

Отзыв

официального оппонента на диссертацию **Усольцевой Дарьи Сергеевны** «*Электронная, атомная структура и фазовый состав композитных плёнок Al-Si*», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — «Физика конденсированного состояния».

Разработка нанокompозитов с новыми многофункциональными оптическими, электрофизическими и механическими свойствами является одной из приоритетных задач современного научного материаловедения. Среди множества новых перспективных материалов важное место занимают сплавы и нанокompозиты алюминия с другими элементами периодической системы, которые характеризуются лёгкостью, высокой прочностью, коррозионной стойкостью, технологичностью и относительно низкой себестоимостью. Как следствие, массивные материалы находят широкое применение при изготовлении различных деталей в авиа- и автомобилестроении, электротехнической промышленности, тогда как тонкие плёнки композитов алюминия активно используются в производстве компонентов микроэлектроники. В последние годы проявляется повышенный интерес к плёнкам композитов алюминия, легированного кремнием (силуминов), что обусловлено их интересными оптическими свойствами, зависящими от размеров нанокристаллитов кремния в матрице алюминия. Ожидается, что существенное улучшение этих свойств может быть достигнуто при использовании в плёнках Al композитов кристаллитов кремния размером в несколько нанометров. Таким образом, разработка технологии получения плёнок таких нанокompозитов, диагностика их структуры на различных этапах формирования плёнок и электронные свойства получаемых в результате материалов представляют несомненный фундаментальный и прикладной интерес для современной электроники. В связи с вышесказанным, диссертационная работа **Усольцевой Д.С.** «*Электронная, атомная структура и фазовый состав композитных плёнок Al-Si*», ориентированная на детальное исследование процессов фазообразования в тонких композитных пленах Al-Si в зависимости от состава распыляемой мишени, способа распыления (магнетронный, ионно-лучевой), последующего отжига и селективного химического травления, а также характеристики комбинацией экспериментальных методов атомных и электронных свойств нанокompозитных структур на разных стадиях их получения, вне всякого сомнения является **актуальной**.

Диссертационная работа Усольцевой Д.С. состоит из введения, четырёх глав, заключения и представлена на 148 страницах, включая 73 рисунка, 26 таблиц и список литературы из 104 наименований.

Во *введении* обоснована актуальность темы исследования, указаны основная цель и задачи диссертационной работы, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимы на защиту.

В *первой главе* приводится обзор литературных данных о свойствах материалов, исследованных автором в работе. Рассмотрены особенности фазообразования в объёмных и плёночных композитах Al-Si, проанализирована возможность формирования в объёмном композите метастабильных интерметаллических фаз Al_xSi_{1-x} при облучении мощным электронным пучком, отмечается недостаточная изученность процессов фазообразования в плёнках, полученных методами магнетронного и ионно-лучевого напыления.

Вторая глава содержит сведения об объектах исследования – плёнках нанокompозитов Al_xSi_{1-x} , приготовленных с помощью двух широко распространённых техник магнетронного и ионно-лучевого распыления исходных материалов, а также об оборудовании, использованном для приготовления и характеристики плёнок. Здесь же представлены результаты характеристики фазового состава плёнок Al_xSi_{1-x} и средних размерах нанокристаллов кремния, морфологии и элементном составе поверхностных слоёв приготовленных плёнок о методах получения и характеристиках наноструктур. Применительно к объектам исследования обсуждаются детали методики получения с помощью рентгеновского спектрометра-монокроматора РСМ-500 ультрамягких рентгеновских спектров эмиссии (возбуждение, разложение в спектр, разрешение, регистрация и обработка), а также особенности эксперимента при измерении ближней тонкой структуры рентгеновских $SiL_{2,3}$ -спектров поглощения с использованием канала монохроматизации и вывода синхротронного излучения электронного накопителя SRC (Университет Висконсин, США).

В *третьей главе* рассмотрены оригинальные экспериментальные результаты исследования морфологии, фазового состава и особенностей электронного строения плёнок составов $Al_{0.55}Si_{0.45}$, $Al_{0.70}Si_{0.30}$ и $Al_{0.73}Si_{0.27}$, которые были получены методом магнетронного напыления. К числу наиболее интересных результатов этого раздела диссертации прежде всего следует отнести (а) плёнки, полученные магнетронным напылением, состоят в основном из двух фаз – поликристаллического алюминия и нанокристаллического кремния; (б) средние размеры нанокристаллов

кремния составляют порядка 20-25 нм и не изменяются после вытравливания алюминия; (в) кремниевые нанокристаллы в исходных пленках испытывают сжатие со стороны алюминиевой матрицы, которое существенно уменьшается после вытравливания алюминия; (г) электронные состояния у дна валентной зоны кремния в исходных плёнках оказываются локализованными вследствие воздействия алюминиевой матрицы. После вытравливания алюминия данный эффект пропадает и распределение Si3s-состояний валентной зоны становится как в объёмном кремнии; (д) магнетронных композитных плёнок происходит уменьшение плотности Al3s-состояний вблизи уровня Ферми и в центре валентной зоны в результате переноса электронной плотности.

Четвёртая глава посвящена анализу результатов исследования особенностей фазового состава и электронного строения композитных плёнок $Al_{0.75}Si_{0.25}$ и $Al_{0.55}Si_{0.45}$, полученных методом ионно-лучевого распыления материала, и их сравнению с результатами для тонких плёнок $Al_{0.55}Si_{0.45}$, $Al_{0.70}Si_{0.30}$ и $Al_{0.73}Si_{0.27}$, приготовленных магнетронным распылением. Среди интересных результатов этой главы следует указать на (а) образование плёнки, состоящей исключительно из метастабильной кристаллической фазы Al_3Si , которая представляет собой упорядоченный твёрдый раствор с примитивной элементарной ячейкой кубической сингонии; (б) при образовании фазы упорядоченного твёрдого раствора Al_3Si происходит уменьшение электронной плотности на атомах алюминия за счёт её частичного переноса на атомы кремния; (в) использование импульсного фотонного отжига приводит к частичному распаду фазы Al_3Si с образованием фаз нанокристаллического кремния и поликристаллического алюминия; (д) кремний образует два массива нанокристаллов – крупных размером 70-100 нм и более мелких размером 25-40 нм в зависимости от режима отжига.

В целом, рецензируемая работа представляет собой успешную попытку комбинированного использования современных экспериментальных методик исследования электронной структуры вещества (ультрамягкой рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии, в т.ч. с использованием синхротронного излучения) вместе с традиционными методами характеристики атомного строения вещества (рентгеновской дифрактометрией и электронной микроскопией) для изучения фазового состава, атомного и электронного строения двух серий композитных плёнок Al_xSi_{1-x} различного состава и с различным размером кремниевых кристаллитов, для нанесения которых были использованы магнетронное и ионно-лучевое напыление. Такое сочетание объектов исследования и

использованных экспериментальных методик обеспечило автору достаточно широкие возможности при решении стоящих перед ним задач.

Достоверность основных результатов и выводов диссертации обеспечивается корректностью постановки задач работы, высоким уровнем используемой экспериментальной техники (рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и др.), применением современных представлений и моделей при анализе полученных результатов. Для основных результатов характерна внутренняя непротиворечивость и согласованность с общепризнанными физическими положениями и результатами других экспериментов.

Научная значимость и новизна диссертации Усольцевой Д.С. определяется целым рядом новых оригинальных результатов, полученных в работе: (а) обнаружение в плёнках Al-Si сплавов ранее неизвестной метастабильной фазы Al_3Si , которая распадается на элементарные фазы Al и Si в результате кратковременного фотонного отжига; (б) селективное химическое вытравливание алюминия из магнетронных Al-Si плёнок формирует в них пористую структуру из нанокристаллов кремния размером порядка 20-30 нм, поверхностный слой которых (~5 нм) аморфизирован; (в) энергетическое распределение плотности состояний у дна валентной зоны в нанокристаллах кремния, изолированных в матрице алюминия, не соответствует распределению в объёмном кремнии. Научная значимость определяет и **практическую ценность** результатов работы, т.к. они существенно расширяют возможности целенаправленного использования исследованных нанокомпозитных Al-Si плёнок и создания новых нанокомпозитов.

При ознакомлении с диссертацией возникли *следующие вопросы и замечания*:

1. В разделе 2.6 утверждается, что "Для РСМ-500 глубина анализа может варьироваться от 10 до 120 нм (таблица 2.8) в области $SiL_{2,3}$ -спектра". Вместе с тем в указанной таблице указаны условия только для диапазона 10 – 60 нм?

2. В этом же разделе при описании эмиссионного эксперимента с помощью РСМ-500 отсутствует ссылка на авторское описание монохроматора и не указаны все условия регистрации спектров (за исключением напряжения).

3. Среди методов, используемых в диссертации для характеристики нанокомпозитных Al-Si плёнок, указан метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии – он кратко описан в разделе 2.7 и некоторые измеренные спектры для магнетронных слоёв представлены в разделе 3.3. Однако из

содержания работы остаётся непонятным, к каким результатам привели эти исследования?

4. В разделе 3.4 при рассмотрении $AlL_{2,3}$ -спектров эмиссии магнетронных композитных плёнок используются их разности со спектром алюминия (рис.3.8b), на основании чего делается вывод о перераспределении $Al3s$ -состояний в центре валентной зоны и вблизи уровня Ферми. Однако при этом не описывается методика проведения такого сравнения, хотя очевидно, что результат вычитания спектров будет зависеть от нормировки спектров и отсекания фона.

5. При обсуждении электронного строения валентной зоны в нанокompозитах автор рассматривает только вклады атомных $3s$ -состояний и не упоминает о том, что в валентной зоне могут присутствовать и атомные $3p$ -состояния?

Сделанные замечания не затрагивают основные результаты и выводы диссертации и не сказываются на высокой оценке работы, представляющей решение актуальной задачи в области атомного и электронного строения наноразмерных композитных структур. Полученные результаты обоснованы и их достоверность не вызывает сомнения.

Основные результаты докладывались на различных международных и всероссийских конференциях, они представлены в 14 работах, из которых три работы опубликованы в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации, а выносимые на защиту положения соответствуют основным результатам, полученным в работе.

Заключение. Диссертация Усольцевой Дарьи Сергеевны «Электронная, атомная структура и фазовый состав композитных плёнок $Al-Si$ » представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной и важной задачи физики конденсированного состояния: установление закономерностей фазообразования в композитных плёнках Al_xSi_{1-x} ($x=0.55; 0.70; 0.73; 0.75$) в зависимости от способа нанесения (магнетронное или ионно-лучевое напыление), последующего импульсного фотонного отжига и селективного химического травления, а также получения информации об особенностях электронного строения плёнок $Al-Si$ композитов.

Считаю, что содержание работы и форма его представления соответствуют требованиям пунктов 9 - 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки России в редакции

Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 года за № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, **Усольцева Дарья Сергеевна**, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Профессор кафедры электроники твёрдого тела физического факультета ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», доктор физико-математических наук (специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния), профессор


_____ **Виноградов Александр Степанович**

Служебный адрес, телефон:

198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, СПбГУ,
ул. Ульяновская, д.1; (812)428-43-52; e-mail: a.vinogradov@spbu.ru

Личную подпись заверяю
начальник отдела кадров №3

Н. И. Маштепа



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей