

## **О Т З Ы В**

**официального оппонента на диссертационную работу**

**Орехова Андрея Сергеевича «Структура пленок высшего силицида марганца по данным электронной микроскопии», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»**

### **АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ДИССЕРТАЦИИ**

Объект исследования – высший силицид марганца (VSM) является перспективным материалом, который может быть использован для создания термоэлектрических и фотоэлектрических приборов. Это соединение обладает рядом интересных и необычных свойств, например, таких как наличие целого ряда соединений в достаточно узкой области твердого раствора, наличие включений второй фазы (моносилицида), часто наблюдаемых в монокристаллах, значительная анизотропия термоэлектрических параметров, в том числе и коэффициента Зеебека, в разных кристаллографических направлениях. Именно поэтому привлечение современных методов структурных исследования с помощью электронной микроскопии может прояснить некоторые недостаточно понятные аспекты, касающиеся свойств данного материала. Хотя для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую применяются объемные образцы, однако, согласно последним разработкам, было показано, что использование мелкозеренных структур приводит к повышению термоэлектрической эффективности этих материалов в 1.5 – 2 раза и возможен еще больший рост этого параметра при переходе к наноразмерным структурам. В настоящее время одним из приоритетных направлений в науке является разработка новых термоэлектрических материалов с использованием наноразмерных структур и нанотехнологии, что позволяет выйти на принципиально новый уровень их технических характеристик. С этой точки зрения большой интерес представляют исследования, проводимые на пленках.

Диссертационная работа Орехова А.С., которая касается применения методов электронной микроскопии для исследования структуры пленок ВСМ, является достаточно актуальной. Кроме того, применяемые в данной работе методы исследования микроструктуры с помощью электронной микроскопии, могут быть использованы для изучения и других материалов с наноразмерной структурой.

Цель данной диссертационной работы состоит в установлении особенностей структурной организации пленок ВСМ, полученных методом реактивной диффузии марганца из парогазовой фазы в монокристаллическую подложку кремния в зависимости от условий получения, используя методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Исследовали пленки ВСМ, полученные двумя способами: в запаянной вакуумированной ампуле и в реакторе при непрерывной откачке.

### **ОБОСНОВАННОСТЬ И ДОСТОВЕРНОСТЬ ПОЛОЖЕНИЙ И ВЫВОДОВ**

В данной работе автор использовал современные, хорошо зарекомендовавшие себя методы электронной микроскопии и применил компьютерное моделирование для уточнения структуры границы раздела пленка/подложка. Представлена достоверная информация о морфологии, фазовом и химическом составе образцов, выявлены наноразмерные включения, для которых определены их состав и ориентация. Результаты хорошо обоснованы.

Материалы данной диссертации, опубликованы в 7 статьях в отечественных и зарубежных журналах, входящих в список, рекомендованный ВАК РФ, и в 15 публикациях в сборниках международных и национальных научных конференций.

### **НАУЧНАЯ НОВИЗНА РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ**

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что впервые для исследования микроструктуры пленок ВСМ применены современные

методы электронной микроскопии, включающие растровую электронную микроскопию, энергодисперсионную спектрометрию, дифракцию обратно рассеянных электронов, просвечивающую электронную микроскопию и методы компьютерного моделирования. В результате проведенной работы был установлен химический и фазовый состав включений и ориентация зерен в пленках, полученных в разных технологических условиях. Показано, что в стационарных условиях роста формируется сплошная поликристаллическая пленка, а в проточном реакторе образуются островки ВСМ, составы которых соответствуют формуле  $Mn_4Si_7$ .

Исследована структура границы раздела пленка/подложка при использовании компьютерного моделирования и предложена ее атомная модель. Показано, что граница раздела является полукоррелированной и содержит сетку дислокаций несоответствия.

Впервые было установлено, что помимо наноразмерных включений моносилцида марганца с кубической структурой в монокристаллических образцах ВСМ, легированных германием (0.5 ат.%) и в сложнолегированных образцах ВСМ (легированы Al, Ge, Mo) наблюдали наноразмерные включения гексагональной фазы  $Mn_5Si_3$ .

## **ЗНАЧИМОСТЬ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ДЛЯ НАУКИ И ПРАКТИКИ.**

Структура пленок ВСМ вплоть до атомного разрешения исследована с помощью комплекса методов электронной микроскопии и компьютерного моделирования. Полученные в работе Орехова А.С. результаты и примененные методы электронной микроскопии могут быть использованы при анализе наноразмерных структур других термоэлектрических материалов.

Показано, что на монокристаллической подложке кремния формируется сплошная пленка из кристаллитов ВСМ состава  $Mn_4Si_7$ , имеющих

преимущественную ориентацию на (111)Si. На основе таких пленок были разработаны тестовые структуры термобатареи и термодатчика. Измерения свойств, проведенные на тестовых образцах, показали, что они обладают рядом преимуществ: пленки имеют широкий диапазон рабочей температуры 250-600К; химически стойки к агрессивной среде и не требуют защиты; абсолютный коэффициент термо-ЭДС превышает в 1,5-2 раза значения, характерные для монокристаллов ВСМ.

### **ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА**

Автор лично принимал участие во всех этапах работы: подготовка образцов для проведения исследований методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, получение экспериментальных данных, обработка и анализ результатов, написание и оформление публикаций по теме диссертации, представление результатов работы на российских и международных конференциях.

### **ЗАМЕЧАНИЯ**

По работе имеется ряд замечаний:

1. В литературном обзоре, помимо данных о высшем силициде марганца, много внимания уделено и исследованиям других термоэлектрических материалов, таких как халькогениды висмута, теллуриды свинца и германия, оксиды, Si-Ge, AgSbTe<sub>2</sub>. Однако, эта информация в дальнейшем не используется автором при анализе результатов представленной работы, посвященной исследованию структуры пленок ВСМ.
2. Глава 4 названа - «Пленки высшего силицида марганца, выращенные в проточном кварцевом реакторе», хотя рассматриваются лишь островки ВСМ. Более корректно было бы назвать этот раздел «начальная стадия формирования пленок».



3. Хотелось бы, чтобы были высказаны соображения о том, как проводить эксперимент, чтобы в проточном кварцевом реакторе получить сплошную пленку.
4. В главе 5 приводятся данные о структуре выделений в легированных кристаллах ВСМ, однако не указано из какой части кристалла были вырезаны образцы. Ввиду неравномерного распределения легирующих элементов в кристаллах ВСМ эта информация требует уточнения.
5. В работе есть немного опечаток, например, иногда написано «тэрмоэлектричество» (стр.2 и 29), в ссылках 3 и 4 (стр.9) повторяется А.С. Орехов. Также есть рассогласование количества наименований цитируемой литературы в тексте диссертации и в автореферате.

### **ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ**

Сделанные замечания не снижают общего высокого уровня работы.

Работа написана достаточно грамотно, как с точки зрения описания литературных данных, так и описания методик, подготовки и проведения экспериментов, так и при анализе полученных результатов. Создается впечатление, что автор хорошо разбирается в представленном материале, владеет методами электронной микроскопии и правильно интерпретирует данные рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов, а также владеет методами компьютерного моделирования.

Содержание опубликованных работ соискателя и автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Диссертационная работа Орехова А.С. «Структура пленок высшего силицида марганца по данным электронной микроскопии», выполненная под руководством доктора физико-математических наук, профессора, заведующей лабораторией электронографии ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН Клечковской В.В. является законченной научно-квалификационной работой. По своему объему, степени актуальности, новизне, достоверности полученных результатов, уровню их анализа и

обобщения, а также практической значимости соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 30.07.2014), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Ее автор – Орехов А.С. заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов».

3 сентября 2017г

Официальный оппонент  
Кандидат технических наук,  
Ведущий научный сотрудник  
лаборатории полупроводниковых материалов  
Института металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова Российской  
академии наук (ИМЕТ РАН)



Иванова Л.Д.

Подпись кандидата технических наук,  
ведущего научного сотрудника лаборатории  
полупроводниковых материалов ИМЕТ РАН  
Ивановой Л.Д. заверяю:

Ученый секретарь ИМЕТ РАН, к.т.н.



Фомина О.Н.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49

Сайт: <http://www.imet.ac.ru/>

Телефон: 8 (499) 135-20-60

Email: [ivanova@ultra.imet.ac.ru](mailto:ivanova@ultra.imet.ac.ru)