

**Отзыв официального оппонента гл. науч. сотрудника ИОНХ РАН,  
доктора химических наук, профессора С.Ф. Маренкина**

на диссертацию Мочалова Л.А. «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»

*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 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. Обосновываются современные требования к чистоте, предъявляемые к указанным веществам для их применения в ИК-оптике и электронной промышленности. 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 иницировании химических превращений, является актуальной задачей. Во второй главе описаны методики синтеза и экспериментальных исследований, дано подробное 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, предложены возможные механизмы протекания реакций в зависимости от соотношений исходных веществ в газовой фазе и мощности, подаваемой в плазменный разряд. Четвертая глава содержит подробный 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 – исследуется влияние на оптические и структурные свойства образцов. В заключении сформулированы наиболее значимые результаты научной работы.

*Актуальность работы.*

Диссертационная работа Л.А. Мочалова посвящена разработке научных и технологических основ плазмохимического метода синтеза полупроводниковых материалов на примере оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te, As-Se-Te, и изучение их физико-химических свойств. Учитывая большое научное и прикладное значение халькогенидных планарных структур в различных сферах жизнедеятельности, разработка методов синтеза таких материалов представляется актуальной задачей. Разработанные Мочаловым Л.А. научные и технологические основы 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, позволяет высоко оценивать данную работу.

*Научная новизна научных положений, выводов и рекомендаций.*

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

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 гетероэпистакциального 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 В-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GaN, при этом содержание фазы GaN варьировалось от 0 до 10 мол. %, В-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, в которых содержание ZnO варьировалось от 0 до 10 мол.% и В-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>.

*Практическая ценность научных положений, выводов и рекомендаций.*

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

*Соответствие диссертации и автореферата требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.*

Содержание диссертации, ее актуальность, научная новизна и практическая ценность, выводы и рекомендации, автореферат и приведенные публикации в должной степени соответствуют Положению о порядке присуждения ученых степеней ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в части, касающейся присвоения ученой степени доктора технических наук.

*Личный вклад.*

В диссертационной работе лично Мочаловым Леонидом Александровичем сформулированы и обоснованы цели и задачи, разработан метод плазмохимического синтеза, проведен анализ и обобщены полученные результаты. Автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментов, обработке полученных результатов, разработке методов и подходов к интерпретации полученных данных. Диссертация является самостоятельным трудом автора. Автору принадлежат основные идеи, опубликованных в соавторстве и использованных в диссертации научных работ.

*Замечания*

1. В диссертации на рис.4 представлен алгоритм получения и исследования тонких пленок оптического и полупроводникового качества. На мой взгляд в предложенную схему необходимо добавить или более четко рассмотреть и выделить лимитирующую стадию. Обычно процессы получения пленок разбивают на три основных стадий. Это испарение, массоперенос и конденсация. Конечно, каждая стадия сопровождается рядом особенностей, в зависимости, какие процессы происходят. Рассмотрение этих процессов и выделение лимитирующей стадии, при определенных технологических условиях, позволило бы полнее проводить анализ качества получаемых пленок.

2. В третьей главе, посвященной плазмохимическому синтезу, не совсем понятно, происходит ли контакт нагретых паров халькогенов с металлом в

местах сочленения кварц-металл. Если такой контакт происходит, то возможен процесс неконтролируемого загрязнения халькогена.

4. В четвертой главе посвященной модификации халькогенидных пленок непрерывным лазерным излучением, представляется для более объективной оценки оптической прозрачности привести данные по коэффициенту поглощения, т.к. значение отражения пленок не рассматривались

5. В качестве замечания по стилю и форме диссертации можно отметить, что наблюдаются повторы фраз, например, при описании метода атомно силовой микроскопии стр. 103 и 111.

#### *Заключение.*

Приведенные замечания не снижают научный уровень и практическую ценность рецензируемой диссертации. Диссертация написана грамотным языком, характерным для научно-технических работ. Автореферат и опубликованные научные работы в полной мере отражают содержание диссертации. Актуальность темы, степень обоснованности выводов и научных положений работы, достоверность и новизна результатов позволяют заключить, что диссертация Мочалова Л.А. «Плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов систем As(S,Se,Te) и As-Se-Te», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальностям 2.6.7. – «Технология неорганических веществ» и 2.6.17. – «Материаловедение» представляет собой законченную научную работу, в которой содержится решение проблемы, имеющей важное значение для полупроводниковой промышленности. Диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым ВАК Министерства наук и высшего образования РФ к докторским диссертациям, 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».

Официальный оппонент,  
гл. науч. сотрудник ИОНХ РАН, акад. АИН,  
лауреат. прем. Сов. Мин СССР, д.х.н., проф.

 С.Ф. Маренкин

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр. 31, ИОНХ РАН, тел. (495)9545472,  
м.т.+79166057563,

Маренкин Сергей Федорович, [marenkin@rambler.ru](mailto:marenkin@rambler.ru)

*07.08.2023*

