

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор МГУ - начальник
Управления научной политики и
организации научных исследований

д.ф.-м.н. Федянин А.А.



А.А. Федянин
сентябрь 2017 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Орехова Андрея Сергеевича на тему
**«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.

Диссертационная работа Орехова А.С. посвящена исследованию структуры термоэлектрических пленок высшего силицида марганца $MnSi_{1,75}$ (ВСМ). В настоящее время, в связи с постоянно увеличивающимся общемировым энергопотреблением, возрастает интерес к энергосберегающим технологиям и разработкам новых приборов на основе кристаллов, обладающих термоэлектрическими свойствами. Силициды переходных металлов представляют интерес с точки зрения экологической чистоты, дешевизны исходных компонентов и относительно высоких значений термоэлектрической добротности. Высший силицид марганца с этой точки зрения является наиболее перспективным, поскольку его термоэлектрическая эффективность достигает 0,4 в диапазоне температур 20-800°C. Объемные кристаллы ВСМ достаточно подробно изучаются и нашли практическое применение в разработке термоэлектрических генераторов. Переход от объемных кристаллов к тонким пленкам позволяет перейти к получению термоэлементов с нехарактерными для объемных кристаллов физическими свойствами вследствие влияния размерных факторов, появления квантовых эффектов и возможности создания наногетероструктур.

В работе Орехова А.С. основное внимание уделяется изучению структурных особенностей пленок ВСМ, полученных в стационарных условиях роста в вакуумированной ампуле и в квазистационарных условиях роста в проточном кварцевом

реакторе при температуре $1040\div 1070^{\circ}\text{C}$. Необходимость проведения структурных исследований пленок высшего силицида марганца обусловлена несколькими причинами:

- ВСМ обладает сильной анизотропией физических свойств, поэтому необходимо проведение ориентационного анализа для выявления оптимальных условий получения текстурированных пленок ВСМ;
- необходим контроль выделений фазы моносилицида марганца MnSi , которая по физическим свойствам негативно влияет на термоэлектрические свойства ВСМ;
- вследствие отсутствия области гомогенности в бинарной системе Mn-Si при концентрации Si 64-66 ат.% в ней могут формироваться высшие силициды марганца разного состава, известные как фазы Новотного, - Mn_4Si_7 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$.

Научная новизна рассматриваемой работы состоит в том, что в ней впервые проведено детальное комплексное структурное исследование термоэлектрических пленок высшего силицида марганца, выращенных в стационарных и в квазистационарных условиях. Применение комплекса электронно-микроскопических методов позволило выявить, что при температуре $1040\div 1070^{\circ}\text{C}$ в вакуумированной ампуле формируется сплошная поликристаллическая пленка ВСМ. В квазистационарных условиях роста в проточном реакторе образуются островки ВСМ диаметром от 9 до 70 мкм. Был установлен фазовый и химический состав пленок и выявлено, что в островках ВСМ, содержатся наноразмерные включения моносилицида марганца. Проведение ориентационного анализа подтвердило формирование ориентированных пленок при их синтезе в вакуумированной ампуле с формированием преимущественных ориентаций $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel\{111\}\text{Si}$ и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel\{111\}\text{Si}$. Исследование структуры границы раздела пленка ВСМ/подложка позволило провести ее детальную характеристику и предложить атомную модель.

Диссертационная работа Орехова А.С. состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 169 наименований. Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы, отмечены ее научная новизна и практическая значимость, определены защищаемые положения и приведена информация об апробации работы и личном вкладе автора.

В Главе 1 приведен обзор литературы, посвященный описанию комплекса методов аналитической электронной микроскопии в исследовании структуры термоэлектрических материалов. Стоит отметить достаточно подробный обзор применяемых электронно-микроскопических методов и подходов к интерпретации данных, благодаря которым читатель может без труда понять сильные стороны каждого метода. Подробно описана бинарная система Mn-Si , известные фазы силицидов марганца и полиморфные

модификации ВСМ, его кристаллическая структура. Показана перспективность разработки тонкопленочных систем на основе ВСМ. Обоснована необходимость проведения детальных структурных исследований таких систем в связи с тем, что рост кристаллов ВСМ, как правило, сопровождается выделением вторичных фаз, что может оказывать существенное влияние на термоэлектрические свойства материала.

Во второй главе описаны методы получения пленок ВСМ на монокристаллической подложке кремния (111)Si в вакуумированной кварцевой ампуле и в проточном кварцевом реакторе при температуре $1040\div 1070^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением ампулы или реактора на воздухе до комнатной температуры без нарушения уровня вакуума. Представлено краткое описание используемого комплекса методов аналитической электронной микроскопии.

Третья глава посвящена исследованию пленок ВСМ, полученных в стационарных условиях в вакуумированной ампуле. Анализ начальной стадии роста пленок ВСМ показал, что ее формирование происходит по островковому механизму Фольмера-Вебера. Между островками ВСМ были выявлены ступенчатые кратеры, что позволило предложить схему формирования сплошной пленки ВСМ. Фазовый и химический анализ начальных стадий роста пленки показал, что состав пленки отвечает формуле высшего силицида марганца Mn_4Si_7 . Включения других фаз, в частности фазы MnSi , выявлено не было, что объяснялось малой толщиной пленки ВСМ. Методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии были детально исследована структура границы раздела пленка/подложка, определены кристаллографические ориентационные соотношения, а также предложена ее атомная модель. Хорошее соответствие модели и экспериментальных данных подтверждается корреляцией расчетного и экспериментального высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений. Показано, что межфазная граница раздела является полукогерентной с образованием сетки дислокаций несоответствия межплоскостных расстояний.

Текстурный анализ пленки ВСМ, проведенный методом дифракции обратно рассеянных электронов, выявил наличие двух преимущественных ориентаций зерен ВСМ на подложке (111)Si. Геометрический анализ сечений элементарной ячейки Mn_4Si_7 по плоскостям $(110)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $(112)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ на подложке (111)Si позволил сделать вывод о механизме «подстраивания» подъячейки марганца под параметры ячейки кремния при росте пленки.

В четвертой главе исследовали структуру пленок ВСМ, полученных в квазистационарных условиях в проточном кварцевом реакторе. Данный способ выращивания пленок приближен к технологиям, применяемых в микроэлектронной

промышленности. Основным преимуществом этого способа является то, что формирование пленки проводится на монокристаллических подложках Si диаметром 76 мм и позволяет существенно увеличить производительность. Изменение технологии получения пленок ВСМ требует дальнейшего детального анализа химического, фазового состава, а также анализа границы раздела пленка/подложка.

Фазовый анализ, проведенный методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, показал формирование тетрагональной фазы ВСМ Mn_4Si_7 . Дифракционных рефлексов от других фаз ВСМ или силицидов марганца выявлено не было. Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии показало формирование островков ВСМ округлой формы со средним размером 7,5 мкм, равномерно распределенных по всей поверхности подложки. На поперечных срезах островков ВСМ выявлялись наноразмерные включения кубической фазы MnSi (200-500 нм), фазовый состав которых был уточнен методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и моделированием расчетных дифракционных картин. Ориентационный анализ включений MnSi в монокристаллическом зерне ВСМ показал отсутствие единой ориентации, что свидетельствует о слабой взаимосвязи с матричным кристаллом. Стоит отметить, что в отличие от полосчатой формы выделений MnSi в объемных монокристаллах ВСМ, округлая форма является нехарактерной для общепринятой модели появления выделений вследствие несоразмерности подрешеток кремния и марганца. Текстуальный анализ островков ВСМ на подложке кремния показал наличие преимущественной ориентации менее чем у 16% зерен.

Обобщая полученные в главе 4 данные, автор приходит к выводу о том, что при переходе от стационарных условий формирования пленок ВСМ в откачанной ампуле к квазистационарным сохраняется возможность получения фазы Mn_4Si_7 , но при этом наблюдается значительное изменение микроструктуры и формирование включений моносилицида марганца. Поэтому для получения однофазных, текстурированных пленочных структур на основе высшего силицида марганца в квазистационарных условиях проточного реактора требуется в дальнейшем оптимизация технологических параметров с параллельным детальным контролем фазового состава образцов, а присутствие наноразмерных включений требует применения комплекса электронно-микроскопических методов, используемых в данной работе, для детального контроля структуры пленок в процессе их получения.

Глава 5 посвящена сравнительному анализу морфологии выделений моносилицида марганца в пленках и кристаллах ВСМ. Для этой цели было проведено сравнительное исследование микро- и наноструктуры выделений в пленках и кристаллах ВСМ,

выращенных в различных условиях: без добавления легирующих примесей, с добавлением германия в различной концентрации (0,1, 0,2, 0,5 ат. %Ge), а также в сложнолегированных кристаллах, содержащих примеси алюминия, германия и молибдена.

В нелегированном кристалле ВСМ фаза MnSi наблюдается в виде ламеллярных выделений шириной ~ 1.1 мкм, ориентированных перпендикулярно оси $c_{\text{ВСМ}}$. Введение легирующих примесей с концентрацией 0,1 и 0,2 ат.% Ge в матрицу ВСМ приводит к сокращению расстояния между выделениями MnSi до 1-5 мкм. Преимущественно выделения ориентированы перпендикулярно оси $c_{\text{ВСМ}}$, но в то же время было выявлено, что часть выделений MnSi ориентируется вдоль оси $c_{\text{ВСМ}}$. Добавление германия в кристалл ВСМ в концентрации 0,5 ат.% приводит к нарушению полосчатой структуры выделений моносилцида и формированию дискретных выделений MnSi со средним диаметром ~ 300 нм. Фазовый анализ таких выделений показал, что они имеют гексагональную структуру силицида марганца Mn_5Si_3 (пр. гр. $R\bar{6}_3/mcm$). В сложнолегированном (Al, Ge, Mo) кристалле ВСМ химический и фазовый анализ выявил присутствие выделений как кубической фазы MnSi, так и гексагональной фазы Mn_5Si_3 . В отличие от нелегированного кристалла ВСМ, оба типа выделений ориентированы вдоль оси $c_{\text{ВСМ}}$.

Таким образом, полученные данные о существенном различии в морфологии и ориентации выделений MnSi в нелегированных объемных кристаллах ВСМ, в кристаллах, легированных примесными элементами, и в пленках ВСМ говорят о необходимости дальнейшего исследования фазообразования в системе Mn-Si и пересмотра принятых в настоящее время представлений о природе формирования включений фазы MnSi в кристалле ВСМ.

В заключении кратко сформулированы основные результаты проведенных исследований и выводы на их основе.

Практическая значимость работы связана с тем, что показано, что с помощью комплекса методов структурной диагностики, включающий дифракцию электронов на просвет и на отражение, растровую и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, энергодисперсионную спектроскопию и методы компьютерного моделирования, можно детально исследовать структуру пленок высшего силицида марганца вплоть до атомного разрешения. Присутствие в формируемых пленках включений дополнительных фаз системы Mn-Si определяется сложным характером фазовой диаграммы системы и влияет на структуру конечных пленок и их термоэлектрические характеристики. Контроль структуры получаемых пленок в процессе их роста необходим для получения пленок заданного состава и характеристик. В результате исследования показано, при определенных параметрах эксперимента в

процессе диффузионного легирования монокристаллической подложки кремния марганцем 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 изготовленных с помощью планарных технологий 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.

По диссертационной работе Орехова А.С. можно сделать следующие замечания:

1. В описании эксперимента получения пленок высшего силицида марганца в главе 2 недостаточно подробно описан выбор ориентации подложки кремния (111).
2. В главе 3 приводится утверждение, что отсутствие выделений фазы моносилицида марганца в начальной стадии роста пленки ВСМ в запаянной ампуле связано с малой толщиной пленки. Данное заключение требует экспериментального подтверждения. Желательно провести подробный анализ пленок ВСМ с разной толщиной и выявить взаимосвязь появления включений фазы $MnSi$ в зависимости от толщины пленки.
3. В главе 4 приведены данные о присутствии включений фазы моносилицида марганца в островках ВСМ, формируемых в проточном кварцевом реакторе. Этот вопрос недостаточно подробно исследован, желательно уделить ему большее внимание и исследовать наличие взаимосвязи концентрации таких включений от диаметра и морфологии островков высшего силицида марганца.
4. При описании метод дифракции обратно рассеянных электронов в разных параграфах диссертации автор использует англоязычную аббревиатуру, что усложняет восприятие. Также подписи на некоторых рисунках англоязычные и недостаточно крупные.
5. Присутствует опечатка в количестве цитируемой литературы вместо 169 наименований, приведенных в тексте диссертации в автореферате и в вводной части диссертации указано 172.

Отмеченные недостатки не снижают высокой ценности работы и не затрагивают основные выводы, поэтому не влияют на ее общую положительную оценку.

Материал диссертации изложен достаточно грамотно, четко и последовательно. Наглядные рисунки, графики и таблицы хорошо иллюстрируют полученные автором

результаты. Диссертация представляет собой цельную, завершенную научно-исследовательскую работу по актуальной тематике и обладает существенной практической значимостью.

По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в список, рекомендованный ВАК: «Journal of Physics», «Физика и техника полупроводников», «Российские нанотехнологии», «Журнал технической физики» и «Вестник РФФИ». Результаты представлены на 15 различных национальных и международных конференциях.

Диссертационная работа Орехов А.С. может быть отнесена к научно-квалификационной работе, в которой содержится решение актуальных задач, имеющих фундаментальное и практическое применение. Рассматриваемая диссертационная работа является законченным исследованием и полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным согласно разделу 2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, а ее автор, Орехов Андрей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов.

Доклад и отзыв по диссертационной работе Орехова А. С. «Структура пленок высшего силицида марганца по данным электронной микроскопии» заслушаны и обсуждены на заседании семинара на заседании кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова 1 сентября 2017 года (протокол №1).

Отзыв составил:

Зав.кафедрой физики твердого тела
физического факультета
доктор физико-математических наук,
профессор
специальность 01.04.07


Илюшин А.С.

119991, Москва, Ленинские горы, Дом 1, строение 2, ГСП-1, МГУ им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, e-mail: kfft@inbox.ru,
тел: 8 (495) 939-23-81.