

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Паршина Анатолия Сергеевича «Спектроскопия неупруго отражённых электронов твердотельных наноструктур элементарных полупроводников, магнитных металлов и их соединений», представленную к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Изучение структурных характеристик и элементного состава современных наноматериалов требует развития новых технологий и методов их исследований. В настоящее время такие методы, как электронная микроскопия высокого разрешения, анализ поперечного среза, атомно-силовая микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия широко используются для анализа наноструктур. Методы электронной спектроскопии, включающие рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), Оже–спектроскопию (ЭОС) также успешно используются для анализа поверхности различных массивных материалов и плёночных систем. В меньшей степени используется спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Основная проблема связана с различными механизмами, контролирующими потери энергии электрона в поверхностных слоях и в толще образца, что вызывает сложности в однозначной интерпретации различных вкладов и нахождения состава образца, используя измеряемые спектры. Однако СХПЭЭ остаётся актуальным направлением в исследованиях поверхностных свойств и измерения атомного состава методами электронной спектроскопии. Поиск новых методов определения состава исследуемого образца по спектру рассеянных электронов остаётся актуальным в различных полях электронной спектроскопии.

Несмотря на более чем 50-летнее начало исследований СХПЭЭ, оно продолжает интенсивно изучаться и начинает использоваться во многих приложениях для анализа физики поверхности. Используя модель Юберо-Тоугаарда для расчета сечения неупругого рассеивания электронов для полубесконечной однородной среды, автор диссертации успешно развил пакет компьютерных программ для моделирования сечения неупругого рассеивания электронов в многослойной структуре с произвольным числом слоёв и толщины. Это позволило ему применить свой подход для количественной оценки элементного состава по энергетическим спектрам исследуемых плёночных систем. Несомненно, применение этой методики в сочетании с другими методами дадут новую информацию о сложных физико-химических процессах, протекающих при формировании мультислойных плёночных систем. Приведенные выше аргументы свидетельствуют о несомненной актуальности, целесообразности исследований и практической значимости диссертационной работы Паршина Анатолия Сергеевича.

Диссертация изложена на 319 страницах и состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы, включающего 193 наименований.

Для достижения поставленных целей, диссертант изучил теоретические основы современных принципов, развитых для корректной интерпретации электронных спектров. Особое внимание уделил нахождению произведения средней длины свободного пробега электронов и сечения неупругого рассеивания отражённых электронов $\lambda K(T)$, которая имеет преимущества для количественного анализа по сравнению со спектрами характеристических потерь. В настоящее время методы $K\lambda$ -спектроскопии, развитые в работах Тоугаарда (S. Tougaard) с сотрудниками широко используются для анализа спектров в широком энергетическом интервале. Однако, для первичных энергий меньше 1000 эВ в результате интерференции вклады от поверхностных и объёмных возбуждений не могут быть разделены в модели Тоугаарда и это активно обсуждается (например, H. Jin et al., J. Appl. Phys. 107 (2010) 083709). ***Поэтому разумно было кратко привести альтернативные модели.***

Важным вкладом диссертанта является расширение модели Юберо-Тоугаарда на многокомпонентные композитные плёночные структуры с различными материальными слоями и простыми морфологиями поверхности. В частности, были рассмотрены структуры, состоящие из плёнки и подложки, предполагая острый интерфейс. Также рассмотрены модели, содержащие сплошную и островковую плёнку с барьерным слоем на подложке. Для этих моделей был разработан пакет компьютерных программ (MLCS) и программа (Fit_A $\gamma\omega$) для расчёта диэлектрической функции в представлении Друде-Линдхарда. Программа MLCS была усовершенствована (программа MLCS7) для плёночных структур, содержащих произвольное число слоёв с определённым распределением концентраций.

Полученные результаты были использованы для анализа спектров потерь энергии отражённых электронов в структурах, содержащих SiO₂ плёнки, осаждённые на монокристаллические подложки Si(001) и Si(111). В качестве оптимальных вариантов получения тонких плёнок наноразмерной толщины был выбран метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Именно такой путь плодотворен для реализации небольшого количества очень тонких слоев заданного состава. Толщина отдельного слоя может при этом составлять менее 10 ангстрем. Убедительно показано совпадение расчётных и экспериментальных спектров SiO₂/Si(111) при различных значениях первичных электронов (таблица 4.11). Разработана методика нахождения концентрации SiO₂ в SiO₂/Si(111) и показана слабая зависимость толщины слоя SiO₂ от различного вида распределения концентрации SiO₂. Это позволяет определить толщины слоя SiO₂ и распределение SiO₂ и Si в исследуемом образце. ***К сожалению в выводах не показано влияние ориентаций (111) и (001) подложки Si на спектр сечения неупругого распределения.***

Учитывая важность применения в элементах опто- и наноэлектронники, автором диссертации круг объектов исследования был

расширен на $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$, $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$ и $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ плёночные системы. Особенно надо выделить для $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$, $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$ новую методику нахождения элементного состава, используя линейные зависимости максимального значения $\lambda K(T)$ от состава (рис. 5.6 и рис.5.13). Несомненно, эти знания нужны для анализа процентного содержания Fe и Mn в $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ и $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$ твёрдых растворах, а также предсказания формирования соединений, которые могут формироваться в результате термообработки. В отличие от Fe-Si и Mn-Si систем, Ge-Si системе сплавы образуют непрерывный ряд твёрдых растворов. Было показано, что в диапазоне ($E_0 = 1200-3000$ эВ) первичных электронов зависимость $\lambda K(E_0)$ также имеет линейную зависимость и может быть использована для количественного нахождения элементного состава $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ плёночных образцов (рис.5.20., 5.21.). С научной точки зрения, механизм обнаруженной аномалии в рассеивании электронов в Ge может быть предметом дальнейших исследований. Несомненно, для практических приложений, в дальнейших исследованиях данный метод нахождения соединений может быть расширен на другие бинарные системы.

Интересные результаты получены при исследовании мультислойных и двухслойных Fe/Si плёнок с различными толщинами Fe и Si слоёв и которые формировались при температурах 20°C , 270°C и 620°C . Анализ экспериментальных спектров сечения неупругого рассеяния электронов образцов полученных при 20°C , 270°C может быть объяснён, предполагая формирования, соответственно, FeSi и FeSi+FeSi₂ фаз (рис.6.12 и рис.6.13). Для образцов, полученных при 620°C , предполагается формирования слоя твёрдого раствора кремния с железом (рис.6.14). Несомненно, для слоистых Si/Fe/Si структур также следует ожидать при повышенных температурах образование силицидов. Эти результаты хорошо согласуются с современными представлениями о твердофазных реакциях в тонкоплёночных системах. Хорошо известно, что твердофазные реакции в тонких плёнках и мультислоях инициируются при низких температурах, которые могут быть ниже комнатной температуры. Выше температуры инициирования на интерфейсе образуется так называемая первая фаза. С увеличением температуры формируются другие фазы, образуя фазовую последовательность. Из этого следует, что в Fe/Si плёнках первой является FeSi фаза с температурой инициирования $\sim 20^\circ\text{C}$, а второй образуется FeSi₂ фаз с температурой инициирования $\sim 270^\circ\text{C}$.

Особое внимание автор уделил методике разложения экспериментальных спектров сечения неупругого рассеивания электронов на элементарные составляющие с использованием универсальных функций Тоугаарда. Для элементного Si предложенный метод разложения позволяет оценить вклад поверхностных возбуждений и найти зависимость поверхностного параметра от энергии первичных электронов, которая хорошо коррелирует с аналогичной зависимостью, предложенной Гергели. Для FeSi₂, FeSi и Fe₅Si₃ силицидов железа разложение $K\lambda$ -спектров сечения неупругого рассеяния электронов показывает, что наиболее зависимые от состава силицида являются площадь и амплитуда объёмного плазмона что

может быть использовано (что важно для практических целей) для экспериментального определения элементного состава силицидов. *К сожалению, в диссертации отсутствуют экспериментальные доказательства (например, рентгеновские данные) присутствия $FeSi_2$, $FeSi$ и Fe_5Si_3 фаз в исследуемых образцах.*

Суммируя можно утверждать, что все полученные диссертантом результаты оригинальны и их достоверность не вызывает сомнения. Исследуемые образцы получены на современных высоковакуумных установках и исследовались не только спектроскопией характеристических потерь энергии электронов, но и другими методами электронной спектроскопии (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, Оже-спектроскопия). Важно отметить, что разработан пакет компьютерных программ для моделирования сечения неупругого рассеивания электронов, позволяющий анализировать состав в исследуемых неоднородных мультислойных структурах. Этот пакет получил свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2010611254 от 10 февраля 2010г.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

В то же время кроме замечаний, представленных выше, нельзя не отметить, что диссертация не лишена некоторых недостатков и неясностей.

1. Моделируя островковую плёнку уместно было рассмотреть более реальную островковую структуру, состоящую не из прямоугольных, а и полусферических островков.

2. Неясно как изменится расчёт сечения неупругого рассеивания, используя программу MLCS7, взаимной заменой слоёв с разными концентрациями в слоях. (п.3.5)

3. Не обсуждается минимум при ~ 27 эВ для спектра Si (Рис 4.14), который не показывает расчётный спектр.

4. В подписи к Рис. 4.17. вместо $Si(7\text{нм})/Si(001)$ должно быть заменено на $SiO_2(7\text{нм})/Si(001)$.

5. Нет однозначного ответа на вопрос, может ли формироваться силицид марганца в композитной структуре Mn_xSi_{1-x} при $x > 0.2$ (п. 5.2.), как это имеет место в Fe_xSi_{1-x} плёнках.

6. В списке публикаций не выделена литература, рекомендованная ВАК.

Указанные пожелания и недочеты не имеют принципиального характера и ни в коей мере не влияют на ценность рецензируемой работы.

Считаю, что диссертация Паршина Анатолия Сергеевича является законченной оригинальной работой, вносящей новый значительный вклад в развитие перспективного направления исследований, направленного на анализ физико-химических свойств наноматериалов методами электронной спектроскопии отражённых электронов. Основные результаты, полученные в диссертации, полно опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на Российских конференциях. Высокий научный уровень работы, огромный объем выполненных исследований, значительная научная

и практическая ценность полученных результатов – все это позволяет считать, что рецензируемая работа удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям. Диссертационная работа Паршина А.С. полностью соответствует требованиям пункта 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 «О порядке присуждения ученых степеней». Автор диссертационной работы, А.С. Паршин, является высококвалифицированным специалистом и, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Мягков Виктор Григорьевич.

Основное место работы: Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, должность: старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок.

Ученая степень: доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Почтовый адрес: 660036, Красноярский край, гор. Красноярск, Академгородок, 50/38.

Рабочий телефон: +7 (391) 249 46 81.

E-mail: miagkov@iph.krasn.ru.

Подпись Мягкова Виктора Григорьевича заверяю:

Учёный секретарь Института физики СО РАН

Дата: 20 октября 2017 года.

Мягков В.Г.

Согласен на
обработку
персональных
данных.



А.О. Злотников