

На правах рукописи

ОРЕХОВ АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**СТРУКТУРА ПЛЕНОК ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА ПО
ДАНЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2017г.

Работа выполнена в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Научный руководитель:

Клечковская Вера Всеволодовна, доктор физико-математических наук, профессор, заведующая лабораторией электронографии ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

Официальные оппоненты:

Суворов Эрнест Витальевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории структурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук.

Иванова Лидия Дмитриевна, кандидат технических наук, член-корреспондент Международной термоэлектрической академии, ведущий научный сотрудник лаборатории полупроводниковых материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Защита состоится «___» _____ 2017 года в ___ часов на заседании Диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, а также на сайте ИК РАН <http://www.crys.ras.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Фролов К.В.

Общая характеристика работы

Актуальность исследований

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме сбережения энергоресурсов, поэтому вновь возрастает интерес к материалам, обладающим термоэлектрическими свойствами. Среди таких материалов высший силицид марганца $MnSi_{1,75}$ (ВСМ) относится к наиболее перспективным, поскольку его термоэлектрическая эффективность достигает 0,4 в диапазоне температур 20-800°C [9]. Одним из существенных преимуществ высшего силицида марганца является экологичность исходных компонентов и невысокая себестоимость получения. Пленки и кристаллы ВСМ важны для практических приложений в микро- и нанoeлектронике, оптоэлектронике, микросенсорике, а также для создания термогенераторов, термобатарей и других термоэлементов на их основе. Переход от объемных кристаллов ВСМ к тонким пленкам позволяет получать термоэлементы с различными физическими свойствами вследствие влияния размерных факторов, появления квантовых эффектов, возможности создания наногетероструктур. Создание новых приборов на основе пленок высшего силицида марганца с заданными свойствами требует детального изучения их микро- и наноструктуры, фазового и химического состава, а также твердофазных реакций, протекающих в системе Mn-Si при повышенных температурах.

Получить наиболее полную и статистически достоверную информацию о структуре пленок ВСМ, а также о фазовом и химическом составе на макро- и наноуровне позволяет применение комплекса современных методов аналитической электронной микроскопии. Так, растровая электронная микроскопия совместно с энергодисперсионной спектроскопией позволяет получить интегральную информацию о микроструктуре и химическом составе материала; дифракция обратно рассеянных электронов необходима для определения фазового состава, блочности, ориентационного анализа; просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ) - для локального анализа фазового и химического состава матричного кристалла и выделений и исследования структуры границ раздела между выделениями и матричным кристаллом.

Необходимость проведения структурных исследований пленок высшего силицида марганца обусловлена несколькими причинами. (1) Известно [1], что в бинарной системе Mn-Si при концентрации Si 64-66 ат.% присутствует область гомогенности шириной 5-10 ат.%. Вследствие этого образуются высшие силициды марганца разного состава, известные как фазы Новотного, - Mn_4Si_7 , $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$, $Mn_{27}Si_{47}$ [3, 7, 8]. (2) Характерной особенностью микроструктуры кристаллов ВСМ является наличие выделений фазы моносилицида марганца MnSi в виде ламеллярных

слоев, ориентированных перпендикулярно оси $c_{\text{ВСМ}}$; по физическим свойствам фаза моносилцида марганца, как считается, негативно влияет на свойства ВСМ в целом [5]. (3) Кристаллы ВСМ обладают сильной анизотропией физических свойств, поэтому необходимо проведение ориентационного анализа для выявления оптимальных условий выращивания текстурированных пленок ВСМ.

Целью диссертационной работы являлось установление особенностей структурной организации пленок высшего силицида марганца, полученных методом реактивной диффузии марганца из парогазовой фазы в монокристаллическую подложку кремния, в зависимости от условий получения с применением комбинации методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

В соответствии с поставленной целью в работе решались **следующие задачи**:

- Провести сравнительный анализ микроструктуры пленок ВСМ, полученных двумя способами: в запаянной вакуумированной ампуле и в реакторе при непрерывной откачке.
- Установить химический и фазовый состав возможных включений в пленках ВСМ, полученных в разных технологических условиях.
- Провести ориентационный анализ пленок ВСМ и выявить преимущественные ориентации зерен ВСМ на монокристаллической подложке кремния.
- Исследовать структуру границы раздела пленка ВСМ/подложка.
- Методами компьютерного моделирования провести уточнение структуры границы раздела пленка/подложка.

Научная новизна работы:

- Впервые проведено детальное комплексное структурное исследование пленок высшего силицида марганца. Показано, что при температуре $1040\div 1070^\circ\text{C}$ в стационарных условиях роста в вакуумированной ампуле формируется сплошная поликристаллическая пленка ВСМ. В квазистационарных условиях роста в проточном реакторе образуются островки ВСМ диаметром от 9 до 70 мкм.
- Фазовый и химический анализ пленок, получаемых как в ампуле, так и в реакторе, показал, что их состав отвечает формуле Mn_4Si_7 . Методом просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что в островках ВСМ, формируемых в проточном реакторе, содержатся наноразмерные включения моносилцида марганца MnSi .
- Ориентационный и текстурный анализ пленок высшего силицида марганца на подложке кремния выявил наличие двух преимущественных ориентаций зерен ВСМ в образцах,

полученных в вакуумированной ампуле: $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$.

- Методами электронной дифракции, высокоразрешающей просвечивающей и высокоразрешающей просвечивающей растровой электронной микроскопии исследована структура границы раздела пленка ВСМ/подложка. Показано, что граница раздела является полукогерентной и содержит сетку дислокаций несоответствия.
- Предложена атомная модель границы раздела пленка ВСМ/подложка для образца, полученного в вакуумированной ампуле.

Практическая значимость работы

Подобран комплекс методов структурной диагностики, включающий дифракцию электронов на просвет и на отражение, растровую и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, энергодисперсионную спектрометрию и методы компьютерного моделирования для изучения структуры пленок высшего силицида марганца вплоть до атомного разрешения.

Показано, что при определенных параметрах эксперимента в процессе диффузионного легирования монокристаллической подложки кремния формируется сплошная пленка из кристаллитов ВСМ состава Mn_4Si_7 , имеющих преимущественную ориентацию на $(111)\text{Si}$. 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Комплекс методов аналитической электронной микроскопии для исследования пленок и кристаллов ВСМ, позволяющий получить статистически достоверную информацию о морфологии, фазовом и химическом составе образцов (площадью до 10 мм^2), а также проводить локальный анализ структуры на наноуровне от областей, имеющих важные структурные особенности.
- Фазовый и химический состав пленок высшего силицида марганца, сформированных в вакуумированной ампуле и проточном реакторе. Выявление наноразмерных включений.
- Процентное содержание текстуры в пленках ВСМ, определение ориентационных соотношений зерен ВСМ/Si-подложка и ВСМ/включения.

- Результаты исследования структуры границы раздела пленка VSM/Si-подложка методами электронной микроскопии и компьютерного моделирования границы раздела на атомном уровне.

Личный вклад автора

Автор лично принимал участие во всех этапах работы: подготовке образцов для проведения исследований методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, получении экспериментальных данных, обработке и анализе результатов, написании и оформлении публикаций по теме диссертации, представлении результатов работы на Российских и Международных конференциях.

Апробация результатов работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих Международных и Российских национальных конференциях, конгрессах и семинарах: XI, XII, XIV, XV Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения», Санкт-Петербург 2008, 2010, 2014, 2016; Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении», Москва 2013; The 28th European Crystallography Meeting (University of Warwick, UK, 25-29 August 2013); XVIII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (г. Черногловка, 2013); Electron Crystallography School Introduction to electron diffraction tomography (Darmstadt, Germany, 2014); XXVI Российская конференция по электронной микроскопии и 4-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (г. Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016г.); Международный симпозиум «Дифракционные методы в характеристизации новых материалов» (МГУ, Москва, 31 мая – 2 июня 2017).

Диссертационная работа была поддержана молодежным грантом РФФИ 12-02-31444 мол_а и стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики № СП-1404.2016.1.

Основные публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых отечественных и международных журналах, входящих в список, рекомендованный ВАК, а также 15 публикаций в материалах и сборниках международных и национальных научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из Введения, пяти глав, Выводов и Списка литературы из 172 наименований. Общий объем диссертации – 179 страниц, включая 80 рисунков и 11 таблиц.

Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основные цели и направления исследования, научная новизна и практическая значимость полученных данных, а также перечислены защищаемые положения.

В Главе 1 приведен обзор литературы, посвященный описанию комплекса методов аналитической электронной микроскопии в исследовании структуры термоэлектрических материалов. Подробно описана бинарная система Mn-Si, известные фазы силицидов марганца и полиморфные модификации VCM и его микроструктура. Показана перспективность разработки тонкопленочных систем на основе VCM. Обоснована необходимость проведения детальных структурных исследований таких систем в связи с тем, что рост кристаллов VCM, как правило, сопровождается выделением вторичных фаз, что может оказывать существенное влияние на термоэлектрическую эффективность материала.

В Главе 2 описаны методы получения и структурной диагностики тонких пленок высшего силицида марганца. Представлен краткий обзор используемого комплекса структурных методов и описаны преимущества каждого применяемого метода для решения поставленной задачи. Пленки VCM были получены методом диффузионного легирования монокристаллических подложек кремния (111)Si марганцем из парогазовой фазы в стационарных (вакуумированная кварцевая ампула) и в квазистационарных (проточный кварцевый реактор) условиях. Формирование пленки проводилось при температуре 1040÷1070°C в течение 20-40 мин, после чего производилось охлаждение ампулы или реактора на воздухе до комнатной температуры без нарушения уровня вакуума.

Глава 3 посвящена исследованию пленок VCM, полученных в стационарных условиях в вакуумированной ампуле. Проведены расчеты, позволившие определить предельную долю включений фазы моносилицида марганца, при которой возможен корректный анализ фазового состава пленок методом порошковой рентгеновской дифрактометрии для многофазной системы Mn-Si. Начальные стадии роста пленок VCM, полученных в стационарных условиях, анализировались методом растровой электронной микроскопии. Показано, что их формирование происходит по островковому механизму Фольмера-Вебера. На подложке (111)Si формируются мелкие островки силицида марганца размером 20-100 нм, которые в дальнейшем сливаются в более крупные (размером до 1 мкм), имеющие огранку (Рис. 1а). Схема формирования пленки приведена на рис.

Из атомов марганца, осаждающихся из парогазовой фазы на подложку, взаимодействуют с атомами кремния, образуя мелкие островки силицида марганца (1); мелкие островки разрастаются за счет миграции молекул по подложке и образуют более крупные островки, в результате массопереноса кремния к формирующимся островкам в некоторых местах подложки возникают ступенчатые кратеры (2); в дальнейшем, разрастаясь, островки образуют сплошную пленку (3) (Рис. 1б). Толщина пленки ВСМ в среднем составляет 1,5-2,0 мкм (Рис. 1г).

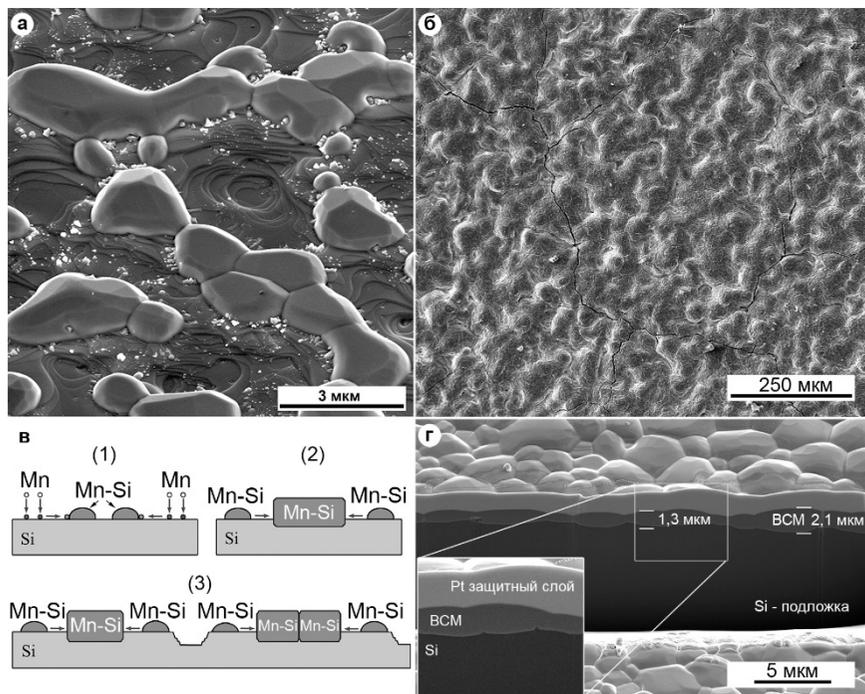
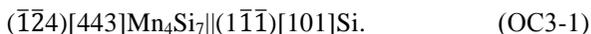


Рис. 1. РЭМ-изображение островковой пленки на начальной стадии (а), сплошной пленки ВСМ (б) и ее поперечное сечение (г). Схематичное представление процесса формирования пленки силицида марганца на кремнии (в): первая стадия – формирование зародышей и мелких островков силицида марганца (1); вторая стадия – рост островков (2); третья стадия – слияние островков друг с другом (3).

Кристаллическая структура, фазовый и химический состав островков на начальной стадии формирования пленки ВСМ были исследованы с помощью электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. ЭДС-анализ показал однородность пленки и наличие в ней стехиометрического соотношения

марганца и кремния, соответствующее высшему силициду марганца $Mn:Si \approx 1,7$. На начальной стадии формирования пленки ВСМ включения других фаз, в частности фаза $MnSi$, не выявлялись.

Фазовый анализ пленки ВСМ показал, что ее состав отвечает формуле высшего силицида марганца Mn_4Si_7 (пр. гр. $P4c2$) с параметрами элементарной ячейки $a=0,552$ нм, $c=1,751$ нм, что соответствует данным работы [3]. Анализ дифракционной картины от границы раздела пленка ВСМ/Si-подложка позволил определить ориентационное соотношение (Рис.2а):



Уточнение ориентационных соотношений было выполнено с помощью моделирования расчётной дифракционной картины (Рис. 2б).

Так как в пленочных термоэлектрических материалах структура границы раздела пленка/подложка играет ключевую роль в процессах тепло- и электропереноса, ее детальное исследование было проведено методом ВРЭМ (Рис. 3). Анализ атомной структуры границы раздела ВСМ/подложка позволил заключить, что она является полукогерентной и содержит сетку дислокаций несоответствия. Уточнение структуры и ориентации кристаллов в приграничной области было проведено сопоставлением расчетных и экспериментальных ВРЭМ-изображений. На рис. 3а приведено изображение А1 кристалла Mn_4Si_7 при учете наклона кристалла от точного положения оси зоны [443] на угол $1,21^\circ$ (толщина кристалла 24,46 нм, дефокус 40 нм.) и изображение А2 подложки кремния (толщина кристалла 22,27 нм, дефокус 40 нм). Фильтрованное по рефлексам $1\bar{1}\bar{1}Si$ и $1\bar{1}0Mn_4Si_7$ ВРЭМ-изображение выявляет сетку дислокаций несоответствия на границе раздела (Рис. 3в).

Дополнительная уточняющая информация о структуре границы раздела ВСМ/Si-подложка была получена методом высокоразрешающей просвечивающей растровой электронной микроскопии (ВРПРЭМ) и методами компьютерного моделирования атомной структуры и ВРПРЭМ-изображений (Рис. 4). Построение модели атомной структуры границы раздела проводилось на основе установленного ориентационного соотношения, а также ВРЭМ и ВРПРЭМ данных (Рис. 4б). Межфазная граница раздела параллельна плоскости $(1\bar{1}\bar{1})Si$ и под углом 4° наклонена к плоскости $(\bar{1}\bar{2}4)Mn_4Si_7$. Хорошее соответствие предложенной модели и экспериментальных данных подтверждают профили распределения относительной интенсивности, построенные вдоль линии, отмеченной на расчетном и экспериментальном ВРПРЭМ-изображениях (Рис. 4в).

Интегральный, статистически подтвержденный анализ ориентаций зерен ВСМ в сплошной пленке ВСМ был проведен методом дифракции обратно рассеянных электронов.

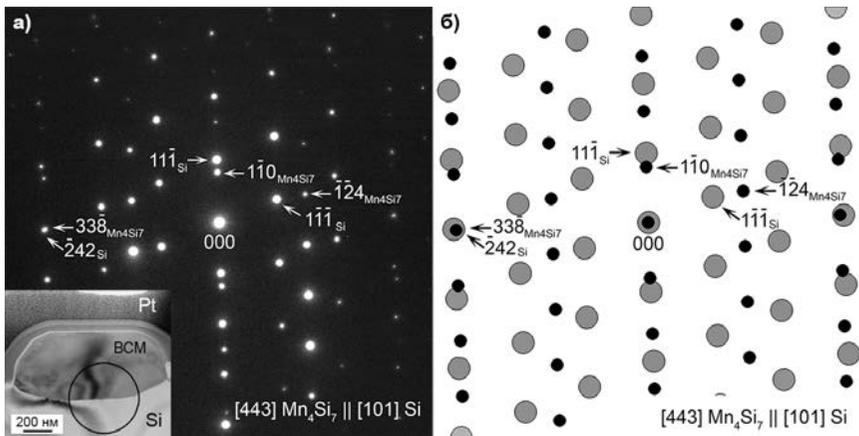


Рис. 2. Экспериментальная (а) и расчетная (б) дифракционная картина от границы раздела зерно BCM/Si-подложка (вставка на рис. (а)).

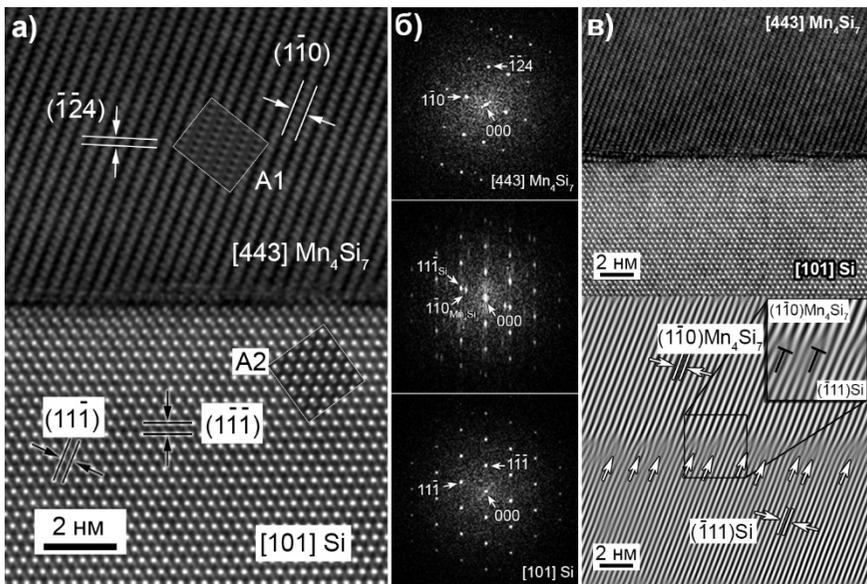


Рис. 3. ВРЭМ-изображение границы раздела BCM/Si-подложка и вставки A1 и A2 моделированных ВРЭМ-изображений фазы BCM (ось зоны [443]) и подложки (ось зоны [101]Si) (а). Дифрактограммы, полученные методом быстрого преобразования Фурье выделенных областей ВРЭМ-изображения – пленки BCM, границы раздела и Si-подложки (б). Фильтрованное по рефлексам $11\bar{1}\text{Si}$ и $1\bar{1}0\text{Mn}_4\text{Si}_7$ ПЭМ-изображение, выявляющее сетку дислокаций несоответствия на границе раздела.

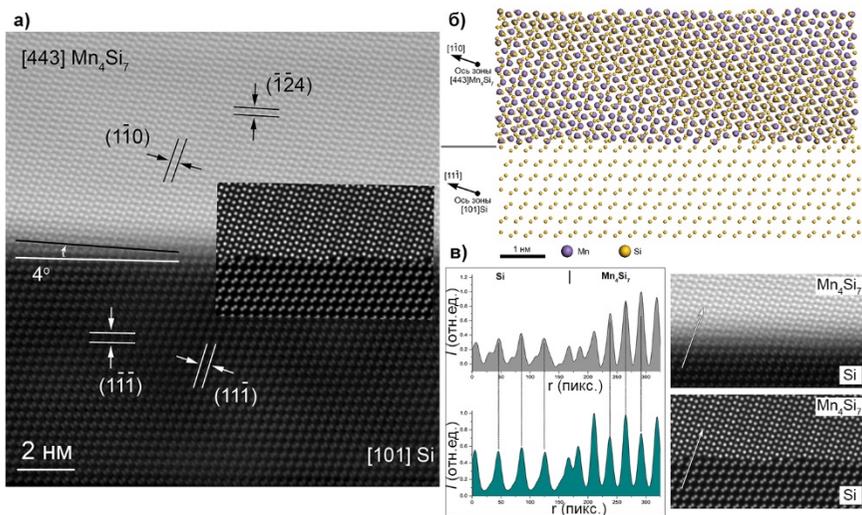
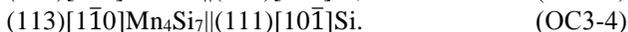
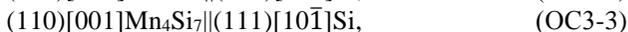
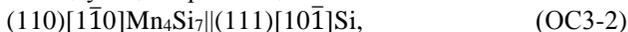


Рис. 4. ВРПРЭМ-изображение границы раздела VCM/Si-подложка (а) и вставка расчетного изображения на основе предложенной атомной модели (б). Хорошее соответствие расчетного и экспериментальных ВРПРЭМ-изображений подтверждается профилями распределения относительной интенсивности, построенными вдоль линии (в).

На рис. 5 приведена карта качества дифракционных картин и ориентационная карта пленки VCM на подложке кремния (111)Si. Ориентационные данные более чем 4000 зерен позволили выявить наличие текстуры у 40% зерен (Рис. 5г). Детальный анализ преимущественных ориентаций определил следующие ориентационные соотношения:



Выявленные преимущественные ориентации зерен VCM на (111)Si были изучены методом геометрического анализа расположений атомов в сопрягающихся плоскостях. Сопоставление сечений элементарной ячейки Mn_4Si_7 по плоскостям (110) Mn_4Si_7 (б) и (113) Mn_4Si_7 и кремния по плоскости (111)Si позволяет сделать вывод о механизме «подстраивания» подъячейки марганца под параметры ячейки кремния или росте пленки. На рис. 6 приведены сечения ячейки VCM и Si-подложки, совмещенные в соответствии с ориентационными соотношениями. Такой механизм формирования пленки находится в хорошем согласии с результатами анализа ориентаций пленок на подложках (001)Si, полученных авторами работы [6].

В заключительном разделе главы проведено сопоставление термоэлектрических свойств пленок и объемного кристалла VCM. Хотя

термоэлектрические свойства кристаллов ВСМ достаточно полно изучены, показано, что в тонких пленках могут проявляться новые, ранее ненаблюдаемые эффекты, например, увеличение в 1,5-2 раза коэффициента термо-ЭДС. Такие преимущества пленок ВСМ могут быть использованы в термоэлектрических элементах на его основе. Предложена тестовая схема термоэлектрического датчика на основе пленки ВСМ.

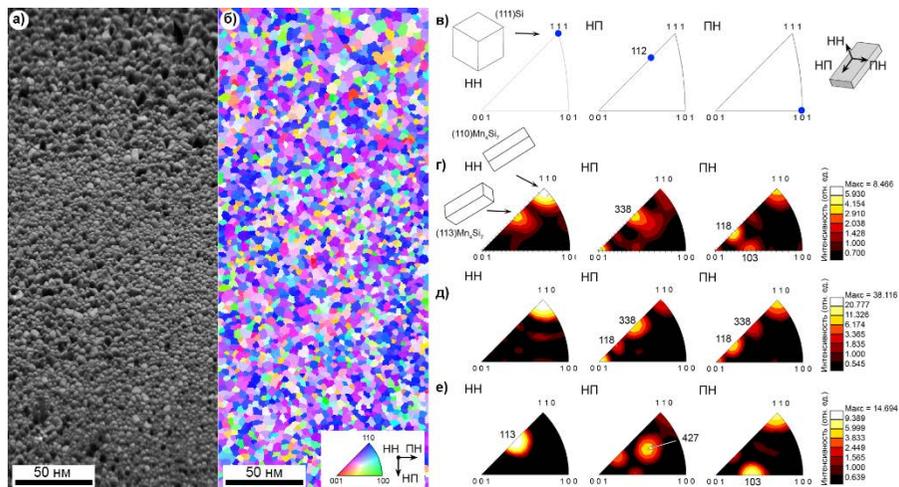


Рис. 5. Карта качества дифракционных картин (а) и ориентационная карта пленки ВСМ на подложке кремния $\{111\}$ (б). На вставке рис. (б) приведена цветовая шкала ориентаций зерен ВСМ определенными плоскостями параллельно плоскости рисунка. Обратные полюсные фигуры с максимумами, соответствующими ориентации подложки кремния (в), зернам в пленке ВСМ (г) и зернам ВСМ, с ориентациями $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ - (д) и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ (е).

Глава 4 посвящена исследованию пленок ВСМ, полученных в квазистационарных условиях в проточном кварцевом реакторе.

Фазовый состав, определенный методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, подтвердил формирование тетрагональной фазы Mn_4Si_7 . Дифракционные рефлексы от других фаз ВСМ или силицидов марганца не были выявлены. Исследование образцов методом РЭМ показало формирование равномерно распределенных по всей поверхности подложки островков ВСМ округлой формы со средним размером 7,5 мкм (Рис. 7а). Анализ поперечных срезов островков выявил присутствие наноразмерных включений MnSi (200-500 нм) (Рис. 7в). Включения MnSi имеют преимущественно округлую форму и неравномерно распределены на срезе островка ВСМ.

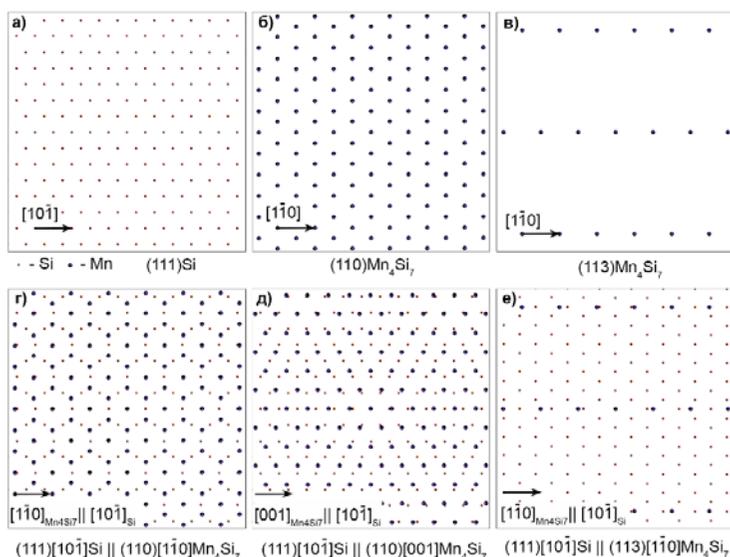


Рис. 6. Сечения решеток кристаллов по плоскостям $(111)\text{Si}$ (а), $(110)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (б) и $(113)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (в). Кристалл ВСМ представлен марганцевой подъячейкой для более простой визуализации. Совмещение плоскостей $(111)\text{Si} \parallel (110)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ при условии параллельности направлений $[10\bar{1}]\text{Si} \parallel [1\bar{1}0]\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (г), $[10\bar{1}]\text{Si} \parallel [001]\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (д) и $(111)\text{Si} \parallel (113)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ при $[10\bar{1}]\text{Si} \parallel [1\bar{1}0]\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (е).

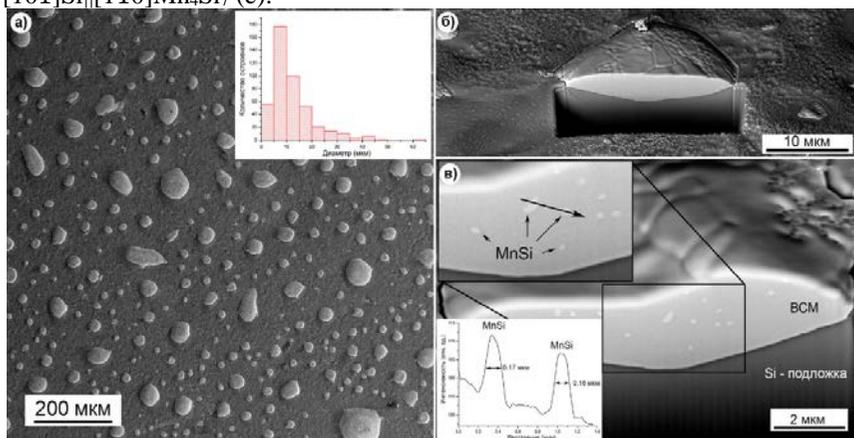


Рис. 7. РЭМ-изображения поверхности пленки ВСМ, формирующейся в проточном кварцевом реакторе (а). На вставке дан график распределения по размерам островков ВСМ. РЭМ-изображение поперечного среза островка ВСМ (б, в) и вставка профиля распределения относительной интенсивности, построенный при сканировании частиц MnSi (в).

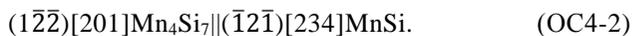
Методами просвечивающей электронной микроскопии был проведен фазовый и химический анализ островков ВСМ и включений в нем. Установлено, что изменение технологических условий не влияет на фазу ВСМ – здесь также формируется тетрагональная фаза ВСМ Mn_4Si_7 (Рис. 8а-г). Для уточнения фазового состава островков ВСМ были сняты дифракционные картины с малой длиной дифракционной камеры, расшифровка которых показала, что они содержат рефлексы от нулевой, первой и второй зон Лауэ. Так, рефлексы $10\bar{3}$ и $0\bar{2}0$ принадлежат первой зоне Лауэ, а рефлексы $\bar{7}322$ и $\bar{1}0432$ первой и второй соответственно (рис. 8г). Верность индирования электронограмм подтверждалась сопоставлением экспериментальных и расчетных дифракционных картин.

Структура границы раздела ВСМ/подложка полукогерентная (Рис. 8д). Дифрактограмма от границы раздела позволила определить ориентационное соотношение:



Уточнение установленных ориентационных соотношений было проведено с помощью совмещения стереографических проекций для фаз Mn_4Si_7 и Si при условии параллельности направлений $[\bar{5}71]Mn_4Si_7$ и $[110]Si$. На основании полученных ориентационных соотношений было оценено несоответствие межплоскостных расстояний ВСМ и подложки кремния, которое составило $\epsilon=2,6\%$. Граница раздела полукогерентная с образованием регулярной сетки дислокаций несоответствия.

Анализ тонких поперечных срезов островков ВСМ с включениями был проведен методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 9а приведено ПРЭМ-изображение островка и карты распределения кремния и марганца. В островках выявляются включения моносилицида марганца диаметром 50-525 нм, имеющие округлую форму, которые присутствуют в основном внутри монокристаллических зерен ВСМ. Их фазовый и химический анализ показал формирование кубической фазы $MnSi$ с параметрами элементарной ячейки $a=0,456$ нм, пр. гр. $P2_13$ (согласно данным [4]). Включения $MnSi$ внутри одного монокристаллического зерна ВСМ не имеют единой ориентации. Анализ одного из включений $MnSi$ в островке ВСМ показал формирование полукогерентной границы раздела $MnSi/BCM$ с несоответствием межплоскостных расстояний $\epsilon=24,4\%$. При этом кристаллографическое ориентационное соотношение описывается выражением:



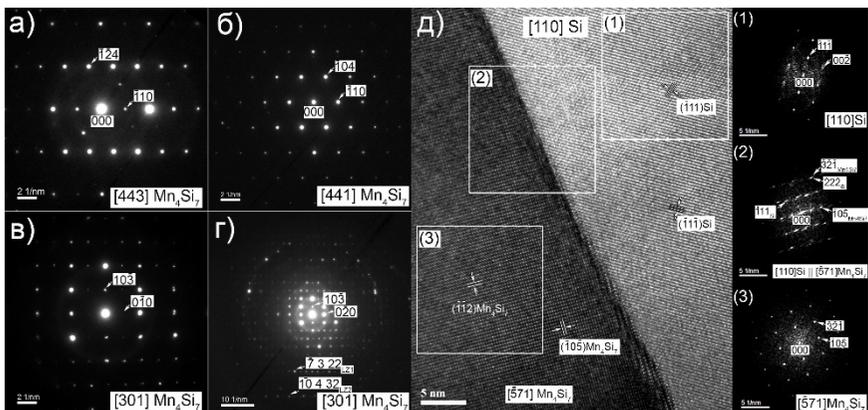


Рис. 8. Дифракционные картины от островка ВСМ, полученные при вращении кристалла относительно падающего пучка электронов (а-г). ВРЭМ-изображение границы раздела ВСМ/Si-подложка (д). Справа даны дифрактограммы, полученные методом быстрого преобразования Фурье выделенных областей ВРЭМ-изображения (кремниевой подложки (1), границы раздела (2) и островка ВСМ (3)).

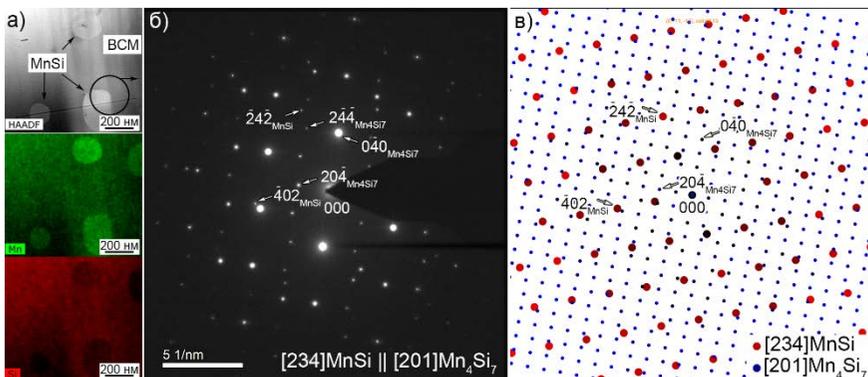


Рис. 9. ПРЭМ-изображение островка ВСМ с включениями и карты распределения марганца и кремния, выявляющие частицы моносилицида марганца (а). Дифракционная картина от границы раздела $Mn_4Si_7/MnSi$ (б) и сопоставление с расчетной электронограммой (в).

Ориентационный анализ островков ВСМ на подложке кремния проводился методом дифракции обратно рассеянных электронов. Ориентационные карты для фазы ВСМ Mn_4Si_7 и Si-подложки приведены на рис. 10а-б. В нижней части ориентационных карт представлены цветные шкалы ориентации кристаллов относительно плоскости рисунка. Данные ориентации зерен Mn_4Si_7 и Si-подложки представлены на обратных

полусных фигурах, построенных в трех направлениях лабораторной системы координат (Рис. 10в-г). При проведении текстурного анализа зерен ВСМ каждой ориентации приписывалось весовое значение (Рис. 10г). В НН-направлении отсутствуют сильные максимумы, свидетельствующие о сильной разориентации зерен ВСМ, формирующихся на (111)Si подложке. В то же время в НП- и ПН-направлении наблюдаются два сильных максимума, что говорит о наличии преимущественных ориентаций зерен ВСМ $\{308\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{101\}\text{Si}$ и $\{114\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{112\}\text{Si}$. Ориентация зерен была уточнена в пределах 10° отклонения. На рис. 10д приведены данные текстурного анализа зерен ВСМ, ориентированных плоскостью $\{114\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{112\}\text{Si}$, на рис. 10е - данные ориентации зерен $\{308\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{101\}\text{Si}$. Относительная доля зерен с преимущественной ориентацией составляет менее 16%.

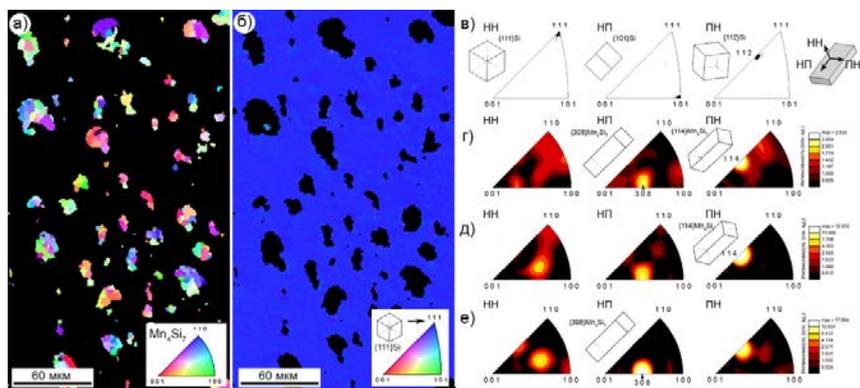


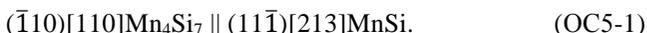
Рис. 10. Ориентационная карта островков ВСМ (а) и подложки кремния (б). Обратные полюсные фигуры с максимумами, соответствующими ориентации подложки кремния (в). Результаты текстурного анализа зерен ВСМ (г). Ориентация зерен $\{114\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{112\}\text{Si}$ (д) и $\{308\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{101\}\text{Si}$ (е).

Суммирование полученных структурных данных позволяет сделать вывод о том, что переход от стационарных условий получения пленок ВСМ в откачанной ампуле к квазистационарным сохраняет фазу Mn_4Si_7 , но при этом приводит к значительным изменениям микроструктуры и формированию включений моносилицида марганца. Ориентационный анализ показал отсутствие преимущественной ориентации у значительного количества зерен на монокристаллической подложке. Поэтому для получения однофазных, текстурированных пленочных структур на основе высшего силицида марганца в квазистационарных условиях проточного реактора требуется оптимизация технологических параметров с параллельным детальным контролем фазового состава

образцов. Присутствие наноразмерных включений требует применения комплекса электронно-микроскопических методов, используемых в данной работе.

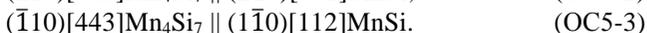
Глава 5 посвящена сравнительному анализу морфологии выделений моносилцида марганца в пленках и кристалла ВСМ. Было проведено сопоставление микро- и наноструктуры выделений в пленках и кристаллах ВСМ, выращенных в различных условиях: без добавления легирующих примесей, с добавлением германия в различной концентрации (0,1, 0,2, 0,5 ат. %Ge), а также в сложнелегированных 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 $c_{\text{ВСМ}}$ (Рис. 11а) со следующим ориентационным соотношением:

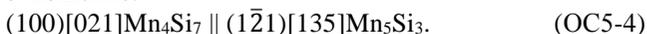


Введение легирующих примесей в матрицу ВСМ приводит к существенным изменениям морфологии выделений. Микроструктура кристаллов ВСМ, легированных Ge с концентрацией 0,1 и 0,2 ат.% характеризуется сокращением расстояния между выделениями MnSi до 1-5 мкм (Рис. 11б). Преимущественно выделения ориентированы 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 концентрации 0,5 ат.% приводит к формированию дискретных выделений MnSi со средним диаметром ~300 нм (Рис. 11в).

Анализ поперечных срезов таких кристаллов показал, что в кристалле ВСМ с содержанием 0,1 ат.% Ge выделения представляют собой сростки частиц MnSi неправильной формы со средними размерами 100-290 нм. Различный контраст на светлопольном ПЭМ-изображении свидетельствует об их разной ориентации относительно матричного кристалла (Рис. 11д). На основании данных дифракционного анализа определены следующие ориентационные соотношения:



Анализ нанокристаллических выделений в кристалле ВСМ, легированном 0,5 ат.% Ge, показал, что они имеют гексагональную структуру силицида марганца Mn_5Si_3 (пр. гр. $R\bar{6}_3/mcm$, $a=0.6898$ нм, $c=0.4802$ нм, согласно данным [2]). Определено следующее ориентационное соотношение:



Для сложнелегированного (Al, Ge, Mo) кристалла ВСМ химический и фазовый анализ выявил присутствие выделений кубической фазы MnSi и гексагональной фазы Mn_5Si_3 . В отличие от нелегированного кристалла

ВСМ, выделения ориентированы вдоль оси $c_{\text{ВСМ}}$. Определены следующие ориентационные соотношения:

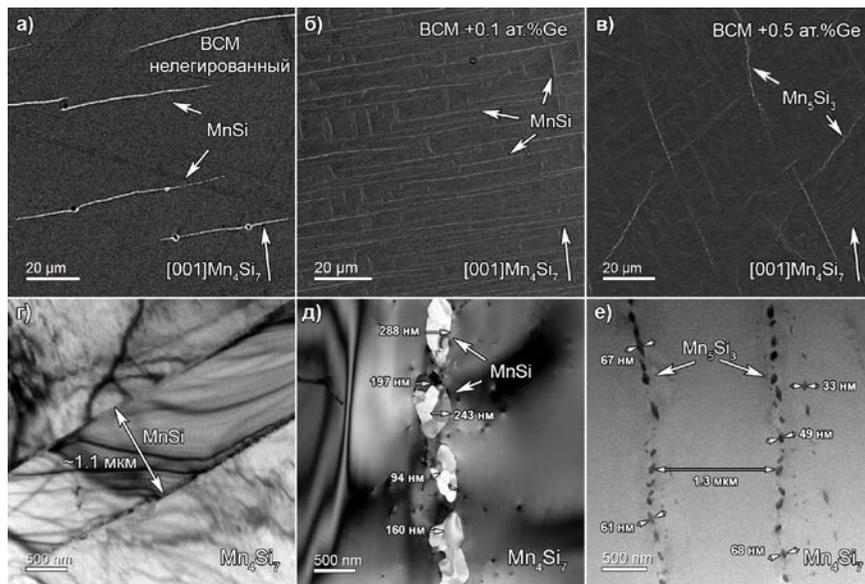
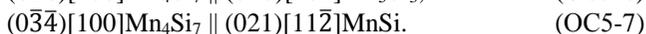
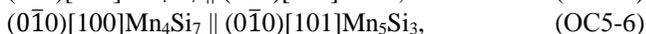
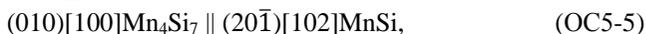


Рис. 11. РЭМ-изображения в режиме обратно рассеянных электронов и ПЭМ-изображения поперечных срезов нелегированного (а, г) и легированных кристаллов ВСМ с концентрацией Ge 0.1 (б, д) и 0,5 ат% (в, е).

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.

Выводы

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом:

- Применение комплекса методов аналитической электронной микроскопии, включающего растровую электронную микроскопию, энергодисперсионную спектроскопию,

дифракцию обратно рассеянных электронов, просвечивающую электронную микроскопию и методы компьютерного моделирования позволило изучить структуру тонких пленок и кристаллов высшего силицида марганца от микро- до атомного масштаба.

- Сравнительный анализ микроструктуры пленок VCM, полученных методом осаждения марганца из парогазовой фазы на монокристаллическую кремниевую подложку в стационарных и квазистационарных условиях, показал, что при температуре $1040 \div 1070^\circ\text{C}$ в вакуумированной ампуле формируется сплошная поликристаллическая пленка VCM. Переход к квазистационарным условиям синтеза в изученных нами условиях приводит к формированию островковой пленки VCM.
- Химический и фазовый состав пленок, полученных в ампуле и в реакторе, показал, что в обоих случаях формируется тетрагональная фаза высшего силицида марганца Mn_4Si_7 с параметрами элементарной ячейки $a=0,552$ нм, $c=1,751$ нм, пр. гр. $P\bar{4}c2$.
- Впервые методом дифракции обратно рассеянных электронов проведен ориентационный и текстурный анализ пленок высшего силицида марганца на подложке кремния. Выявлено, что при стационарных условиях получения около 40% зерен имеют преимущественную ориентацию $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$. Образцы, полученные в проточном реакторе, содержат крупные поликристаллические островки, менее 16% которых обладают преимущественной ориентацией.
- Впервые методами электронной дифракции, высокоразрешающей просвечивающей и высокоразрешающей просвечивающей растровой электронной микроскопии исследована структура границы раздела пленка VCM/Si-подложка. Граница раздела является полукогерентной и содержит сетку дислокаций несоответствия.
- Исследование структуры островков VCM, формирующихся в реакторе, показало наличие в них наноразмерных включений кубического моносилицида марганца (пр. гр. $P2_13$ $a=0,456$ нм).
- Геометрический анализ преимущественных ориентаций зерен в пленках VCM на подложке кремния позволил объяснить их возникновение «подстраиванием» подъячейки марганца к ячейке кремния.
- Впервые проведен сравнительный анализ микроструктуры и фазового состава выделений вторичных фаз в пленках и объемных легированных кристаллах VCM.

Список публикаций по теме диссертации в рецензируемых журналах:

1. Орехов, А.С. Установление взаимосвязи микроструктуры и термоэлектрических свойств кристаллов высшего силицида марганца, легированных германием. / А.С. Орехов, В.В. Клечковская, Е.В. Ракова, Ф.Ю. Соломкин, С.В. Новиков, Л.В. Бочков, Г.Н. Исаченко // ФТП. — 2017. — Т. 51. — № 7. — С. 925.
2. Орехов, А.С. Структура термоэлектрических пленок высшего силицида марганца на кремнии по данным электронной микроскопии. / А.С. Орехов, Т.С. Камилов, Б.В. Ибрагимова, Г.И. Ивакин, В.В. Клечковская // ФТП. — 2017. — Т. 51. — № 6. — С. 740.
3. Орехов, А.С. Исследование структуры пленок высшего силицида марганца на кремнии методами электронной микроскопии. / А.С. Орехов, Т.С. Камилов, А.С. Орехов, Н.А. Архарова, Е.В. Ракова, В.В. Клечковская. // Российские нанотехнологии. — 2016. — Т. 11. — № 5-6. — С. 37.
4. Орехов, А.С. Выявление особенностей структуры легированных монокристаллов высшего силицида марганца методами дифракции обратно рассеянных электронов и просвечивающей электронной микроскопии. / А.С. Орехов, Н.А. Архарова, А.С. Орехов // Вестник РФФИ. — 2014. — Т. 82. — № 2. — С. 84.
5. Orekhov, A.S. SEM/EDS/EBSD study of the behavior of Ge, Mo and Al impurities in complex-doped crystals of higher manganese silicide / A.S. Orekhov, F.Y. Solomkin // Journal of Physics: Conference Series. — 2013. — № 471. — P. 012016.
6. Шукурова, Д.М. Исследование фотодиодов на основе $Mn_4Si_7-Si<Mn>-Mn_4Si_7$ и $Mn_4Si_7-Si<Mn>-Mn$. / Д.М. Шукурова, А.С. Орехов, Б.З. Шарипов, В.В. Клечковская, Т.С. Камилов // ЖТФ. — 2011. — Т.81. — № 10. — С. 44.
7. Орехов, А.С. Об особенностях роста пленок высшего силицида марганца на кремнии / А.С. Орехов, Т.С. Камилов, А.Г. Гаибов, К.И. Вахабов, В.В. Клечковская // ЖТФ. — 2010. — Т. 80. — № 6. — С. 121.

Список тезисов конференций:

1. Орехов, А.С. Электронно-дифракционные методы в исследовании структуры термоэлектрических пленок высшего силицида марганца. / А.С. Орехов, Т.С. Камилов, В.В. Клечковская // Международный симпозиум «Дифракционные методы в характеристике новых материалов» (МГУ, Москва, 31 мая – 2 июня 2017): Сб. трудов — 2017. — С. 39-40

2. Камилов, Т.С. Некоторые фундаментальные параметры сплавов ВСМ / Т.С. Камилов, В.В. Клечковская, А.С. Орехов, И.В. Эрнст, Б.В. Ибрагимова, Х.Х. Болтаев // XV Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения»: — Санкт-Петербург, 2016.
3. Орехов, А.С. Установление взаимосвязи микроструктуры и термоэлектрических свойств в кристаллах высшего силицида марганца, легированных германием / А.С. Орехов, Ф.Ю. Соломкин, С.В. Новиков, Г.И. Ивакин, В.В. Клечковская // XV Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения»: — Санкт-Петербург, 2016.
4. Орехов, А.С. Структура термоэлектрических пленок высшего силицида марганца на кремнии по данным электронной микроскопии / А.С. Орехов, Т.С. Камилов, Б.В. Ибрагимова, Г.И. Ивакин, В.В. Клечковская // XV Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения»: — Санкт-Петербург, 2016.
5. Орехов, А.С. Исследование структуры пленок высшего силицида марганца на кремнии методами электронной микроскопии / А.С. Орехов, Т.С. Камилов, В.В. Клечковская // XXVI Российская конференция по электронной микроскопии и 4-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (г. Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016г.): Сб. докл. — 2016. — Т. 1. — С. 186
6. Орехов, А.С. Изучение структурных особенностей легированных кристаллов высшего силицида марганца электронно-дифракционными методами / А.С. Орехов // Междисциплинарный научный форум неделя науки в Москве (Москва, 8-12 сентября 2014): Сб. докл. — 2014. — С. 64
7. Клечковская, В.В. Исследование структуры микрокристаллов высшего силицида марганца в тонких пленках // В.В. Клечковская, А.С. Орехов, Т.С. Камилов // XIV Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения»: Тезисы докл. — Санкт-Петербург, 2014. — С. 41-46
8. Orekhov, A. Electron diffraction study of doped higher manganese silicide crystals / A. Orekhov // Electron Crystallography School Introduction to electron diffraction tomography (Darmstadt, Germany, 2014): Abstr. book — 2014. — P. 243
9. Орехов, А.С. Дифракция обратно рассеянных электронов в исследовании структуры тонких кристаллов высшего силицида марганца / А.С. Орехов, В.В. Клечковская, Т.С. Камилов // XVIII Российский симпозиум по растровой электронной

- микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (г. Черногловка, 2013): Сб. тезисов — 2013. — С. 318-319
10. Orekhov, A. Structure Features of Doped Thermoelectric Higher Manganese Silicide Mn_4Si_7 / A. Orekhov, F. Solomkin // The 28th European Crystallography Meeting (University of Warwick, UK, 25-29 August 2013) — 2013, — Abstract book Acta Cryst. — A69 — P. s589
 11. Орехов, А.С. Исследование структурных особенностей сложнелегированного кристалла высшего силицида марганца / А.С. Орехов // Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (ИМЕТ, 3-5 июня, Москва, 2013): Сб. мат. — 2013. — С. 244
 12. Камилов, Т.С. Некоторые особенности дифференциальной термо-Э.Д.С. в гетероструктурах Mn_4Si_7 - $Si<Mn>$ - Mn_4Si_7 и Mn_4Si_7 - $Si<Mn>$ -М при низких температурах // Т.С. Камилов, В.В. Клечковская, А.С. Орехов, Г.И. Ивакин, С.Ж. Тураходжаев, И.В. Эрнст, В.Х. Холмухамедова // XIII Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения»: Тезисы докл. — Санкт-Петербург, 2012. — С. 374-379
 13. Камилов, Т.С. Некоторые особенности роста пленок силицида марганца при диффузионном легировании кремния марганцем. / Т.С. Камилов, В.В. Клечковская, А.С. Орехов, Г.И. Ивакин, С.Ж. Тураходжаев, И.В. Эрнст, В.Х. Холмухамедова // XIII Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения»: Тезисы докл. — Санкт-Петербург, 2012. — С. 380-385
 14. Саидахмедова, З.Р. Исследование особенностей тепловыделения на границе раздела гетероструктур Mn_4Si_7 — $Si<Mn>$ при термоэлектрическом нагреве. I. / З.Р. Саидахмедова, А.С. Орехов, Т.С. Камилов, Б.З. Шарипов, Г.И. Ивакин, В.В. Клечковская, С.Ш. Таджимуратов // XII Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения»: Тезисы докл. — Санкт-Петербург, 2010. — С. 327-332
 15. Камилов, Т.С. Об особенностях роста пленок высшего силицида марганца на кремнии. / Т.С. Камилов, Д.К. Кабилов, М.Э. Азимов, В.В. Клечковская, А.С. Орехов // XI Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения»: Тезисы докл. — Санкт-Петербург, 2008. — С. 327-332

Список цитируемой литературы:

1. Мороховец М.А. Диаграмма состояний системы Mn-Si в области высшего силицида марганца / М.А. Мороховец, Е.И. Елагина, Н.Х. Абрикосов // Изв. АН СССР, Неорг. материалы – 1966. – Т. 2 – № 4– С. 650–656.

2. Amark K. On the crystal structure of Mn_5Si_3 / K. Amark, B. Boren, A. Westgren // *Sven. Kem. Tidskr.* – 1936. – Vol. 48– P. 273–276.
3. Gottlieb U. Magnetic properties of single crystalline Mn_4Si_7 / U. Gottlieb, a. Sulpice, B. Lambert-Andron, O. Laborde // *J. Alloys Compd.* – 2003. – Vol. 361 – № 1–2– P. 13–18.
4. Jorgensen J.-E. Refinement of the Structure of MnSi by Powder Diffraction / J.-E. Jorgensen, S.E. Rasmussen // *Powder Diffr.* – 1991. – Vol. 6 – № 4– P. 194–195.
5. Levinson L.M. Investigation of the defect manganese silicide Mn_nSi_{2n-m} / L. M. Levinson // *J. Solid State Chem.* – 1973. – Vol. 6 – № 1– P. 126–135.
6. Mahan J.E. The potential of higher manganese silicide as an optoelectronic thin film material / J.E. Mahan // *Thin Solid Films.* – 2004. – Vol. 461. – № 1. – P. 152–159.
7. Nowotny H. The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids / edit. E.L. Eyring and M. O’Keefe. North-Holland, Amsterdam, 1970. – P. 223.
8. Schwomma O. Die Kristallstruktur von $Mn_{11}Si_{19}$ und deren Zusammenhang mit Disilicid-Typen / O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny, A. Wittman // *Monatsh. Chem.* – 1964. – Vol. 95. – № 6. – P. 1527-1537.
9. CRC Handbook of Thermoelectrics / Edit. D.M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL., – 1995. – P. 701