

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ахмедова Ахмеда Кадиевича «Структура и свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка, полученных методом магнетронного распыления нестехиометричных мишеней», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Ахмедова А.К. посвящена экспериментальному исследованию влияния состава, стехиометрии мишеней и условий синтеза на структуру, электрические и оптические свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка. Особое внимание при анализе полученных результатов и построении моделей протекания исследуемых процессов уделено роли нестехиометричных поверхностных фаз. Многообразие свойств оксида цинка, как впрочем, и проблем, связанных с проведением их достоверных исследований, в значительной степени обусловлены его склонностью к нарушению стехиометрии поверхностных слоев. При этом нарушение стехиометрии наблюдается как при спекании объемных керамических материалов, так и при синтезе тонких пленок. Поэтому, выбранный автором комплексный подход, включающий в себя исследование механизмов формирования слоев во взаимосвязи с процессами, происходящими при спекании мишеней, представляется обоснованным и **актуальным**.

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы основные цели исследования, изложены научная новизна и практическое значение работы, приведены научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** сделан подробный литературный обзор, в том числе и патентный, по механизмам формирования и свойствам прозрачных проводящих слоев и распыляемых мишеней на основе оксида цинка. На основании выполненного анализа показано, что ключевым направлением дальнейших исследований является изучение роли нестехиометричных фаз в процессах формирования слоев с высокой подвижностью носителей заряда.

**В главе 2** приведены результаты исследования процессов спекания в открытой атмосфере компактированных образцов оксида цинка с различным составом и уровнем содержания легирующих примесей. Прослежено влияние уровня легирования ZnO элементами III группы периодической таблицы (Ga, Al) на закономерности спекания. Установлено, что при внесении примеси на уровне, превышающем уровень ее предельной растворимости в ZnO, происходит

изменение механизма спекания. Исследовано влияние формирующихся на границах зерен барьерных шпинельных фаз  $ZnGa_2O_4$  и  $ZnAl_2O_4$  на процессы спекания мишеней. Показано, что шпинельные фазы на межзеренных границах препятствуют взаимодиффузии компонентов и приводят к снижению плотности керамики.

Диссертантом предложен метод устранения барьерных фаз, препятствующих спеканию керамики. Показано, что внесение в состав керамики до 1 ат.% оксида бора приводит к низкотемпературному растворению оксидов, легирующих компонентов в мишени. При этом плотность синтезируемой керамики достигает 99%. Отсутствие пор обеспечивает устойчивое протекание магнетронного разряда без формирования токовых нестабильностей (микродуг) на поверхности мишеней. Здесь, наряду с получением важного научного результата, создана и значимая интеллектуальная собственность. На основании полученных результатов автором разработан, запатентован и внедрен в производство новый энергетически эффективный метод синтеза распыляемых мишеней на основе оксида цинка с различным составом и уровнем содержания легирующих примесей.

Наиболее значимым научным результатом, изложенным в Главе 2, представляется построение, на базе экспериментальных исследований, модели спекания нелегированного компактированного порошка  $ZnO$  в открытой атмосфере. На основании полученных экспериментальных результатов показано, что низкотемпературный процесс спекания, в условиях, далеких от равновесных, инициируется термодесорбцией кислорода с поверхности зерен. При этом за счет разности коэффициентов эффузии паров цинка и кислорода, в квазизамкнутом объеме системы открытых пор происходит рост относительного давления паров цинка, приводящий к формированию на поверхности зерен нестехиометричной легкоплавкой фазы  $ZnO_{1-x}$ , способствующей увеличению скорости взаимодиффузии компонентов и низкотемпературному уплотнению керамики. Выполненные работы показывают, что спекание мишеней при наличии легкоплавкой фазы на межзеренных границах приводит к ускорению взаимодиффузии компонентов и формированию низкопористых материалов в качестве эффективных мишеней для магнетронного распыления.

В Главе 3 представлены результаты исследования процессов синтеза прозрачных проводящих слоев  $ZnO:Ga$ ,  $ZnO:Al$  с различными уровнями легирования и при различных температурах. Показано, что внесение примеси на уровне, превышающем уровень его предельной растворимости в  $ZnO$ , при  $T_{\text{п}} \geq 400^\circ\text{C}$ , приводит к сегрегации части атомов примеси на межзеренные границы и, как следствие, к снижению структурного совершенства и увеличению удельного

сопротивления слоев. Полученные результаты позволяют определить оптимальный уровень легирования слоев ZnO:Ga и ZnO:Al, синтезируемых в широком диапазоне температур подложек.

В главе 4 изложены результаты исследования процессов формирования слоев при избыточном содержании цинка в составе потока реагентов путем сораспыления металлической и керамической мишеней. Основываясь на данных рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии, впервые показано, что внесение избыточного цинка в состав потока реагентов способствует подавлению процессов формирования столбчатых структур и повышению однородности напыляемых слоев. Автором предложен механизм роста слоев в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов. По этому механизму осаждение слоев происходит из формирующейся на поверхности роста динамической легкоплавкой фазы  $ZnO_{1-x}$ . На основании сопоставления полученных результатов с моделями Мовчана - Демчишина и Торнтона можно утверждать, что предложенный диссертантом механизм вносит заметные поправки в существующие модели роста «пар-кристалл» и обосновывает возможность низкотемпературного синтеза однородных слоев в квазиравновесных условиях.

Настоящая работа представляет не только научный, но и большой прикладной интерес. По результатам проведенных исследований автором разработан и запатентован новый класс композитных мишеней, обеспечивающих заданное соотношение  $Zn/O_2$  в составе потока реагентов. Запатентованы также и метод низкотемпературного синтеза слоев в квазиравновесных условиях, метод спекания мишеней в условиях избыточного парциального давления паров цинка, метод синтеза нанокристаллических композитных порошков ZnO-Zn и др.

Работа содержит и недостатки:

1. Предложенный диссертантом механизм формирования слоев не сопровождается количественным описанием процесса. Естественно, анализ динамических фаз представляет большие трудности и требует выполнения исследований поверхностных фаз *in situ*, тем не менее, эту работу необходимо сделать в ближайшем будущем. Это позволит построить теорию магнетронного роста через легкоплавкие нестехиометричные поверхностные фазы.
2. Поставленные актуальные задачи требуют привлечения просвечивающей электронной микроскопии. Эти исследования позволили бы иметь количественные данные и о промежуточных фазах, а не ограничиваться доказательством их наличия.
3. Все приведенные в диссертации результаты касаются процессов синтеза керамики и роста слоев только на основе оксида цинка. Однако, сделанные

выводы о важной роли нестехиометричных фаз в процессах формирования объемных и тонкопленочных материалов можно было бы довести до уровня некоторых обобщений, выполнив тестовые работы на других оксидах: CdO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>.

Приведенные замечания не снижают научной и прикладной ценности диссертационной работы. Несомненным достоинством диссертации является комплексный подход к исследованию сложных механизмов синтеза слоев на основе оксида цинка. Результаты исследований диссертации представлены в 20 публикациях, в том числе в 12 изданиях, рекомендованных ВАК, и были доложены на 13 Российских и международных конференциях. Автореферат и публикации полностью соответствуют содержанию диссертации.

Диссертация Ахмедова А.К. представляет собой законченное научное исследование, посвященное актуальной проблеме и выполненное на высоком научном уровне. Полученные в ней данные оригинальны, обоснованы и достоверны.

Считаю, что представленная работа полностью соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ахмедов Ахмед Кадиевич по моему мнению заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук,  
в.н.с. МРТИ РАН  
Высикайло Филипп Иванович,  
E-mail: filvys@yandex.ru

10.05.2016г

Подпись официального оппонента Ф.И. Высикайло заверяю

Заместитель генерального  
директора Московского  
радиотехнического института РАН  
по научной работе



Есаков Игорь Иванович  
Д. ф.-м. н.