

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»

Диссертационная работа Мочалова Леонида Александровича включает в себя введение, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы, а также список цитируемой литературы, содержащий более 350 ссылок. Введение посвящено актуальности исследуемой научной проблемы, в котором четко определена цель работы, показана ее научная значимость и практическая ценность.

Обзору данных, имеющихся в современной научной литературе по проблеме исследования посвящена **первая глава диссертации**. В ней 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 инициировании 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.

Подробное описание методики синтеза и экспериментальных исследований приводится во **второй главе диссертации**. В ней же 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.

Плазмохимическому синтезу пленок оксида галлия посвящена **третья глава** диссертации. 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.

Анализ плазмохимических процессов синтеза проведен в **четвертой главе**, а также исследованы физико-химические свойства наноструктурированных и монокристаллических пленок оксида цинка

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 представлены в **пятой главе**. Автором изучены некоторые особенности взаимодействия паров серы с плазменным разрядом.

Шестая глава содержит результаты обсуждения экспериментов по модификации халькогенидных пленок тройной системы As-Se-Te непрерывным и фемтосекундным лазерным излучением. Демонстрируются возможности формирования планарных волноведущих структур оптическими методами, а также приводятся примеры формирования таких базовых элементов интегральной оптики, как канальный, полосковый и гребенчатый волновод, микрорезонатор.

В разделе «**Заключение**» сформулированы наиболее значимые результаты научной работы.

Научная новизна

К числу основных результатов, определяющих научную новизну, можно отнести следующие результаты.

1. Впервые проведен плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия в реакционных газовых смесях (Ga-O₂-Ar), (Ga-O₂-H₂-Ar) и

(Ga-I₂-O₂-H₂). 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-Ga₂O₃ в одну стадию, т.е. без последующего отжига, в условиях гетероэпистакциального роста. Пленки β-Ga₂O₃, 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 β-Ga₂O₃-GaN, при этом содержание фазы GaN варьировалось от 0 до 10 мол. %, β-Ga₂O₃-ZnO, в которых содержание ZnO варьировалось от 0 до 10 мол.% и β-Ga₂O₃-Al₂O₃, где содержание Al₂O₃ 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 (O₂-H₂) 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 плазмохими-

ческого 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 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.

Полученные результаты в случае синтеза поликристаллических и эпитаксиальных пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 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.

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».

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. В диссертации содержатся повторяющиеся фрагменты, касающиеся условий синтеза халькогенидных материалов.

2. На стр. 72 не до конца понятен выбор соотношения $H_2:O_2$ (2:1, 1:1, 1:2), а также роль H_2 в синтезе Ga_2O_3 .

3. В экспериментальной части получения пленок As-S, легированных иттербием на стр. 91 не совсем понятно, как осуществлялись загрузка и нагрев исходного металлического Yb для подачи его паров в реактор.

4. На стр. 231 исследование ZnO, а именно ZnO в виде наностержней по типу вюрцита, - нет четкого объяснения механизма роста таких наностержней.

Заключение. Приведенные замечания не снижают научную и практическую ценность диссертационной работы. Достоверность представленных результатов и новизна научных подходов 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.

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 завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки.

По актуальности, новизне, практической значимости и достоверности результатов диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора №1523 ст от 17 сентября 2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Мочалов Леонид Александрович – заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по научным специальностям 2.6.7 Технология неорганических веществ и 2.6.17 Материаловедение.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор

главный научный сотрудник НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Сулейманов Евгений Владимирович

Наименование организации: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,

Адрес: г. Нижний Новгород, 603022, пр. Гагарина, 23, корпус 5.

Факс: +7 (831) 462-30-85.

E-mail: unn@unn.ru

Сайт: <http://www.unn.ru>

23.08.2023 года

Подпись Сулейманова Е.В. заверяю



*Специальный секретарь кадров
Ченцова Н.С.*

Ученый секретарь НИИ химии

ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Федосеева Е.Н.