

ОТЗЫВ

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»

Диссертационная работа Орехова Андрея Сергеевича посвящена исследованиям структурных характеристик пленок высшего силицида марганца, полученных путем реактивной диффузии марганца из парогазовой фазы на монокристаллическую подложку кремния, в зависимости от условий получения - в запаянной ампуле в вакууме; в ректоре при непрерывной откачке.

Интерес к материалам на основе высшего силицида марганца $MnSi_{1,75}$ обусловлен с одной стороны его высокими термоэлектрическими характеристиками (эффективность $\sim 0,7$) в широком диапазоне температур, а с другой абсолютной экологичностью исходных компонентов и низкой стоимостью получения. Особый интерес представляют пленки высшего силицида марганца так как позволяют конструировать термогенераторы и широкий спектр микро и нано элементов с различными наперед заданными физическими характеристиками.

Создание новой элементной базы на основе пленок высшего силицида марганца требует детального знания микро и наноструктур, химического и фазового состава, распределения элементов и многих других структурных характеристик этих пленок.

Для решения названных выше задач диссертант Орехов А.С. использует целый комплекс современных аналитических методов – электронную микроскопию высокого разрешения на просвет, растровую микроскопию, растровую микроскопию на просвет, дифракцию обратно рассеянных электронов, рентгеновский

микроанализ атомного состава, рентгеноструктурный анализ, методы численного моделирования электронно микроскопических изображений высокого разрешения и пр.

Сказанное выше позволяет утверждать, что тема диссертационной работы Орехова А.С. безусловно является актуальной, а достоверность полученных результатов не вызывает никаких сомнений так как для решения поставленных задач автор использует комплекс современных аналитических структурных методов.

Диссертационная работа Орехова А.С. построена по классической схеме. Объём диссертации – 180 страниц, включая 61 рисунок и 10 таблиц. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы содержащего 151 наименование. В первой главе дан большой и интересный обзор литературы, в котором подробно описаны возможности методов электронной микроскопии высокого разрешения на просвет (ВРЭМ) растровой ЭМ, высокоразрешающей растровой электронной микроскопии на просвет (ВРПРЭМ) рентгеновского микроанализа, дифракция обратно рассеянных электронов для комплексного структурного исследования, определении микроструктуры и фазового состава термоэлектрических материалов на основе пленок высшего силицида марганца. Приведен подробный анализ возможностей аналитической ПЭМ при проведении локального фазового анализа материалов. Показаны возможности высокоразрешающей электронной микроскопии, просвечивающей растровой электронной микроскопии и методов компьютерного моделирования для изучения структуры границ раздела в кристаллах высшего силицида марганца. Вторая часть обзора посвящена описанию физики явления термоэлектричества. Анализ литературы показывает, что рост кристаллов ВСМ практически всегда связан выделением вторичных фаз, которые могут заметно влиять

термоэлектрические параметры. Поэтому понятна необходимость детальных структурных исследований этих систем. Проанализированы пути улучшения термоэлектрических свойств материалов.

Обзор написан хорошо и интересно, но мне кажется, великоват 33 страницы.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методов подготовки материалов для получения пленок ВСМ, методам получения пленок, методам приготовления образцов для электронно-микроскопических исследований. В главе подробно описаны электроннографические методы анализа и определения ориентировки кристаллов. Приведены сведения по растровой электронной микроскопии и методам энергодисперсионного анализа атомного состава пленок. Приведены сведения по методам дифракции обратно рассеянных электронов и методам анализа кикучи-картин для определения фазового состава образцов. Подробно описаны методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Обсуждаются методы численного моделирования изображений высокого разрешения. Эта глава отчасти также носит обзорный характер. Однако, по моему мнению, это очень важная часть диссертации так как здесь содержатся интересные методические подробности использованные автором в последующих главах.

В третьей главе диссертации приведены результаты экспериментальных исследований структурных характеристик пленок высшего силицида марганца, выращенных в запаянной ампуле. Автор диссертации сделаны важные оценки применимости метода порошковой рентгеновской дифрактометрии для исследования пленок ВСМ с выделениями. Показано, что использование только рентгендифракционных данных может привести к ошибкам определения состава образца. Установлено что на начальных стадиях

формирования пленки растут по островковому механизму. В дальнейшем мелкие островки сливаются образуя сплошную пленку ВСМ. Определены коэффициенты эмиссии обратно рассеянных электронов для системы кремний – марганец и установлено, что РЭМ изображения в обратно рассеянных электронах позволяют определять параметры микроструктуры и состав выделений в пленках ВСМ. Изучены стадии формирования и химический состав пленок ВСМ в процессе диффузии марганца в кремниевую подложку. Методом анализа дифракционных картин от границ раздела определены ориентационные соотношения пленки ВСМ и кремниевой подложки. Методами высокоразрешающей электронной микроскопии исследована структура границ раздела пленка-подложка. Численное моделирование картин высокого разрешения позволило построить модель атомной структуры границы раздела. Установлено, что граница раздела это силицид марганца, имеющий тетрагональную структуру, и содержит сетку дислокаций несоответствия. Анализ ориентаций зерен ВСМ в сплошной пленке методом дифракции обратно рассеянных электронов показывает, что имеется заметная текстура. Исследования термоэлектрических параметров пленок ВСМ выявили неизвестные ранее эффекты ненаблюдаемые в объемных кристаллах.

Четвертая глава диссертации посвящена описанию результатов изучения структуры и свойств пленок ВСМ выращенных в проточном реакторе. Диссертантом показано, что пленки ВСМ имеют островковый характер. Построена функция распределения островков по размерам. Методом РЭМ в режиме обратно рассеянных электронов исследованы поперечные срезы островков. На срезах наблюдаются неоднородности связанные с включениями моносилцида марганца. Методами дифракции электронов и картин высокого разрешения исследована структура границы раздела между

островками ВСМ и подложкой кремния. Анализ электронограмм позволил определить ориентационные соотношения. Были определены ориентационные соотношения включений моносилицида марганца в системе пленка/подложка.

В пятой главе диссертации приведены результаты исследования моносилицида марганца в пленках и кристаллах высшего силицида марганца выращенных в разных условиях. Изучено влияние примесей и их концентраций (Ge, Al, Mo). Методами РЭМ, ПЭМ, ВРЭМ и дифракции электронов исследованы выделения, микроструктура, фазовый состав и ориентационные соотношения моносилицида марганца.

Работа выполнена на очень высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Впечатляют великолепные ЭМ изображения высокого разрешения границ раздела между пленкой ВСМ и подложкой. Вместе с тем в диссертации имеются определенные погрешности.

1. На рис.1-3. Приведена фазовая диаграмма бинарной системы Mn-Si. Это очень важные сведения о системе. Однако диаграммы мелкие и очень низкого качества. Поэтому разбираться в этих фазах очень трудно.
2. На стр. 16. Диапазон ускоряющих напряжений, в котором проводится анализ в просвечивающем микроскопе, составляет 80 – 300 кВ. Почему такой диапазон? Сейчас используются микроскопы с рабочим напряжением в миллион вольт.
3. На стр.42 последнее предложение первого абзаца имеет незавершенный характер - «Хотя по данным электронной дифракции рефлексы расшифровывались в тетрагональной фазе Mn_4Si_7 ».
4. Первая глава диссертации это обзор 12-45 стр. Я уже писал выше, что обзор интересный и хорошо написан. Однако учитывая, что глава 2 стр.46-76 тоже носит, хотя и частично, обзорный характер, это многовато для диссертации.
5. На стр.53 неудачная, по моему мнению, фраза «...для управления электронным пучком по поверхности образца».
6. Пункт 3 в выводах диссертации «Фазовый и химический анализ пленок, полученных в ампуле и в реакторе, показал формирование высшего силицида марганца тетрагональной структуры Mn_4Si_7 (пр. гр. $P4_2c_2$, $a=0,552$ нм, $c=1,751$ нм)» кажется незаконченным.

7. Из текста диссертации в параграфе 3.7 «Уточнение структуры границы раздела методами моделирования» не очень понятно насколько надежно по яркости контраста атомных колонок определять тип атомов участвующих в формировании контраста.

8. На стр.94 приведено название параграфа 3.7 «Структура границы раздела пленки ВСМ и подложки кремния». Следующий параграф на стр. 98 имеет тот же номер 3.7 «Уточнение структуры границы раздела методами моделирования».

9. На 95 стр. при анализе структуры границ раздела сказано что «на четыре плоскости $(1\bar{1}0)$ Mn_4Si_7 приходится пять плоскостей $(11\bar{1})$ Si (рис.3-16г)». однако ни из текста ни из рисунков это непонятно.

10. Не очень понятно, зачем на стр.49-51 приводятся уравнения 2-1, 2-2, 2-3, 2-4, 2-5 и далее вывод формулы атомной амплитуды рассеяния. Все это имеется в многочисленных книгах по структурному анализу!

Отмеченные недостатки не снижают высокого уровня представленной диссертационной работы и не затрагивают основные выводы, поэтому не являются принципиальными для её общей положительной оценки.

Наиболее интересной и важной частью диссертации, на мой взгляд, являются разделы посвященные исследованиям структуры границ раздела пленки ВСМ и Si-подложки, методами высокоразрешающей просвечивающей и растровой электронной микроскопии. К сожалению, их описание в разделах 3.7 и 37* приведены очень пунктирно. Многие важные детали остались за кадром. Приведены великолепные экспериментальные и численные изображения границ раздела, а вот методы получения этих результатов и их анализ описаны очень скупо.

Все этапы работы выполнял диссертант: 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.

Среди научных результатов, имеющих важное научное и практическое значение, следует отметить следующее:

1. Диссертантом проведен анализ микроструктуры пленок ВСМ полученных в стационарных и квазистационарных условиях. Экспериментально установлено, что переход к квазистационарным условиям синтеза приводит к формированию островковой пленки ВСМ.
2. В диссертации проведен сравнительный анализ микроструктуры и фазового состава выделений вторичных фаз в пленках и объемных кристаллах ВСМ.

Полученные результаты могут найти практическое применение в организациях занимающихся исследованиями и применениями пленок высшего силицида марганца. Автором диссертации разработан оригинальный комплексный подход к исследованию структуры пленок высшего силицида марганца, основанный на сочетании нескольких методов современного структурного анализа (электронную микроскопию высокого разрешения на просвет, растровую микроскопию, дифракцию обратно рассеянных электронов, рентгеновский микроанализ атомного состава, рентгеноструктурный анализ). Этот подход может быть применен к широкому классу пленочных структур.

Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях в научных журналах из списка ВАК, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и апробированы на 20-и, научных школах и российских и международных конференциях. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертационной работы.

Диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Получены новые важные научные результаты о структуре формировании и пленок высшего силицида марганца.

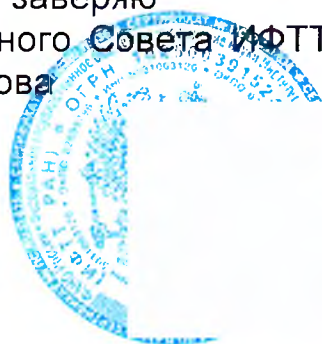
Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и установленным «Положением о порядке присуждения ученых

степеней ВАК», а её автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

03.09.2017

Главный научный сотрудник ИФТТ РАН
Проф., д.ф.-м.н. Э. В. Суворов

Подпись Суворова Э.В. заверяю
Ученый секретарь Ученого Совета ИФТТ РАН
д.ф.-м.н. Г. Е. Абросимова



Россия, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика
Осипяна, д. 2, ИФТТ РАН, лаборатория структурных исследований
Телефон: 8 (496) 522 8403
e-mail: suvorov@issp.ac.ru