

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Нижегородский государственный технический уни-
верситет им. Р.Е. Алексеева»**

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**

05.16.08 Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Нижегород-2022

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

Научный консультант: Доктор химических наук, профессор
Воротынцев Владимир Михайлович
главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Сулейманов Евгений Владимирович
директор НИИ Химии при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Доктор химических наук, профессор
Маренкин Сергей Федорович
главный научный сотрудник Лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Доктор химических наук, профессор
Аветисов Игорь Христофорович
заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

Защита состоится «__» _____ 2022 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук

Стоянова А. Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Перед современным обществом непрерывно возникают все новые и новые глобальные вызовы, связанные с цифровизацией экономики, развитием систем, управляемых искусственным интеллектом, угрозами в сферах экологии и безопасности, поиском альтернативных источников энергии и т.д. Для решения этих задач необходимо создание полупроводниковых устройств следующего поколения на фактически вновь созданной элементной базе. Прогресс в разработке инновационных электронных компонентов, в свою очередь, напрямую зависит от функциональных возможностей материалов, лежащих в их основе. В этой связи, во всем мире ведутся интенсивные научные исследования, целью которых является создание неорганических полупроводниковых материалов ближайшего будущего, как оксидных, так и бескислородных.

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]. Ga_2O_3 широко используется в различных оптоэлектронных устройствах в качестве материала для активных элементов (различного рода излучателей), для создания прозрачных проводящих электродов, а также при разработке газовых сенсоров и полноцветных экранов. Также, оксид галлия может служить подзатворным диэлектриком в полевых МДП транзисторах, позволяя проектировать меньшие по размерам устройства. Мощным толчком для развития Ga_2O_3 является растущая электрификация транспортных средств и необходимость интеграции возобновляемых источников энергии, таких как ветер и солнце, в существующую энергосистему. Полупроводниковые устройства с более широкой запрещенной зоной, чем уже существующие на основе Si, обеспечивают более эффективное переключение мощности, что приводит к значительной экономии энергии. Таким образом, уникальные свойства при наличии простых и недорогих технологий получения позволяют рассматривать Ga_2O_3 в качестве базового материала для устройств питания большой мощности.

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. Поэтому, **актуальность данной тематики** связана с необходимостью улучшения чувствительности, селективности и скорости детектирования анализируемых объектов. Поскольку биологические молекулы хорошо иммобилизируются на поверхности оксида цинка, это открывает широкие перспективы применения фотолюминесценции наночастиц ZnO в иммуноферментных биосенсорах для определения вирусов и других биологических веществ. Большая площадь удельной поверхности данных наноструктур позволяет проводить эффективную иммобилизацию биомолекул, а также получать усиленный сигнал за счет большего числа иммобилизованных биомолекул, и, как следствие, возможность определять их максимально малые концентрации. В этой связи, прозрачные проводящие оксиды становятся новым ключевым классом материалов в полупроводниковых технологиях, обладая комбинацией величин проводимости и прозрачности.

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. Здесь, как и в случае формирования мемристорных структур, важным преимуществом будет высокая контролируемость состава фоторезистов, что позволит получить знание о литографических характеристиках и физико-химических механизмах процессов.

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 допирования 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 микроэлектроники. 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 диссертации 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 технологии плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия в сложных реакционных газовых смесях (Ga-O₂-Ar), (Ga-I₂-O₂-Ar), (Ga-O₂-H₂-Ar), анализ и оптимизация условий проведения процесса с целью получения методом гетероэпитаксиального роста пленок β-Ga₂O₃ по своим параметрам близких к эпитаксиальным,
2. Разработка технологии плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия, легированные нитридом галлия, цинком и алюминием непосредственно в процессе плазмохимического осаждения в широком диапазоне составов,
3. Разработка метода плазмохимического синтеза наноструктурированных и эпитаксиальных тонких пленок оксида цинка, изучение параметров процесса и определение механизмов взаимодействия прекурсоров в плазме,
4. Разработка технологии 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 технологии 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-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 тонких пленок β-Ga₂O₃ в одну стадию, т.е. без последующего отжига, в условиях гетероэпитаксиального 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, 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 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. 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 (As₂S₂), 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 As₂S₃.

Теоретическая и практическая значимость работы

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. Полу-

ченные 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 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в реакционных газовых смесях Ga-O₂-Ar и Ga-O₂-H₂-Ar и эпитаксиальных пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 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 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 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. 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 окси-

дные 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.

Методы исследований

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; квантово-химические вычисления.

Объектами исследований являлся плазмохимический синтез неорганических полупроводниковых тонких пленок на основе оксида галлия, оксида цинка 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, в том числе легированные нитридом галлия, цинком и алюминием;
- наноструктурированные и эпитаксиальные пленки оксида цинка, осажденные при различных параметрах плазмохимического процесса;
- тонкие аморфные пленки системы As-S, синтезированные из элементарного мышьяка и серы, а также путем конверсии As_4S_4 , в плазме, в том числе легированные иттербием;

- 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 и технологических 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, оксида цинка 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 систем 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 и апробация работы

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.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись в качестве *приглашенных докладов* на следующих международных и всероссийских научных конференциях: XIVth International conference on molecular spectroscopy “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 International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials, June 12-18, 2016, Montreal, Canada, 18th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON); 2017, 1-6 July, Trento, Italy, 19th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), 9-15 July, Girona, Spain, Advances in Functional Materials Conference, UCLA, 14 - 17 August 2017, Los-Angeles, USA, 20th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), July 1-5, 2018, Bucharest, Romania, Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides and Materials, 2018, 2–5 July, Zurich, Switzerland, 21th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), July 8-13, 2019, Angers, France, 22th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), July 19-23, 2020, Bari, Italy, IX International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry (September 13–17, 2021. Ivanovo, Russia). Published by Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, 2021, International Scientific Practical Conference Materials science, shape-generating technologies and equipment 2021 (ICMSSTE 2021), 17-20 May 2021, Yalta, Russian Federation.

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:

- 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,

- 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.

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.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, содержащего 373 наименования. Содержание диссертации изложено на 397 страницах машинописного текста и включает 187 рисунков и 35 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту д.х.н., профессору В.М. Воротынцеву, а также и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева д.х.н. профессору И.В. Воротынцеву за неоценимую помощь и поддержку данной работы. 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 комбинационного рассеяния полученных материалов. Автор благодарен сотрудникам кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» НГТУ 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 и обработке результатов.

Автор благодарен руководителю лаборатории ИФП РАН д.ф.-м.н., профессору А.Н. Степанову, сотрудникам к.ф.-м.н. А.И. Корытину, к.ф.-м.н. А.А. Мурзанёву и А.В. Ромашкину за проведение совместных экспериментов по модификации образцов фемтосекундным лазером.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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.

Это не позволяет определить оптимальные свойства данных материалов и ограничивает возможность их практического применения. Кроме того, существующие методы ограничены в возможности целенаправленного изменения свойств материалов за счет допирования. 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.

Во второй главе представлены методики синтеза и экспериментальных исследований, дано подробное описание универсальной плазмохимической установки, схематически изображенной на (рис. 1), позволяющей получать пленки как оксидных, так и халькогенидных материалов, легировать материалы в рамках единого вакуумного цикла оптическими или электроактивными примесями, а также исследовать плазменный разряд с помощью оптического эмиссионного спектрометра высокого разрешения HR4000CJ-UV-NIR (Avantes, Голландия), работающим в диапазоне 180÷1100 нм. Примерный объем кварцевого плазмохимического реактора составлял 1200 см³. Для возбуждения индуктивно-связанного неравновесного плазменного разряда используется индуктор, расположенный на внешней поверхности реактора, 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. Газовые линии выполнены до загрузочных фланцев из элементов системы “Swagelock” – трубок диаметром 6 мм и соединителей из нержавеющей стали. Газовая система оснащена высококачественными электромагнитными клапанами с прямым электрическим

управлением марки XSA 1-22V (производство фирмы SMC pneumatics, США). Загрузочная часть и переход на кварцевое стекло выполнены в виде фланцев из нержавеющей стали. Источники исходных веществ выполнены в виде резервуаров из цельнопаянного высококчистого кварцевого стекла с внешними нагревательными элементами для поддержания постоянных значений температуры и, соответственно, постоянных значений давления насыщенного пара компонентов в резервуарах.

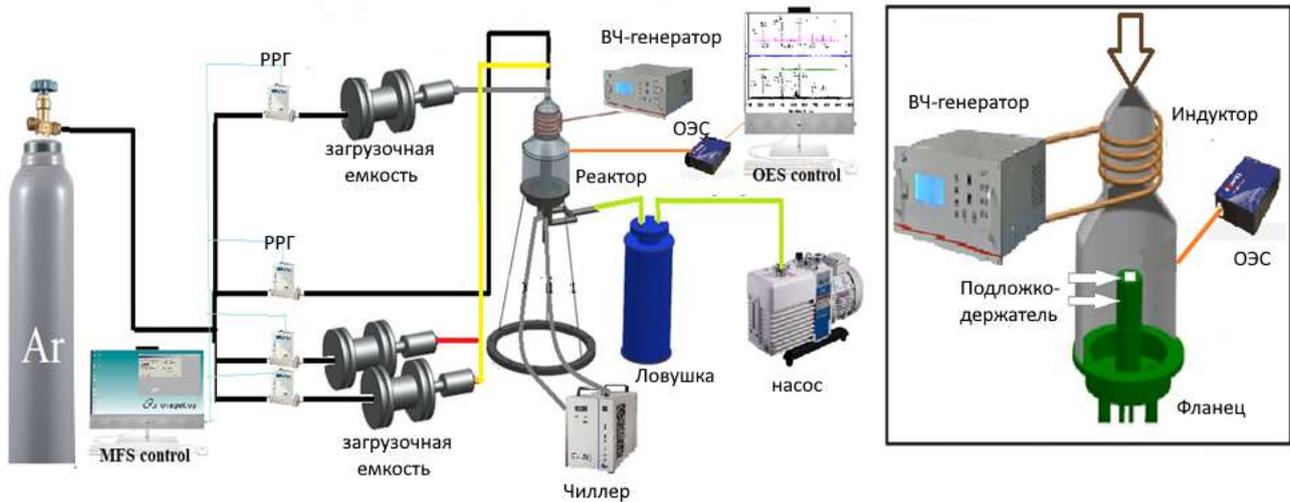
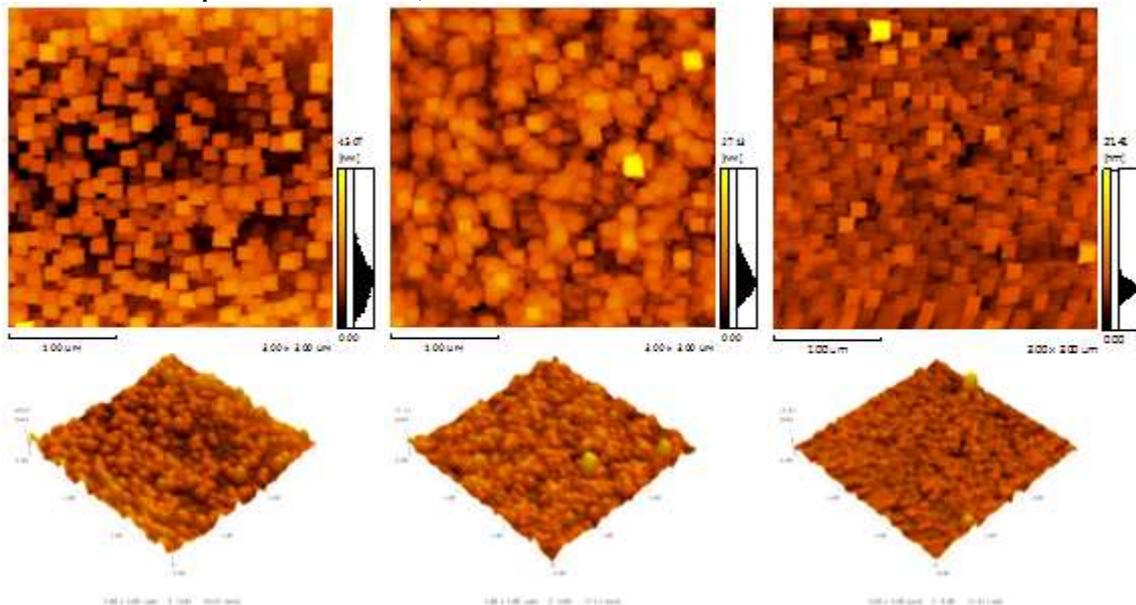


Рисунок 1. Схема универсальной плазмохимической установки.

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



30 Вт

→ $R_a = 4.43$ нм, $R_z = 14.34$ нм

50 Вт

→ $R_a = 2.25$ нм, $R_z = 13.44$ нм

70 Вт

→ $R_a = 1.01$ нм, $R_z = 10.56$ нм

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

В первой части главы 3, описан синтез пленок оксида галлия в смеси Ga-Ar-O₂-H₂, 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. Также выдвинуто предположение о том, что при большой мощности разряда, также, как и при избытке водорода, может иметь место водородное травление растущего слоя Ga₂O₃ плазмой, что может привести к уменьшению скорости роста пленок при мощности генератора более 70W. При понижении мощности генератора менее 30W на подложке могут образовываться поликристаллические пленки с высокой шероховатостью поверхности (рис. 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 Ga-I₂-O₂-H₂. Выполнена оптическая эмиссионная диагностика плазмохимического процесса (рис. 3).

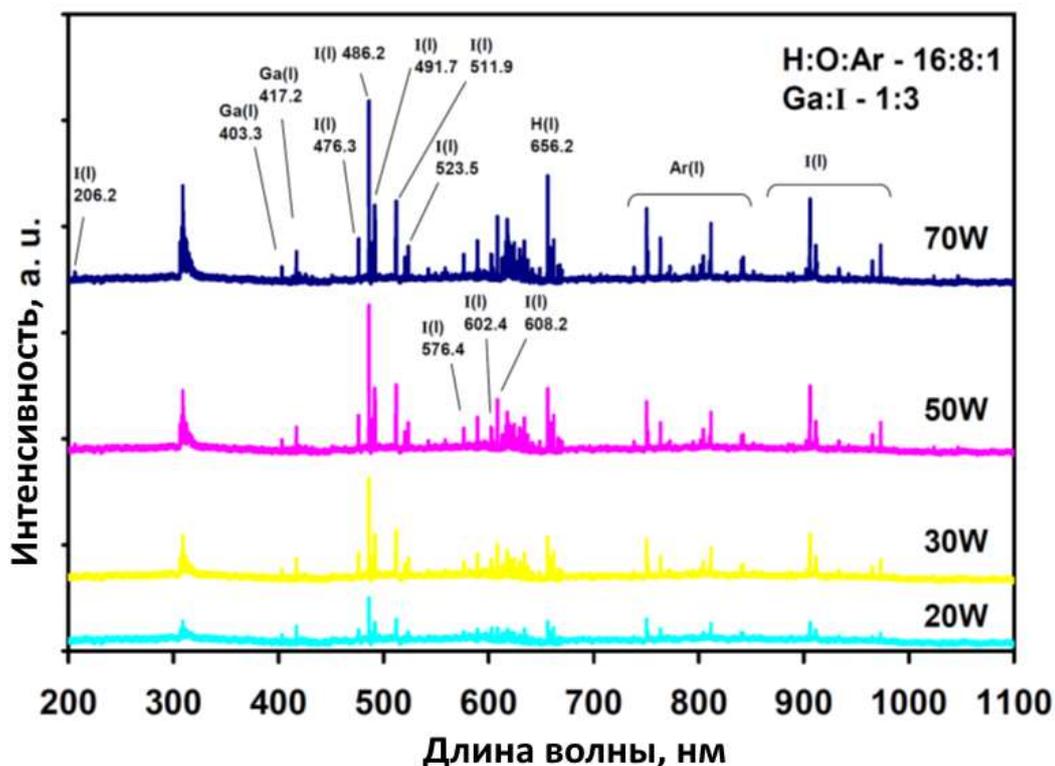


Рисунок 3. Эмиссионные спектры плазмы смеси H₂-O₂-Ar (16:8:1) -Ga-I (1:3) в зависимости от мощности генератора.

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 Ga₂O₃. Следует отметить, что в наших условиях при

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, **рис. 5.**

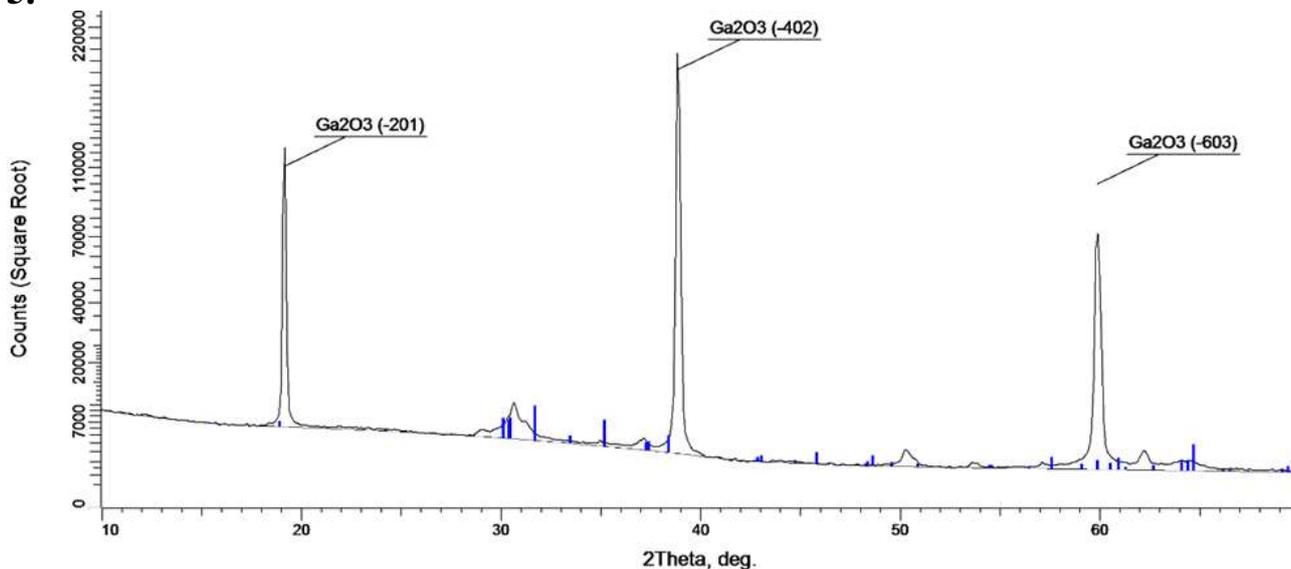


Рисунок 5. Данные РФА для образца, полученного при мощности плазмы 100 Вт

Кристаллическая β -фаза оксида галлия присутствует в образцах, полученных при минимальной температуре источника йода – 7 °С и при мощностях плазмы 70 и 100 Вт, соответственно. Полученный при 70 °С 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°, 38.40° и 59.19° с индексами $(\bar{2}01)$, $(\bar{4}02)$ и $(\bar{6}03)$, которые соответствуют структурным фрагментам β -Ga₂O₃ $(\bar{2}01)$ и показывают, что расположение атомов кислорода в плоскости β -Ga₂O₃ $(\bar{2}01)$ эквивалентно плоскости Al₂O₃ (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°, **рис. 6.** Это количественная характеристика монокристаллического качества фазы Ga₂O₃. Такое поведение кривой качания не характерно для поликристаллического материала. В то же время, согласно литературным данным, у мозаичного монокристалла β -Ga₂O₃

она обычно составляет около 1° и меньше. То есть, материал имеет ярко выраженную текстура, характерную для эпитаксиальных пленок. Таким образом, увеличение мощности плазмы в разряде в диапазоне 40-100 Вт во время плазмохимического синтеза позволяет регулировать фазовый состав получаемых материалов, достаточно тонко меняя условия релаксации возбужденных частиц на подложке.

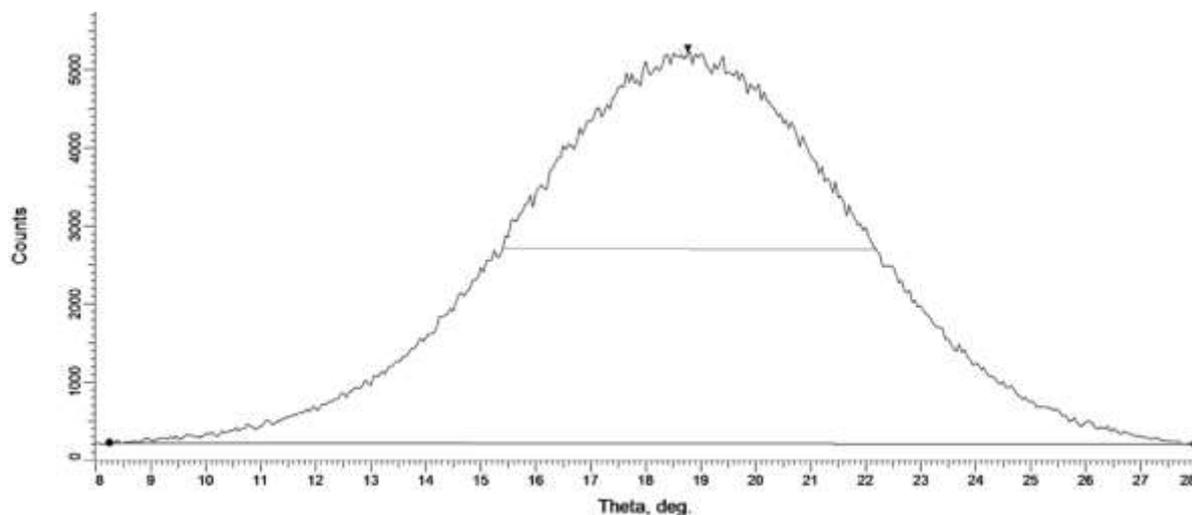


Рисунок 6. Кривая качания Ga_2O_3 в плоскости (-402)

В результате становится возможным получение как поликристаллических, так и эпитаксиальных образцов материала β -фазы оксида галлия.

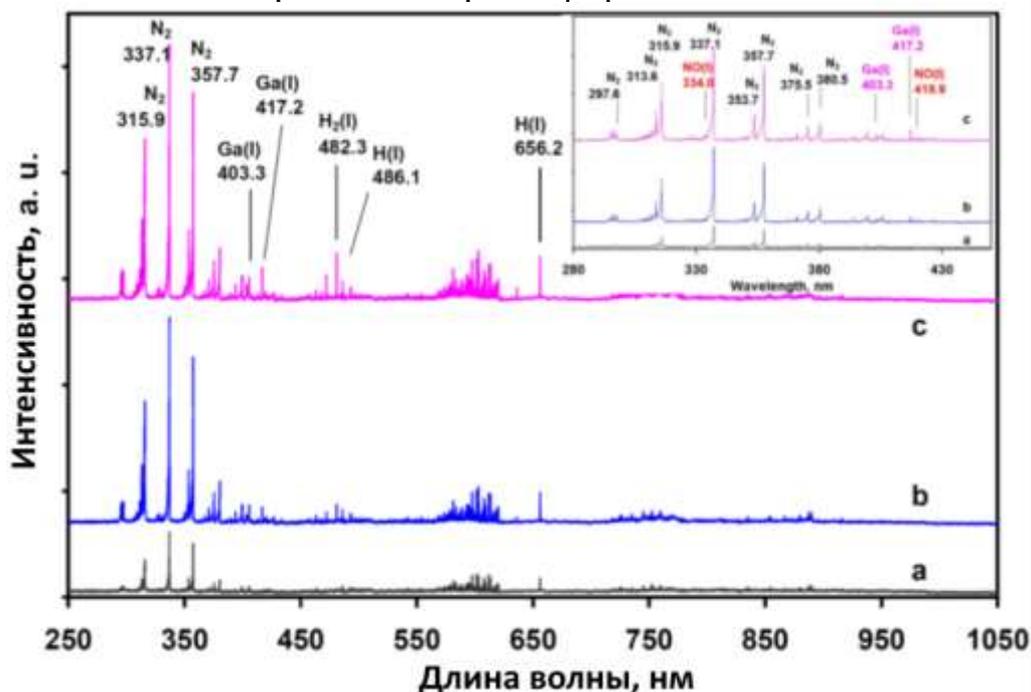


Рисунок 7. Эмиссионный спектр плазмы смеси $\text{Ga-H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ при различном содержании азота: а – 1%; б – 3%; с – 7%. Во вставке представлен участок спектра в диапазоне 280 – 1100 нм.

Следовательно, предложенный метода плазмохимического осаждения дает возможность получать как поликристаллические, так и эпитаксиальные пленки и слоистые структуры β -Ga₂O₃ высокого полупроводникового качества. Во второй части главы 3 приведены экспериментальные данные легирования оксида галлия азотом с целью получения структур с развитой поверхностью для создания газовых сенсоров. При легировании оксида галлия азотом источником азота служил газообразный высокочистый N₂, который, в смеси с кислородом, подавался непосредственно в плазмообразующую смесь. Эмиссионные спектры плазмы смеси Ga-H₂-O₂-N₂ при различном содержании азота: а – 1%; б – 3%; с – 7% представлены на рис. 7. Во вставке представлен участок спектра в диапазоне 280 – 1100 нм. В спектре присутствуют слабые линии при 334.01 и 419.93 нм отнесенные к возбужденным молекулам NO, которые могут являться источником азота для образования фазы GaN. Морфология поверхности образцов была изучена методом СЭМ. Полученные изображения приведены на рис. 8.

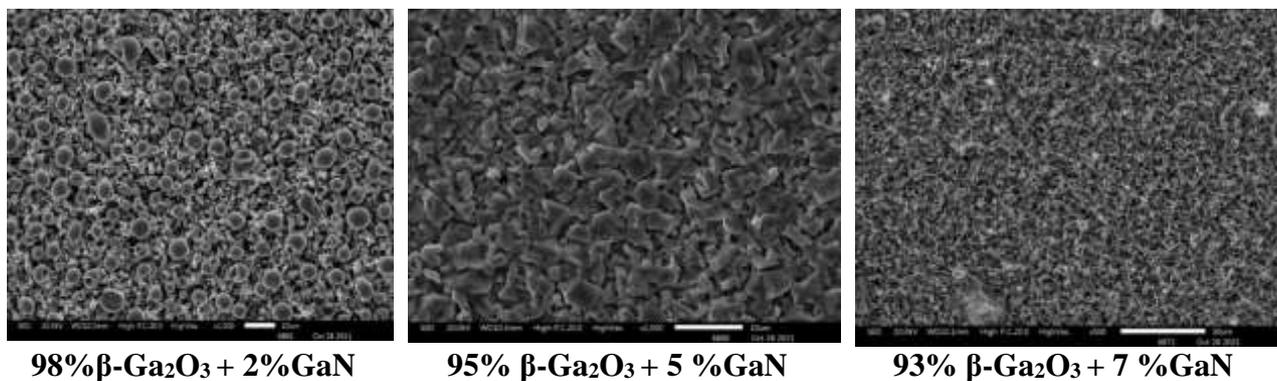


Рисунок 8. СЭМ-изображения образцов оксида галлия, легированных GaN

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 рис. 9 представлены кривые рентгеновской дифракции пленки β -Ga₂O₃, нелегированной (в качестве образца сравнения) и пленок, легированных нитридом галлия. Пленка чистого оксида галлия показывает монокристаллическую структуру β -Ga₂O₃ 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 Å (PDF 01-073-7289). В свою очередь образование фазы нитрида галлия нарушает ориентированный рост оксида галлия, и образуется поликристаллический β -Ga₂O₃ с параметрами решетки $a = 12.23$ Å, $b = 3.04$ Å, $c = 5.80$ Å, $\beta = 103.70^\circ$ (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.

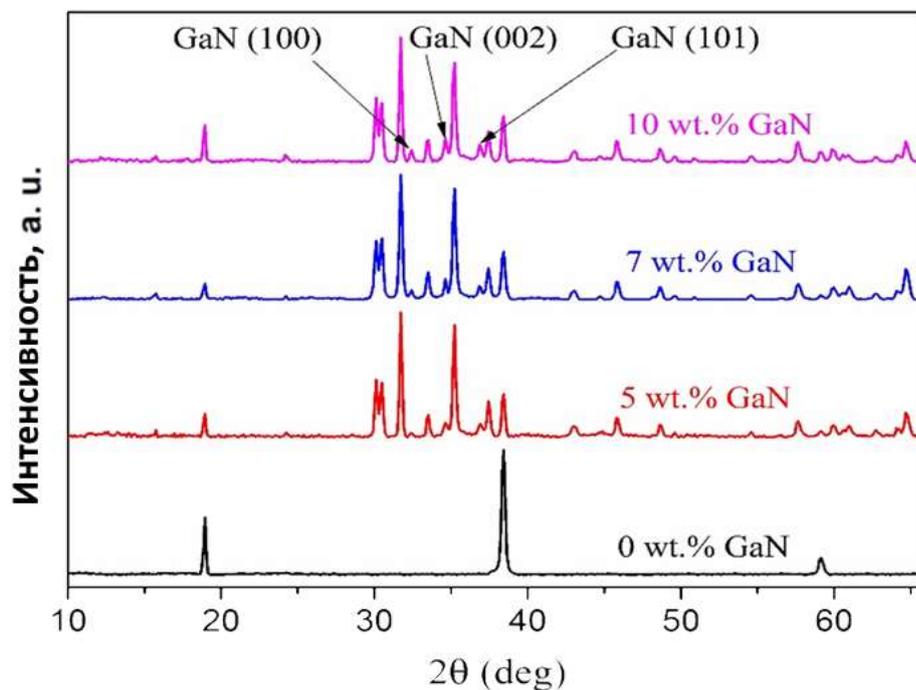
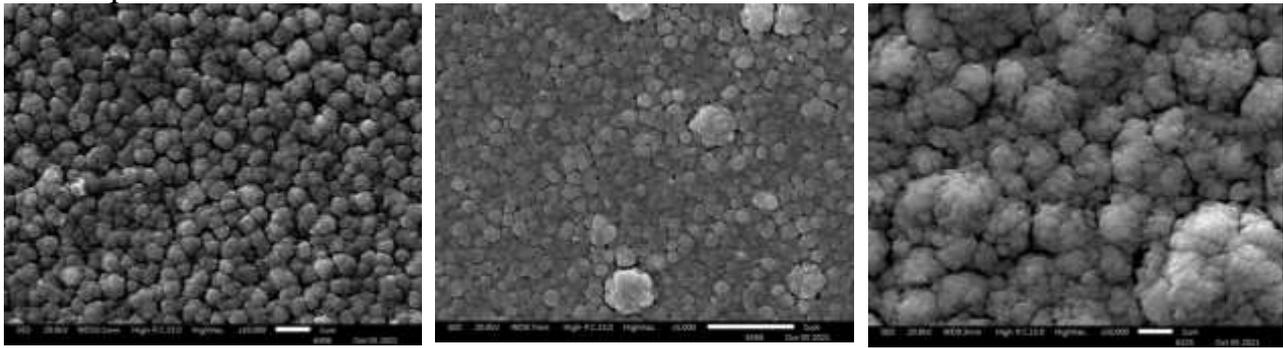


Рисунок 9. Дифрактограммы пленок оксида галлия, допированных GaN с разной концентрацией легирования.

В третьей части главы 3 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 β -Ga₂O₃, **легированных цинком**, при этом содержание цинка варьировалось от 0 до 10 ат.%. 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 **рис. 10**. Увеличение содержания цинка в образцах

приводит к увеличению размеров кристаллических фрагментов, образующихся на поверхности пленок.



$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 + 3 \text{ ат.}\% \text{Zn}$

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 + 7 \text{ ат.}\% \text{Zn}$

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 + 10 \text{ ат.}\% \text{Zn}$

Рисунок 10. Результаты исследования образцов тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных цинком методом СЭМ

На **рис. 11** показаны кривые рентгеновской дифракции нелегированной пленки и легированных цинком пленок Ga_2O_3 . 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 рефлексы при 18.9° и 59.2° связаны с плоскостями (-201) и (-603) , соответственно.

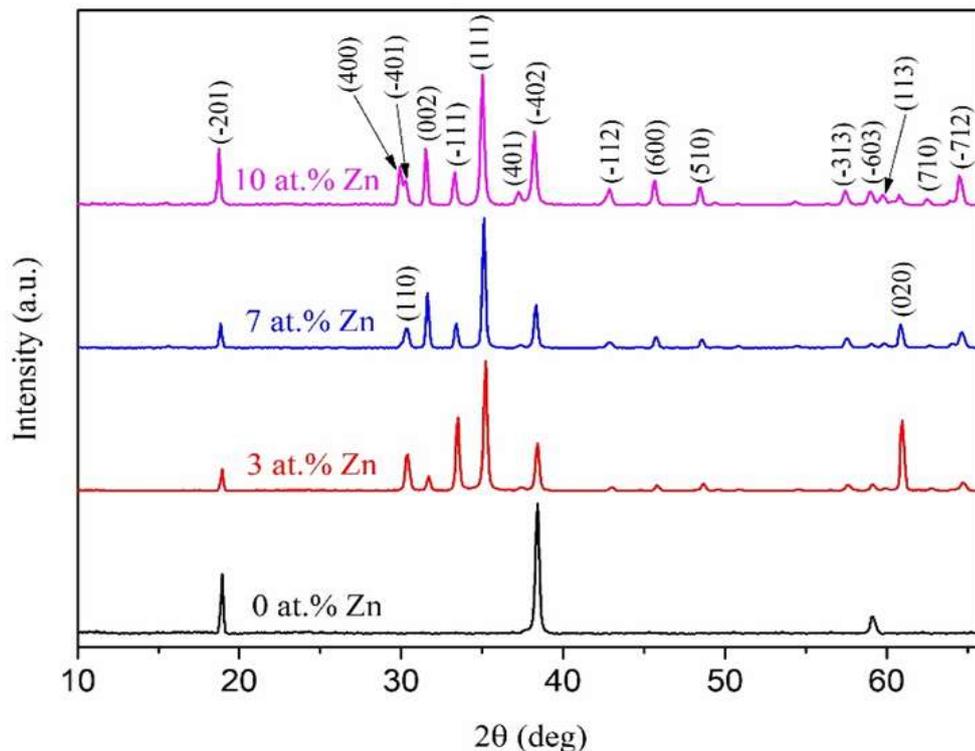


Рисунок 11. Дифрактограммы пленок оксида галлия, допированных цинком с разной концентрацией легирования

Это указывает на присутствие монокристаллической β -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 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. 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 цинка 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. **Электрические свойства** пленки чистого оксида галлия и пленок β -Ga₂O₃, легированных Zn, были исследованы помощью измерений эффекта Холла. Полученные параметры (удельное сопротивление, концентрация носителей и их подвижность) приведены в **таблице 1**, из которой видно, что нелегированная пленка β -Ga₂O₃ имеет проводимость *n*-типа с концентрацией носителей $1.15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и холловской подвижностью $0.11 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При легировании пленки β -Ga₂O₃ 3 ат.% Zn, тип проводимости не может быть четко измерен, а концентрация носителей сначала уменьшается до $5.64 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Однако при дальнейшем росте содержания цинка в оксиде галлия концентрация носителей увеличивается до $1.35 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при 10 ат.% Zn. Такое поведение можно объяснить особенностями структурообразования смешанной оксидной матрицы.

Таблица 1

Электрические свойства пленки чистого оксида галлия и пленок β -Ga₂O₃, легированных Zn

Содержание Zn, ат.%	Удельное сопротивление, Ом·см	Тип проводимости	Подвижность, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	Концентрация, см ⁻³
0	$4.8 \cdot 10^4$	<i>n</i>	0.11	$1.15 \cdot 10^{15}$
3	$8.3 \cdot 10^6$?	0.13	$5.64 \cdot 10^{12}$
7	$3.4 \cdot 10^6$?	0.22	$8.42 \cdot 10^{12}$
10	$2.9 \cdot 10^6$?	0.16	$1.35 \cdot 10^{13}$

В четвертой части главы 3 приведены экспериментальные данные легирования оксида галлия алюминием с целью изменение ширины запрещенной зоны оксида галлия [5]. В качестве источника алюминия был выбран AlI₃. На **рис. 12** представлены эмиссионные спектры плазмохимического процесса. При отсутствии AlI₃ (**рис.12а**) спектр 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 трииодида алюминия (**рис. 12b**) наблюдается 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 I₂, форма этих континуумов указывает на возможное присутствие в плазме иода в ионной форме. При дальнейшем увеличении содержания трииодида алюминия (**рис.12 с, d**) в газовой смеси растет интенсивность линий Al(I). Присутствие в спектрах эмиссионных линий молекулярных фрагментов иода, скорее всего, обусловлено образованием I₂ вследствие частичного диспропорционирования исходного AlI₃. Образующиеся реакционноспособные частицы плазменной смеси формируют на подложке твердую фазу.

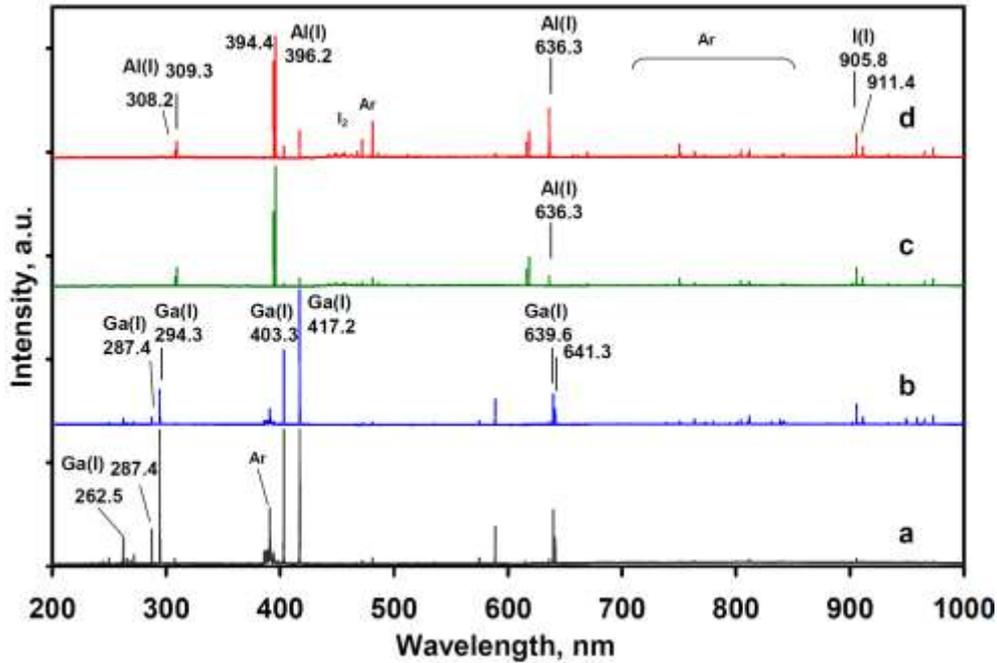
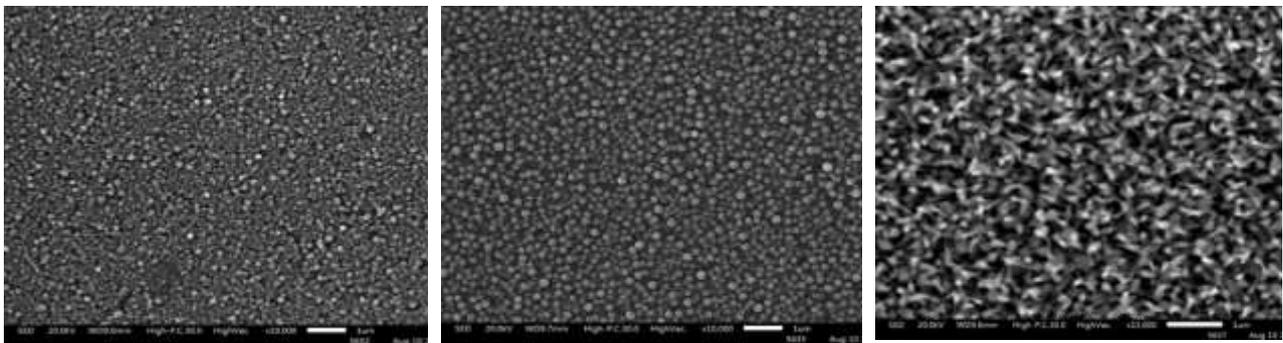


Рисунок 12. Эмиссионный спектр плазмы смеси Ga-H₂-O₂-Ar-Al₃ при различном содержании Al₃ газовой фазе: а – 0%; б – 1%; с – 3%; д – 5%.

На подложках из с-сапфира были получены тонкие пленки β-оксида галлия, легированные алюминием, при этом содержание алюминия варьировалось от 0 до 8 ат.% алюминия. Результаты СЭМ представлены на **рис. 13**.



(Al_xGa_{1-x})₂O₃, x=0.05

(Al_xGa_{1-x})₂O₃, x=0.1

(Al_xGa_{1-x})₂O₃, x=0.2

Рисунок 13. Изображения поверхности тонких пленок оксида галлия, легированных алюминием, полученные методом СЭМ

Увеличение концентрации алюминия в тонких пленках β-оксида галлия приводит к увеличению размера структурных фрагментов, формирующих поверхность. Кроме того, с увеличением содержания алюминия структурообразующие элементы изменяют форму с круглых на вытянутые конусообразные. Структура пленок (Al_xGa_{1-x})₂O₃ была исследована с помощью дифракции рентгеновского излучения (**рис. 14**). Пленка чистого оксида галлия показывает моноклинную структуру (β-Ga₂O₃), принадлежащей к пространственной группе C2/m с параметрами решетки a = 12.23 Å, b = 3.04 Å, c = 5.80 Å, β = 103.70° (PDF 00-043-1012).

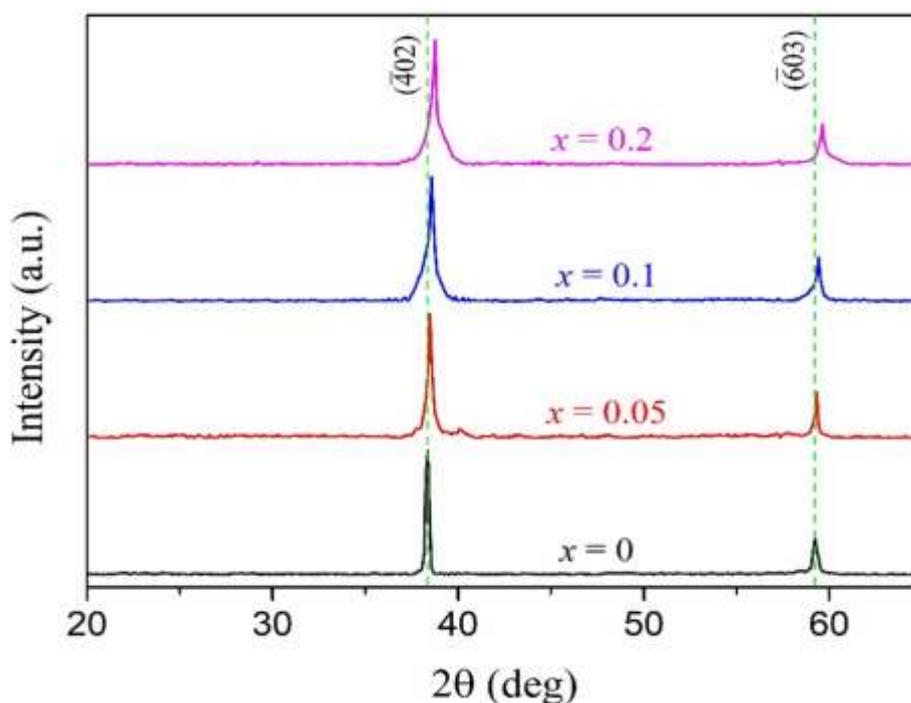


Рисунок 14. Дифрактограммы пленок $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ с различным содержанием алюминия.

Элементарная ячейка β - Ga_2O_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 $[GaO_4]$ и октаэдром $[GaO_6]$, 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 \AA), чем Ga (0.62 \AA). Измерения дифракции рентгеновских лучей пленок $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ показали только одну фазу β - $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 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 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, индуктивный ВЧ-разряд (40.68 МГц) реализован для инициирования плазмохимических реакций в газовой фазе. 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 (рис. 15). Было сформулировано

предположение, что существует два возможных пути плазменного процесса - радикальный и ионный, и две основные активные частицы - ZnO^* и $[\text{OZnO}]^-$, которые, по-видимому, являются структурообразующими для твердой фазы и обеспечивающими ее рост.

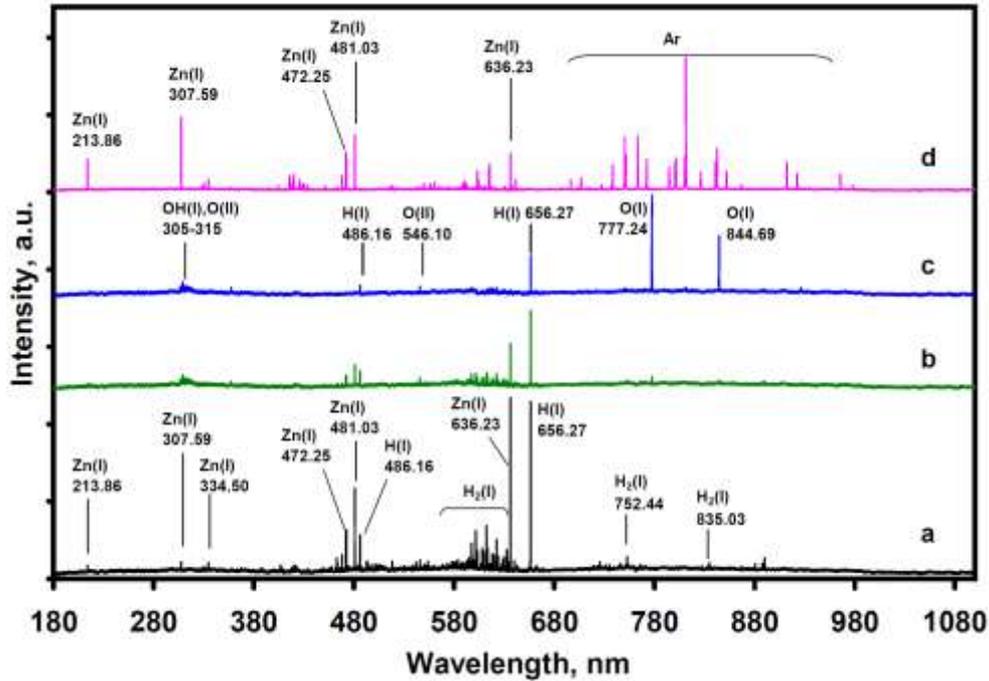


Рисунок 15. Спектры оптического излучения: H_2 с парами Zn (а), пары Zn в смеси ($\text{H}_2:\text{O}_2$) = 2: 1 (б), пары Zn в ($\text{H}_2:\text{O}_2$) = 1: 1 (в), пары Zn в (O_2 -Ar) = 1: 1 (д).

Также было исследовано влияние температуры источника цинка и величины мощности, подаваемой в разряд, на стехиометрию и структуру материалов. Изображения пленок ZnO , полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и синтезированных в различных экспериментальных условиях, показаны на рис. 16-18.

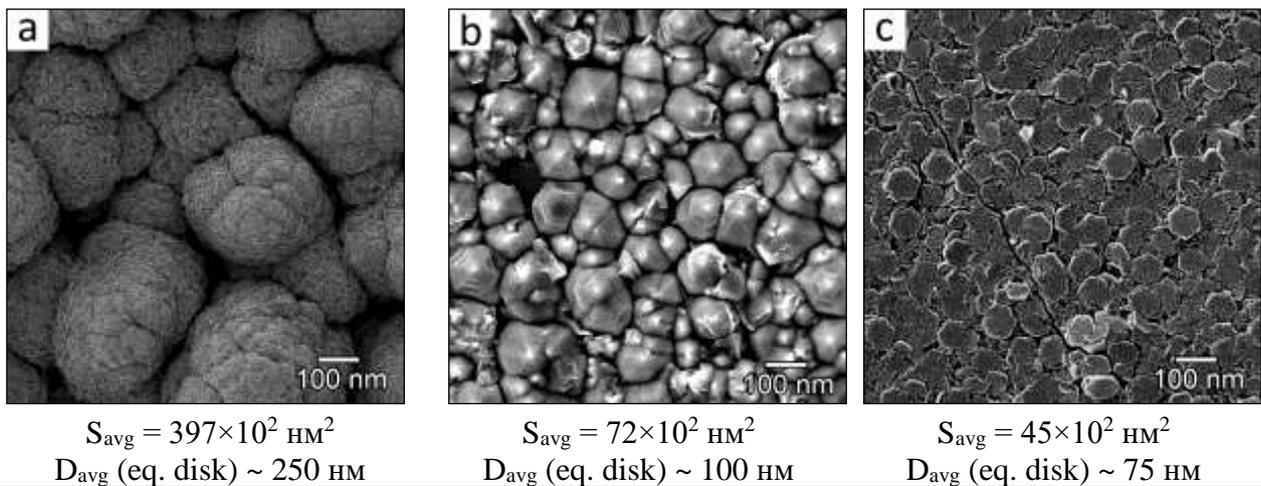


Рисунок 14. Зависимость морфологии поверхности образцов от соотношения $\text{H}_2:\text{O}_2$ в газовой фазе: $\text{H}_2:\text{O}_2=1:2$ (а), $\text{H}_2:\text{O}_2=1:1$ (б) и $\text{H}_2:\text{O}_2=2:1$ (с)

Изменение соотношения $\text{H}_2:\text{O}_2$ с 1:2 до 2:1 приводит уменьшению размера структурообразующих фрагментов с 250 до 75 нм (рис. 16).

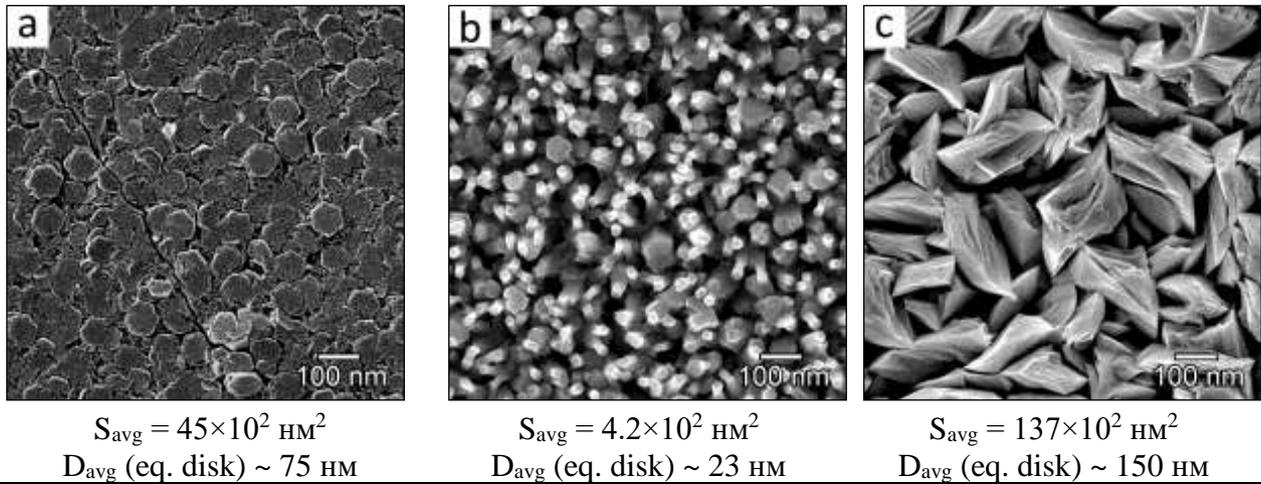


Рисунок 17. Зависимость морфологии поверхности образцов от температуры источника Zn: 400 °C (a), 420 °C (b) и 450 °C (c).

С свою очередь, увеличение температуры источника цинка с 400 до 450 °C при постоянном соотношении $\text{H}_2:\text{O}_2=2:1$ также приводит к увеличению размера структурных единиц, образующих поверхность тонких пленок (рис. 17). Увеличение мощности плазмы до 100 Вт при постоянном соотношении $\text{H}_2:\text{O}_2=2:1$ и постоянной температуре источника цинка 420 °C приводит к формированию структуры пленки, соответствующей монокристаллической (рис. 18).

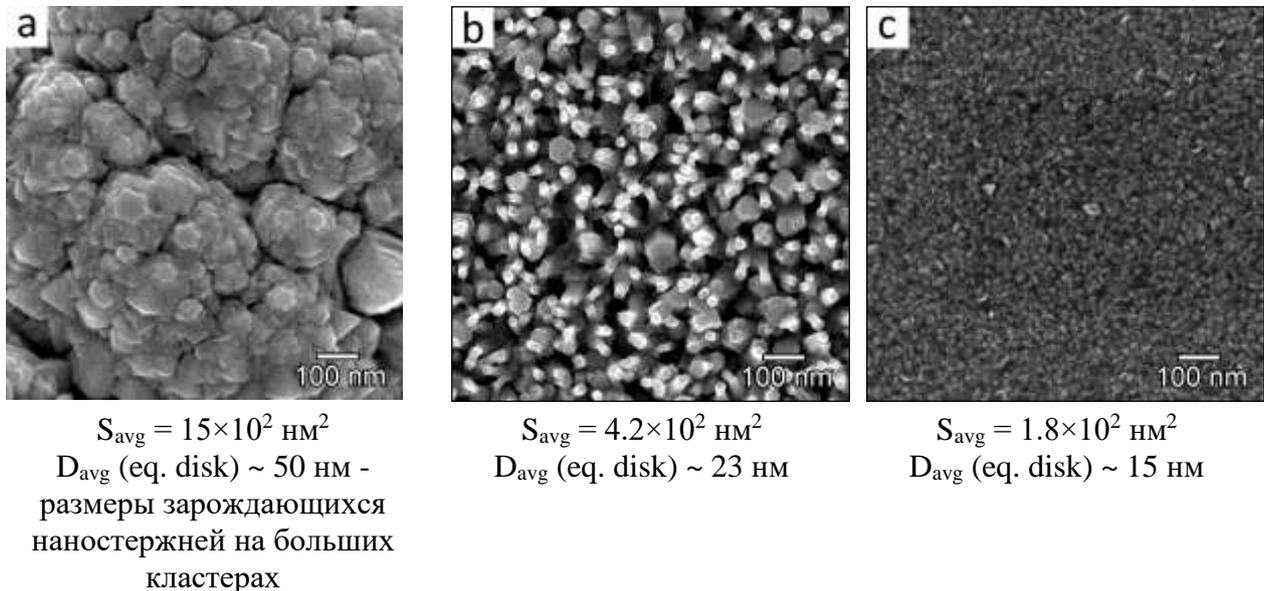


Рисунок 18. Зависимость морфологии поверхности образцов от мощности плазмы: 5Вт (a), 70Вт (b) и 100Вт (c).

В этом случае измеренная ширина кривой качания составляет один градус (рис. 19, a), а режим «фи-сканирование» показывает 6 пиков, что четко указывает на эпитаксиальный режим роста пленки (рис. 19, b).

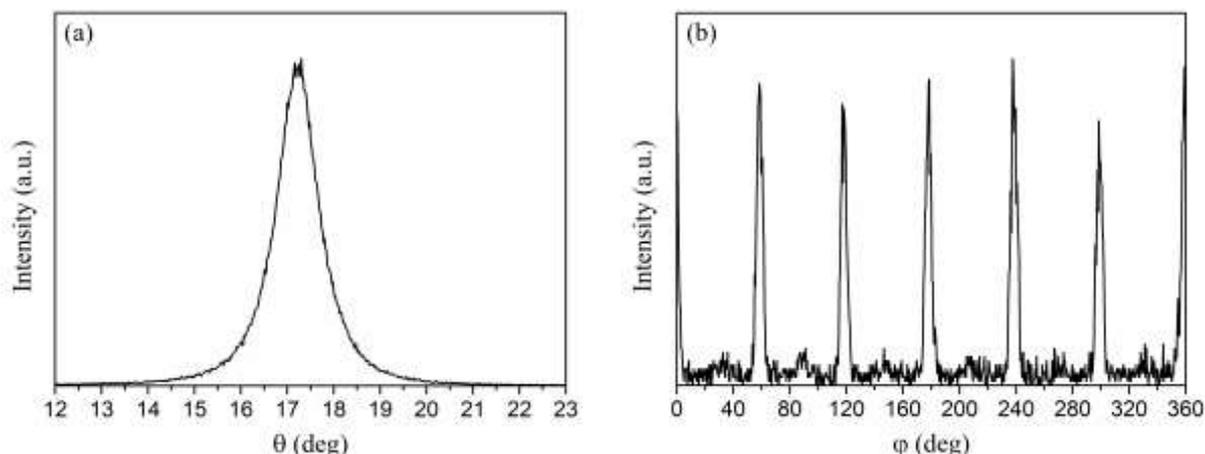


Рисунок 19. Кривая качания (а) и "фи-скан" (b) тонкой пленки ZnO осажденной при мощности генератора 100 Вт

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.

В части 1 пятой главы пленки системы As-S были получены как из элементов, так и конверсией моносulfида мышьяка в плазме. Спектры оптической эмиссии процесса при различных значениях мощности плазмы представлены на **рис. 20**. Линии, наблюдаемые 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, на **рис. 20** 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).

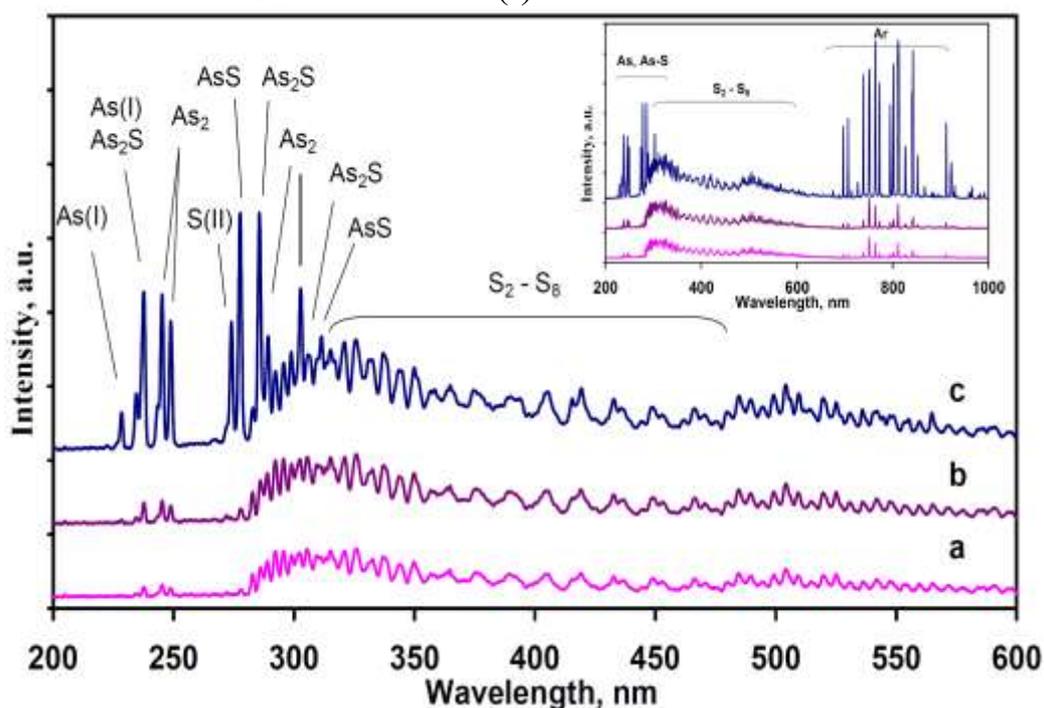


Рисунок 20. Эмиссионные спектры системы As-S в аргоновой плазме при различной мощности разряда: а – 30 Вт, б – 60 Вт и с – 100 Вт

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 [As₂S₂]. Составы пленок As-S, полученные при различных параметрах процесса, приведены в **таблице 2**.

Таблица 2

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). Материал подложки практически не влиял на морфологию поверхности пленок. Существенная разница в структуре поверхности обусловлена различными условиями осаждения в плазме, (рис. 21). На **рис. 21а** показан материал, состоящий из столбчатых структурных единиц, а на **рис. 21б** изображена слоистая 2D структура, теоретическая возможность существования которой была предсказана ранее, но которая впервые получена и описана нами. Судя по изображению 21б и, принимая во внимание разрешение

метода СЭМ, можно предположить, что толщина каждого слоя слоистой структуры составляет несколько нанометров.

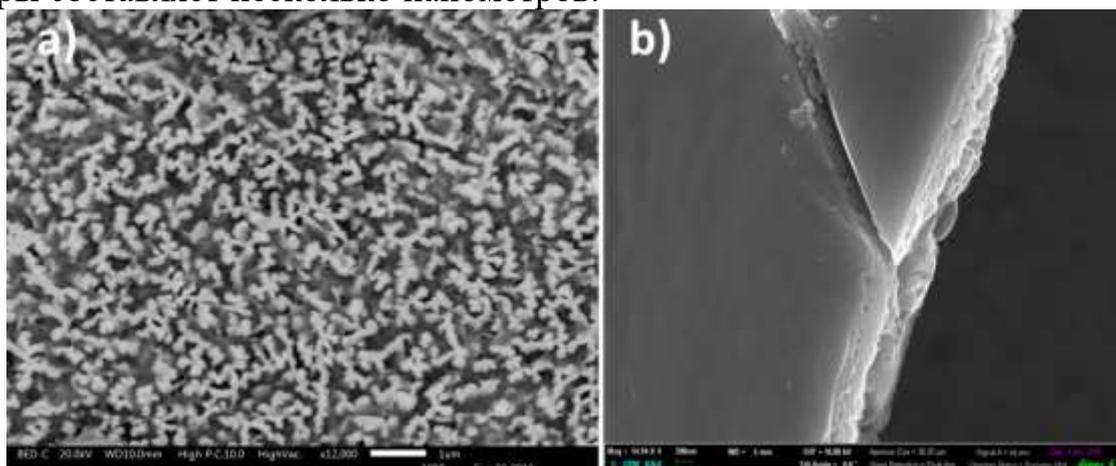


Рисунок 21. СЭМ-изображения пленок сульфида мышьяка, полученных в плазменном разряде при различных условиях: столбчатые (а) и слоистые (б) структуры

Фактически **рис. 21a** и **21b** иллюстрируют возможности метода плазмохимического осаждения с точки зрения получения халькогенидных материалов с различными структурами. На **рис. 22** 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.

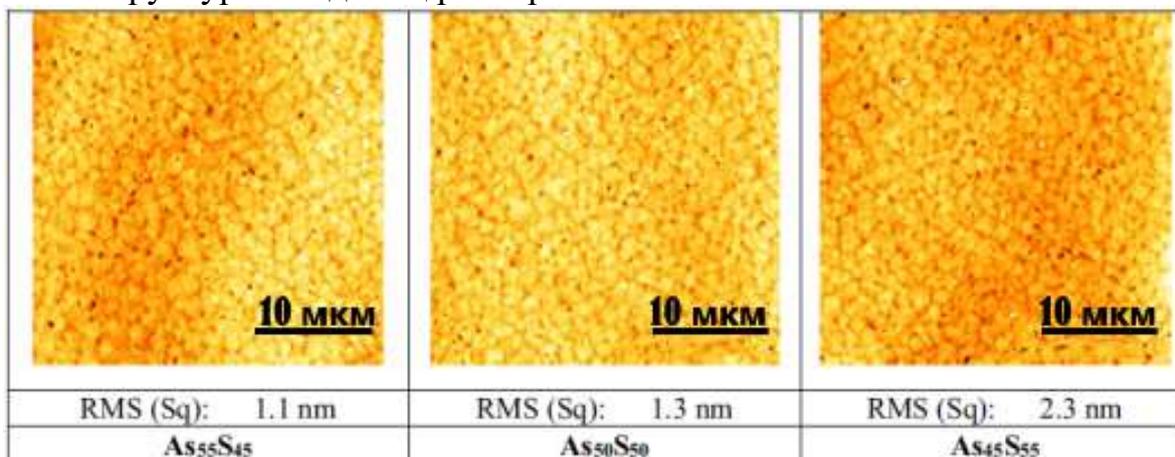


Рисунок 22. Морфология поверхности пленок As-S с различной стехиометрией

Значения шероховатости пленок варьируется от 1.1 нм для образца As₅₅S₄₅ до 2.3 нм для образца As₄₅S₅₅. 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 предложенным плазмохимическим методом, можно успешно использовать в области фотолитографии и изготовления интегральных оптических схем, где качество

поверхности исходных материалов определяет качество и применимость конечных материалов.

ИК-пропускание пленок As-S измеряли в диапазоне 2.5-25 мкм (рис. 23). Для этого пленки наносились на высокочистые подложки из хлорида натрия. Образец $As_{55}S_{45}$ (кривая **a**) обладает самой высокой степенью пропускания (до 80%) и самым широким окном прозрачности (> 20 мкм). Это выглядит необычно потому, что As-S-халькогенидные стекла, обогащенные мышьяком ($As > 40$ ат.%), как правило, содержат значительную долю структуры типа As_4S_4 (realgar), что приводит к снижению общей прозрачности стекол. Более того, в спектрах отсутствуют линии собственного поглощения сетки стекла около 12 мкм и селективного поглощения различных функциональных групп. Увеличение содержания серы в образце $As_{45}S_{55}$ (кривая **b**) ведет к появлению линий внутреннего поглощения в диапазоне 12-15 мкм структурного фрагмента As_2S_3 . Как правило, весь набор этих линий не наблюдается полностью при исследовании ИК-прозрачности тонких пленок As-S, полученных «традиционными» методами. ИК-спектр тонкой пленки состава $As_{40}S_{60}$, полученной вакуумным испарением (кривая **c**), представлен для наглядного сравнения [10].

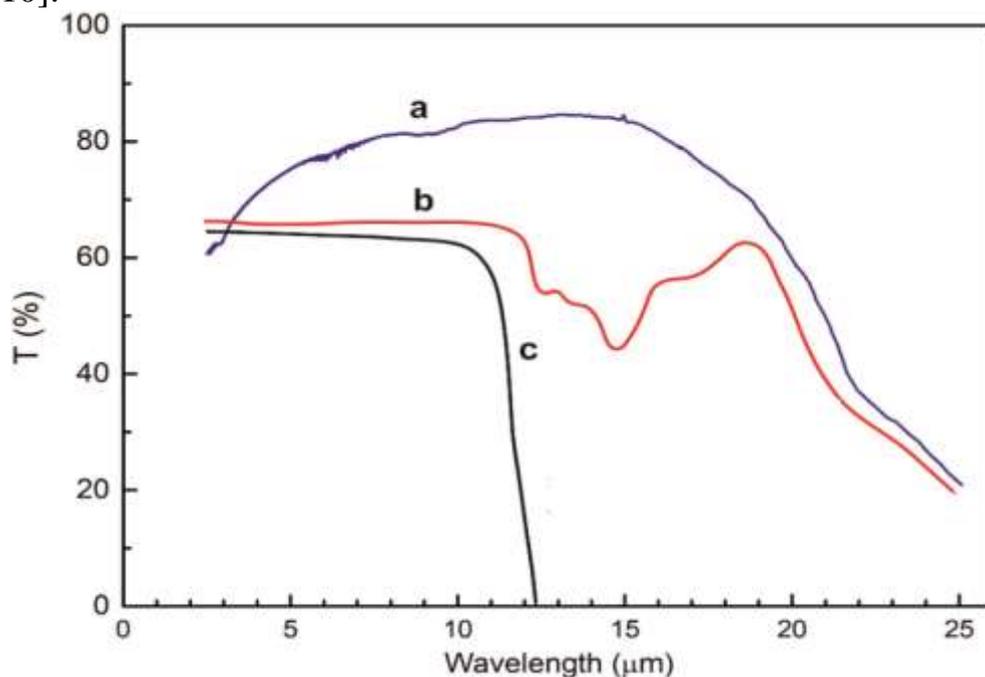


Рисунок 23. ИК-спектры пропускания пленок PECVD As-S толщиной около 5 мкм, причем образцы (a) и (b) – получены в плазме, (c) – вакуумным испарением

В части 2 пятой главы описаны пленки системы As-S, которые были легированы иттербием. Три образца составов $As_{40}S_{59}Yb_1$, $As_{39}S_{57}Yb_4$ и $As_{38}S_{55}Yb_7$ были синтезированы при постоянной мощности плазмы 50 Вт, соответствующей составу $As_{40}S_{60}$, при различных температурах источника иттербия - 600, 650 и 700 °С. Суммарные спектры As_4S_4 , серы и иттербия представлены на рис. 24.

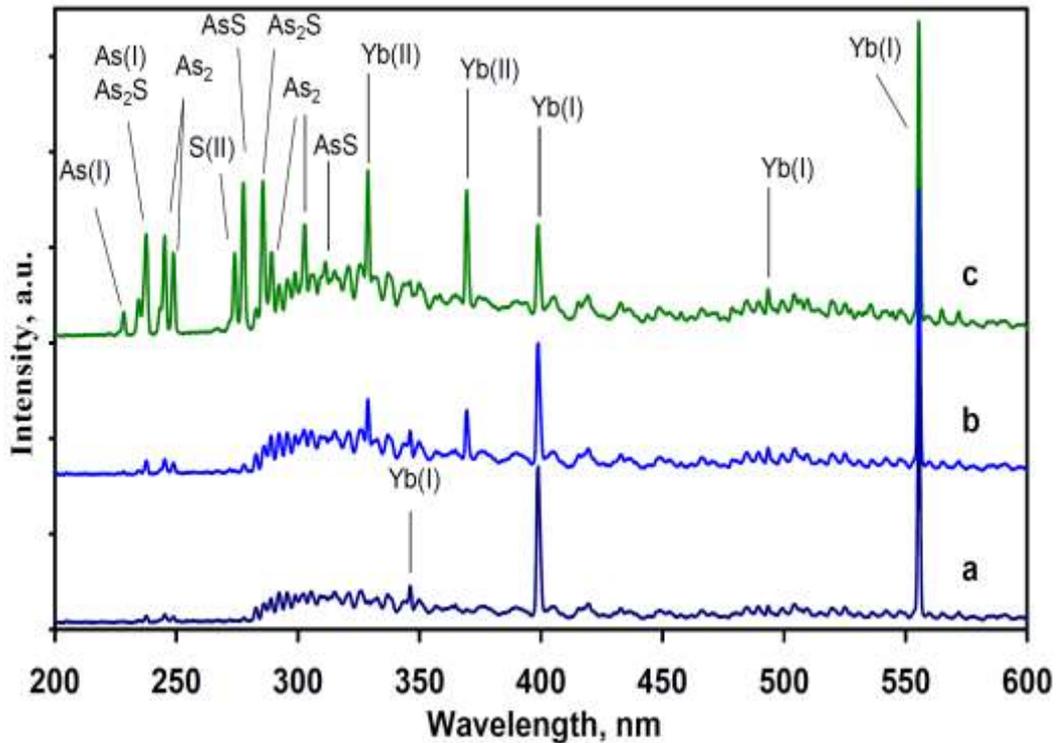


Рисунок 24. Спектры излучения смеси As_4S_4 , S, Yb и Ar при различной мощности плазмы: а - 30, б - 60 и в - 100 Вт.

Можно предположить, что иттербий замещает мышьяк в составе $As_{40}S_{60}$ за счет образования сульфидов иттербия YbS и Yb_2S_3 . Как видно из **рис. 25**, легирование иттербием существенно влияет на морфологию поверхности пленок бинарной системы As-S.

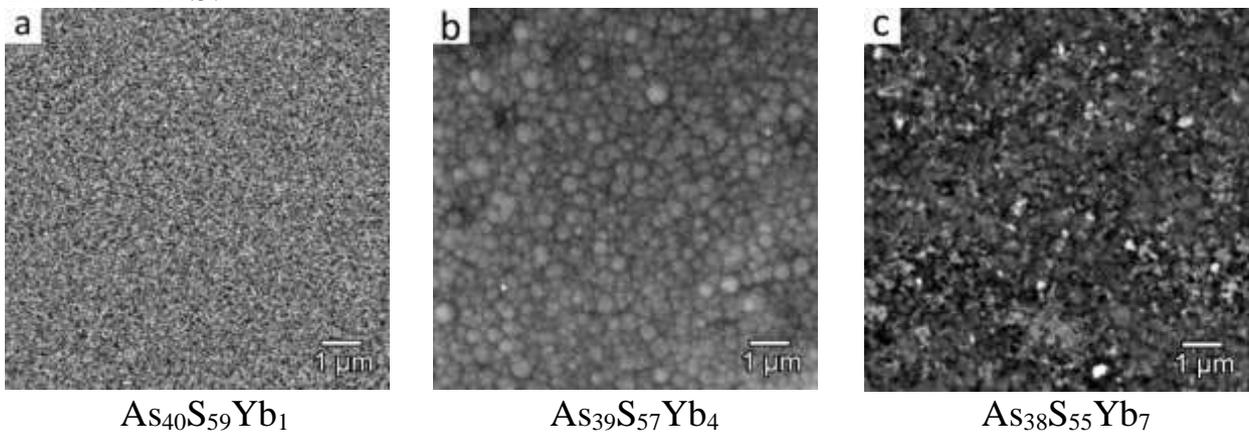


Рисунок 25. СЭМ-изображения поверхности образцов $As_{40}S_{59}Yb_1$ (а), $As_{39}S_{57}Yb_4$ (б) и $As_{38}S_{55}Yb_7$ (в). Масштабная линейка составляет 1 мкм.

В случае допирования на уровне 1 ат. % структура поверхности остается типичной для образцов $As_{40}S_{60}$, 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 **рис. 26 а**. Спектр 1 образца $As_{40}S_{60}$ без иттербия дан для сравнения.

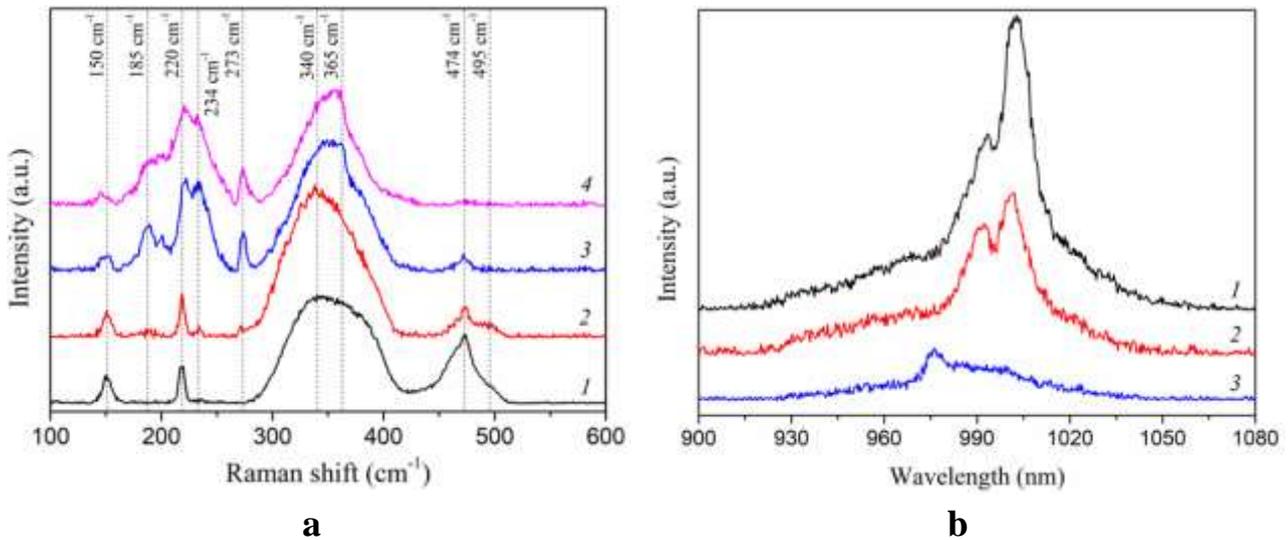
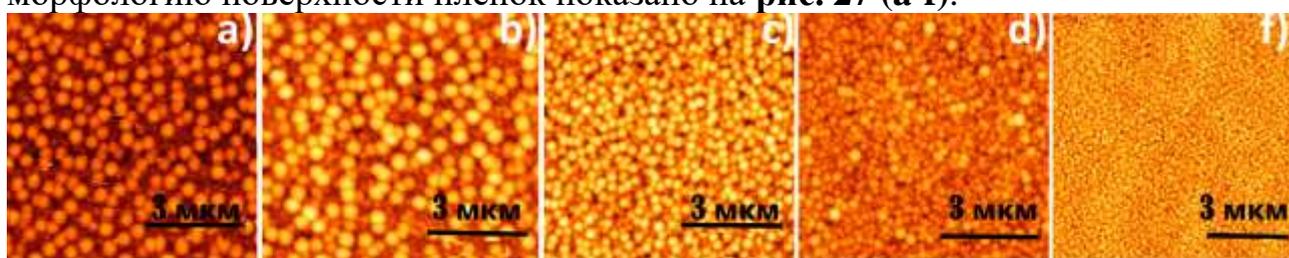


Рисунок 26. Рамановская спектроскопия (а) и фотолюминесценция образцов $As_{40}S_{59}Yb_1$, $As_{39}S_{57}Yb_4$ и $As_{38}S_{55}Yb_7$

Добавление 1 ат. % иттербия в образец $As_{40}S_{60}$ приводит к уменьшению интенсивности линий около 150 и 495 см^{-1} и появлению новых пиков при 210 и 273 см^{-1} , отнесенных к структурным единицам Yb_2S_3 . Последующее добавление иттербия до 4 ат. % приводит к резкому снижению интенсивности полос на 150 , 475 и 496 см^{-1} с одновременным увеличением интенсивности максимумов на 185 , 210 , 234 и 273 см^{-1} . Увеличение интенсивности и уширение пика около 220 см^{-1} , вероятно, связано с появлением интенсивного пика при 225 см^{-1} , который также связывают со структурой Yb_2S_3 . Когда содержание иттербия достигло 7 ат. % линии на 474 и 495 см^{-1} практически исчезли, однако появился пик на 365 см^{-1} , поскольку при увеличении содержания мышьяка сверх стехиометрии $As:S-40:60$ интенсивность линий, соответствующих колебаниям гомополярных связей $As-As$ в структурах реального As_4S_4 и в мостиках $S_2As - AsS_2$ возрастают. Таким образом, можно предположить, что добавление иттербия в образец $As_{40}S_{60}$ приводит к образованию структурных единиц сульфида иттербия Yb_2S_3 за счет замещения мышьяка в структурных фрагментах $AsS_{3/2}$. Как видно из **рис. 26 б**, все синтезированные образцы проявляют фотолюминесценцию при комнатной температуре в диапазоне $930-1030\text{ нм}$, что относится к излучательным переходам Yb^{3+} из возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ в основное состояние $^2F_{7/2}$. С увеличением содержания иттербия в пленках наблюдается заметное уменьшение общей интенсивности люминесценции, что, по-видимому, связано с ее тушением из-за явления самопоглощения [11].

В части 3 пятой главы приведены результаты получения и физико-химические свойства пленок состава As-Se. Для выяснения влияния мощности плазмы на химический состав, структуру и свойства халькогенидных пленок As-Se был получен образец с составом $As_{25}Se_{75}$ 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 **рис. 27 (a-f)**.



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

Рисунок 27. Влияние параметров плазменного разряда на морфологию халькогенидных пленок As-Se, а) - CVD процесс без плазмы, б) - ф) - последовательное увеличение мощности в плазменном разряде

Рис. 27а 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 **рис. 28**.

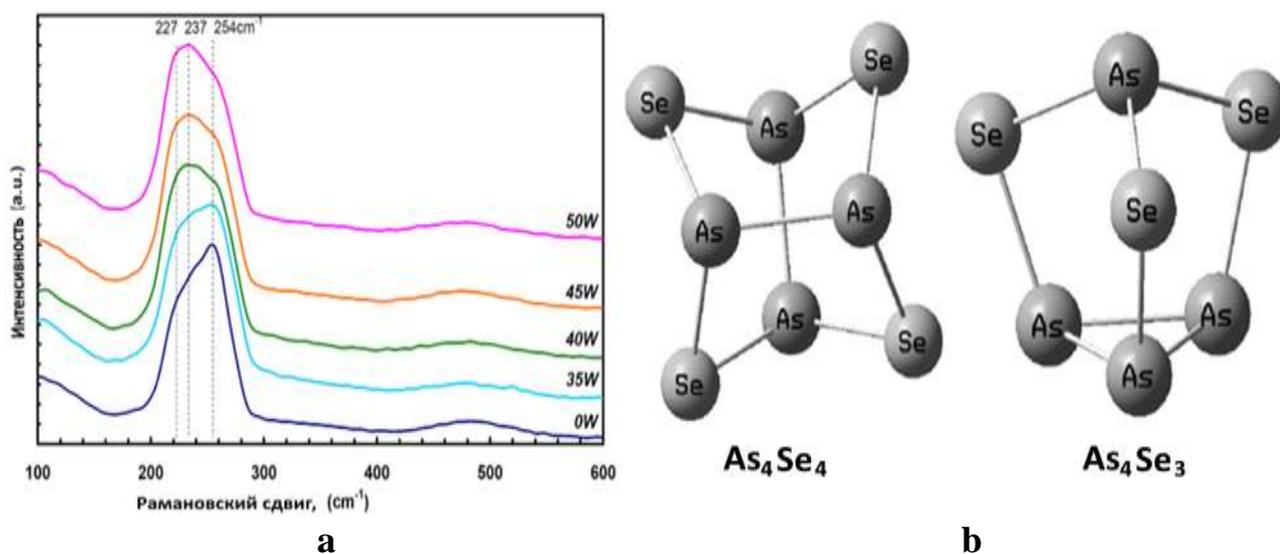


Рисунок 28. Спектры комбинационного рассеивания пленок As-Se, полученных при разных мощностях плазмы (а), и схематичная иллюстрация кластеров As_4Se_4 и As_4Se_3 (b) [12]

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 см^{-1}), As_4Se_3 (237 см^{-1}) и As_4Se_4 (254 см^{-1}). В случае пленки As-Se, полученной без плазмы, на фоне широкой полосы наблюдается пик на частоте 254 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 см^{-1} . Увеличение мощности плазмы с 35 до 45 Вт приводит к преобладанию пиков от пирамидальных структурных элементов типа $AsSe_3$ (227 см^{-1}) и As_4Se_3 (237 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 3**. Оптическая запрещенная зона рассчитывалась по методу Тауца. Показатель преломления определяли по спектрам пропускания и отражения.

Таблица 3

Значения оптической ширины запрещенной зоны и показателя преломления тонких пленок As-Se

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

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

В части 4 пятой главы приведены результаты получения и физико-химические свойства пленок состава As-Te. Оптические эмиссионные спектры плазменного разряда смеси (Ar+As+Te) при различных значениях мощности также изучались в диапазоне 180 ÷ 1100 нм. Мощность, подаваемая в плазменный разряд, изменялась в диапазоне 30 – 50 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 As₄, As₂ и Te₂ 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 As₂₀Te₈₀ 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 **рис. 29**. Изображения СЭМ дополнительно приведены для каждой пленки во вставке, чтобы проиллюстрировать морфологию поверхности. Кривая ДСК образца As₂₀Te₈₀ 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.% [13]. 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 As₂₀Te₈₀, полученного в плазме, мы видим два дополнительных процесса кристаллизации, связанные с образованием фазы AsTe с кубической гранцентрированной решеткой и фазы As₂Te₃ с

моноклинной кристаллической решеткой ($T_{c2} = 482.1$ и $T_{c3} = 514.9$ К, соответственно), которые ранее не наблюдались. 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_2Te_3 фаз. Образец $As_{50}Te_{50}$ имеет одну T_g при 473 К и одну T_c при 520 К, что соответствует образованию кристаллической фазы $AsTe$. И, наконец, образец $As_{80}Te_{20}$ имеет две температуры кристаллизации при 544 и 574.1 К, относящиеся к кристаллическим фазам $AsTe$ и As_2Te_3 .

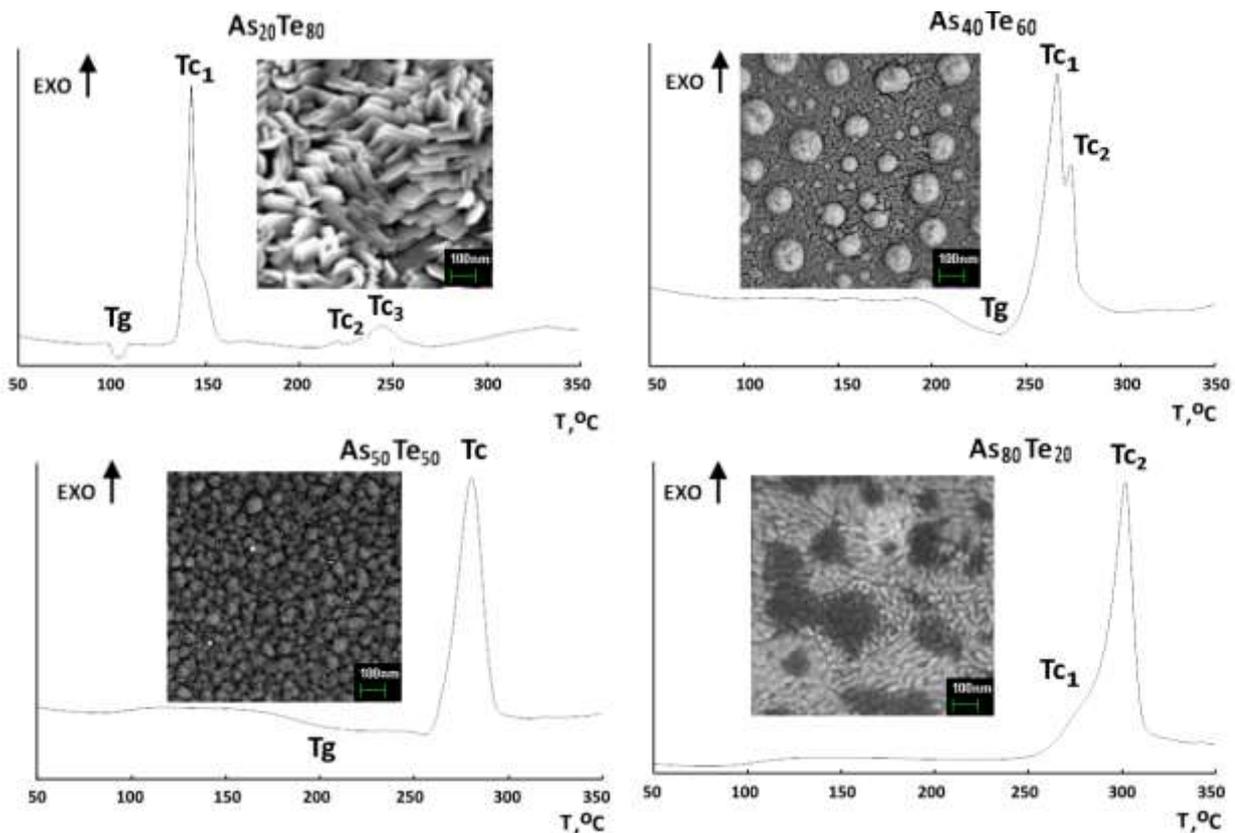


Рисунок 29. ДСК данные пленок As-Te

Избыток мышьяка, который обычно находится в аморфном состоянии, не проявил себя с точки зрения фазовых переходов в измеряемом диапазоне значений температуры. На **рис. 30** 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 cm^{-1}), As-Te (~ 197 cm^{-1}) и As-As (~ 236 cm^{-1}). Как показано ранее в работе [14], фазы $AsTe$ и As_2Te_3 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).

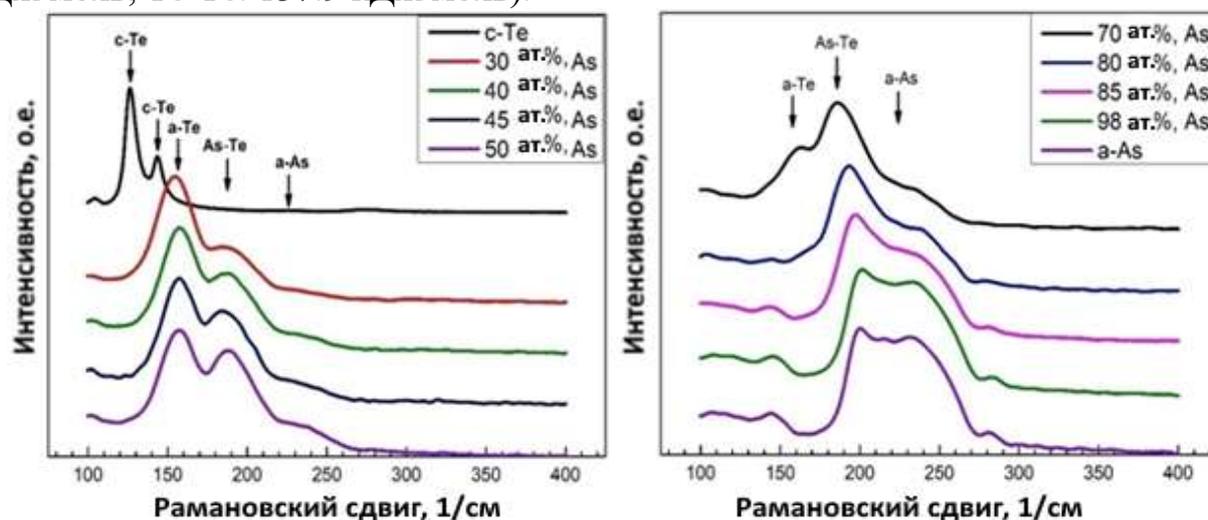


Рисунок 30. Рамановские спектры пленок As-Te с различным составом

В ИК-области спектра все образцы As_xTe_{100-x} прозрачны от 1.9 до 19 мкм, кроме пленки $As_{50}Te_{50}$, которая прозрачна до 26 мкм. Можно заметить, степень пропускания уменьшается с уменьшением содержания Te. Образец $As_{50}Te_{50}$ структурно отличается от других образцов, не имея в своем составе пирамид As_2Te_3 , имеющих линию собственного поглощения около 19 мкм.

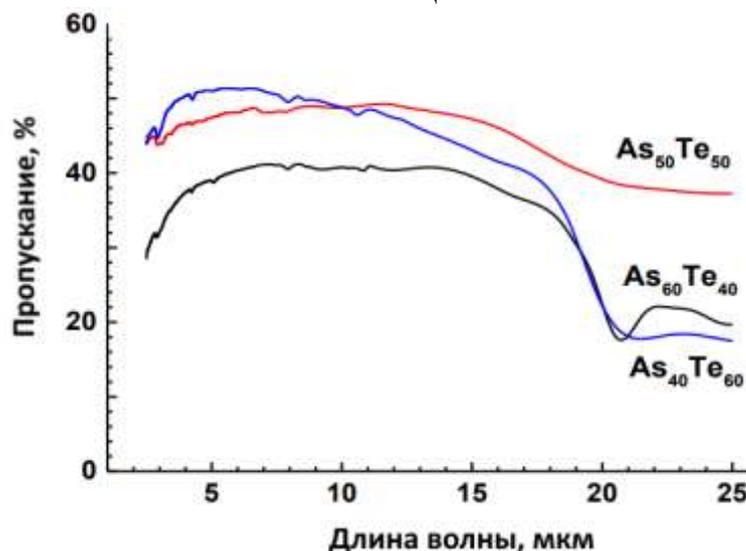


Рисунок 31. Спектры ИК-пропускания пленок As_xTe_{100-x}

В части 5 пятой главы приведены результаты получения и физико-химические свойства 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. Как следует из данных, представленных в **таблице 4**. 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 теллура увеличивается с 20 до 45 ат. %.

Таблица 4

Зависимость состава пленок As-Se-Te от мощности

Состав, ат. %			Мощность, Вт
As	Se	Te	
55±1	25±1	20±1	30±4
53±1	24±1	25±1	35±4
50±1	15±1	35±1	40±4
47±1	13±1	42±1	45±5
45±1	10±1	45±1	50±5

Влияние мощности плазмы на морфологию поверхности пленок As-Se-Te показано на **рис. 32**. 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.

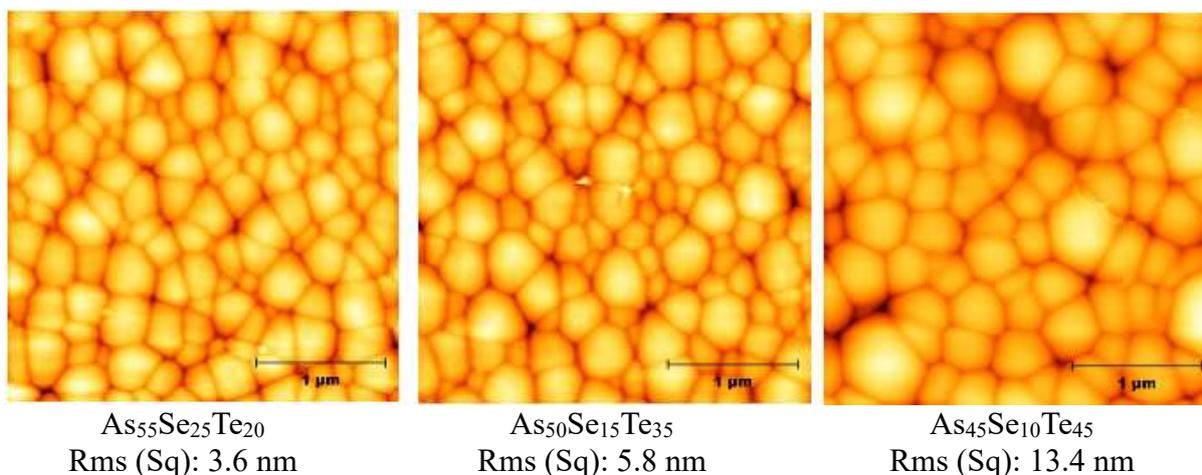


Рисунок 32. Результаты АСМ исследования поверхности пленок As-Se-Te.

Пленки были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеивания. Результаты исследования представлены на **рис. 32а**. Кривые имеют широкую полосу, состоящую из нескольких максимумов, характерных для аморфной фазы As-Se-Te. Основная линия находится на 201 см^{-1} и принадлежит структурным фрагментам $\text{AsSe}_{3-x}\text{Te}_x$. Менее интенсивные полосы при 228 и 245 см^{-1} , обнаруживаемые в спектрах объектов, полученных при более низких значениях мощности (30-35 Вт), относятся к структурным фрагментам $\text{AsSe}_{3/2}$. Оптические свойства пленок As-Se-Te в УФ и видимой областях спектра были проанализированы на основе измерений спектров пропускания и отражения.

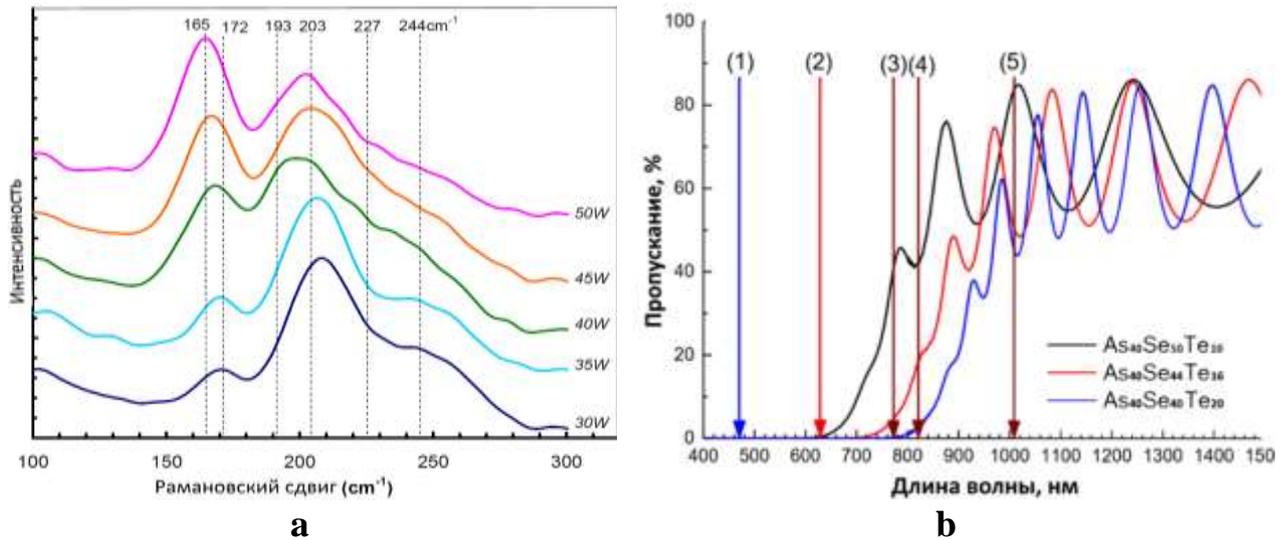


Рисунок 32. **a**- Раман спектры, **b**- спектры пропускания образцов As-Se-Te в зависимости от состава: $As_{40}Se_{60-x}Te_x$ ($x=10, 16$ и 20 ат. %)

На рис. 33 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.

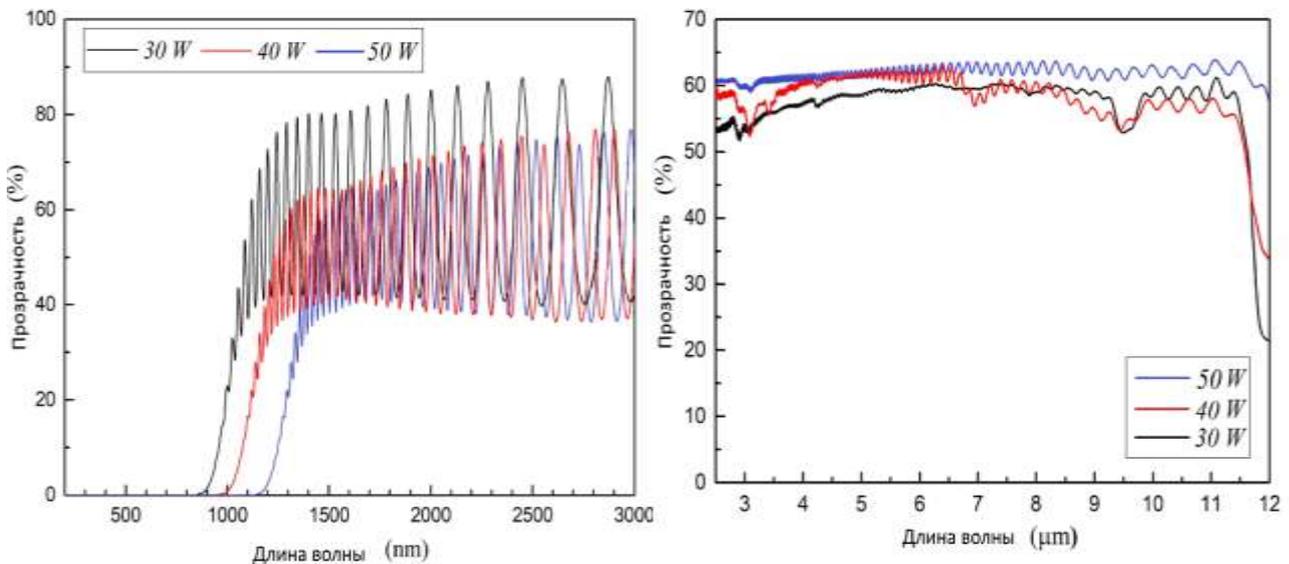


Рисунок 33. Оптические свойства пленок As-Se-Te

В шестой главе представлены результаты модификации халькогенидных пленок тройной системы As-Se-Te непрерывным и фемтосекундным лазерным излучением. 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 $As_{40}Se_{60-x}Te_x$ ($x=10, 16$ и 20 ат. %) на подложке из кристаллического сапфира (рис. 32 б).

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/см².

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^{-1}) смешанного типа преобразуются в структурные единицы $AsSe_3$ (170 см^{-1}) и $AsTe_3$ (244 см^{-1}). 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 канальный, полосковый и гребенчатый волновод, микрорезонатор. Используя методику лазерного распыления в вакууме, на образце $As_{43}Se_{37}Te_{20}$ был получен приподнятый волновод, а на образце $As_{40}Se_{60}/As_{40}Se_{50}Te_{10}/As_{40}Se_{60}$ – гребенчатый (составной) волновод.

Заключение и выводы

1. Решена крупная научная проблема - впервые разработана технология синтеза поликристаллических тонких пленок β -Ga₂O₃ в сложных реакционных газовых смесях (Ga-O₂-Ar) и (Ga-O₂-H₂-Ar), а также эпитаксиальных пленок β -Ga₂O₃ в смеси (Ga-I₂-O₂-H₂-Ar) на подложки из с-сапфира в условиях гетероэпитаксиального роста; впервые в рамках одного метода осуществлен синтез различных наноструктурированных и эпитаксиальных тонких пленок оксида цинка методом плазмохимического осаждения из газовой фазы, при этом элементарный цинк являлся источником цинка; впервые халькогенидные пленки систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te были получены плазмохимическим осаждением из газовой фазы из соответствующих высокочистых элементов в широком диапазоне макросоставов. Предложены возможные механизмы протекания реакций в зависимости от соотношений исходных веществ в газовой фазе и мощности, подаваемой в плазменный разряд.

2. Установлено, что при большой мощности разряда, также как при избытке водорода для смеси (Ga-O₂-H₂-Ar), может иметь место водородное травление растущего слоя Ga₂O₃ плазмой. Установлено, что первой стадией гетероэпитаксиального роста 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 Ga₂O₃. Полученный материал имеет шероховатость порядка 0.64 нм и полную ширину кривой качания на полувысоте - 6.5°, т.е. материал имеет ярко выраженную текстуру, характерную для эпитаксиальных пленок. Впервые проведено направленное систематическое физико-химическое исследование оксида галлия в различных формах. На базе полученных материалов созданы элементы микроэлектроники – диоды Шоттки.

3. Впервые методом плазмохимического осаждения из газовой фазы на подложках из с-сапфира были получены образцы наноструктурированных тонких пленок β -Ga₂O₃, легированных азотом, при этом содержание GaN варьировалось от 0 до 10 мас. %, цинком, в которых содержание цинка варьировалось от 0 до 10 ат.% и алюминием, где содержание алюминия варьировалось от 0 до 8 ат.%. На основе синтезированных материалов созданы прототипы газовых сенсоров.

4. 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]·, что, по-видимому, обеспечивает многообразие формирующихся структурных единиц твердой фазы – наностержни, наноклумбы, 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°.

5. 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.

6. Впервые халькогенидные пленки системы As-S различного химического состава получены конверсией моносульфида мышьяка в плазме при различных параметрах плазмохимического процесса. Впервые получены 2D материалы на основе системы As-S, имеющие сотовую структуру и обладающие ярко выраженной структурной люминесценцией, что дает возможность для создания новых устройств нанофотоники и оптоэлектроники.

7. Впервые халькогенидные пленки системы As-S допированы редкоземельным элементом иттербием непосредственно в процессе плазмохимического осаждения на уровне 1-7 ат.%, что дает возможность создания планарных активных оптических элементов.

8. Механизмы протекания плазмохимических реакций в газовой фазе изучены методом эмиссионной оптической спектроскопии. Установлено, что в плазме имеет место диссоциация агломератов исходных веществ во всех случаях с образованием возбужденных атомарных состояний. Для систем As-Se и As-Te не отмечено образование новых фрагментов в газовой фазе, в то время как для системы As-S обнаружено образование новых частиц состава As_2S_2 , которые являются мономерным звеном для образования 2D структур путем реакции анионной полимеризации на подложке. Установлено, что тонкие пленки, сформированные структурными единицами As_2S_2 , обладают более широким диапазоном пропускания в ИК-диапазоне - от 1 до 20 мкм.

Список цитируемой литературы

- [1] Pearton S. J. et al. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices // *Appl. Phys. Rev.* 2018.
- [2] Cauda V. et al. *Nanostructured ZnO Materials: Synthesis, Properties and Applications* Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [3] Adam J-L., Zhang X.. *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications* // Woodhead Publishing. 2014. P. 555.
- [4] López I. et al. Structural and Luminescence Properties of $Ga_2O_3:Zn$ Micro- and Nanostructures // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2018.
- [5] Afonassenko T. N et al. Synthesis and properties of γ - Ga_2O_3 - Al_2O_3 solid solutions // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017.
- [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.

- [7] I. Nagels. Plasma-enhanced chemical vapor deposition and structural characterization of amorphous chalcogenide films // *Semiconductors*. 1998.
- [8] Farm E .et al. As₂S₃ thin films deposited by atomic layer deposition // *J. VaP. Sci. Technol. A*. 2017.
- [9] Tan W.P. et al. Optical characterization of a-As₂S₃ thin films prepared by magnetron sputtering // *J. of Appl. Phys.* 2010.
- [10] Babeva T. Grain-size effect on the optical properties of vacuum deposited nanocrystalline As₂S₃ thin films // *J. of Optoelectronics and Advances Materials*. 2007.
- [11] Galstyan A. и др. Role of iodine in the solubility of Tm³⁺ ions in As₂S₃ glasses // *Opt. Mater. Express*. 2016.
- [12] Sarsembinov Sh. et al. Differences in local structure between amorphous As–Se films prepared by different methods // *Semicond. Sci. Technol.* 2002.
- [13] S.S.K. Titus, S. Asokan, E.S.R. Gopal. Compositional dependence of crystallization of As-Te glasses // *Solid State Communication*, 1992.
- [14] Tverjanovich A, Rodionov K, Bychkov E (2012) Raman spectroscopy of glasses in the As–Te system. *J Solid State Chem* 190:271–276

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

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. - Нижний Новгород.: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Алексеева Р.Е., 2017, 177 с.
2. *Мочалов Л.А., Воротынцев В.М.* Получение планарных халькогенидных структур методом плазмохимического осаждения и их лазерная модификация. - Нижний Новгород.: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Алексеева Р.Е., 2019, 159 с.
3. *Мочалов Л.А., Логунов А.А. Воротынцев В.М.,* Плазмохимический синтез тонких пленок халькогенидов мышьяка и их модификация фемтосекундным лазером. - Нижний Новгород.: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Алексеева Р.Е., 2020, - 131 с.

Статьи в рецензируемых журналах

4. Sazanova T. Influence of Temperature Parameters on Morphological Characteristics of Plasma Deposited Zinc Oxide / T. Sazanova, **L. Mochalov**, A. Logunov, M. Kudryashov, D. Fukina, M. Vshivtsev, I. Prokhorov, P. Yunin, K. Smorodin, A. Atlaskin and A. Vorotyntsev // *Nanoparticles. Nanomaterials* 2022, V.12 (11), 1838,
5. **Mochalov L.** Heteroepitaxial Growth of Ga₂O₃ 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) - № статьи 073002

6. **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
7. **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) - № статьи 118001
8. **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- № статьи 510.
9. **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 - № статьи 118629
10. **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 - № статьи 116446
11. **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) - № статьи 197
12. **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
13. **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
14. **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.
15. **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.
16. 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
17. **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 - № статьи 015203
18. 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

19. **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.
20. **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.
21. **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.
22. **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.
23. **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.
24. 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.
25. **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.
26. **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.
27. **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. Gushin, G. Chidichimo, G. De Filpo, A. Mashin // *Plasma Chem. Plasma Process*. – 2017 – V. 37 – P. 1417–1429.
28. **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.
29. **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 - V6 (12). - C. 3759-3765.
30. **Mochalov L.** Influence of the preparation technique on the optical properties and content of heterophase inclusions of As_2S_3 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.
31. 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 - С. 84-87.
 32. **Mochalov L.** Compositionai depemdenca of the non-linear optical properties of glasses in the $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}\text{I}_{10}$ system / L. Mochalov, A. Romashkin, A. Korytin, A. Stepanov, A. Murzanev // *Journal of Applied Spectroscopy*. -2016 - V. 83(6) - С. 276-277.
 33. 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) - С. 179-184.
 34. 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. V118(9) - С. 93-106.
 35. Mochalov L. Investigation of the process of hydrogen reduction of ^{32}S from $^{32}\text{SF}_6$ via RF capacitive plasma discharge Mochalov L., Kornev, R., Sennikov, P.G. // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2014. V160 - С. 48–51

Патенты РФ

36. Патент №218.016.2604 РФ, Способ вакуумной очистки теллура от углеродсодержащих наноразмерных гетерофазных включений / Нежданов А. В., Машин А. И., **Мочалов Л. А.** – Оpubл.13.02.2018
37. 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

Тезисы докладов конференций

38. **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) - № статьи 012036*
39. 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) – P. 012005
40. **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) – P. 012049
41. 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) – P. 012037
42. **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
43. Прохоров И.О. Осаждение тонких пленок оксида цинка в аргон-кислородной плазме / И.О. Прохоров, **Л.А. Мочалов**, А.А. Логунов, 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
 44. 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
 45. 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,
 46. 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.,
 47. Nezhdanov A.V. Plasma Preparation of the Top-Quality Phase Change Materials Based on As-Se-Te Chalcogenide System / A.V. Nezhdanov, L.A. Mochalov, D.A. Usanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, A.I. Mashin // 20th International Conference on Transparent Optical Networks. IEEE Computer Society. – 2018 – P. Tu.P.9.
 48. Jadach R. Effect of Modifiers on Optical and Structural Properties of Barium Gallio-Germanate Glasses Doped with RE Ions / Jadach R., M. Kochanowicz, J. Zmojda, A. Baranowska, P. Miluski, M. Lesniak, M. Soltys, J. Pisarska, W. A. Pisarski, A. Lukowiak, M. Sitarz, **L. Mochalov**, A. Nezhdanov, M. Ferrari, G. Righini, D. Dorosz // 20th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON). IEEE Computer Society. – 2018 – P. 18161167
 49. Nezhdanov A.V. Structure and optical properties of PECVD-prepared As-Se-Te chalcogenide films designed for the IR optical applications / A.V. Nezhdanov, L.A. Mochalov, D.A. Usanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, A.N. Stepanov, A.A. Murzanev, A.I. Korytin, A.V. Romashkin, D. Dorosz, A.I. Mashin // SPIE Photonics Europe. SPIE, Proceedings Volume 10683, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications. – 2018 – P. 106833K.
 50. Kudryashov M.A. Dependence of As-Se-Te films properties on the plasma parameters / M.A. Kudryashov, L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, R.A. Kornev, A.A. Logunov, A.I. Mashin // Advanced Photonics Congress. OSA - The Optical Society (BGPP, IPR, NP, Networks, NOMA, Sensors, SOF, SPPCom). – 2018 – P. JTU2A.32.
 51. Nezhdanov A.V. Study of physical-chemical properties of As-S chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition/ L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, D.A. Kudryashov, A.A. Logunov, D. Dorosz, G. Chidichimo, G. De Filpo, A.I. Mashin // 20th International Conference on Transparent Optical Networks. IEEE Computer Society. – 2018 – P.268.
 52. Кривенков И.А. Фотолюминесцентные свойства пленок As-S при комнатной температуре / И.А. Кривенков, Д.А. Усанов, А.В. Нежданов, Л.А. Мочалов, М.А. Кудряшов, А.А. Логунов, А.И. Машин, А.В. Боряков // Труды XXII Международного симпозиума "Нанопластика и нанопластика". Н. Новгород: изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2018 – Т. 2 – С. 670-671.

53. Logunov A. Plasma-Chemical purification of sulfur / A. Logunov, **L. Mochalov**, A. Mashin // Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides and Materials. Signal Processing in Photonic Communications 2018 Zurich Switzerland, - 2018 – P.
54. Nezhdanov A.V. Thin phase tailoring and laser modification of As-Se-Te phase change materials / A.V. Nezhdanov, M.A. Kudryashov, D.A. Usanov, **L.A. Mochalov**, A.A. Logunov, A.I. Mashin // Advanced Photonics Congress. OSA - The Optical Society (BGPP, IPR, NP, Networks, NOMA, Sensors, SOF, SPPCom). – 2018 – P. JTU2A.34.,
55. Logunov A. Fine purification of tellurium by plasma-enhanced chemical transport reaction with hydrogen / A. Logunov, **L. Mochalov**, A. Mashin // Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides and Materials. Signal Processing in Photonic Communications 2018 Zurich Switzerland, - 2018 – P. JTU2A.33
56. **Mochalov L.A.** Thin phase tailoring of As-Te phase change materials / L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, A.I. Mashin // 19-th International Conference on Transparent Optical Networks. – 2017 – P. 8025046,
57. **Mochalov L.A.** Structural and optical study of As-Te chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, D. Dorosz, G. Chidichimo, G. De Filpo, A.I. Mashin // XIVth International Conference on Molecular Spectroscopy. Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków. – 2017 – P. 88
58. **Mochalov L.A.** Influence of stoichiometry on properties and femtosecond laser modification ability of As-Se-Te chalcogenide films / L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, D. Dorosz, G. Chidichimo, G. De Filpo, A.I. Mashin // XIVth International Conference on Molecular Spectroscopy. Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków, – 2017 – P. 257
59. **Mochalov L.A.** / 2D-layered As-S chalcogenide material with strong structural luminescence / L. Mochalov, A. Nezhdanov, A. Mashin // 19th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Girona, - 2017 - P. 17154679
60. **Mochalov L.A.** Plasma-chemical preparation of arsenic monosulfide luminescent nanoparticles for cancer labeling and cancer treatment / L. Mochalov, A. Strikovskiy, M. Gushchin, A. Mashin, A. Nezhdanov // 19th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Girona, Spain, - 2017 - P. 17154538
61. **Mochalov L.A.** Plasma treatment as another way to reduce selective absorption of water and oxygen traces in As-Se and As-S-Se bulk glasses for fiber drawing / L. Mochalov, A. Nezhdanov, A. Mashin, A. Vorotyntsev, V. Vorotyntsev // Transparent Optical Networks (ICTON), 2017 19th International Conference on, Girona, Spain, - 2017 – P. 17154643
62. **Mochalov L.A.** Preparation of chalcogenide glasses via plasma-enhanced chemical vapor deposition on the example of As-S system / **L. Mochalov**, A. Lobanov, A. Strikovskiy, A. Kostrov, A. Murzanev, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, A. Mashin // 18th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Trento, Italy, - 2016 – P. 16263729