РФС в диссертации не приводится. При этом в разных местах погрешность определения состава пленок составляет либо ± 1 ат.% (таб.3.4, 3.6), либо ± 2 ат.% (таб.3.12) без указания доверительной вероятности рассчитанной погрешности.

7. В диссертации встречаются досадные неточности:

- на рис. 3.72. (и аналогичных) «АСМ-изображения пленок.» трудно количественно оценить морфологию пленок, так как отсутствует количественная цветовая шкала;

- «Содержание некоторых примесей в исходном цинке приведены в Таблице 2.1» (стр. 77). В тексте диссертации такой таблицы нет;
- в подписи к Рисунку 3.39 линии на спектре фотолюминесценции не атрибутированы с образцами и их химическим составом, как это написано на стр. 151;
- оси на некоторых графиках в экспериментальной части работы подписаны по-английски, что не соответствует требованиям по оформлению диссертации РФ;
- подпись к рисунку 3.56 не соответствует содержанию. На рисунке даны СЭМ изображения. Что касается химического состава, то остается только гадать какой цвет какому элементу соответствует;
- на Рис.3.58 в легенде приводятся 7 позиций, а на графике показано только 6;
- стр. 200 «Пробирка нагревалась от 50 до 450°C со скоростью 100°C/мин с частотой 0.5 Гц ???»;
- при описании точечных дефектов автор использует не общепринятую систему нотаций (одну из многих), а свою собственную систему обозначений – например, стр.190 «примесный уровень ZnGa». Имеется ввиду Zn_{Ga} (в наиболее распространенной нотации Крегера) замещение галлия томом цинка, о чем автор и пишет в тексте.

Заключение. Приведенные замечания не снижают теоретическую и практическую ценность рецензируемой диссертации.

Достоверность и новизна научных положения, выводов и практических рекомендаций не вызывает сомнений. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Полнота исследований подтверждается наличием 3 монографий, 32 статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, из них 31 статья в журналах, входящих в Q1 и Q2, 26 тезисов приглашенных докладов российских и международных конференций. Получено 2 патента Российской Федерации.


По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальностей 2.6.7. – «Технология неорганических веществ» по направлениям исследований 1, 8, 9 и 2.6.17. – «Материаловедение» по направлениям исследований 11, 12.

Диссертация написана грамотным языком, характерным для научно-

технических работ. Автореферат и опубликованные научные работы в полной мере отражают содержание диссертации. В целом, диссертационная работа Мочалова Л.А. «Плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов систем As(S,Se,Te) и As-Se-Te» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, в частности, технологические решения в области глубокой очистки веществ посредством плазмохимической конверсии оптически активных примесей и синтеза конечных материалов, инициированием химических превращений за счет электронного удара в плазме без нагрева стенок реактора, имеющие существенное значение для развития страны.

По актуальности, новизне, практической значимости и достоверности результатов диссертация соответствует критериям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук., а ее автор Мочалов Леонид Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальностям 2.6.7. – «Технология неорганических веществ» и 2.6.17. – «Материаловедение».

Заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов
ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", доктор химических наук, профессор

 Аветисов
Игорь Христофорович
21.08.2023

125047, Москва, Миусская пл., д.9
(495) 496-61-77, aich@rctu.ru

Подпись руки Аветисова И.Х. удостоверяю
Ученый секретарь ФГБОУ ВО РХТУ
им. Д. И. Менделеева



 (Н.К. Камшин)