

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ им. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи

ОРЕХОВ АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

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

Специальность 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Клечковская Вера Всеволодовна

Москва 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Методы аналитической электронной микроскопии в исследовании структуры термоэлектрических материалов.	12
1.2 Термоэлектричество. Основные понятия	20
1.3 Подходы к улучшению термоэлектрических свойств материалов	23
1.4 Термоэлектрические материалы на основе силицидов. Система Mn–Si	27
1.5 Структура высших силицидов марганца	31
1.6 Получение тонких пленок и кристаллов ВСМ	36
1.7 Структурные исследования пленок и кристаллов ВСМ	39
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	45
2.1 Получение пленок ВСМ	45
2.2 Методы приготовления образцов для электронной микроскопии	47
2.3 Методы исследования. Электронографический анализ	48
2.4 Растровая электронная микроскопия	52
2.5 Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия	54
2.6 Метод дифракции обратно рассеянных электронов	56
2.7 Просвечивающая электронная микроскопия и высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия	69
2.8 Моделирование атомной структуры и расчетных изображений	73
ГЛАВА 3. ПЛЕНКИ ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА, ПОЛУЧЕННЫЕ В АМПУЛЕ	75
3.1. Оценка применимости метода порошковой рентгеновской дифрактометрии для исследования пленок ВСМ с выделениями	75
3.2 Микроструктура пленок ВСМ на начальных стадиях роста	81
3.3 Анализ химического и фазового состава пленок ВСМ	84
3.4 Определение ориентационных соотношений пленки ВСМ и подложки кремния	90
3.5 Структура границы раздела пленки ВСМ и подложки кремния	93

3.6 Анализ пространственных ориентаций зерен ВСМ в сплошной пленке, выращенной в ампуле _____	102
3.7 Геометрический анализ сечений кристаллических решеток пленки ВСМ и подложки кремния _____	108
3.8 Термоэлектрические свойства пленок ВСМ _____	112
ГЛАВА 4. ПЛЕНКИ ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА, ВЫРАЩЕННЫЕ В ПРОТОЧНОМ КВАРЦЕВОМ РЕАКТОРЕ _____	117
4.1. Фазовый анализ пленок ВСМ, проведенный методом порошковой рентгеновской дифрактометрии _____	117
4.2 Микроструктура пленок ВСМ на начальных стадиях роста _____	117
4.3 Уточнение фазового состава островков ВСМ методами просвечивающей электронной микроскопии _____	123
4.4 Структура границы раздела между островком ВСМ и подложкой кремния _____	127
4.5 Фазовый анализ включений в пленке высшего силицида марганца _____	131
4.6 Ориентационные соотношения ВСМ/MnSi _____	137
4.7 Распределение пространственных ориентаций в образцах, полученных в проточном реакторе _____	139
ГЛАВА 5. ФАЗА МОНОСИЛИЦИДА МАРГАНЦА В ПЛЕНКАХ И КРИСТАЛЛАХ ВСМ _____	147
5.1. Выделения моносилицида марганца в нелегированном кристалле ВСМ _____	147
5.2. Выделения моносилицида марганца в кристалле ВСМ, легированном Ge _____	149
5.3. Выделения MnSi и Mn ₅ Si ₃ в кристалле ВСМ, легированном Al, Ge и Mo _____	155
5.4. Сравнительный анализ морфологии и ориентационных соотношений выделений MnSi в пленках и кристаллах ВСМ _____	158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ _____	161
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ _____	164
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ _____	166

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме сбережения энергоресурсов, поэтому вновь возрастает интерес к материалам, обладающим термоэлектрическими свойствами. Среди таких материалов высший силицид марганца $\text{MnSi}_{1,75}$ (ВСМ) относится к наиболее перспективным, поскольку его термоэлектрическая эффективность достигает 0,4 в диапазоне температур 20-800°C. 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 на 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, 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 , $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$, $Mn_{27}Si_{47}$. (2) Характерной особенностью микроструктуры кристаллов ВСМ является наличие выделений фазы моносилицида марганца $MnSi$ в виде ламеллярных слоев, ориентированных перпендикулярно оси $c_{ВСМ}$; по физическим свойствам фаза моносилицида марганца, как считается, негативно влияет на свойства ВСМ в целом. (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÷1070°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 моносилицида 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: $\{110\}Mn_4Si_7\|\{111\}Si$ и $\{113\}Mn_4Si_7\|\{111\}Si$.
- Методами электронной дифракции, высокоразрешающей просвечивающей и высокоразрешающей просвечивающей растровой электронной микроскопии исследована структура границы раздела пленка ВСМ/подложка. Показано, что граница раздела является полугогерентной и содержит сетку дислокаций несоответствия.
- Предложена атомная модель границы раздела пленка ВСМ/подложка для пленки, полученной 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)Si. На основе таких пленок были разработаны тестовые структуры

термобатарей 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 стойкие 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:

1. 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 мм²), а также проводить локальный анализ структуры на наноуровне от областей, имеющих важные структурные особенности.
2. Фазовый и химический состав пленок высшего силицида марганца, сформированных в вакуумированной ампуле и проточном реакторе. Выявление наноразмерных включений.
3. Процентное содержание текстуры в пленках ВСМ, определение ориентационных соотношений зерен ВСМ/Si-подложка и ВСМ/включения.
4. Результаты исследования структуры границы раздела пленка ВСМ/Si-подложка методами электронной микроскопии и компьютерного моделирования границы раздела на атомном уровне.

Личный вклад диссертанта

Автор лично принимал участие во всех этапах работы: 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.

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. Черноголовка, 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 характеристике 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.

Публикации автора в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ, опубликованные по теме диссертации:

Статьи:

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 $Mn_4Si_7-Si\langle Mn \rangle-Mn_4Si_7$ и $Mn_4Si_7-Si\langle Mn \rangle-Mn$. / 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. Гаيبов, К.И. Вахабов, В.В. Клечковская // ЖТФ. — 2010. — Т. 80. — № 6. — С. 121.

Тезисы 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. Ибрагимов, 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 сложнолегированного 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 $Mn_4Si_7-Si<Mn>-M$ при низких температурах // Т.С. Камилов, В.В. Ключковская, 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. Ключковская, 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. Ключковская, 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. Ключковская, А.С. Орехов // XI Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения»: тезисы докл. — Санкт-Петербург, 2008. — С. 327-332

Структура и объем работы.

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Методы аналитической электронной микроскопии в исследовании структуры термоэлектрических материалов.

Структура материалов определяет их свойства. Для создания современных, эффективных и технологичных термоэлектрических материалов необходимы данные о структуре и ее зависимости от условий получения. Аналитическая электронная микроскопия является наиболее информативным методом для исследования структуры как на макроуровне, так и локально на наноуровне, вплоть до атомного. Современный комплекс методов аналитической электронной микроскопии включает в себя целый ряд высокоинформативных методик: растровую электронную микроскопию (РЭМ) в паре с энергодисперсионной спектрометрией (ЭДС), дифракцию электронов на отражение и на просвет, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), высокоразрешающую просвечивающую электронную микроскопию (ВРЭМ), просвечивающую растровую электронную микроскопию (ПРЭМ), а также компьютерное моделирование картин электронной дифракции и изображений. Каждая из методик имеет свою область применения в зависимости от поставленной задачи. Для создания новых высокоэффективных термоэлектрических материалов необходима информация о микроструктуре образца, химическом и фазовом составе, присутствии выделений, блочности, размере и ориентации зерен, наличии текстуры, о структуре межфазных и межзеренных границ раздела, данные о дислокационной структуре, характере распределения и локализации примесных атомов в кристаллической решетке, данные о присутствии точечных дефектов. Только применение комплекса электронно-микроскопических методов позволяет получить полную информацию о микроструктуре с высокой точностью, исследовать отдельные области кристаллов на атомном уровне, а также установить взаимосвязь структуры материала и его свойств.

Ниже приведен краткий обзор использованных в данной работе методов аналитической электронной микроскопии и показаны примеры их применения для исследования структуры современных термоэлектрических материалов - пленок и объемных кристаллов.

1.1.1 Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

Сведения о микроструктуре, степени однородности кристалла, размере и форме зерен и выделений, их ориентаций в матрице, наличии пор и трещин необходимы для понимания механизма процессов тепло- и электропереноса в термоэлектрическом материале.

Растровая электронная микроскопия позволяет получить общую и локальную информацию о микроструктуре образца с высокой точностью. Разрешение растрового электронного микроскопа зависит от диаметра электронного пучка и от размера области взаимодействия электронного зонда с образцом. Так, в зависимости от среднего атомного номера вещества, изменяя ускоряющее напряжение от 30 до 1 кВ, можно получить данные о микроструктуре образца с глубины от нескольких микрон до сотен нанометров. Для достижения наилучшего разрешения требуется высокое соотношение сигнал/шум при минимально возможном размере сканирующего зонда. Минимальный размер пучка для термокатода составляет ~5 мкм, в то время как для катода с полевой эмиссией ~5-25 нм [59]. Наилучшее на сегодняшний день разрешение в сканирующей электронной микроскопии получено при использовании электронной пушки с полевой эмиссией и достигает нескольких ангстремов. Регистрация изображений происходит либо во вторичных, либо в обратно рассеянных электронах. Контраст на электронно-микроскопических снимках, полученных во вторичных электронах (энергия менее 50 эВ), сильнее всего зависит от рельефа поверхности. Тогда как контраст на РЭМ-изображениях, полученных в режиме регистрации обратно рассеянных электронов с энергией от 50 эВ вплоть до энергии первичного пучка, в основном, связан с изменением среднего атомного номера вещества по площади образца. Таким образом формируется композиционный или «Z-контраст». Применяя различные режимы регистрации РЭМ-изображений, можно получать информацию о морфологии образца и выявлять выделения других фаз.

Современные растровые электронные микроскопы позволяют проводить анализ химического состава образца, путем регистрации характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с образцом (метод энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС)). Метод позволяет проводить качественный и количественный анализ химического состава и определять концентрацию практически

любых элементов от бериллия до калифорния в диапазоне концентраций от десятых долей весового процента до 100 %. Для массивных кристаллов разрешение ограничено 1 мкм, в то время как в тонких срезах разрешение метода достигает единиц нанометра.

В настоящий момент применение растровой электронной микроскопии вместе с энергодисперсионной спектроскопией является неотъемлемой частью каждого комплексного структурного исследования.

Примером успешного применения растровой электронной микроскопии к исследованию структуры ВСМ является работа Люо с соавторами [91], в которой поликристаллические образцы ВСМ были синтезированы методом дугового плазменного плавления. Важной структурной особенностью образцов высших силицидов марганца является образование выделений кубической фазы моносилицида марганца MnSi. В работе [91] структура образцов сначала исследовалась методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, который не выявил присутствия MnSi в кристалле ВСМ. Однако с помощью метода РЭМ в режиме обратно рассеянных электронов были обнаружены выделения фазы MnSi микронного масштаба. Отсутствие рефлексов на рентгенограммах от фазы моносилицида марганца было объяснено его малой концентрацией.

1.1.2 Дифракция обратно рассеянных электронов

Определение фазового состава, анализ ориентации зерен, их формы, размеров, проведение текстурного анализа, выявление мало- и большеугловых границ раздела, анализ пластической деформации – вся эта информация необходима для синтеза современных термоэлектриков.

Последние разработки приставок к растровым электронным микроскопам позволили существенно расширить аналитические возможности РЭМ. В современных приборах можно проводить автоматизированный анализ ориентации зерен в поли- и монокристаллических образцах. При проведении экспериментов в растровом микроскопе образец наклоняется на угол 70° , затем вводится детектор, регистрирующий упруго отраженные от приповерхностной области электроны, и наблюдается дифракция обратно рассеянных электронов (EBSD - electron backscatter diffraction). С помощью EBSD-детектора производится регистрация дифракционной картины Кикучи. Глубина

приповерхностной области кристалла, в которой формируются кучки-полосы, при ускоряющем напряжении 20 кВ составляет ~ 20 нм [128]. Карты пространственного распределения ориентации зерен получают при сканировании электронным пучком вдоль регулярной сетки позиций на образце. Полученные данные затем используются для представления микроструктуры в виде ориентационных или фазовых карт, проведения анализа деформаций и оценки межзеренной разориентации.

Комбинация методов растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов позволяет получать исчерпывающую информацию о микроструктуре исследуемого кристалла и производить анализ областей площадью до нескольких десятков мм^2 .

Преимущества метода дифракции обратно рассеянных электронов в комплексе с другими структурными методами представлены в работе Jung с соавторами [79]. Поликристаллические образцы термоэлектрика p-типа $(\text{Bi}_{0.225}\text{Sb}_{0.775})_2\text{Te}_3$ были синтезированы методом холодного прессования с последующим отжигом в кварцевой ампуле. Было исследовано влияние механической деформации и последующего отжига на термоэлектрические свойства. Фазовый состав образцов определялся методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Анализ микроструктуры поликристаллических образцов проводился методом EBSD. Были сопоставлены карты распределения пространственных ориентировок кристаллитов после холодного прессования и после отжига. Показано, что в результате прессования происходит измельчение зерен и гомогенизация образца. Анализ распределения пространственных ориентировок зерен показал, что отжиг приводит к динамической рекристаллизации и значительному (примерно в 10 раз) увеличению размеров зерен. Удельное сопротивление материала уменьшалось в процессе отжига, достигая постоянных значений в течение 5 часов, одновременно с этим наблюдался рост термоэлектрической добротности ZT. Таким образом, применение метода дифракции обратно рассеянных электронов позволило установить взаимосвязь изменения микроструктуры образцов в результате прессования и в процессе отжига с термоэлектрическими параметрами.

1.1.3 Применение комбинации методов ПЭМ и электронной дифракции при проведении локального фазового анализа

Одним из существенных преимуществ просвечивающей электронной микроскопии является возможность получать информацию с высокой локальностью как в прямом, так в обратном пространстве. Просвечивающая электронная микроскопия вместе с методом электронной дифракции «на просвет» позволяет исследовать микро- и наноструктуру, проводить фазовый анализ, определять ориентационные соотношения между выделениями и матричным кристаллом, исследовать дислокационную структуру, выявлять дефекты упаковки кристаллической решетки. Применение метода дифракции в сходящемся пучке (нано-дифракция) дает возможность проводить фазовый анализ отдельных наночастиц размером в несколько нанометров.

Диапазон ускоряющих напряжений, в котором проводится анализ в просвечивающем микроскопе, составляет 80 – 300 кВ. Длина волны электронов много меньше межатомного расстояния. При ускоряющем напряжении (E) 100 кВ длина волны λ , связанная с ускоряющим напряжением соотношением $\lambda = 1,22/\sqrt{E}$, равна $\approx 0,04$ Å. Было показано теоретически, что просвечивающий электронный микроскоп позволяет получать изображение структуры образца с субангстремным разрешением. Однако в силу несовершенства оптической системы микроскопа (наличие сферической и хроматической aberrаций, астигматизма, комы и дисторсии), реальное разрешение оказывается ниже. Для уменьшения хроматической aberrации используют электронные пушки с малым разбросом по энергии – 0,3-0,5 эВ (для катода с холодной полевой эмиссией) [157]. Уменьшить влияние сферической aberrации смогли только в начале 90-х годов при использовании двойных гексапольных корректоров. В настоящий момент достигнутое наилучшее разрешение составляет 0,8 Å при ускоряющем напряжении 300 кВ [2].

Одним из примеров применения аналитической просвечивающей электронной микроскопии для исследования термоэлектрических материалов является выявление нановключений в матричном кристалле. Важной структурной информацией является наличие зерен и включений других фаз. В ряде случаев включения, формирующиеся в процессе роста кристалла, ведут к ухудшению термоэлектрических и прочностных характеристик материала, поэтому контроль микроструктуры совершенно необходим при отработке технологий его получения. В некоторых ситуациях включения или зерна в

матричном кристалле приводят к улучшению термоэлектрических параметров, формируя дополнительные границы раздела, влияющие на интегральную теплопроводность. Просвечивающая электронная микроскопия позволяет провести полный анализ структуры формирующихся зерен и включений, а метод электронной дифракции - провести фазовый анализ и определить ориентационные соотношения с матричным кристаллом.

Важной задачей при разработке и исследовании термоэлектриков является фазовый анализ материалов сложного химического состава. Например, в работе [143] проведено уточнение фазы высшего силицида марганца среди ряда фаз с близкими параметрами кристаллической ячейки. Анализ серии дифракционных картин, получаемых вращением кристалла вокруг определенного кристаллографического направления, дало возможность однозначно установить фазу кристалла, в то время как по данным рентгеновской дифракции для данного материала это сделать не удалось.

1.1.4 Применение высокоразрешающей электронной микроскопии, просвечивающей растровой электронной микроскопии

Структура границ раздела включение/матричный кристалл играет важную роль в термоэлектрических материалах. Величины электро- и теплопроводности напрямую зависят от того, являются ли границы раздела когерентными, полукogerентными или некогерентными. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения совместно с методами компьютерного моделирования изображений позволяют провести полный анализ структуры границ раздела, определить ее тип, наличие напряжений.

Высокоразрешающая электронная микроскопия на сегодняшний день является самым информативным методом для исследования структуры образцов на атомном уровне. ВРЭМ-изображения позволяют выявлять дефекты упаковки, двойники, дислокации несоответствия и другие структурные особенности кристаллических решеток, а также анализировать структуру границ раздела - выявлять переходные слои и их атомарную структуру, определять шероховатость границ раздела, проводить фазовый анализ нановыделений. Применение методов компьютерной обработки ВРЭМ-изображений позволяет проводить количественный анализ величин деформации кристаллических решеток вблизи межфазных и межзеренных границ раздела.

Установление атомной структуры по ВРЭМ-изображениям невозможно без современных методов моделирования и построения расчетных ВРЭМ-изображений на основе заданных параметров оптической системы электронного микроскопа - коэффициентов сферической и хроматической аберраций, ускоряющего напряжения, когерентности электронного пучка и других данных.

В работе [68] наглядно продемонстрированы возможности метода высокоразрешающей электронной микроскопии при изучении границ раздела в наноструктурированных материалах. В статье изучался механизм фононного рассеяния за счет наноструктурирования и образования дефектов в термоэлектрических образцах РbТе-Х (Х=2%Sb, Vi или Pb). В работе особое внимание уделялось анализу дефектов и дислокаций несоответствия на границе раздела выделение-матрица. Во всех образцах наблюдались выделения размерами 2-4нм. Авторами было показано, что, в основном, формирующиеся границы являются полукогерентными. Методом преобразования Фурье ВРЭМ-изображений и последующей фильтрации были проанализированы поля деформаций по границам раздела выделение/матричный кристалл, установлены несоответствия параметров кристаллических решеток на границе раздела, выявлены наиболее напряженные границы. Проведенные исследования позволили установить, что дислокации несоответствия, наноразмерные выделения и напряжения играют важную роль в увеличении фононного рассеяния и, таким образом, в уменьшении решеточной теплопроводности данных материалов.

1.1.5 Моделирование границ раздела в термоэлектрических материалах

Взаимосвязь степени когерентности межфазных и межзеренных границ раздела и тепло- и электропроводности материала была показана в работах [36], [163], [154]. Наиболее перспективный путь достижения более высоких значений термоэлектрической добротности – создание наноструктурированного кристалла с когерентно встроенными включениями, которые не нарушают упорядоченного расположения окружающих атомов и приводят к минимальному электронному рассеянию.

Целенаправленное создание наноструктурированного термоэлектрического материала невозможно без понимания принципов формирования границ раздела в матричном кристалле. Одним из примеров анализа структуры границы раздела в

наноструктурированном материале является работа X. Huang и др. [73]. Методами молекулярной динамики была проведена количественная характеристика локального химического состава, напряжений в кристаллической решетке и механизма локального фононного транспорта на когерентной границе раздела PbTe/GeTe. Авторами было показано, что на границе раздела происходит подстраивание по типу «скручивания» кристаллической решетки GeTe к объемно-центрированной кристаллической решетке PbTe, определены области локализации напряжений в решетке GeTe. По мнению авторов, существование таких локальных напряжений приводит к возникновению фононного рассеяния на границе раздела. Определенная эффективная решеточная теплопроводность нанокompозита была ниже, чем теплопроводность многих термоэлектрических материалов.

1.1.6 Просвечивающая растровая электронная микроскопия с коррекцией аберрации

Локальный анализ структуры кристалла необходим для анализа и разработки механизма формирования различных дефектов упаковки, образования выделений, выявления тонких промежуточных слоев или отдельных кластеров. Метод сканирующей просвечивающей электронной микроскопии позволяет получать изображения атомной структуры образца с высокой чувствительностью к величине атомного номера (так называемый, Z-контраст) [112]. Благодаря высокоугловому кольцевому детектору (High Angle Annular Dark Field – HAADF) регистрируются только неупруго рассеянные под большим углом электроны, а электроны, претерпевающие упругое рассеяние и формирующие дифракционный контраст, пролетают в центральное отверстие детектора, что позволяет минимизировать вклад дифракционного контраста [89]. Эта методика применяется для прецизионного определения и идентификации индивидуальных атомов и кластеров с субангстремным разрешением [111] [67] [157]. Достигнутое на сегодняшний день разрешение $\sim 0.8\text{\AA}$ для микроскопов, оборудованных корректором сферической аберрации при 300 кВ, [65] [2] делает этот режим идеальным для исследования атомной структуры, выявления дефектов упаковки, исследования структуры границ раздела, получения данных о химическом составе на атомном уровне.

Одним из ярких преимуществ метода ПРЭМ в исследовании структуры нового класса термоэлектрических материалов, основанных на оксидах металлов [108]. С помощью импульсного лазерного осаждения на монокристаллическую подложку LaAlO_3 были нанесены гетерослои сверхрешетки диэлектрика SrTiO_3 и высокопроводящего сложного оксида $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$. Методом дифракции быстрых электронов в процессе напыления производился контроль толщины получаемых гетерослоев. На высокоразрешающем ПРЭМ-изображении, полученном в микроскопе с корректором сферической абберации, отчетливо выявляются тонкие слои $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$. Встраивание Nb в ячейку $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ было подтверждено путем анализа интенсивности атомных колонок Ti на профиле интенсивности STEM-изображения, построенного перпендикулярно границе раздела. Формирование данных гетероструктур позволило значительно увеличить значение ZT (до 2.4), что более чем в два раза превосходит значение для обычных термоэлектриков.

1.2 Термоэлектричество. Основные понятия

Подробное изложение теории термоэлектричества приведено в работах [44], [150], [169].

Эффективность термоэлектрических материалов определяется безразмерной величиной термоэлектрической добротности ZT, которая описывается уравнением:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (1)$$

где σ – электропроводность, k – теплопроводность, S – коэффициент Зеебека, $S^2 \sigma$ – термоэлектрическая мощность, T – абсолютная температура. Для достижения максимальных значений ZT необходимо высокое значение электропроводности, коэффициента Зеебека и, в то же время, низкое значение теплопроводности. На рис. 1-1 показана взаимосвязь термоэлектрической добротности, электро- и теплопроводности и концентрации носителей заряда на примере широко используемого термоэлектрика Bi_2Te_3 , однако она характерна для всех термоэлектрических материалов [120], [137]. Из данного рисунка видно, что максимальное значение термоэлектрической добротности лежит в диапазоне концентраций носителей заряда от 10^{19} до 10^{21}см^{-3} , соответствующем

широкому набору материалов от сильно легированных полупроводников до металлов. Сложность получения эффективного термоэлектрического материала заключается в том, что достижение высоких значений коэффициента Зеебека и электропроводности конкурирует с достижением низких значений теплопроводности. На практике высокое значение ZT достигается компромиссом между увеличением S и σ и снижением k .

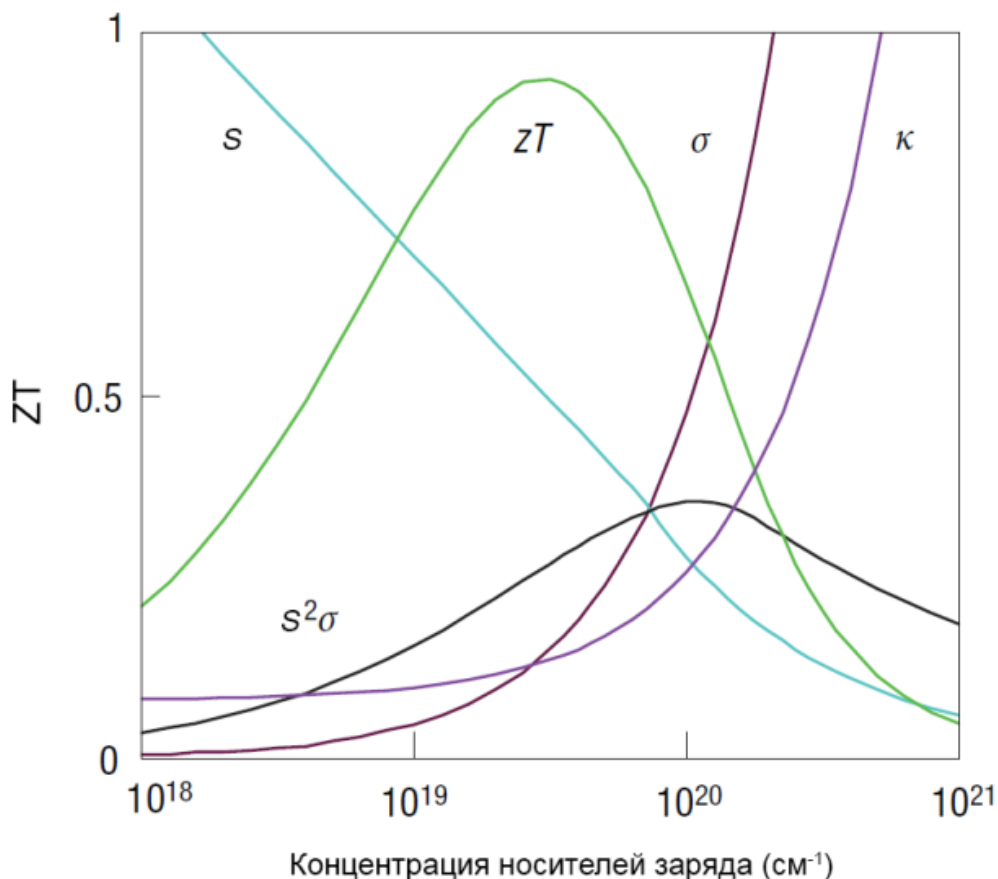


Рис. 1-1. Зависимость термоэлектрической добротности ZT , коэффициента Зеебека S (значения по оси Y в диапазоне от 0 до 500 мкВ K^{-1}), электропроводности σ (от 0 до 5000 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) и теплопроводности k (от 0 до 10 Вт м $^{-1}$ К $^{-1}$) от концентрации носителей заряда, рассчитанной для термоэлектрика Bi_2Te_3 . Согласно данным [137].

Для металлов и вырожденных полупроводников коэффициент Зеебека может быть выражен следующей формулой:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

где k_B - постоянная Больцмана, e - носитель заряда, h - постоянная Планка, m^* - эффективная масса носителя заряда, n - концентрация носителей заряда.

Электропроводность σ и сопротивление ρ материала связаны с концентрацией носителей заряда n и их подвижностью μ следующим образом:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (3)$$

Теплопроводность термоэлектрических материалов имеет две составляющие: k_e , связанную с переносом тепла носителями заряда (электронами или дырками) и k_l , определяемую фононами колебаний решетки:

$$k = k_e + k_l \quad (4)$$

Первую составляющую теплопроводности можно оценить по следующей формуле (закон Видемана-Франца для вырожденных полупроводников [18]):

$$k_e = \sigma LT = ne\mu LT \quad (5)$$

где L – число Лоренца, обычно принимаемое равным $2.4 \cdot 10^{-8} \text{J}^2/\text{K}^2\text{C}^2$ для вырожденного электронного газа. Из этого уравнения видно, что материалы с высокой электропроводностью имеют и высокую для термоэлектриков теплопроводность, а материалам с металлическим типом проводимости соответствует низкое значение коэффициента Зеебека. Поэтому основными кандидатами для использования в термоэлектрических приборах являются полупроводниковые соединения.

Теплопроводность полупроводникового материала, определяющая решеточную составляющую, может быть оценена из соотношения [144]:

$$k_l = \frac{1}{3} (C_v v_s \lambda_{ph}) \quad (6)$$

где C_v – теплоемкость, v_s – скорость звука, λ_{ph} - длина свободного пробега фонона. Полупроводниковые материалы, в которых звуковые волны распространяются с малыми скоростями и малы длины свободного пробега фононов, имеют низкую теплопроводность и, следовательно, являются хорошими кандидатами для создания на их основе эффективных термоэлектрических приборов.

1.3 Подходы к улучшению термоэлектрических свойств материалов

1.5.1 Влияние размеров зерен и их текстурированности на добротность термоэлектрических материалов

Существует несколько методов изменения микроструктуры термоэлектрических материалов с целью формирования дополнительных межфазных и межзеренных границ раздела для увеличения фонованного рассеяния. Например, для поликристаллических образцов применяются следующие методики, схематично изображенные на рис. 1-2: текстурирование – выстраивание зерен вдоль определенных направлений транспортного переноса (б); уменьшение размеров зерен (в); увеличение вклада границ раздела за счет создания тонких слоев второй фазы (г); обогащение зерен наноразмерными включениями [69] (д); получение плоских или мультислойных структур (е) [96].

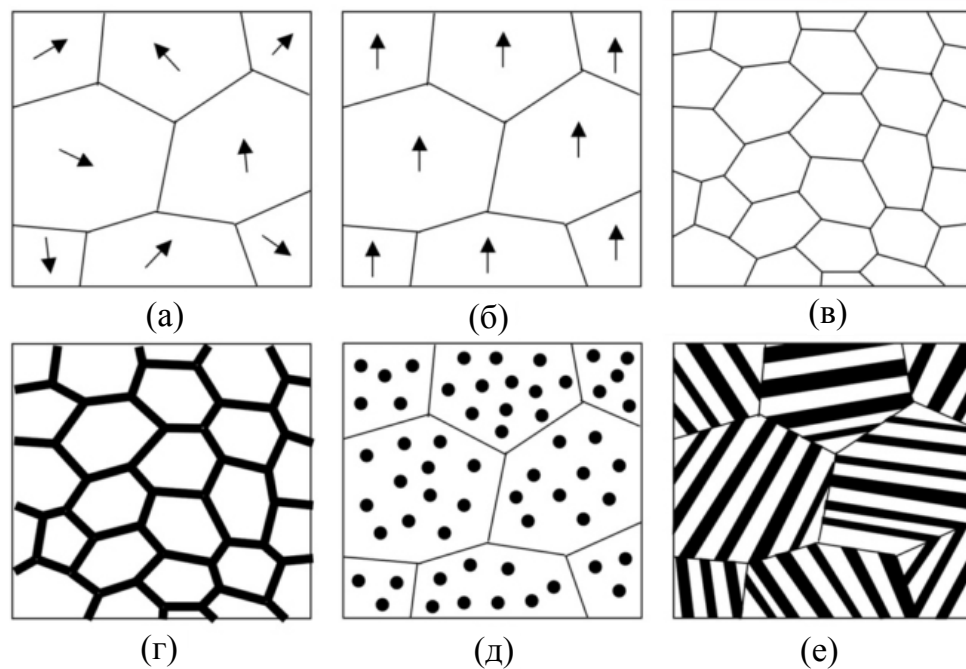


Рис. 1-2. Подходы к увеличению термоэлектрических свойств объемных материалов путем дробления и увеличения межфазных и межзеренных границ раздела: создание поликристаллической микроструктуры (а), преимущественная ориентация зерен (б), уменьшение размеров зерен (в); нанокompозиты: зерна с нанопокpытием (г), встроенные нановключения (д) и ламеллярные, мультислойные структуры (е) (по данным [96])

Контроль качества границ раздела очень важен, так как на границе происходит рассеяние фононов и носителей заряда. Поэтому важно создать такие условия, чтобы с уменьшением теплопереноса не уменьшался электроперенос на границах раздела. Считается, что границы раздела наиболее эффективно рассеивают фононы с длиной свободного пробега большей, чем расстояние между границами. В работе [47] было показано, что большая часть тепла переносится фононами с длиной свободного пробега больше 1 мкм. Поэтому ожидается, что максимальное воздействие на значение ZT окажут границы раздела, расстояния между которыми меньше 1 мкм (примерно 200 нм для SiGe). Но даже если расстояние между границами раздела будут лежать в диапазоне 1 – 10 мкм, решеточная составляющая теплопроводности снизится на 20% [134].

При изучении свойств термоэлектрика Si-Ge [125], [122], [121], [151] было показано существенное изменение решеточной составляющей теплопроводности при формировании зерен микронных размеров. Для Si-Ge с зернами меньше 5 мкм значение k уменьшалось на 28%. Для n-типа и p-типа $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ было показано увеличение ZT при снижении размеров зерен до 10-50 нм [155]. В работе [66] спекание в плазме синтезированных наночастиц Bi_2Te_3 размером ~10 мкм позволило получить гетерогенный материал $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$, для которого, благодаря увеличению числа межзеренных границ, была достигнута добротность $ZT=0.48$ при 500K.

Перспективным методом создания эффективных термоэлектриков является текстурирование. Для формирования текстуры в поликристаллическом образце применяется сжатие. В работах [60], [133], [53], [39], [41] в сплавах на основе Bi_2Te_3 была получена текстура по направлению [0001] при сжатии вдоль оси c . В работе [98] сообщается об увеличении в 6-7 раз коэффициента термоэлектрической мощности α для текстурированного поликристаллического образца $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Степень текстурированности материалов различна и зависит от способа формирования текстуры. Для материалов на основе Bi_2Te_3 получены хорошие результаты при использовании метода, в котором заготовка проходит через однонаправленный канал с изменяемым диаметром либо материал проходит через канал постоянного диаметра, содержащий изгиб. При этом базисная плоскость кристалла выстраивается параллельно направлению экструзии [131], [99], [132].

1.5.2 Введение нановключений и создание мультислойных структур

Еще одним способом увеличения ZT является формирование нановключений в матричном кристалле. Для термоэлектрика $PbTe$, легированного Ag и Sb и имеющего n -тип проводимости, было получено неожиданно высокое значение $ZT \sim 2.2$ при температуре 800 К. Методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии в образце $AgPb_{18}SbTe_{20}$ было обнаружено наличие наноразмерных включений, обогащенных Ag и Sb [72], [113], [154]. Авторы полагают, что образование этих преципитатов, когерентно включенных в матричный кристалл, значительно уменьшает теплопроводность и тем самым увеличивает ZT , хотя более детальный механизм этого увеличения до сих пор не ясен.

Присутствие наноразмерных выделений было показано и для другого термоэлектрика $AgSbTe_2$, имеющего высокие значения $ZT > 1,2$. Матричный кристалл структурного типа $NaCl$ содержит выделения моноклинной фазы Ag_2Te размером 10 нм, обогащенные Sb . Анализ дифракционных данных выявил преимущественную ориентацию выделений. Авторы считают, что изменение термоэлектрических свойств всего кристалла зависит от ориентации выделений в нем [142].

В работе [69] были проведены эксперименты по введению металлических преципитатов в сплав $PbTe$. Наблюдаемое увеличение ZT объяснялось рассеянием низкоэнергетических электронов на введенных преципитатах (эффект фильтрации).

Слоистые (ламеллярные) структуры могут совмещать преимущества анизотропных кристаллов с мультифазной организацией композита. В работе [74] были достигнуты значения $ZT=1.47$ при 500 К для нанокompозитов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , полученных горячим прессованием. Материал состоял из разделенных ламелей Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 толщиной от 5 до 50 нм. Было показано уменьшение теплопроводности слоистого композита при уменьшении расстояния между слоями [1].

1.5.3 Точечные дефекты в термоэлектрических сплавах. Введение тяжелых атомов

Для достижения высоких значений ZT необходимо уменьшить длину свободного пробега фононов вплоть до минимальных ее значений (аморфная структура). Это может

быть достигнуто формированием точечных дефектов в процессе сплавления материалов вследствие флуктуации масс в кристаллической решетке [63]. Полагают, что при замещении атомов матричного кристалла элементами той же группы Периодической системы Менделеева рассеяние носителей заряда на таких точечных дефектах должно быть минимальным при значительном уменьшении теплопроводности, что в итоге ведет к возрастанию ZT [84]. Наиболее ярко такой подход был продемонстрирован для сплавов $Si_{1-x}Ge_x$. Различие в электроотрицательности кремния и германия создает флуктуации электрического потенциала, который уменьшает подвижность носителей заряда в сплаве $Si_{1-x}Ge_x$ при увеличении концентрации германия [99]. В частности, теплопроводность недопированного сплава $Si_{1-x}Ge_x$ уменьшалась на порядок во всем диапазоне x . Этот подход эффективно применяется для создания коммерческих приложений.

Материалы, содержащие тяжелые элементы, обладают низкой скоростью распространения звуковой волны и, следовательно, обладают низкой теплопроводностью. Многие распространенные термоэлектрики, такие как Bi_2Te_3 , $PbTe$, $BiSb$, могут быть отнесены к термоэлектрическим материалам с содержанием тяжелых элементов. Теплопроводность этих материалов достаточно низкая, обычно 2-3 Вт/м*К для Bi_2Te_3 , 2-10 Вт/м*К для $PbTe$ [62]. Добротность этих материалов в последние несколько десятилетий остается около 1, что, по-видимому, связано с достижением предела максимального значения ZT для простых бинарных и тройных соединений без использования наноструктурирования.

1.5.4 Термоэлектрические материалы со сложной кристаллической структурой

Отдельный класс термоэлектрических материалов, к которым в последнее время все больше проявляется интерес, – это соединения со сложной кристаллической структурой, которая обуславливает высокую электропроводность благодаря высокопериодической структуре и низкую теплопроводность из-за сложных структурных особенностей кристаллической ячейки. Эти материалы называются PGEC (phonon-glass electron-crystal) – фононные стекла [131]. В частности, к таким соединениям можно отнести клатраты [124] и скутерудиты [43].

Материалы со сложной кристаллической структурой и большой кристаллической ячейкой также представляют особый интерес с целью получения высоких значений

термоэлектрической добротности. К такому классу материалов относят ряд соединений с несоизмеримыми структурами, открытых Новотным [107], [129] [160], [70]. Они имеют непостоянную подрешетку непроводящих атомов внутри подрешетки атомов с металлическим типом проводимости, таким образом формируется целое семейство соединений с различным параметром кристаллической ячейки. Такие материалы находятся на границе твердокристаллического и аморфного состояний. Несмотря на то, что большинство соединений фаз Новотного обладают металлическим типом проводимости, некоторые из них имеют узкую ширину запрещенной зоны в основном состоянии, что дает высокие значения ZT [160]. Одним из примеров соединений со сложной кристаллической структурой из ряда фаз Новотного являются высшие силициды марганца.

1.4 Термоэлектрические материалы на основе силицидов. Система Mn–Si

Применение силицидов в качестве термоэлектриков было предложено в работе Е.Н. Никитина в 1958 году [3]. Основным преимуществом таких термоэлектриков являлась высокая плотность состояний ($d \sim 10^{21} \text{см}^{-3}$), однако подвижность носителей тока была слишком низка ($\mu \sim 10 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$). В таблице 1-1 представлены параметры этих материалов: точка плавления, тип проводимости, максимальная термоэлектрическая добротность $(ZT)_{\text{max}}$ и ширина запрещенной зоны (E_g). Видно, что наиболее высокая величина $(ZT)_{\text{max}}$ достигается в силициде марганца $\text{MnSi}_{1.7}$.

Таблица 1-1. Некоторые свойства силицидов, которые могут быть использованы в термоэлектрических приборах

Материал	Температура плавления, К	Тип проводимости	Zt_{max}	E_g , эВ
CoSi	1700	n	0.2	0.016
CrSi ₂	1763	p	0.25	0.7
MnSi _{1.7}	1430	p	0.4	0.66
FeSi ₂	1490	n	0.2	0.87
FeSi ₂	1490	p	0.2	0.87

Ru_2Si_3	1970	n	0.4	1,1
Ru_2Si_3	1970	p	0.27	1,1
Mg_2Si	1375	n	0.3	0.77

1.6.1 Фазовая диаграмма Mn–Si

Первые исследования системы Mn–Si были проведены в 1906 году Doerinckel и др., которые показали сосуществование двух стабильных фаз Mn_2Si и MnSi [50]. В 1933 г Boren и др. [40] были проведены первые структурные исследования системы Mn–Si. Методом рентгеноструктурного анализа были получены экспериментальные данные для фаз Mn_3Si , MnSi и MnSi_2 [40]. В последующие годы методами металлографического, рентгеновского и термического анализов [49], [40], [52], [55], [86], [45], [93] фазовый состав системы Mn–Si неоднократно уточнялся, и, на сегодняшний день, наиболее полной считается фазовая диаграмма, приведенная на рис. 1-3. По данным Gokhale и др. [58] в системе Mn–Si существуют следующие фазы: жидкая фаза L, четыре аллотропные модификации твердого раствора марганца - αMn , βMn , γMn , δMn , а также промежуточные фазы R (или Mn_6Si), v (или Mn_9Si_2), Mn_3Si , Mn_5Si_2 , MnSi , Mn_5Si_3 и $\text{MnSi}_{1,75-x}$ (или $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$). Следует отметить, что фазы моносилицида марганца MnSi и высшего силицида марганца $\text{MnSi}_{1,75}$ существуют в определенном диапазоне концентраций марганца в кремнии, что хорошо видно на увеличенном фрагменте фазовой диаграммы системы Mn–Si на рис. 1-3б. То есть существуют гомогенные диапазоны соотношения кремния и марганца, в которых наблюдаются фазы MnSi и $\text{MnSi}_{1,75}$. Информация о фазе MnSi является важной при изучении высших силицидов марганца, т.к. ее присутствие оказывает существенное влияние на структурные характеристики и свойства ВСМ. В работе [45] было показано существование гомогенного диапазона при концентрации кремния 49,5 – 50,2 ат.% Si. По данным работы [152] при 1276°C MnSi конгруентно плавится.

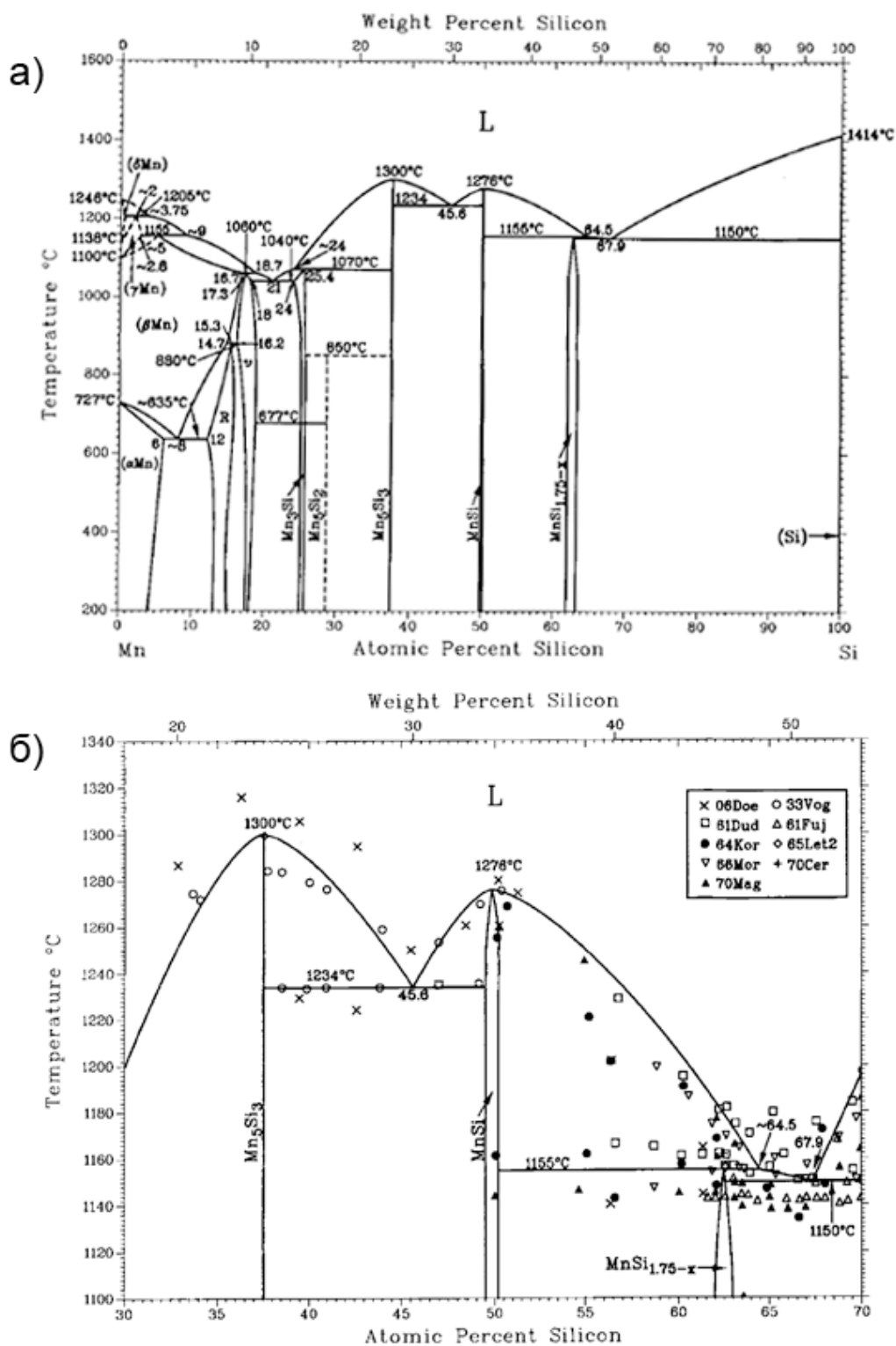


Рис. 1-3. Фазовая диаграмма бинарной системы Mn-Si по данным [58] (а) и увеличенное изображение области зарождения фаз силицидов марганца Mn₅Si₃, MnSi и MnSi_{1,75} (б).

1.6.2 Термоэлектрические свойства ВСМ

Первые исследования термоэлектрической эффективности ВСМ были проведены в работах [6, 10, 12, 17, 21, 22]. Было установлено [23], что по своим электрическим характеристикам ВСМ является полупроводником р-типа с высокой концентрацией носителей тока во всей области температур ($p \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и относительно малой их подвижностью ($\mu_p \sim 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T=300 \text{ К}$).

В работах [15, 22, 23], [90, 160] было показано, что анизотропия термоэдс ВСМ порядка $\alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp} \cong 1,7$ где $\alpha_{\perp}, \alpha_{\parallel}$ – соответственно, термоэдс в параллельном и перпендикулярном направлении c -оси и слабо зависит от состава ВСМ. Анизотропия электропроводности $\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel}$ достигает $5 \div 10$, а теплопроводности $\lambda_{\perp} / \lambda_{\parallel} \sim 2$. Неоднородность термоэлектрических свойств ВСМ связывают с особенностью кристаллической структуры, которая обладает большим параметром решетки в направлении $[001]_{\text{ВСМ}}$. Было показано [16], что эффективность ВСМ можно повысить за счет легирования инактивными и электроактивными примесями. Установлено, что термоэлектрическая эффективность сплавов ВСМ увеличивается при легировании Mo, W, Cr, Ge, Re от 2 до 4 раз за счет увеличения электропроводности и снижения решеточной составляющей теплопроводности [4, 7, 23, 26, 37, 160, 161]. Кроме того, при введении легирующих добавок в ВСМ влияние собственной проводимости на температурные зависимости термо-э.д.с., электропроводности и теплопроводности сказывается при более высоких температурах, то есть сдвигается максимум Z в область более высоких температур [16]. Как показали исследования [5], проведенные на монокристаллах ВСМ, полученные методом Чохральского, эффективные коэффициенты распределения примесей, вводимых в ВСМ, отличаются от 1 (для железа $K_{\text{эф}}=0.8 \pm 0.08$, для германия $K_{\text{эф}}=0.2 \pm 0.02$, для хрома $K_{\text{эф}}=1.5 \pm 0.15$). Поэтому концентрация примесей в образцах ВСМ, полученных методами направленной кристаллизации, изменялись по сечению и длине образцов, соответственно, изменялись и термоэлектрические свойства. Этот факт еще раз указывает на необходимость проведения детального контроля фазового и химического состава образцов ВСМ, выращенных как с добавлением легирующих примесей, так и без них.

Для поликристаллических образцов ВСМ, полученных методом горячего прессования было показано, что параметр σ/λ существенно больше, чем в любом из направлений в монокристалле. Этот факт, как утверждают авторы, свидетельствует о селективном рассеянии электронов и фононов на границах между монокристаллическими зёрнами в поликристаллических образцах ВСМ [14, 16]. Термоэлектрическая эффективность поликристаллических образцов ВСМ существенно ниже, чем у монокристаллов. Однако такие образцы легче в производстве и, следовательно, более перспективны для применения в промышленности. Оптические свойства ВСМ подробно рассматриваются в работе [162].

1.5 Структура высших силицидов марганца

1.7.1 Фаза высшего силицида марганца

Первые сведения о наиболее обогащенной кремнием фазе силицида марганца были впервые опубликованы в 1933 году как композиция MnSi_2 [40]. Существует большое количество работ, посвященных изучению этой фазы, в которых авторы не приходят к единому мнению о ее составе и свойствах. В шестидесятых годах Коршунов и др. установили, что значение x в фазе MnSi_x лежит в диапазоне от 1,67 до 1,75 [87], [86]. Эта композиция была названа высшим силицидом марганца. Подробное изучение бинарной фазовой диаграммы системы Mn-Si показало, что гомогенная область ВСМ является очень узкой – не более чем 3 ат% [21]. Fujino и др. [55] показали, что фаза ВСМ плавится конгруэнтно, однако позже Мороховец и др. [103], а также Mager и др. [93] установили, что она плавится инконгруэнтно и кристаллизуется при 1155°C . ВСМ был получен многими исследователями, однако его композиционный состав в работах различается по соотношению элементов марганца и кремния - MnSi_2 [40], $\text{MnSi}_{1,73}$ [87],[55], Mn_3Si_5 [52], $\text{MnSi}_{1,72\pm 0,2}$ [7]. В настоящий момент считается, что ВСМ существует в гомогенном диапазоне концентраций 64-66 ат.% Si, с композиционным составом $\text{MnSi}_{1,75-x}$, где $0 \leq x \leq 0,5$ (рис. 1-8б).

В таблице 1-2 приведены фазы высшего силицида марганца $\text{MnSi}_{1,75-x}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и параметры элементарной ячейки, полученные в различных работах.

Таблица 1-2. Параметры элементарной ячейки для фазы $MnSi_{1,75-x}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Фаза	Параметры ячейки, нм		Пр. группа	Ссылка
	a	c		
MnSi	0.4548		P2 ₁ 3	[82]
MnSi ₂	0,5513	1,7422		[40]
MnSi _{1.72}	0,5526	1,7455	43 атома на ячейку	[55]
MnSi _{1.72}	0,5513	1,7422		[86] [56]
Mn ₁₁ Si ₁₉	0,552	4,82		[129]
Mn ₄ Si ₇	0,5534	1,755	P $\bar{4}$ c2	[83]
Mn ₄ Si ₇	0.55259	1.75156	P $\bar{4}$ c2	[61]
Mn ₁₁ Si ₁₉	0,553	4,7763	P $\bar{4}$ n2	[83]
Mn ₁₅ Si ₂₆	0,553	6,5311	I-42d	[83]
Mn ₂₇ Si ₄₇	0,553		P $\bar{4}$ n2	[166]
Mn ₁₁ Si ₁₉	0,5518	4,8136	c/m = 1,6045	[119]
Mn ₁₁ Si ₁₉	0.552	4.82	P $\bar{4}$ n2	[130]
Mn ₁₄ Si ₂₃	a=1,247 b=1,550	0,476	Pnmm	[167]
Mn ₂₆ Si ₄₆	0,5515	11,336	c/m = 1,6194	[119]
Mn ₁₅ Si ₂₆	0,5525	6,555	c/m = 1,6387	[119]
Mn ₁₅ Si ₂₆	0.5531	6.5311	I $\bar{4}$ 2d	[83] [54]
Mn ₂₇ Si ₄₇	0,553	11,794	c/m = 1,6848	[119]
Mn ₂₇ Si ₄₇	0.553	11.79	P $\bar{4}$ n2	[168]
Mn ₁₅ Si ₂₆	0,552	0,645		[95]

1.7.2 ВСМ из ряда фаз Новотного

Первые упоминания о структуре фаз высшего силицида марганца было в следующих работах: Mn_4Si_7 - [83], [21], [166], $Mn_{11}Si_{19}$ - [54], [129], [83], [129], [107], $Mn_{15}Si_{26}$ - [83], [54], [107], $Mn_{27}Si_{47}$ - [166], [165], [107]. Н. Nowotny в 1970 г [107] (рис. 1-4) показал, что семейство кристаллических структур ВСМ с общей формулой Mn_nSi_{2m-n} может быть описано на основе представления о подрешетках марганца и кремния, при этом параметр элементарной ячейки кремния в направлении оси c является функцией состава ВСМ.

Структура этих соединений с общей формулой Mn_nSi_{2n-m} может быть отнесена к типу $TiSi_2$. На рис.1-5 представлены проекции элементарных ячеек $TiSi_2$ и Mn_4Si_7 вдоль осей зон [010], [001], [100] и [100], [110] и [-110] соответственно. В проекции [110] Mn_4Si_7 колонки марганца имеют квазигексагональную упаковку, в других проекциях колонки марганца формируют близко расположенные пары. Колонки кремния образуют волнообразную картину, которая является проекцией спиралевидной пространственной упаковки. В проекциях [110] и [120] такой характер упаковки приводит к образованию выраженного максимума электронной плотности, локализованного вдоль линий, перпендикулярных оси c , с периодом c_{Si} [107], [110].

Все фазы высшего силицида марганца имеют схожий мотив построения кристаллической решетки: атомы марганца формируют упаковку, схожую с упаковкой β -олова в тетрагональной подъячейке с параметрами $a=0,552$ нм, и $c=0,439$ нм. Атомы кремния формируют двойную спираль с периодом c_{Si} , приблизительно равным четырем периодам c_{Mn} , заполняя промежутки в тетрагональной подрешетке марганца.

В качестве примера на рис. 1-6 приведена кристаллическая Mn_4Si_7 . Она состоит из четырех одинаковых тетрагональных подъячеек Mn и Si-подъячейки с упаковкой типа двойной спирали. В то время, как размеры тетрагональной подъячейки почти равны для всех фаз ВСМ, трансляционная симметрия двойной спирали Si меняется в направлении c и различна для разных фаз ВСМ. Размер ячейки по оси c в каждой фазе ВСМ кратен длине Mn-подъячейки в c -направлении.

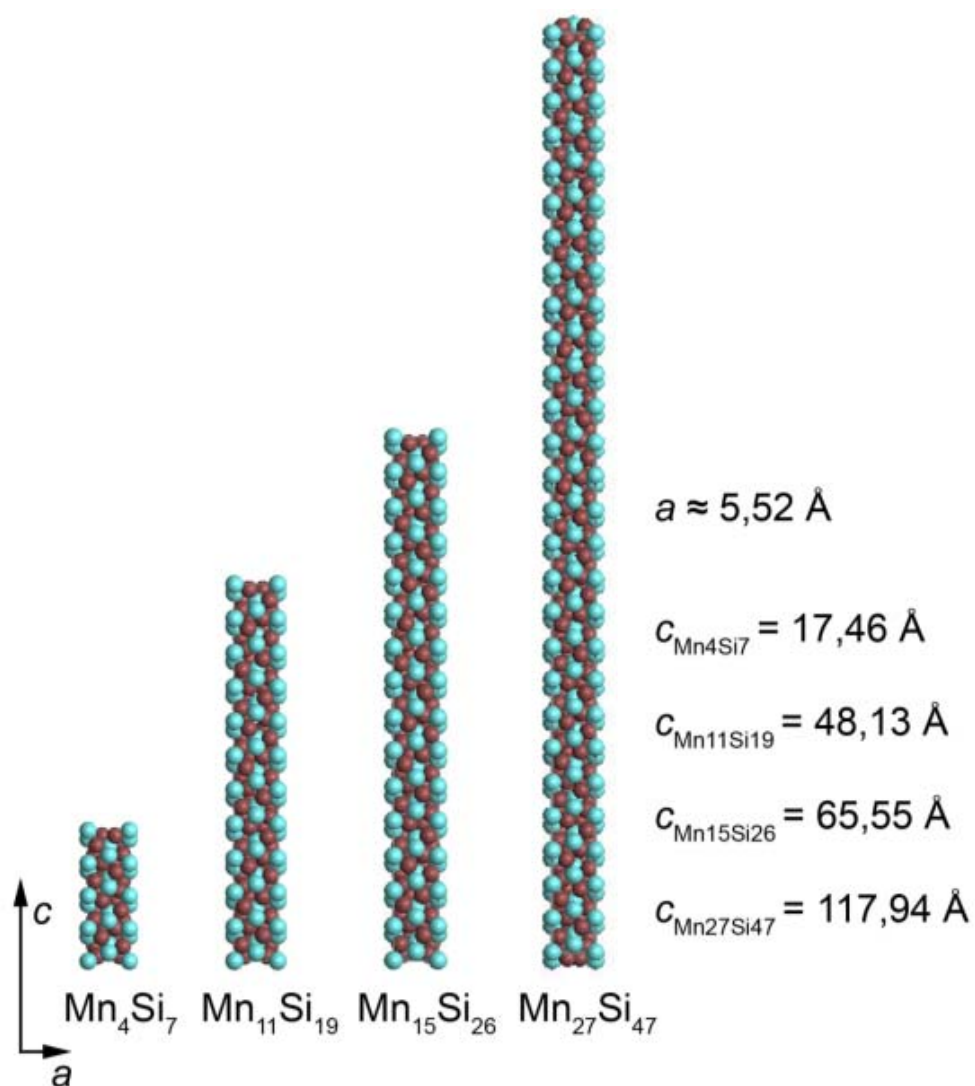


Рис. 1-4. Трехмерные модели элементарных ячеек тетрагональных фаз ВСМ Mn_4Si_7 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$

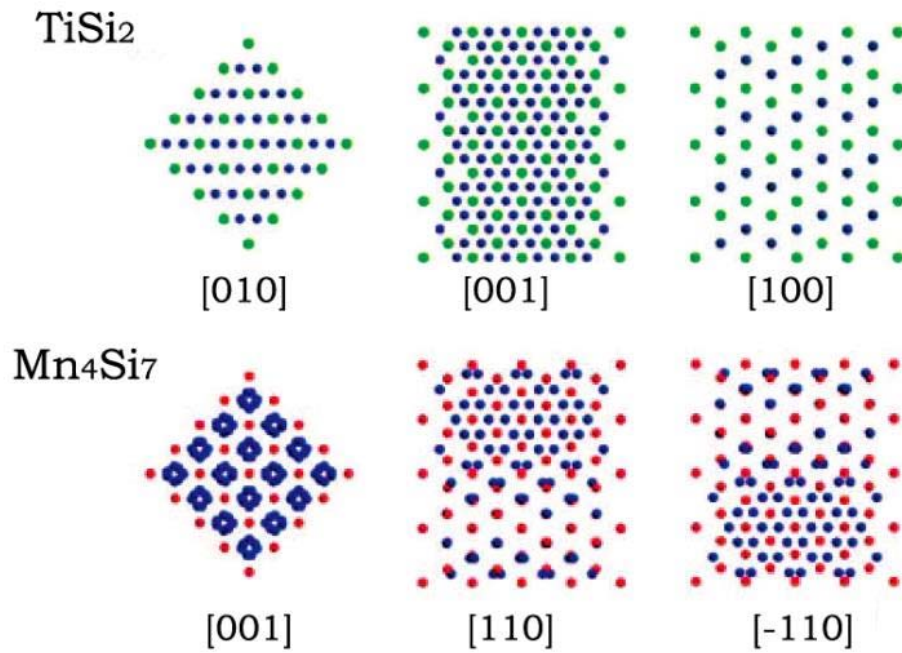


Рис. 1-5. Проекция элементарных ячеек TiSi_2 и Mn_4Si_7 , ориентированных вдоль осей зон $[010]$, $[001]$, $[100]$ и $[100]$, $[110]$ и $[-110]$ соответственно. По данным [100].

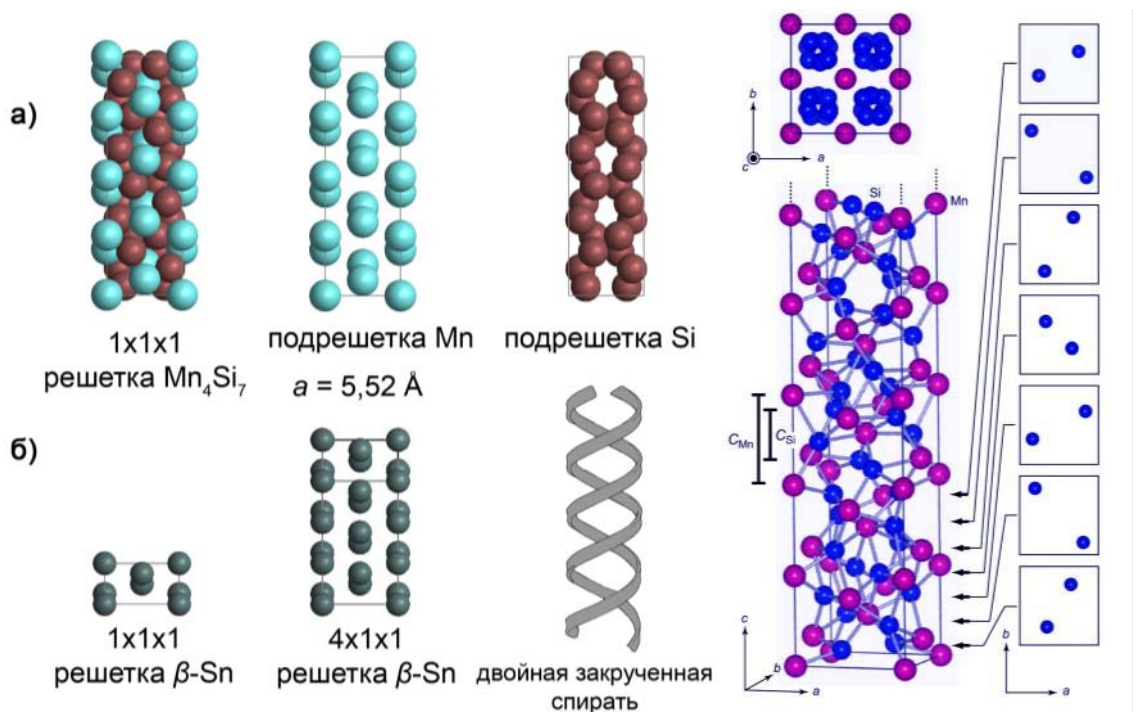


Рис. 1-6. Модель кристаллической ячейки ВСМ Mn_4Si_7 (а), которую можно представить в виде подрешетки марганца и спиралевидной подрешетки кремния, и модель ячейки $\beta\text{-Sn}$ и двойной закрученной спирали. По данным [100].

1.6 Получение тонких пленок и кристаллов ВСМ

Для получения пленок ВСМ используются методы молекулярно-лучевой эпитаксии [147] и реактивной диффузии из газовой фазы [19]. Физические характеристики пленок ВСМ могут существенно отличаться от этих же параметров в массивных образцах.

Наиболее распространенным методом получения тонких пленок ВСМ является молекулярно-лучевая эпитаксия. В работах [101], [102] представлены результаты получения пленок ВСМ методом послойного осаждения марганца на кремниевую подложку (001)Si с последующим отжигом. Проведенный фазовый анализ пленок ВСМ показал наличие тетрагональной фазы Mn_4Si_7 . Авторами данных исследований анализировалось влияние толщины слоя Mn на поверхности подложки на структуру и морфологию пленок ВСМ. Существенное воздействие на структуру пленок оказывает использование сурфактанта. Так, применение сурфактанта Sb приводило к увеличению плотности островков ВСМ на подложке и изменению их ориентации. Были определены оптимальные параметры подложки для инициирования эпитаксиального роста пленок ВСМ.

Большое количество работ посвящено получению пленочных образцов ВСМ методом твердофазной реакции. В работе [3] было установлено, что фаза $MnSi_{1.73}$, формирующаяся при температурах выше 450К, является полупроводником p-типа с концентрацией носителей заряда $\sim 7 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$. Исследованию структуры пленок силицидов марганца, получаемых методом реактивной диффузии кремниевой подложки с парами марганца в высоковакуумном реакторе, посвящена работа [8]. С помощью электронно-микроскопического анализа было показано, что микроструктура пленки зависит от температуры подложки: при $T_{\text{подл}}=880^\circ\text{C}$ пленка аморфная, а при 970°C она кристаллизуется в виде фазы ВСМ $Mn_{15}Si_{26}$. Также было показано присутствие кубической фазы моносилицида марганца.

Структура пленок, получаемых методом твердофазной реакции, меняется в процессе отжига. Так, отжиг образцов в интервале температур $350 \div 800^\circ\text{C}$ приводил к укрупнению зерен ВСМ и уменьшению углов их разориентации [19]. В работе была показано, что пленки, полученные при температурах подложки $1040 \div 1070^\circ\text{C}$ методом твердофазной реакции, содержат фазу ВСМ с преимущественной ориентацией осью с

перпендикулярно подложке. Было установлено, что они обладают анизотропией термоэлектрических параметров, величины которых согласуются с параметрами для массивных монокристаллов ВСМ.

1.8.1 Получение объемных кристаллов ВСМ

В настоящее время используются различные методы получения объемных моно и поликристаллов ВСМ: выращивание из расплава по Чохральскому или Бриджмену, холодное и горячее прессование, плазменное спекание и дуговая плавка.

В методе Чохральского (вытягивания из расплава) граница расплав-кристалл, т. е. фронт кристаллизации, располагается над поверхностью расплава. В результате теплоотвода через затравку на ней начинается ориентированная кристаллизация. Преимущество метода заключается в том, что кристалл растет в свободном пространстве без контакта со стенками тигля. А наиболее существенным недостатком является значительная химическая неоднородность выращиваемых кристаллов, выражающаяся в монотонном изменении состава последовательных слоев кристалла вдоль направления роста.

В вертикальном варианте метода Бриджмена контейнер с расплавом подвижен, по мере роста кристалла он постепенно выходит наружу из нагретой печи, охлаждаясь окружающим воздухом без принудительного обдува. Недостатком метода является наличие произвольной кристаллографической ориентации выращиваемых монокристаллов, а также непосредственный контакт кристалла со стенками контейнера.

Методами Чохральского и Бриджмена в настоящее время выращивают большинство полупроводниковых и диэлектрических материалов, имеющих низкую химическую активность. Их использование позволяет синтезировать высокотемпературные материалы при температурах, гораздо более низких, чем их точка плавления и получать низкотемпературные фазы веществ, минуя образование их высокотемпературных модификаций.

Методом Чохральского были получены монокристаллы ВСМ в работах [76], [4, 6, 21], [61], Бриджмена – в работах [37], [81], [38]. В работе [26] для получения кристаллов ВСМ была предложена модификация метода Бриджмена. При медленном охлаждении системы нерастворенная часть ВСМ всплывает на поверхность расплава металла-

растворителя в форме жидкой линзы, которая располагается по центру зеркала расплава. Растворившаяся часть ВСМ кристаллизуется в объеме раствора-расплава в форме микрокристаллов. Процесс кристаллизации нерастворенного ВСМ протекает в мягких условиях — в так называемом «жидком контейнере» из металлов-растворителей Pb (температура плавления 600 К) и Sn (505 К). Состояние «плавающей линзы» дает широкие возможности для управления процессом кристаллизации, в частности, возможность использования ориентированной в пространстве узкой температурной зоны с резким градиентом температуры (зонная плавка). Микроструктура линзы соответствует микроструктуре ВСМ, выращенного методом Бриджмена (регулярные полосчатые выделения MnSi). Особенностью микроструктуры является большое количество микропор в объеме образца, соизмеримых с шириной полос MnSi.

В работе [156] кристаллы ВСМ получали методом плазменного спекания. При механическом давлении 20 МПа в низком вакууме (около 5.0 Па) при температурах 912-937 К начиналось частичное формирование кристаллов ВСМ. Формирование кристаллов заканчивалось после спекания в плазме при температуре 1173 К при давлении 40 МПа. Максимальные размеры зерен кристалла ВСМ достигали ~9 мкм, в них наблюдалось большое количество включений фаз MnSi и Si. В работе [92] для поликристаллических образцов ВСМ, полученных методом плазменного спекания в комбинации с методом горячего прессования, было показано значительное повышение термоэлектрической добротности ZT до величины 0,62 при 800°C. Полученные образцы содержали значительное количество включений фазы MnSi нанометрового размерного диапазона. По мнению авторов, включения фазы MnSi размерами 50-100 нм приводили к сильному снижению теплопроводности образцов, результатом чего являлось повышение величины ZT .

В работе [158] был предложен метод получения поликристаллических образцов ВСМ путем использования расплава Na-Si, контактирующего с порошком марганца при 900°C в течение 24 часов. При температурах выше точки плавления бинарной смеси Na-Si 789°C происходит взаимодействие марганца с кремнием с образованием фазы $MnSi_{1.75}$. Были изучены морфология, плотность и термоэлектрические параметры полученных образцов, термоэлектрическая добротность образцов ZT достигала значений 0,06 при 525°C. Введение 10% Fe в образцы приводило к увеличению ZT до величины 0.31.

1.7 Структурные исследования пленок и кристаллов ВСМ

Кристаллическая структура фаз высшего силицида марганца исследовалась в ряде работ методами электронной дифракции и рентгенодифракционными методами. В вопросе о наличии в кристаллах ВСМ несоразмерной структуры, из-за которой наблюдаются дифракционные аномалии, существует некоторая неясность. В работах по исследованию структуры объемных кристаллов ВСМ электронно-дифракционными методами на дифракционных картинах наблюдаются дополнительные рефлексы, которые не удается расшифровать в рамках известных структур силицидов марганца. С другой стороны, в работах по изучению кристаллов ВСМ микронного масштаба никаких дифракционных аномалий выявлено не было. В работах, где исследовалась структура ВСМ рентгенодифракционными методами, некоторые авторы утверждают о невозможности различить фазы по порошковым рентгенограммам, а другие заявляют о наличии только одной или двух стабильных фаз ВСМ.

Как уже говорилось в параграфе 1.3.1, в кристаллах ВСМ существует область гомогенности в пределах 64-66 ат.% Si. По-видимому, неясность в результатах исследований кристаллической структуры фаз высшего силицида марганца возникает из-за непостоянного химического состава образцов. Кристаллы были выращены различными методами и точность определения состава невысока.

Рассмотрим некоторые примеры дифракционных эффектов при исследовании структуры кристаллов ВСМ. Одни из первых работ, посвященных электронно-дифракционному анализу несоразмерных структур из ряда фаз Новотного, были проведены Ридером с соавторами в начале 70-х годов [119], [116], [118], [117]. Позднее Амелинском [159] было проведено обобщение экспериментальных данных и предложена модель возникновения таких эффектов на дифракционных картинах.

На дифракционных картинах от кристаллов ВСМ, полученных вдоль направлений $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}20]$, $[010]\text{MnSi}_{2-x}$, наблюдалось расщепление или появление дополнительных рефлексов в направлении $[001]$ (рис. 1-7) [159],[119].

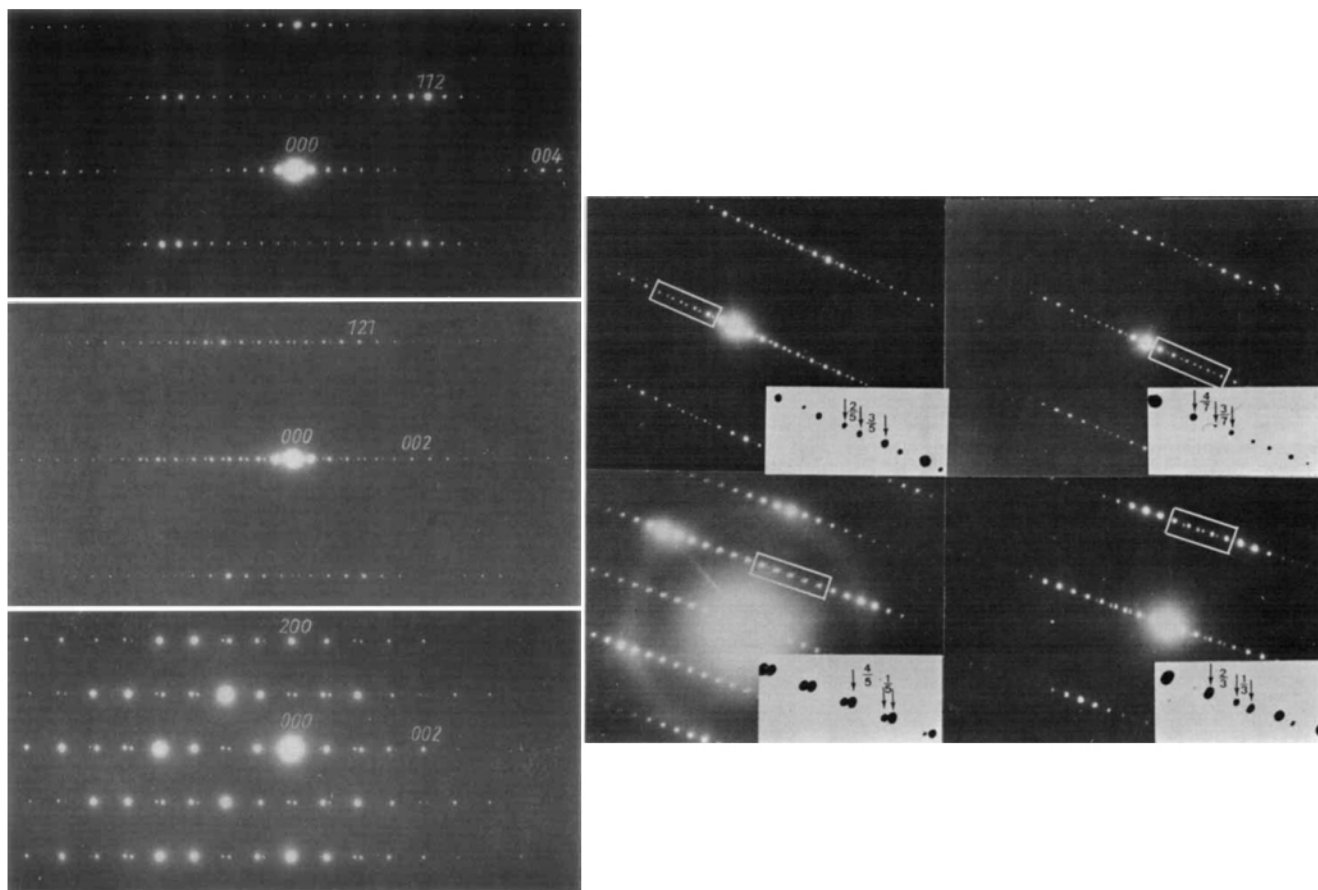


Рис. 1-7. Дифракционные картины от кристалла BSM $MnSi_{2-x}$ расщепленными дополнительными рефлексами. По данным [159], [119].

Расщепление рефлексов было интерпретировано как смещение спиралевидной подрешетки кремния внутри подрешетки марганца вдоль оси c тетрагонального кристалла. С этим было связано появление картин муара на электронно-микроскопических снимках с малым увеличением. Авторы считают, что структура кристалла перестает быть тетрагональной. Попытки отжига кристалла электронным пучком могут внести изменения в дифракционные картины и соразмерная структура BSM становится несоразмерной. Такие изменения зачастую необратимы.

В работах [102], [101], [85], [138], [154], [145] проводились исследования тонких пленок высшего силицида марганца, и никаких дифракционных аномалий выявлено не было. Отсюда можно сделать вывод, что если какие-то структурные аномалии появляются, то точных данных о стехиометрическом составе таких образцов и детальнх данных о процессе синтеза кристаллов нет.

Исследование рентгенодифракционными методами также не вносит ясности о структурных особенностях кристаллов ВСМ. Порошковые дифрактограммы от фаз ВСМ в основном отличаются только незначительным изменением интенсивностей основных рефлексов ($25^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), а также положением слабых дифракционных пиков. Поэтому часто в статьях индицируют рефлексы как характерные для ВСМ без уточнения, какой именно фазе они принадлежат. Так, например, в работе [57], посвященной получению кристаллов ВСМ без выделений кубической фазы MnSi методом химического транспорта и последующего спекания в плазме, применение даже высокоинтенсивного синхротронного источника рентгеновского излучения не помогло установить точную фазу ВСМ. Хотя по данным электронной дифракции рефлексы расшифровывались в тетрагональной фазе Mn_4Si_7 .

В работах [33], [34] посвященных исследованию стабильности фазового состава ВСМ при различных температурах, авторы пришли к выводу, что стабильной при комнатной температуре является только одна тетрагональная фаза $Mn_{27}Si_{47}$ (рис. 1-8а). Образцы для исследований были приготовлены методом дуговой плавки, далее помещались в кварцевые ампулы в атмосфере аргона и при температуре 500-800° С отжигались в течение двух недель. После этого образцы закаливались в воде комнатной температуры. С этими результатами сложно согласиться, так как существует достаточно много других работ, где исследователи расшифровывали дифракционные картины как в фазе Mn_4Si_7 , так и в других из ряда Новотного.

Другой пример применения рентгеновской дифракции для фазового анализа кристаллов ВСМ приведен в работе [135]. Методом рентгенофазового анализа с уточнением по методу Ритвельда авторы анализировали легированный Cr кристалл ВСМ. На рис. 1-8б приведены порошковые рентгенограммы для кристаллов после твердофазного плавления и высокотемпературного отжига. Как видно, визуально дифракционные пики отличить невозможно, хотя рентгенограммы расшифрованы практически во всех фазах ВСМ с параметром c от 1,75 до 11,75 нм. Данный пример еще раз показывает, что для точного установления структуры кристаллов ВСМ необходимо использовать комбинацию дифракционных методик.

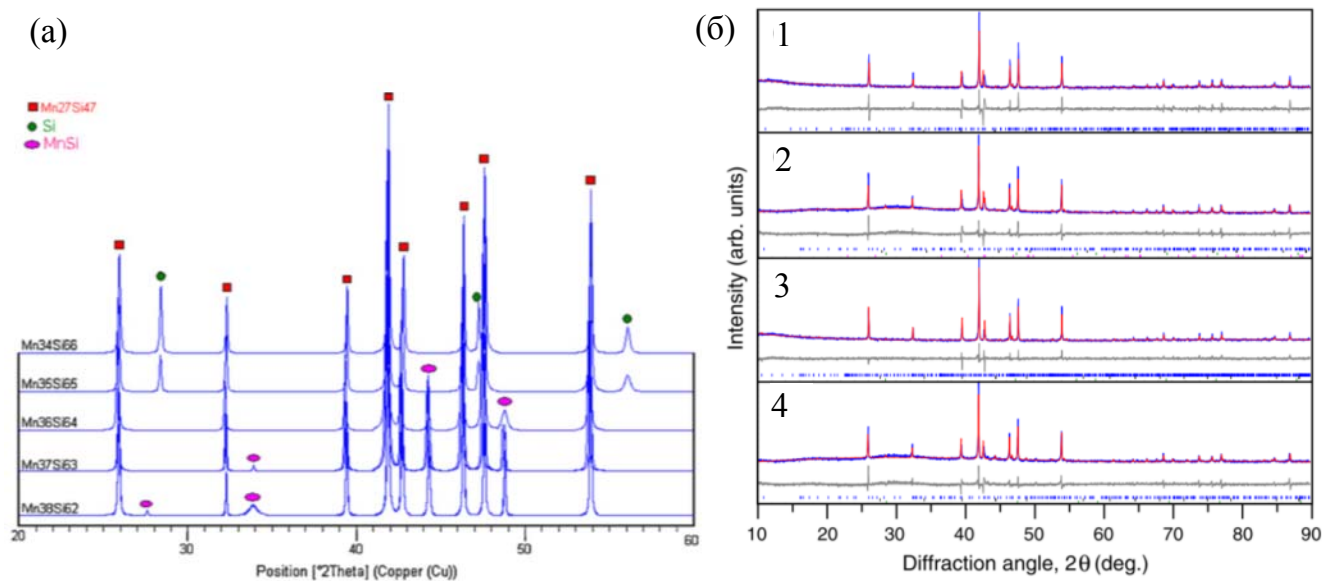


Рис. 1-8. Порошковые рентгенограммы от кристаллов BCM, расшифрованные в тетрагональной фазе $Mn_{27}Si_{47}$ (a) и в фазах $Mn_{11}Si_{19}$ (1), $Mn_{15}Si_{26}$ (2), $Mn_{27}Si_{47}$ (3), Mn_4Si_7 (4) (б). По данным [34] и [135] соответственно.

1.7.1 Выделение фазы $MnSi$ в кристалле BCM

Присутствие выделений фазы $MnSi$ является характерной особенностью микроструктуры кристаллов BCM, выращенных методами Бриджмена или Чохральского [21], [7], [90], [80], [55], [81], [13], [104], [77]. Систематические стадии формирования кристалла BCM приведены на рис. 1-9 [37]. При охлаждении твердого раствора $Mn-Si$ в композиции $Mn:Si=1:1.7$ начинает кристаллизоваться фаза $MnSi$ в растворе, обогащенном кремнием. При $T=1428$ К образуется фаза $MnSi_{1.7}$. При понижении температуры твердофазная реакция продолжается, и часть включений $MnSi$ остаются внутри кристалла $MnSi_{1.7}$ вследствие слабой диффузии Si [161], [80], [7]. Выделения $MnSi$ сохраняются даже после отжига при $T=1273$ К в течение 100 часов [104].

Фаза моносилицида марганца $MnSi$ выделяется в виде полосчатых выделений, ориентированных перпендикулярно направлению $[001]_{BCM}$. В работе [90] исследование полированного среза по плоскости (001) кристалла BCM показало, что расстояние между выделениями составляет ~ 100 мкм (рис. 1-10а). Растровые электронно-микроскопические снимки, полученные в режиме обратно рассеянных электронов, выявляют зернистую структуру выделений $MnSi$ (рис. 1-10б) [143]. Наличие слоистых выделений фазы

моносилицида марганца не нарушает монокристалличности кристаллов ВСМ, что подтверждается данными рентгеноструктурных исследований и дифракции нейтронов.

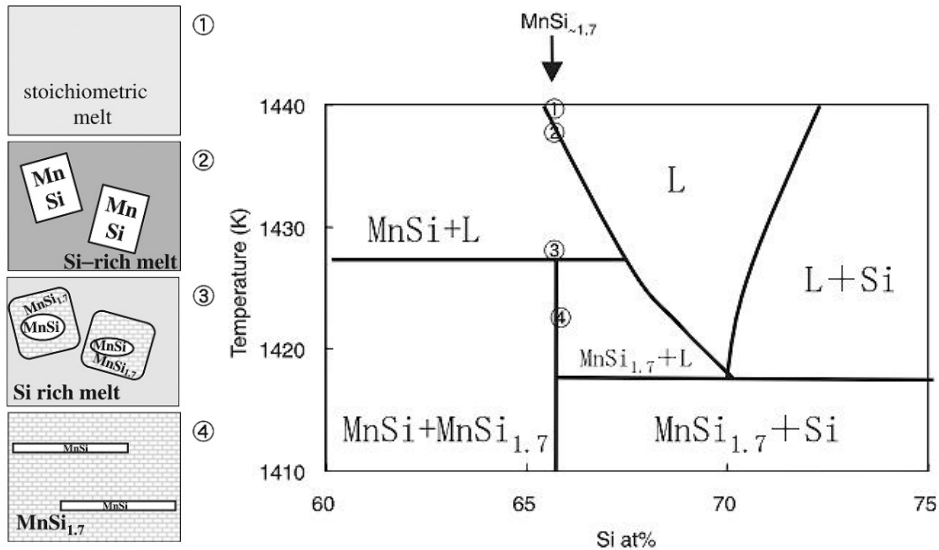


Рис. 1-9. Схематичное изображение стадий формирования кристалла ВСМ и участок фазовой диаграммы Mn–Si. По данным работы [37]

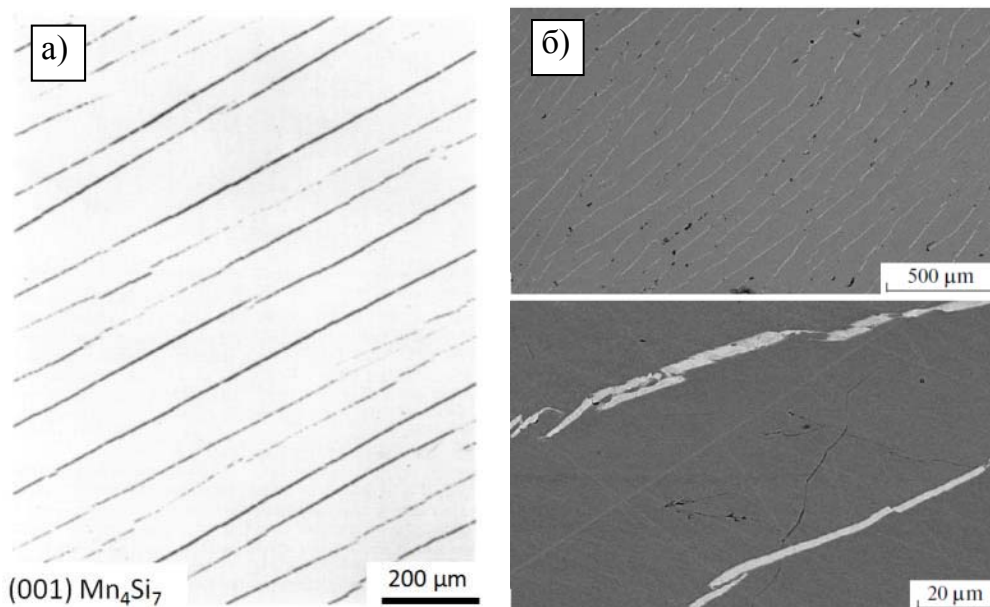


Рис. 1-10. Оптическое изображение в поляризованном свете (а) и РЭМ-изображения в режиме обратно рассеянных электронов (б) полированного среза кристалла ВСМ выявляющие полосчатые выделения MnSi. По данным работ [90] и [143] соответственно.

Фаза $MnSi$ имеет кубическую кристаллическую ячейку и имеет металлический тип проводимости. Считается, что выделения $MnSi$ сильно влияют на термоэлектрические свойства всего кристалла ВСМ [81]. В работе [90] были проведены расчеты термоэлектрической добротности ВСМ. Они показали, что кристалл ВСМ без включений фазы моносилицида марганца будет иметь термоэлектрическую добротность $Z_{MnSi,7}$ в 3 раза большую.

Обобщение результатов Главы 1

Представленные в Главе 1 литературные данные показывают высокую информативность электронно-дифракционных методов при исследовании структуры и химического состава термоэлектрических материалов. Таким образом, объединение комплекса электронно-микроскопических методов для исследования структуры пленок высшего силицида марганца позволит получить обобщающую информацию об образце в целом, а также детально, вплоть до атомного разрешения, исследовать наиболее характерные его области.

Обзор литературных данных показал, что высший силицид марганца является перспективным термоэлектриком. Однако ввиду большого набора фаз высших силицидов марганца, при синтезе новых образцов необходим детальный анализ структуры для корректной интерпретации электрофизических свойств.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Получение пленок ВСМ

Технологический маршрут изготовления пленочных структур на основе высшего силицида марганца может быть представлен четырьмя этапами:

Подготовка и резка кристаллов кремния, используемых в качестве подложки.

Для экспериментов был выбран слиток монокристаллического кремния, полученный методом Чохральского, диаметром 76 мм, марки КДБ–10. Резка на пластины толщиной 800–1000 мкм производилась стальным диском с режущей кромкой, армированной алмазным порошком.

Шлифовка пластин подложек.

Для удаления поверхностного нарушенного слоя, образованного при резке слитка на пластины, проводилась шлифовка пластин с обеих сторон последовательно микропорошками М10, М7 и М5 на шлифовальной установке. При этом с поверхности пластины удалялся слой толщиной ~ 100 мкм.

Полировка подложек.

Полировка проводилась механическим и химическим методами. Механическая полировка проведена на фторопластовом полировальном круге, используя в качестве абразивного материала алмазную пасту. Такая полировка обеспечивает толщину нарушенного слоя $0,7 \div 1$ мкм. После полировки образцы обезжиривались в органических растворителях (толуол), и проводилось химико-динамическая полировка пластин в полирующем травителе СР-8, в состав которого входили плавиковая (HF) и азотная (HNO₃) кислоты в соотношении 1:3. После химической полировки пластины опять подвергались обезжириванию и промывке в деионизованной воде.

Формирование пленки ВСМ

Формирование пленок высших силицидов марганца проводилось методом диффузионного легирования монокристаллических подложек кремния марганцем из парогазовой фазы в вакуумированной кварцевой ампуле и в проточном кварцевом реакторе.

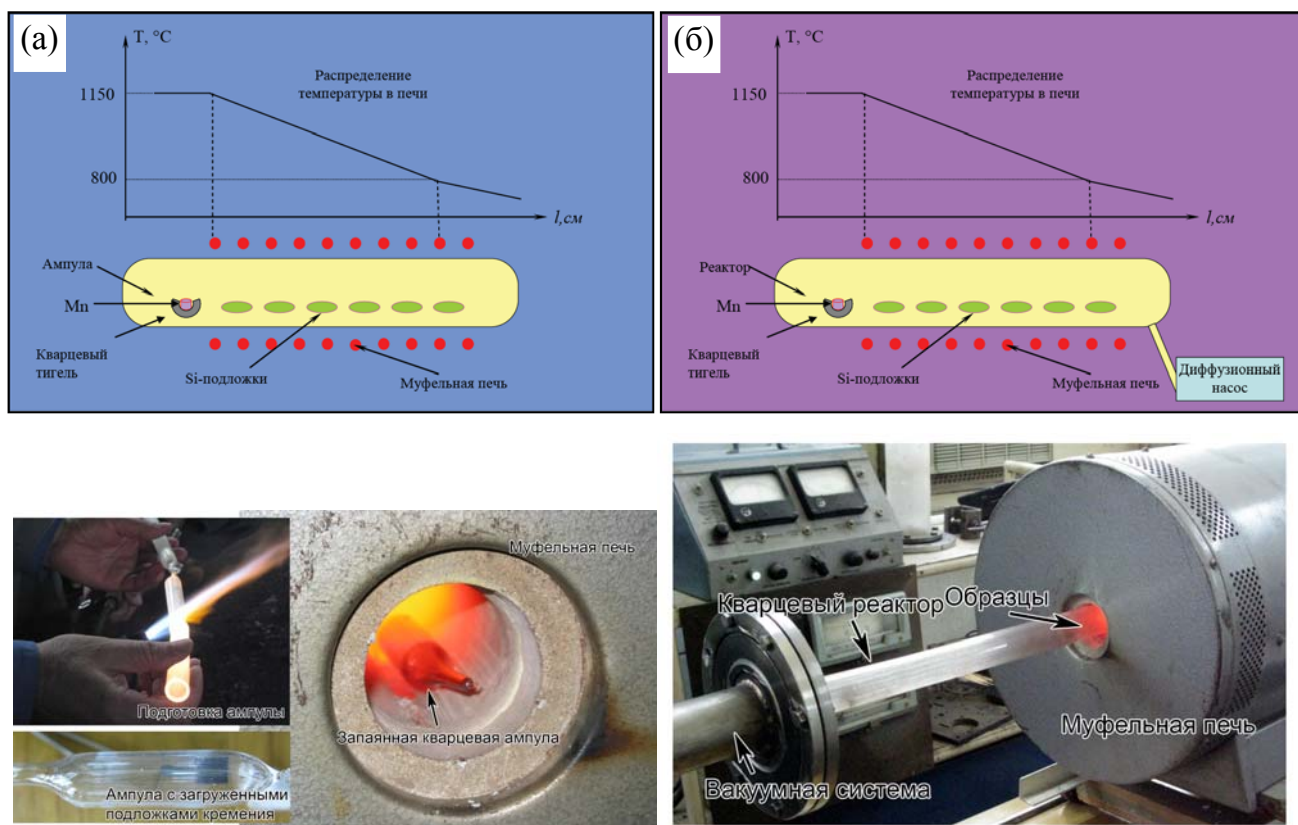


Рис. 2-1. Схематичное представление экспериментальной установки получения пленки высшего силицида марганца в откачанной вакуумированной кварцевой ампуле (а) и в проточном кварцевом реакторе (б).

Схематично два способа получения пленок ВСМ изображены на диаграммах рис. 2-1. Подложки кремния и навески марганца загружались в кварцевую ампулу диаметром 15 мм или в реактор, представляющий собой запаянную с одной стороны кварцевую трубу с внутренним диаметром $\sim 85-90$ мм. Далее производилась откачка до давления $10^{-4} \div 10^{-5}$ мм.рт.ст. После достижения заданного вакуума ампула запаивалась, а реактор помещался в печь, где температура навески достигала $1135-1170$ °С, а температура пластин кремния $1040 \div 1070$ °С. При таких температурах и давлении паров марганца составляло $10^{-2} \div 10^{-1}$ мм. рт. ст. В результате взаимодействия атомов марганца с поверхностью кремния формировалась пленка силицида марганца. Этот процесс длился в течение 20–40 минут, после чего производилось охлаждение ампулы или реактора на воздухе до комнатной температуры без нарушения уровня вакуума.

2.2 Методы приготовления образцов для электронной микроскопии

Приготовление образцов для электронно-микроскопических исследований можно разделить на два этапа:

- механическая шлифовка и полировка с помощью абразивных суспензий
- ионное утонение.

Для РЭМ-исследований кристаллов с выделениями или поперечных срезов пленочных образцов применяется шлифовка грубыми абразивными порошками, суспензиями или специальными полимерными кругами с алмазной крошкой. После грубого утонения образцов пастой с размером абразивной фракции до 1-3 мкм, переходят к полировке пастами с размером абразивной фракции 0,5 мкм и менее.

Стоит отметить, что приготовление поверхности для исследования методом дифракции обратно рассеянных электронов требует особого внимания. Так как данный метод основан на взаимодействии электронного пучка с приповерхностной областью образца, то после грубой шлифовки требуется очень тщательно удалить или минимизировать толщину приповерхностного нарушенного слоя путем полировки суспензиями силикагеля или порошками оксида алюминия с размером абразивной фракции 0,05 мкм. В отдельных случаях требуется провести дополнительное травление подготовленной поверхности шлифа (химическое или ионное травление).

Ионное травление образцов с целью утонения проводилось ионами Ga^+ и Ar^+ . Подготовка образцов для ПЭМ-исследований в зависимости от их размеров, типа и поставленной задачи может быть выполнена либо путем предварительного изготовления тонкого (толщиной менее 500 мкм) диска диаметром ~ 3 мм, который затем утоняется ионами аргона при постоянном вращении образца, либо с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) ионами галлия в двухлучевом растровом электронном микроскопе. Преимуществом утонения ионами аргона является большая область для исследований после утонения и меньшая, по сравнению с утонением ионами Ga^+ , толщина приповерхностного нарушенного слоя. Использование ФИП позволяет изготовить поперечный срез толщиной до 10 нм в локальной, интересующей исследователя области образца.

Для получения поперечных срезов пленок ВСМ использовали двухлучевые электронно-ионные растровые микроскопы FEI Scios, FEI Helios, FEI Versa. Первичный

пучок ионов Ga^+ служил в качестве «ионного ножа», который генерирует вторичные электроны, используемые для получения изображения. На рис. 2-2 представлены этапы приготовления поперечного среза. Сначала вытравливаются большие области для заготовки ламели (толщиной до 1,5 мкм) (рис. 2-2а), потом производится подрезка под углом 52° (рис. 2-2б) и затем подводится и приваривается иголка микроманипулятора (рис. 2-2в). Затем образец окончательно отрезается от объемного образца и переносится на специальный держатель для ПЭМ-исследований.

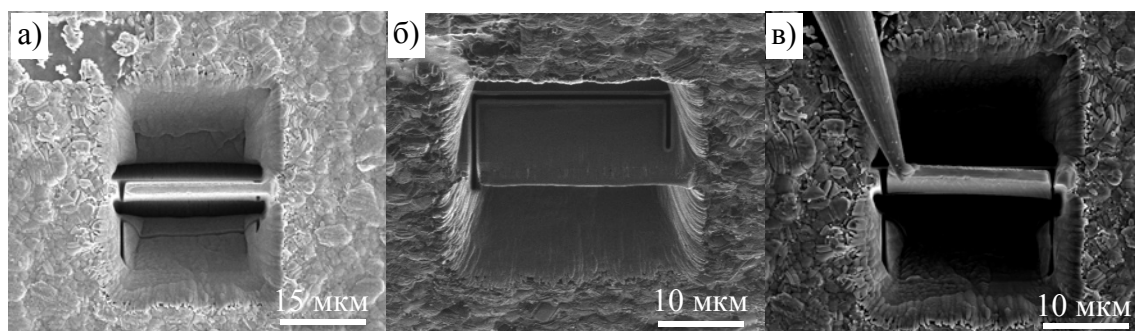


Рис. 2-2. Этапы приготовления тонкого поперечного среза методом фокусированного ионного (Ga^+) пучка. Подготовка заготовки ламели (а), подрезка под углом 52° (б) и перенос с помощью микроманипулятора на специальный ПЭМ-держатель (в).

2.3 Методы исследования. Электронографический анализ

Основные положения теории дифракции электронов

Электроны являются заряженными частицами, которые одновременно обладают волновыми свойствами. Длина волны электрона зависит от величины разности потенциалов и связано соотношением $\lambda = 12,236/E^{1/2}$ (Å). В применяемом в данной работе комплексе электронно-микроскопических методик длина волны варьируется от 0,173 до 0,022 Å для диапазона ускоряющих напряжений 5-300 кВ (Таб. 2.1).

Движение электронов описывается волновым стационарным уравнением Шредингера [9]:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (2-1)$$

где $\psi(xyz)$ - волновая функция, квадрат модуля которой дает вероятность нахождения электрона в данной точке; E – полная энергия электрона, а V – потенциальная энергия.

Таблица. 2.1. Длина волны электронов для диапазона ускоряющего напряжения 5-300 кВ.

Ускоряющее напряжение (кВ)	Длина волны электронов (Å)
5	0,1730
10	0,1224
15	0,0999
20	0,0865
30	0,0706
75	0,0447
300	0,0223

Решением уравнения Шредингера для кинематического рассмотрения задачи рассеяния электронов в веществе на больших расстояниях от объекта является сферическая волна $\psi(r)$:

$$\psi(r) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikR}}{r} A \int U(r_1) e^{i(k_0 - k)r_1} dv_{r_1} \quad (2-2)$$

Амплитуда рассеянной волны, пропорциональна амплитуде падающей волны A и интегралу Фурье по потенциалу объекта

$$\Phi(s) = K \int \varphi(r) e^{i(sr)} dv_r, \text{ где } K = \frac{2\pi me}{h^2} \quad (2-3)$$

Электростатический потенциал $\varphi(r)$, являющийся «рассеивающей материей» для электронов в твердом веществе, связан с распределением плотности положительных и отрицательных зарядов $\rho(r)$ уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi(r) = -4\pi e [\rho_{+(r)} - \rho_{-(r)}] \quad (2-4)$$

Рассеяние на изолированном атоме определяется Фурье-преобразованием потенциала атома, то есть его f -кривой. Зная его $f_{эл}(s)$ – атомную амплитуду или атомный фактор рассеяния, можно вычислить рассеяние от кристалла, учитывая при этом расположение центров тяжести атомов. Для решения задач структурного анализа в большинстве случаев достаточным точным оказывается представление о сферической

симметрии атома, тогда формула атомной амплитуды рассеяния в сферических координатах записывается следующим образом:

$$f_{\text{эл}}(s) = 4\pi K \int_0^{\infty} \varphi(r) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (2-5)$$

Подробно этапы проведения электронографического структурного анализа описаны в работах [9, 25, 29]. В рамках настоящей работы проводился в основном геометрический анализ дифракционных картин.

При проведении анализа дифракционных картин необходимо помнить, что электронограмма является изображением одной из плоскостей обратной решетки. Поэтому рассмотрение геометрии и определение элементарной ячейки по точечным электронограммам сводится к рассмотрению возможных плоских сеток обратной решетки кристаллов различных систем и связи между ними.

При рассмотрении симметрии точечных электронограмм следует учитывать наличие центра симметрии в узле 000 обратной решетки, поэтому при наличии 32 классов симметрии кристаллов можно различить только 11 видов симметрии обратной решетки. Для определения симметрии обратной решетки зачастую достаточно сопоставить между собой два или три плоских сечения, поворачивая образец вокруг какой-либо оси обратной решетки. В случае, если параметры ячеек исследуемых фаз близки, то желательно получить как можно больше проекций обратной решетки кристалла. Для исследования кристаллической структуры наиболее ценны точечные электронограммы, снятые по направлениям с наибольшей симметрией, то есть по направлениям главных осей. Подробно процедура геометрического анализа электронограмм описана в работах [9, 28, 29, 31].

Определение ориентировки кристалла является типичной задачей, решаемой дифракционными методами. Метод микродифракции отличается, прежде всего, высокой локальностью: обычно микроэлектронограмма может быть получена от участка диаметром 200-1000 нм, а с помощью очень тонкого пучка электронов - до единиц нанометров. Точность электронографического определения ориентировки находится в пределах $\pm 5^\circ$ [28]. Лишь с такой точностью можно установить ориентировку кристалла по одной лишь геометрии электронограммы.

Ориентировка кристалла задается двумя взаимно перпендикулярными направлениями – параллельное первичному пучку электронов и любое из направлений в плоскости электронограммы. Эти данные, полученные одновременно для двух кристаллов или зерен, полностью определяют ориентационную связь между ними. Ориентационные соотношения между кристаллами вытекают из принципа минимальных затрат энергии и наименьших перемещений атомов, чему отвечает максимально возможное сохранение числа сильных металлических связей и соответствие симметрии кристаллических структур симметрии электронных орбиталей, перекрытие которых порождает межатомные связи, определяющие энергию решетки [11]. Данные ориентировки наносят на стереографическую проекцию и отыскивают взаимно параллельные плоскости и направления решеток обеих фаз по возможности с малыми индексами Миллера.

Дифракция электронов в ряде случаев является единственным, ничем не заменимым методом для установления атомной структуры вещества. При помощи электронографического анализа выполнено значительное число исследований, в которых была установлена неизвестная ранее атомная структура или получены новые данные в отношении кристаллов многих неорганических и органических соединений.

Относительно простая конструкция электронографа позволяет достаточно быстро получать структурные данные образцов в режимах на просвет и на отражение. Получение дифракционной картины в электронографии основано на оптической схеме с конденсором между источником электронов и образцом, фокусирующей на экране как прошедший, так и дифрагированные лучи. Основные характеристики электронографа: ускоряющее напряжение 10-100 кВ, расстояние от образца до экрана 500 мм, разрешающая способность дифракционной картины при среднем межплоскостном расстоянии 0,1 нм равна 0,0002 нм, вакуум в колонне электронографа 10^{-5} мм рт. ст.

Кристаллодержатель электронографа обладает 4 степенями свободы и позволяет смещать образец при просмотре в поперечном и продольном направлениях до 10 мм, вращать образец вокруг пучка на 360° и наклонять его к пучку на угол до 90° . Наличие большого количества степеней свободы кристаллодержателя позволяет исследовать

большой набор объектов - от тонких пленок и наночастиц до массивных кристаллов и подложек.

2.4 Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия - один из наиболее широко применяемых методов для исследования поверхности образцов с разрешением 1 нм и менее. Растровый электронный микроскоп состоит из источника высокоэнергичных электронов, системы конденсорных линз и отклоняющих катушек для управления электронным пучком по поверхности образца. Взаимодействие электронного пучка с образцом можно разделить на упругое и неупругое. Упругое рассеяние происходит за счет взаимодействия падающих электронов с атомными ядрами или электронами внешних оболочек, обладающими близкой по величине энергией. Этот вид взаимодействия характеризуется пренебрежимо малыми энергетическими потерями в процессе столкновения и широким интервалом углов отклонения от первоначального направления движения для рассеянных электронов. Неупругое рассеяние осуществляется путем многократных взаимодействий первичных электронов с электронами и атомами образца и приводит к передаче энергии от первичного электронного пучка к атому образца. Величина потерь энергии зависит от того, какое возникает возбуждение электронов образца – одиночное или коллективное, а также от энергии связи электрона с атомом образца.

Наиболее широко используемым для формирования изображения служит сигнал вторичной электронной эмиссии. Поскольку такие электроны обладают низкой энергией (3-5 эВ), они могут достигать лишь области в пределах нескольких нанометров от поверхности материала. Вторичные электроны применяются, главным образом, для получения топографического контраста, то есть для наблюдения шероховатости поверхности образца.

Другим методом получения изображения в растровой электронной микроскопии является детектирование обратно рассеянных электронов, которые дают как композиционную, так и топографическую информацию. Упругое взаимодействие электронов с ядрами атомов образца приводит к отражению электронов в обратном направлении в широком интервале углов рассеяния. Химические элементы с более высоким атомным номером имеют больший положительный заряд ядра, и в результате от

них будет отражаться больше электронов. Именно поэтому сигнал отраженных электронов от таких элементов будет больше. Таким образом, коэффициент эмиссии зависит от атомного номера элемента и позволяет получать контраст по атомному номеру на РЭМ-изображениях в режиме обратно рассеянных электронов.

Кроме сигналов, используемых для формирования изображения, в результате соударения электронов с образцом генерируется большое количество других сигналов, в число которых входят характеристическое рентгеновское излучение, оже-электроны и катодлюминесценция. На рис. 2-3 показаны области, в которых возникают различные сигналы. На рис. 2-4 показана зависимость объема взаимодействия от ускоряющего напряжения и атомного номера материала образца. Путем изменения ускоряющего напряжения можно оценить глубину расположения тех или иных фаз с разным средним атомным весом.

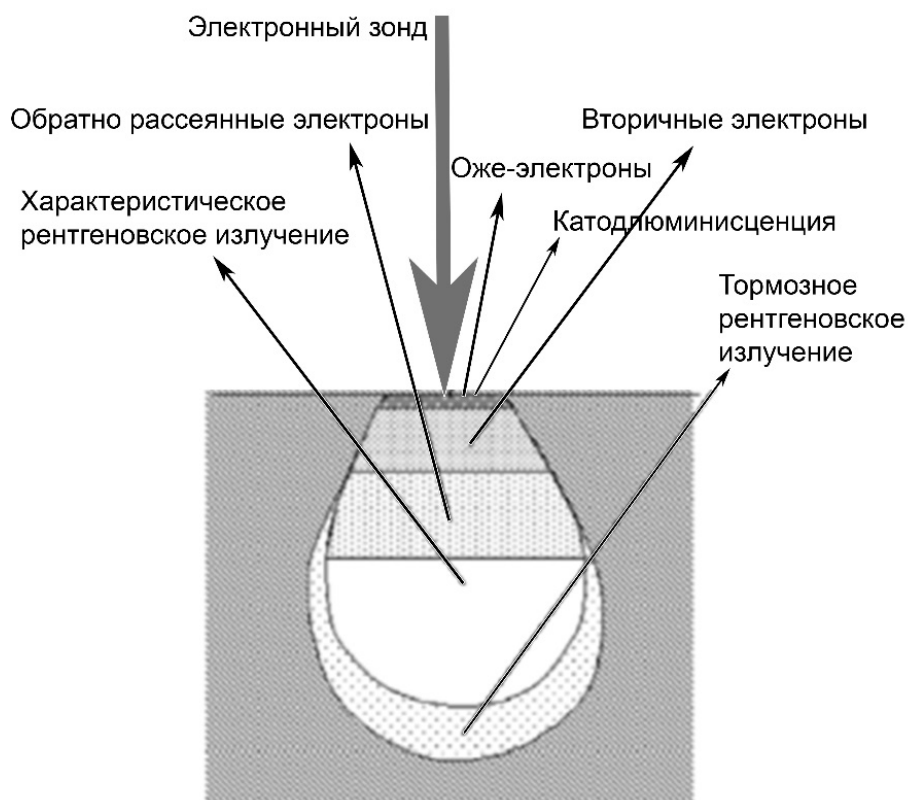


Рис. 2-3. Схематичное представление различных сигналов, генерируемых в процессе взаимодействия электронного пучка с образцом. По данным [136].

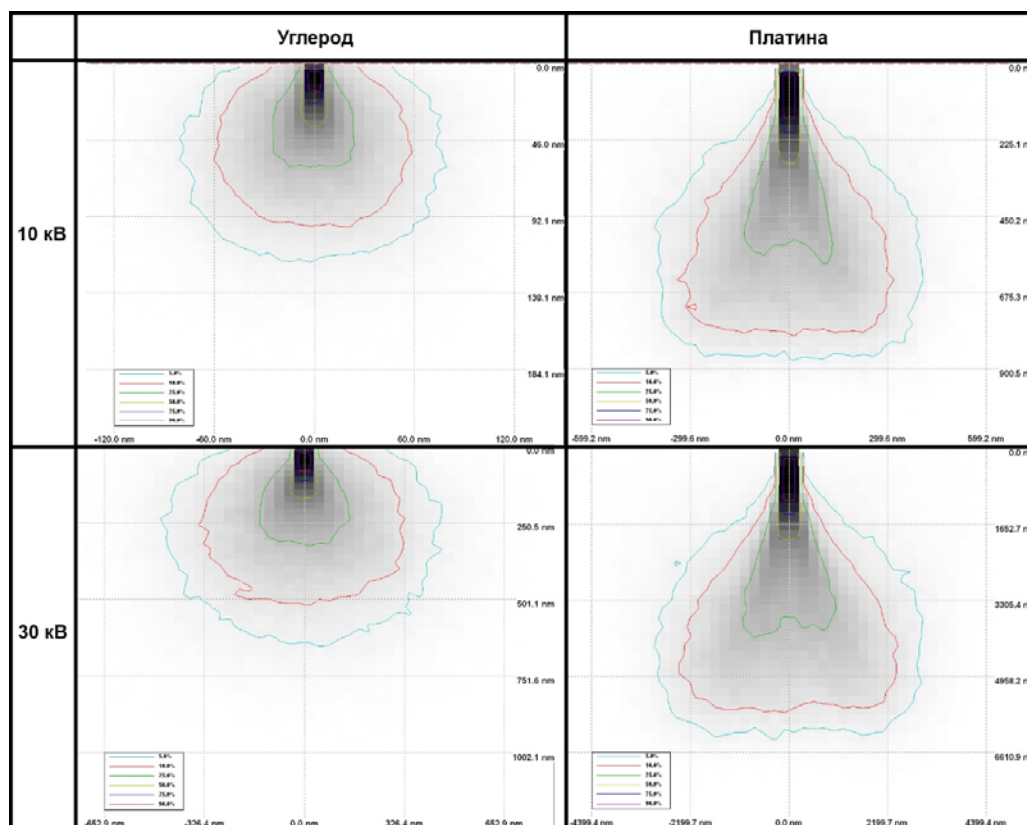


Рис. 2-4. Моделирование области взаимодействия электронного пучка с материалами, имеющими разный атомный вес (углерод и платина) в зависимости от величины ускоряющего напряжения.

Более подробно принципы устройства растрового электронного микроскопа, оптической схемы и типов регистрируемых сигналов описаны в работах [59, 164].

2.5 Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия

В настоящее время рентгеновский энергодисперсионный микроанализ является одним из основных методов определения химического состава материалов, особенно наноразмерных. Вследствие значительной области взаимодействия электронного пучка с образцом в растровой электронной микроскопии анализ тонких пленок и наночастиц достаточно сложен и требует модернизации аналитической процедуры или специальной пробоподготовки образцов. Можно различными методами уменьшить объем взаимодействия пучка до величины менее 100 nm^3 , например, снижая ускоряющее напряжение до 5 кВ. При этом получается спектр с меньшим интервалом энергии и с большим перекрытием интересующих пиков. В просвечивающей электронной

микроскопии, когда анализируется тонкий образец сфокусированным пучком электронов, можно добиться атомного разрешения.

Интенсивность характеристического рентгеновского рассеяния зависит от сечения ионизации внутренних оболочек. Основная формула сечения получена Бете [64]:

$$Q = 6,51 \cdot 10^{-20} \left(\frac{n_{об} b_{об}}{U E_{кр}^2} \right) \ln C_{об} U \quad (2-6)$$

где $n_{об}$ – число электронов на оболочке или подоболочке, $b_{об}$ и $C_{об}$ – константы для данной оболочки, $E_{кр}$ – энергия ионизации для оболочки (кэВ), U – напряжение, определяемое как

$$U = \frac{E}{E_{кр}} \quad (2-7)$$

где E – энергия электронного пучка. График зависимости сечения рассеяния от напряжения приведен на рис. 2-5. Применение более низкого ускоряющего напряжения приводит к значительному увеличению сечения рассеяния и увеличению чувствительности элементов с малой концентрацией.

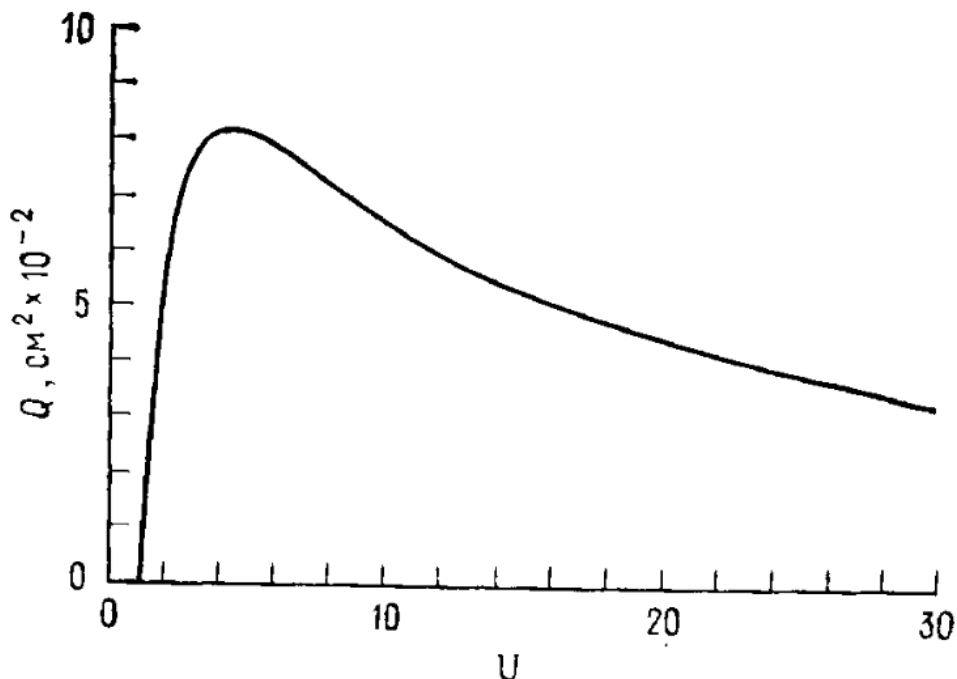


Рис. 2-5. График зависимости величины сечения ионизации Q для внутренней оболочки от напряжения U . По данным [59]

Для проведения количественного анализа энергодисперсионного спектра необходимо учитывать вклад различных факторов в интенсивность рентгеновского пика от элемента А:

$$I_A \propto \frac{C_A \omega_A \sigma_{Aa_A} t}{A_A} \quad (2-8)$$

где C_A – массовая доля элемента А

ω_A – выход флюоресценции К, L или М-линии

a_A – общая величина измеренной интенсивности К, L или М-линии

A_A – атомный вес элемента А

σ_A – сечение рассеяния для К, L или М-линии атома А в образце

t – толщина образца

В случае, когда толщина образца удовлетворяет критериям тонкой пленки и поглощением и рассеянием можно пренебречь, мы можем использовать соотношение Клиф-Лорима [157] для расчета относительной концентрации двух элементов:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2-9)$$

$$C_A + C_B = 100\% \quad (2-10)$$

где C_A и C_B – концентрации элементов А и В, I_A и I_B – измеренные интенсивности пиков, а k_{AB} – фактор Клиф-Лорима, рассчитанный для стандартных образцов.

Более подробно принципы формирования характеристического рентгеновского излучения в результате взаимодействия электронного пучка с образцом и способы проведения качественного и количественного анализа ЭДС-спектров описаны в работах [59, 157].

2.6 Метод дифракции обратно рассеянных электронов

Метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD – electron backscatter diffraction) или, также встречаемое название в русской литературе, дифракция отраженных электронов (ДОЭ) используется в растровом электронном микроскопе в качестве дополнительного аналитического метода. Он позволяет регистрировать упруго отраженные электроны от поверхности массивных моно- и поликристаллических образцов и определять ориентации отдельных зерен, локальную текстуру, корреляцию ориентаций между точками и идентифицировать фазы и двумерные распределения фаз по поверхности образца. Дифракционные картины в режиме обратно рассеянных электронов впервые были зарегистрированы в 1928 году Нишикавой и Кикучи, на том же самом образце, на котором были получены картины дифракции Кикучи в прошедших

электронах, зарегистрированные методом просвечивающей электронной микроскопии [105]. Для количественного анализа текстуры требуется наличие статистически значимого числа ориентаций отдельных зерен. Сбор такой базы данных в интерактивном либо ручном режиме слишком медленный и недостаточно точный. Для сбора и индексации дифракционных картин Кикучи в РЭМ в 1993 году Адамсом с соавторами были разработаны полностью автоматизированные методы [32]. Автоматизированные системы ДОЭ, как правило, требуют практически минимального вмешательства оператора и требуется ввести только размер шага сканирования. Программное обеспечение управляет сканированием электронного пучка по образцу по заданным точкам сетки, останавливаясь на каждой точке в течение такого времени, которое требуется для сбора картины дифракции в отраженных электронах, индексации ориентации и записи координат и векторов ориентации. Далее кратко рассмотрим теоретические принципы формирования и индексации дифракционных картин.

2.5.1 Геометрические принципы регистрации кикучи-линий

Теоретические основы анализа дифракционных картин Кикучи подробно описаны в работах [84, 115, 128]. Общая схема расположения образца и детектора в растровом электронном микроскопе приведена на рис. 2-6. Образец наклонен на угол в 70° относительно горизонтального положения и составляет 20° по отношению к падающему электронному пучку. Расстояние l от образца до флуоресцентного экрана небольшое ($\sim 5-15$ мм в зависимости от конструкции микроскопа и типа источника электронов) и выбирается исходя из оптимального соотношения сигнал/шум на дифракционной картине.

Геометрия картины Кикучи является уникальной для конкретной кристаллической структуры и конкретной ориентации кристаллической решетки и связана с законом Брэгга $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$, где n – порядок рефлекса, а λ – длина волны падающего электронного пучка, которая зависит от ускоряющего напряжения РЭМ. Ширина кикучи-линий вблизи центра дифракционной картины рассчитывается согласно схеме 2-6в:

$$\omega \approx 2l\theta \approx \frac{n\lambda}{d} \quad (2-11)$$

Правила погасания для ожидаемых рефлексов (т.е. кикучи-полос) конкретной кристаллической структуры определяются структурным фактором данного кристалла. Межплоскостные углы рассчитываются из положения центральных линий в дифракционной картине, точки пересечения полос (соответствующих кристаллографическим плоскостям) отвечают осям зон.

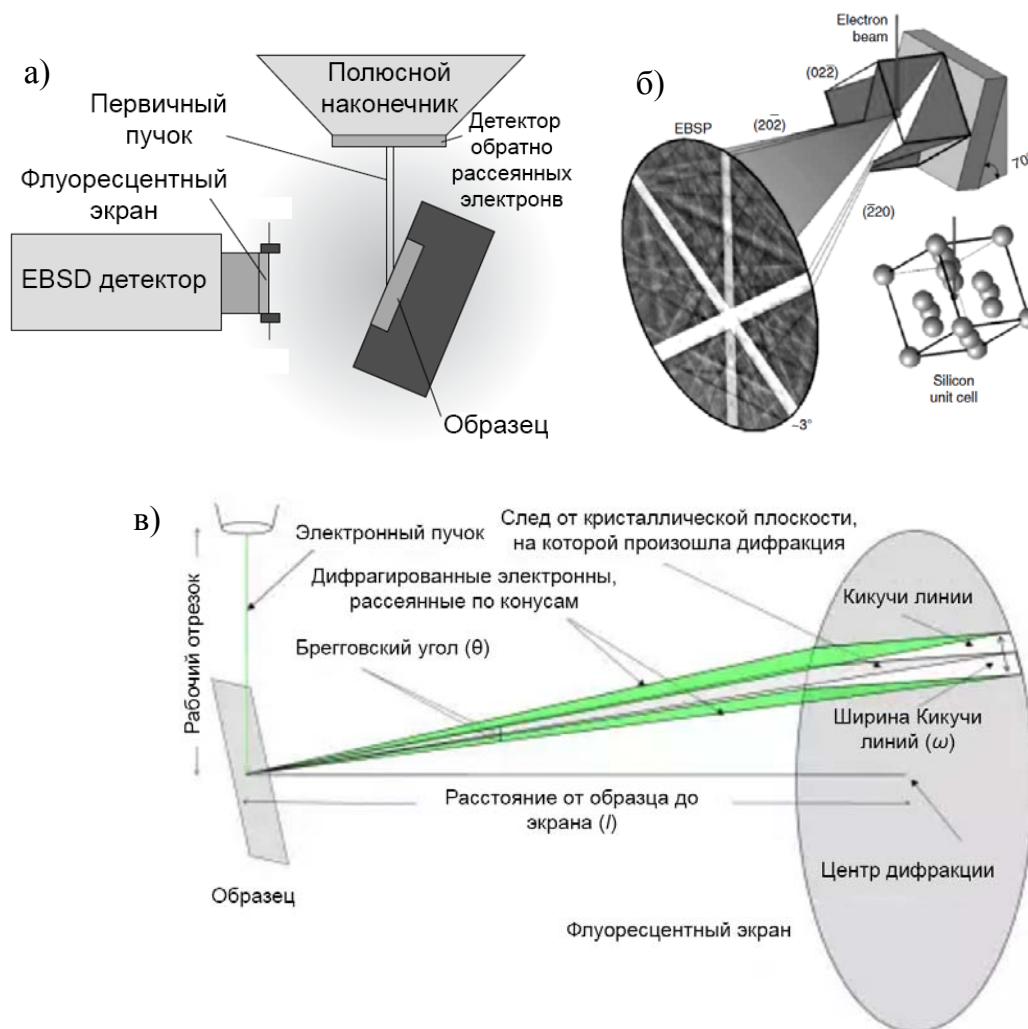


Рис. 2-6. Схема расположения образца и детектора обратно рассеянных электронов в растровом электронном микроскопе (а), схематическое представление дифракции электронного пучка на кристаллической плоскости (б) и геометрия положения образца относительно центра флуоресцентного экрана (в)

С помощью дифракционных картин Кикучи ориентация зерен может быть определена с высокой точностью без дополнительного измерения интенсивности полос, в то время как для точного определения ориентации из пятен (рефлексов) дифракционной

картины в ПЭМ требуется измерение положений рефлексов, а также их интенсивности («метод центра интенсивности»). Для примера на рис. 2-7 приведено моделирование для кристалла кремния сопоставление изменений интенсивности дифракционных рефлексов на точечных электронограммах при угле отклонения $0,4^\circ$. Видно, что при таком малом угле отклонения от точной оси зоны изменение интенсивности рефлексов будет достаточно малым, в то время как отклонение линий Кикучи регистрируется гораздо точнее.

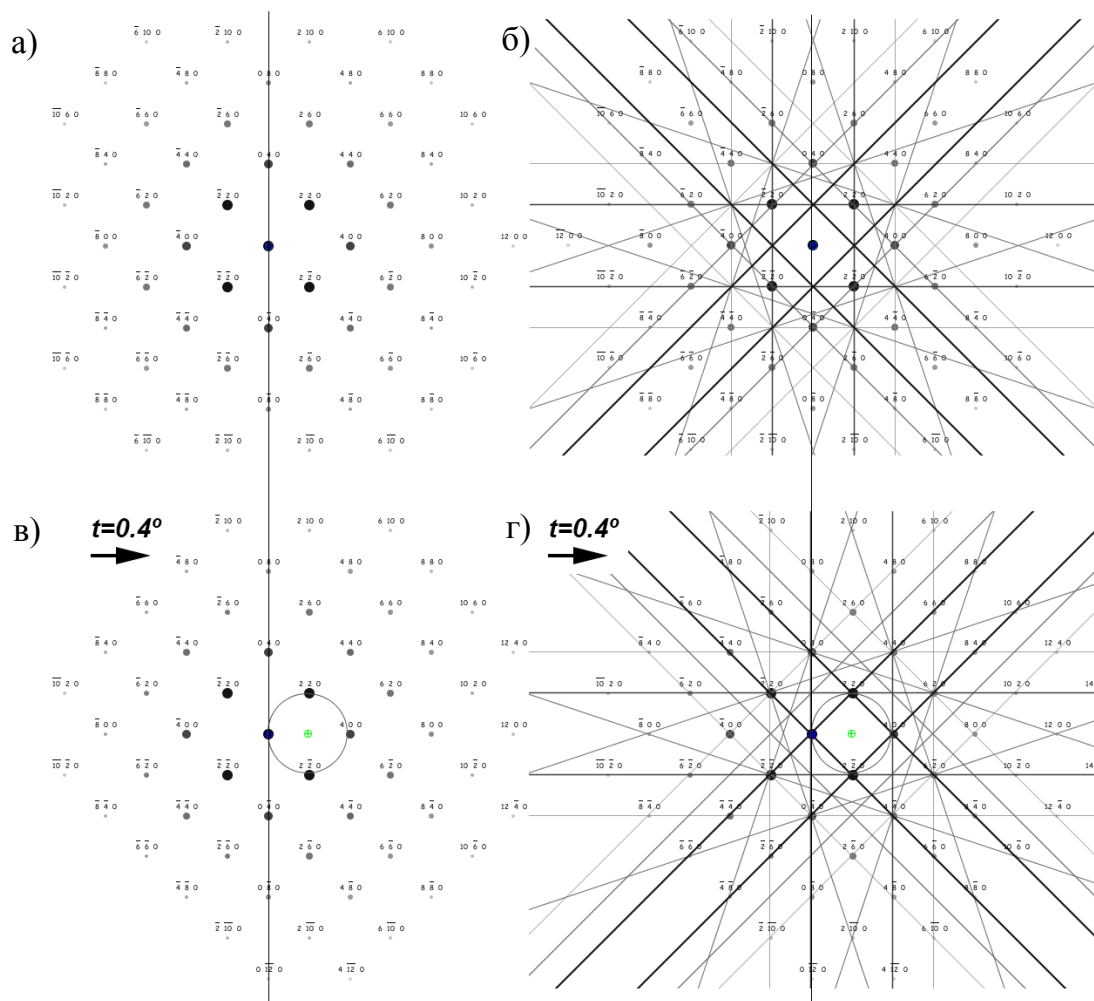


Рис. 2-7. Сопоставление расчетных точечных электронограмм и кикучи-картин для кремния в точном положении вдоль оси зоны $[001]$ (а, б) и при отклонении от оси на $0,4^\circ$ (в, г)

2.5.2 Математический аппарат для локализации дифракционных полос с помощью преобразований Радона или Хафа.

В связи с тем, что картины дифракции обратно рассеянных электронов представляют собой диффузные широкие полосы с неоднородным распределением интенсивности на высоком уровне фона, обработка обычными методами линейной фильтрации и методами отслеживания градиента или контуров не подходит. Наиболее эффективным оказался метод преобразования Радона [114, 123] или преобразования Хафа (которое является частным случаем более общего преобразования Радона) [71], [75, 88].

Уравнение прямой линии в полярных координатах можно представить следующим образом:

$$\rho = x \cos\theta + y \sin\theta, \quad (2-12)$$

где ρ – расстояние линии от начала координат, а θ – угол между осью x и нормалью из начала координат к данной линии (рис. 2-8), (x, y) – набор координат EBSD-изображения. Пусть $f(x, y)$ является двумерной функцией (в нашем случае – полутоновым изображением). Математическое определение преобразования Радона $f(x, y)$ для проекций вдоль прямых линий определяется следующим образом:

$$R(\rho, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \delta(\rho - x \cos\theta - y \sin\theta) dx dy \quad (2-13)$$

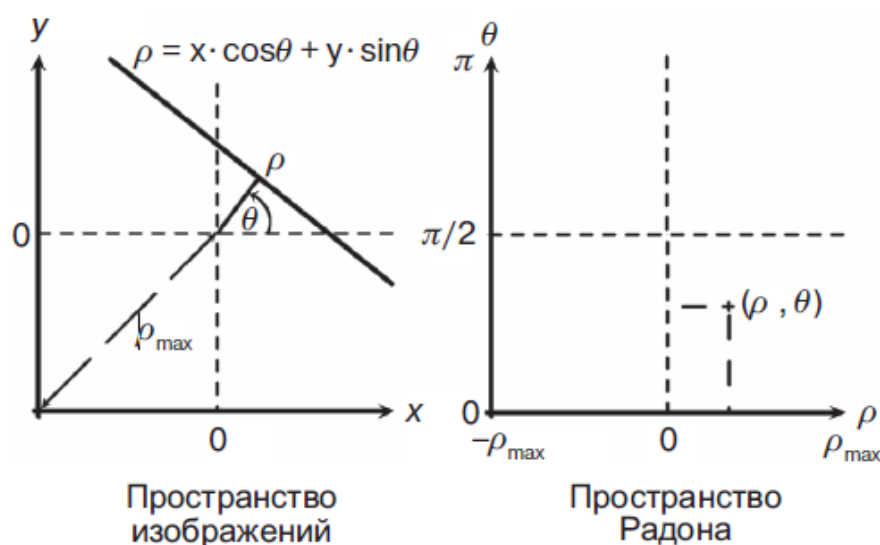


Рис. 2-8. Преобразование Радона для прямой линии. По данным [115]

Через каждую точку плоскости может проходить бесконечное множество прямых. Всем прямым, проходящим через точку с координатами (x_0, y_0) и определяемым уравнением $\rho = x_0 \cdot \cos\theta + y_0 \cdot \sin\theta$, соответствует синусоидальная линия в пространстве (r, θ) (в пространстве Радона или Хафа), которая, в свою очередь, уникальна для данной точки и однозначно её определяет. Таким образом, проблема обнаружения коллинеарных точек сводится к проблеме обнаружения пересекающихся кривых.

Каждой точке на EBSD-изображении (x, y) соответствует синусоида Хаф-пространства (ρ, θ) . ρ соответствует минимальному расстоянию между линией и изображением в (x, y) пространстве, θ - углу между ρ и горизонталью. Синусоиды всех точек, принадлежащих линии в (x, y) пространстве соответствуют единственной точке в пространстве Радона (Хаф-пространства). Линии высокой интенсивности (светлые) на EBSD-изображении соответствуют точкам высокой интенсивности в пространстве Радона.

2.5.3 Индексирование кукучи-картин.

Индексирование кукучи-линий основано на сравнении измеряемых межплоскостных углов и межплоскостных расстояний с теоретическими значениями, заранее рассчитанными для заданной реальной кристаллической структуры. Из выявленных на картине полос n строятся триплеты исходя из следующей формулы:

$$\text{№ триплетов} = \frac{n!}{(n-3)! \cdot 3!} \quad (2-14)$$

Обычно для автоматической индексации используется от 7 до 9 зарегистрированных полос.

Таблица 2-2. Возможное количество триплетов при определении n числа полос.

n полос	3	4	5	6	7	8	9
№ триплетов	1	4	10	20	35	56	84

Для выбранных триплетов линий определяются углы между плоскостями, которые сопоставляются с расчётными данными для заданной кристаллической структуры. Для каждого триплета возможно несколько решений, соответствующих различным ориентировкам и фазам. Фактор достоверности CI ориентации кристаллита описывается

отношением между разницей количества подходящих триплетов из линий Кикучи в двух ориентациях V_1 и V_2 к общему числу возможных комбинаций триплетов V_{tot} :

$$CI = \frac{(V_1 - V_2)}{V_{tot}} \quad (2-15)$$

Фактор достоверности определяет уникальность решения и меняется от 0 до 1. Фактор равен 1, если все триплеты подтверждают одно решение ориентировки. Фит-параметр показывает угловое отклонение экспериментальных и расчетных дифракционных полос. Достоверный фит-параметр стремится к 0.5° .

Более подробные алгоритмы индексации дифракционных картин обратно рассеянных электронов опубликованы в монографии «Дифракция отраженных электронов в материаловедении» [128].

2.5.4 Определение ориентации кристалла.

Ориентация кристалла описывается относительно заданной лабораторной системы координат, привязанной к столу микроскопа. Задается ортогональная система координат, включающая направление нормали (НН), направление прокатки (НП) и поперечное направление (ПН) (рис. 2-9а). Нормали к кристаллографическим плоскостям, пересекающие сферу, представляют ориентацию кристалла на полюсной фигуре (рис. 2-9б). Зачастую более удобное представление ориентации зерен приводится на обратных полюсных фигурах, включающие все возможные наборы ориентаций для заданной симметрии решетки (рис. 2-9в).

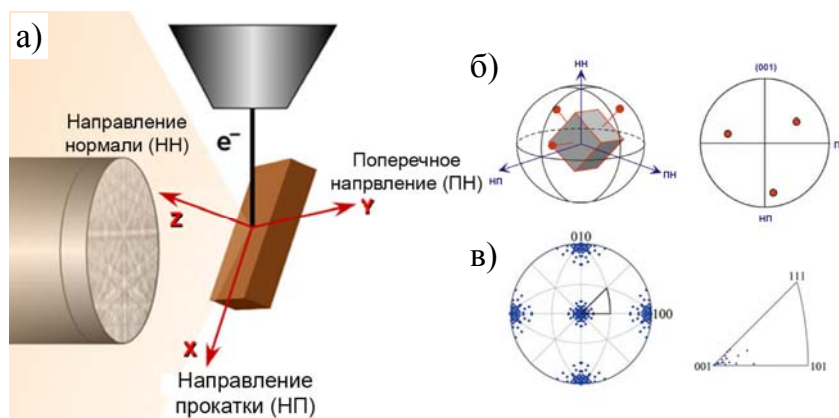


Рис. 2-9. Схематичное представление связи ориентации кристалла и лабораторной системы координат (а), представление дискретной ориентации зерна на полюсной фигуре (б) и взаимосвязь прямой полюсной фигуры и обратной полюсной фигуры (в).

2.5.5 Пространственное разрешение.

При изучении структуры мелких зерен и сильно деформированных материалов, рекристаллизации и роста зерен, межзеренных границ и наноматериалов при измерении ориентации требуется высокое пространственное разрешение микроскопа. Однако разрешение метода дифракции обратно рассеянных электронов хуже более чем на порядок по сравнению с пространственным разрешением на обычных изображениях в РЭМ и тем более в ПЭМ. Разрешение метода EBSD определяется не диаметром пятна луча в точке падения на поверхность образца, а объемом возбуждения, из которого электроны, участвующие в построении дифракционной картины, отражаются и затем покидают кристалл без дальнейшего рассеяния. Схематично доля объема взаимодействия электронного пучка с образцом в режимах на отражение и на просвет представлены на рисунке 2-10а-б.

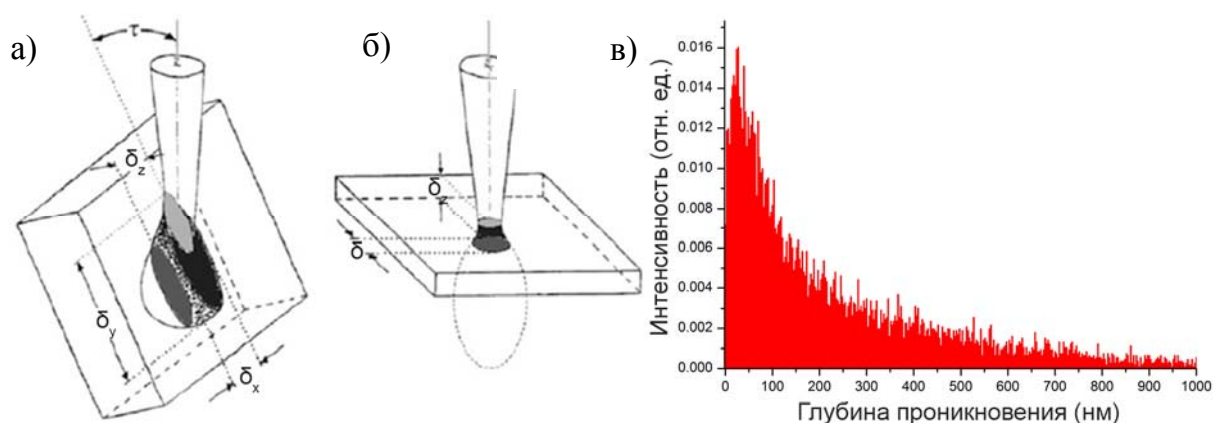


Рис. 2-10. Объем взаимодействия, объем возбуждения и пространственное разрешение δ , для режима дифракции обратно рассеянных электронов (а) и для режима дифракции на просвет (б). Моделирование зависимости интенсивности обратно рассеянных электронов от глубины δ_z для кристалла Mn_4Si_7 при его наклоне относительно пучка электронов на $\tau=70^\circ$ (в).

Вследствие наклона образца под большим углом, удлиненной проекции пятна и рассеяния электронов в прямом направлении пространственное разрешение в методе EBSD вдоль направления пучка на поверхности образца, δ_y , примерно в три раза хуже, чем δ_x . Глубина получения информации δ_z ограничена средней глубиной свободного

пробега обратно рассеянных электронов в исследуемом материале при данном ускоряющем напряжении. Для примера на рисунке 2-10в приведен расчетный профиль зависимости интенсивности обратно рассеянных электронов от глубины δ_z для кристалла Mn_4Si_7 при ускоряющем напряжении 30 кВ. Пространственное разрешение в ПЭМ в режиме дифракции примерно равно диаметру пучка, так как образец утонен до толщины порядка длины свободного пробега высокоэнергетических электронов. Теоретические и экспериментальные значения длины свободного пробега связаны с аморфными материалами, но в кристаллах они могут быть существенно больше, и могут зависеть от ориентации, что является следствием эффекта каналирования.

2.5.6 Применение метода дифракции обратно рассеянных электронов в исследовании легированных кристаллов высшего силицида марганца

Метод дифракции обратно рассеянных электронов ранее не применялся для исследования кристаллов высшего силицида марганца, поэтому на первом этапе требовалось провести апробацию метода и отработать процедуры приготовления образцов для проведения исследований. Для этой цели был исследован кристалл ВСМ, легированный молибденом, германием и алюминием [24].

Одним из преимуществ метода является получение статистически достоверной структурной информации по большим (до сотен квадратных микрон) площадям образца. На рис. 2-11 приведено изображение среза образца, по которому были проанализированы морфология, элементный состав и получены карты распределения ориентировок зерен. На рис. 2-11б укрупненно показаны выделения вторичных фаз, структура которых была изучена методом EBSD.

Для установления фазы из известного ряда высших силицидов марганца были получены кикучи-картины при ускоряющем напряжении 30 кВ. На рис. 2-12а приведена типичная картина, полученная от области матричного кристалла, свободной от выделений.

Проведение фазового анализа основано на сравнении расчетных картин Кикучи для известных фаз ВСМ, выполненных в программе TSL OIM DATA Collection (EDAX), и экспериментальных дифракционных картин.

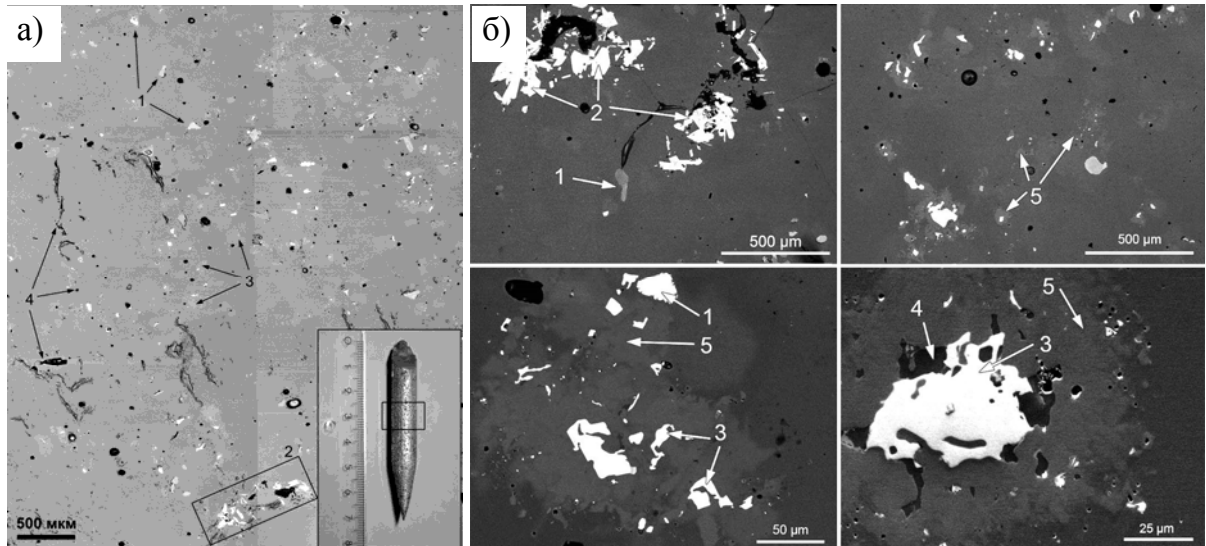


Рис. 2-11. Монтаж РЭМ изображений (а) и некоторые увеличенные фрагменты (б) участка образца, выделенного рамкой. Кристалл ВСМ, легированный Ge и Si, видны выделения твердого раствора Si–Ge (1), силицид молибдена (2), области, содержащие выделения твердого раствора Si–Ge с пониженным содержанием германия или моносилицид марганца (3, 5), и области трехкомпонентных твердых растворов Al–Mn–Si (4). По данным [24]

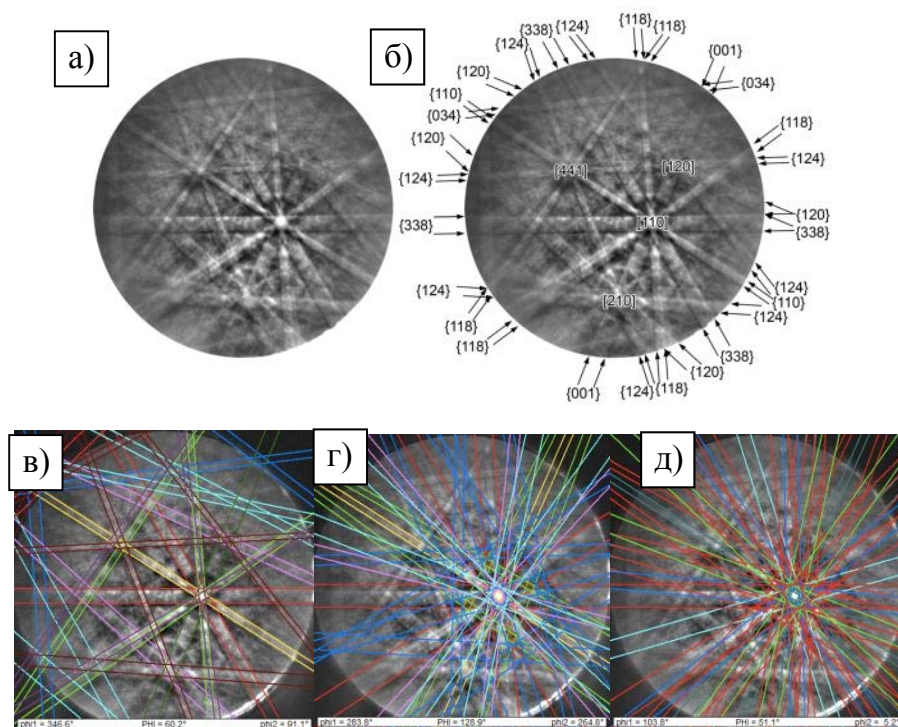


Рис. 2-12. Дифракционная картина Кикучи от матричного кристалла ВСМ (а), расшифрованная в рамках тетрагональной фазы Mn_4Si_7 (б), и примеры сопоставления расчетных электронограмм для фаз Mn_4Si_7 (в), $Mn_{11}Si_{19}$ (г) и $Mn_{15}Si_{26}$ (д).

В данном эксперименте наилучшее совпадение $CI=0,62$ было получено для тетрагональной структуры Mn_4Si_7 (пространственная группа $P\bar{4}c2$, параметры элементарной ячейки $a=0,553$ нм. $c=1,752$ нм [61]). На рис. 2-12б приведен пример расшифровки дифракционной картины. На рис. 2-12в-д показаны примеры расшифровки для фаз ВСМ Mn_4Si_7 , $Mn_{11}Si_{19}$ и $Mn_{15}Si_{26}$. Фактор соответствия расчетной и экспериментальной картин определялся как 1,3 и 2,0 соответственно.

Оценка блочности матричного кристалла была проведена при анализе 350000 дифракционных картин, полученных от области 2000×3000 мкм. Построенные графики разориентаций блоков выявили, в основном, наличие малоугловых межзеренных границ. На рис. 2-13а приведены полюсные фигуры (ПФ) для плоскостей $(001)Mn_4Si_7$ и $(110)Mn_4Si_7$, построенные с угловым разбросом от 0° до 90° . На (001) ПФ наблюдается пучность рефлексов от плоскостей $(001)Mn_4Si_7$ в центре полюсной фигуры. На (100) ПФ наблюдаются рефлексы от плоскостей $(110)Mn_4Si_7$, упорядоченные в четырех точках. Данное расположение рефлексов от плоскостей (001) и (110) в тетрагональном кристалле свидетельствует о монокристаллической структуре исследуемого образца. Детальный анализ степени разориентации зерен выявил отклонение от точной ориентации на всей области сканирования $1,5^\circ - 2,0^\circ$, что является типичным для кристаллов ВСМ.

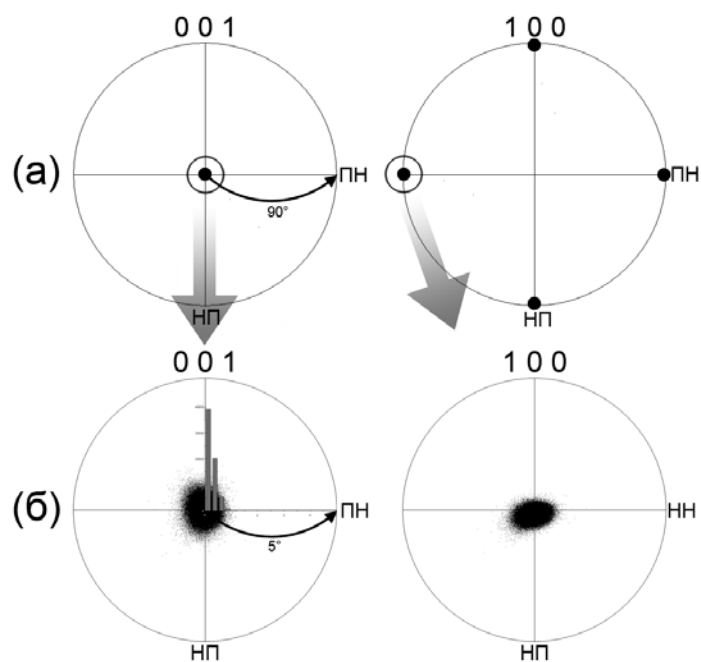


Рис. 2-13. Полюсные фигуры для плоскостей (001) и (100) кристалла Mn_4Si_7 , построенные с угловым разбросом от 0° до 90° (а) и от 0° до 5° (б), полученные от области 2000×3000 мкм.

Мо-содержащие выделения представляют собой хорошо ограненные кристаллы с линейными размерами от сотен нанометров до нескольких сотен микрон и локализованы в отдельных областях легированного кристалла ВСМ. В соответствии с данными ЭДС-анализа дифракционные картины от выделений были расшифрованы в фазе MoSi_2 с тетрагональной структурой (пр. гр. $I4/mmm$) и параметрами элементарной ячейки $a=0,321$ нм, $c=0,785$ нм [106]. На рис. 2-14а и 2-14б приведены обратные полюсные фигуры для матричного кристалла и выделений MoSi_2 . Результаты текстурного анализа выделений MoSi_2 приведены на рис. 2-14в. Однако в зависимости от размера включений вклад в весовое значение каждой преимущественной ориентировки будет различным. Поэтому данные об ориентации включений MoSi_2 были пересчитаны в приближении "одно выделение - одна ориентация" (рис. 2-14г). Присутствие более чем одного максимума на обратных ПФ Мо-содержащих выделений свидетельствует о наличии многокомпонентной текстуры.

Три максимума на ОПФ соответствуют плоскостям - $(5\ 0\ 7)$, $(1\ 1\ 0)$ и $(1\ 1\ 8)$. Весовая доля каждой ориентировки оценивалась в пределах $\pm 5^\circ$ и соответствует 1,53 отн. ед. для плоскости $(1\ 1\ 8)$, 1,81 отн. ед. для плоскости $(1\ 1\ 0)$ и 1,94 отн. ед. для плоскости $(5\ 0\ 7)$. Видно, что основной вклад в преимущественные ориентации вносят кристаллиты, ориентированные длинной осью c перпендикулярно выбранному направлению.

Выделения Si-Ge, как было показано ранее на рис. 2-11а, равномерно распределены в матричном кристалле ВСМ, имеют нерегулярную форму с линейными размерами от нескольких нанометров до нескольких сотен микрон. Дифракционные картины от выделений Si-Ge были расшифрованы в рамках кубической структуры пр.гр. $Fd\bar{3}m$ и параметром элементарной ячейки $a=5.43$ Å [109], что, согласно закону Вегарда с учетом ошибки измерения $\sim 1\%$, соответствуют всему ряду твердого раствора Si-Ge. Проведенный текстурный анализ ряда выделений Si-Ge показал, что подавляющее большинство выделений имеют монокристаллическую структуру. На рис. 2-15а представлены обратные полюсные фигуры с максимумами, соответствующие ориентации выделений в лабораторной системе координат – НН, НП и ПН. Разориентация отдельных выделений друг относительно друга не превышала 5° . Типичная ориентация одного из выделений Si-Ge представлена на рис. 2-15б.

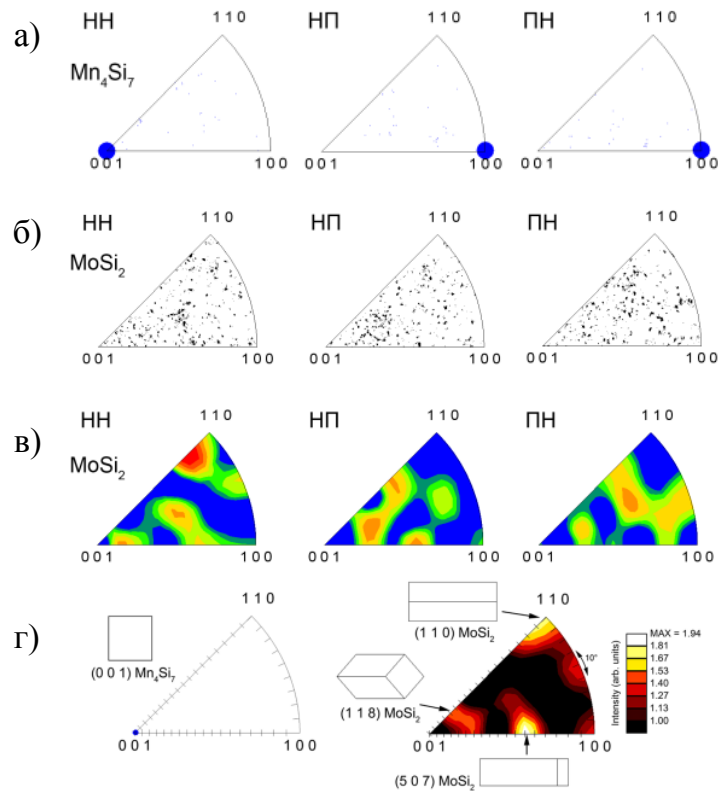


Рис. 2-14. Обратные полюсные фигуры с указанными дискретными ориентациями матричного кристалла Mn_4Si_7 (а) и выделений $MoSi_2$ (б). Данные текстурного анализа выделений (в) и те же данные в приближении одно выделение – одна ориентация (г).

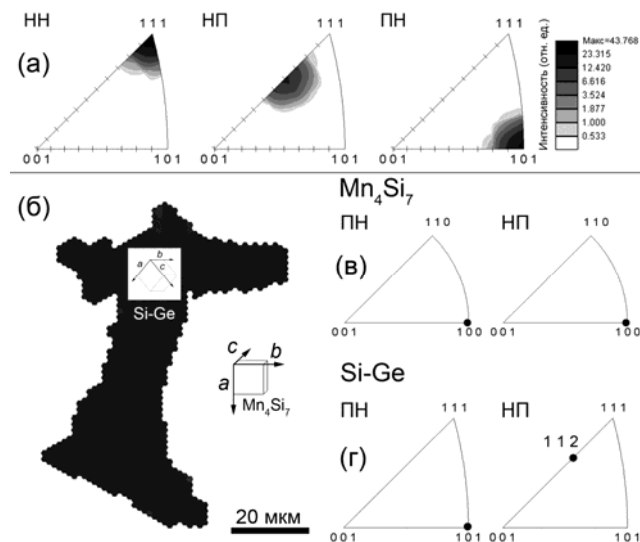


Рис. 2-15. Обратные полюсные фигуры от монокристаллических выделений Si-Ge (а); ориентационная карта от монокристаллического выделения Si-Ge (б); определение ориентационных соотношений между выделением Si-Ge и матрицей из обратных полюсных фигур Mn_4Si_7 (в) и Si-Ge (г)

Анализ ориентационных данных на основе обратных полюсных фигур свидетельствуют о существовании кристаллографических ориентационных соотношений между матрицей и выделениями: $\{112\}\text{Ge-Si} \parallel \{010\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $\{110\}\text{Ge-Si} \parallel \{100\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (Рис. 2-15в-г).

Таким образом, было показано, что метод дифракции обратно рассеянных электронов может быть применен к исследованию структуры и анализу ориентации пленок высшего силицида марганца.

2.7 Просвечивающая электронная микроскопия и высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия

Метод высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии является высокоинформативным благодаря данным, получаемым в прямом пространстве из изображений, так и в обратном пространстве из дифракционных картин. Основными литературными источниками по электронной микроскопии являются монографии Дж. Спенса [139], Г. Томаса, М. Дж. Горинджа [149], Д.Б. Вильямса и С.Б. Картера [157]. Ниже рассмотрены наиболее важные характеристики просвечивающего электронного микроскопа.

Предельная разрешающая способность ПЭМ определяется дифракционными свойствами линзы и может быть записана в виде [136]:

$$\varepsilon = 0.61\lambda/\alpha \quad (2-16)$$

где α -апертура объективной линзы.

Наряду с дифракционными ограничениями разрешающая способность ухудшается вследствие несовершенства линз и появляющихся из-за этого различного рода аберраций. Наибольший вклад вносят четыре типа изотропных аберраций: сферическая и хроматическая аберрации, осевой астигматизм и кома.

Сферическая аберрация обусловлена тем, что лучи, проходящие через участки линзы, расположенные на различных расстояниях от оптической оси, фокусируются на различных расстояниях от центра линзы, т.е. имеют слегка отличные фокусные расстояния. Поэтому фокус линзы будет размыт вдоль оптической оси. Это главный дефект объективных линз.

Разрешение в точке (d) просвечивающего электронного микроскопа определяется коэффициентом сферической aberrации (C_s) объективной линзы и длиной волны (λ) падающих электронов:

$$d=0.65(C_s\lambda^3)^{1/4} \quad (2-17)$$

Первые теоретические расчеты aberrаций, присущих электронным линзам была выполнена Отто Шерцером (1933). Вскоре после этого Шерцер [126] показал, что для стационарных круглых электронных линз, свободных от зарядов, величины коэффициентов сферической и хроматической aberrаций являются положительными. Этот результат известен как теорема Шерцера. В 1949 году Шерцер вывел формулу для вычисления оптимального дефокуса (C_1) для тонких образцов, при котором сферическая aberrация может компенсироваться небольшим отрицательным дефокусом [127]:

$$C_{1\text{Sch}} = -\sqrt{\frac{4}{3}\lambda C_s} \quad (2-18)$$

При данном дефокусе фазовый контраст слабофазного объекта увеличивается до разрешения по точкам, характеризуя максимальную пространственную частоту (g_{Sch}):

$$g_{\text{Sch}} = \frac{1}{\sqrt[4]{\frac{3}{16}C_s\lambda^3}} \quad (2-19)$$

Aberrации объективной линзы приводят к искажению фазы обратной волны. Это искажение характеризуется функцией aberrации $\chi(\vec{u})$, т.е. общим фазовым сдвигом из-за сферической aberrации, и дефокуса:

$$\chi(\vec{u}) = \pi C_1 \lambda u^2 + \frac{1}{2} \pi C_s \lambda^3 u^4 \quad (2-20)$$

Все расчеты выполняются в пространстве Фурье, где \vec{u} - вектор обратной решетки или пространственная частота. Для получения изображений высокого разрешения требуются высокие пространственные частоты.

В приближении слабоконтрастного объекта передаточная функция объективной линзы записывается в виде:

$$T(\vec{u}) = 2A(\vec{u})\sin\chi(\vec{u}) \quad (2-21)$$

где $A(\vec{u})$ функция апертуры, равная $A(\vec{u})=1$ при $u \leq u_A$ и $A(\vec{u})=0$ при $u > u_A$, u_A - радиус апертуры.

Сходимость пучка, а также электрическая и механическая нестабильность микроскопа вызывают расфокусировку и затухание высоких пространственных частот. В

результате передаточная функция контраста (CTF) микроскопа, которая определяет его разрешение, определяется по формуле:

$$T_{\text{eff}}(\vec{u}) = T(\vec{u})E_c E_\alpha \quad (2-22)$$

где E_c и E_α - соответственно, затухающие кривые вследствие хроматической aberrации (C_c) и сходимости пучка (α):

$$E_c = \exp\left[-\frac{1}{2}(\pi\lambda\delta u^2)^2\right] \quad (2-23)$$

$$E_\alpha = \exp\left[-\left(\frac{\pi\alpha}{\lambda}\right)^2 (C_s\lambda^3 u^3 + C_1\lambda u)^2\right] \quad (2-24)$$

Разрешение по точкам (p_p) - это минимальное расстояние между двумя точечными особенностями в объекте, которые можно отличить друг от друга. Эта величина может быть определена из первого пересечения передаточной функции с нулем (ось x) и задается следующим выражением:

$$p_p = 0.65(C_s\lambda^3)^{1/4} \quad (2-25)$$

Это наивысшая пространственная частота электронно-микроскопического изображения, полученная при оптимальном значении дефокуса (шерцеровском дефокусе).

Информационный предел (p_i) - это предел, ниже которого нельзя получить информацию, то есть это самая высокая пространственная частота, которая может быть разрешена с помощью микроскопа:

$$p_i = \sqrt{\pi\lambda\frac{\delta}{2}C_s\lambda^3} \quad (2-26)$$

Для микроскопов с автоэмиссионным электронным источником (FEG) вследствие высокой пространственной и временной когерентности значение информационного предела лежит далеко за пределами разрешения по точкам. В то время как для микроскопов с термоэмиссионными источниками электронов (LaB₆ и W), эти точки совпадают.

Разрешение микроскопа может быть значительно улучшено за счет коррекции aberrации объективной линзы. Для того чтобы повысить разрешение и упростить интерпретацию изображений, современные микроскопы оснащены специальными корректорами. Используя эти корректоры, можно компенсировать различные aberrации, такие как двухосевой астигматизм, сферическая aberrация, осевая кома и

даже абберация высших порядков. Существуют два типа корректоров: C_s -корректор для компенсации хроматической аббераций и C_s -корректор для компенсации сферической абберации объективной линзы. На рис. 2-16 приведено сравнение передаточной функции для просвечивающих электронных микроскопов с ускоряющим напряжением 300 кВ в условии фокусировки по Шерцеру без коррекции сферической абберации, $C_s=1.2$ мм (рис. 2-16а) и с применением C_s -корректора, $C_s=0.02$ мм (рис. 2-16б). Моделирование выполнено в программе *CTF Explorer*. Как наглядно видно из графиков за счет компенсации сферической абберации удается значительно увеличить разрешение микроскопа по точкам с $p_p = 0.22$ нм до $p_p = 0.08$ нм.

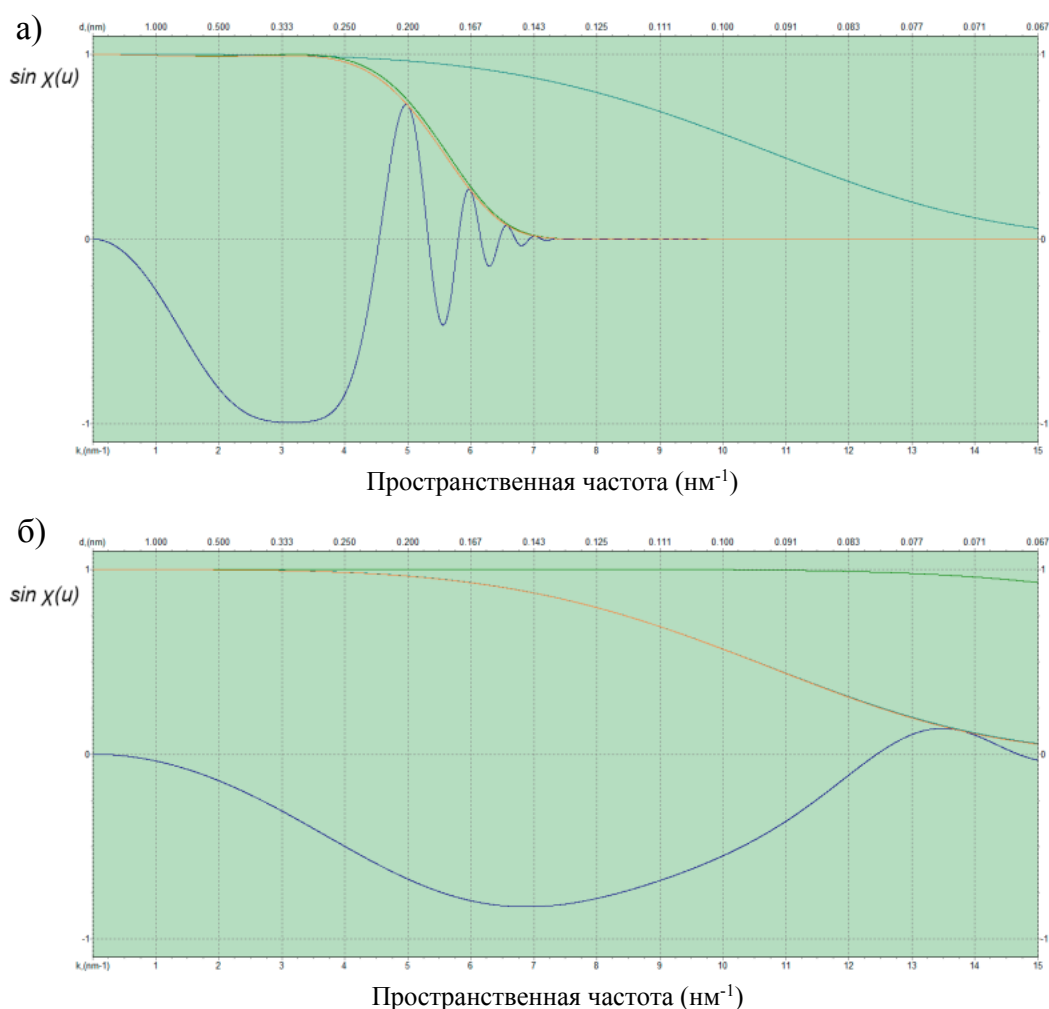


Рис. 2-6. Сравнение функций передачи контраста при условии фокусировки по Шерцеру для микроскопов с ускоряющим напряжением 300 кВ без коррекции сферической абберации $C_s=1.2$ мм (а) и с коррекцией $C_s=0.02$ мм (б).

Исследование образцов высших силицидов марганца проводилось на микроскопах центра коллективного пользования Института кристаллографии и оборудовании ресурсного центра НИЦ Курчатовский институт. Параметры оптической системы просвечивающих электронных микроскопов, на которых проводились измерения представлены в таблице 2-3. со следующими характеристиками электронно-оптической системы:

Таблица 2-3. Параметры электронно-оптической системы просвечивающих электронных микроскопов, используемых в работе.

	FEI Tecnai G ² 30	FEI Titan 80-300 Cs-corrected	FEI Tecnai Osiris
Ускоряющее напряжение (кВ)	300	300	200
Коэффициент хроматической абберации (мм)	1,2	1,2	1,2
Коэффициент сферической абберации (мм)	1,2	1,2 (0 в ПРЭМ)	1,2
Величина дефокуса Шерцера (нм)	-59,53	-59,53	-67,19
Разрешение в режиме ПЭМ (нм)	0,14	0,14	0,14
Разрешение в режиме ПРЭМ (нм)	1,0	0,08	0,14

2.8 Моделирование атомной структуры и расчетных изображений

Моделирование высокоразрешающих ПЭМ-, ПРЭМ-изображений и дифракционных картин является неотъемлемой процедурой для корректной интерпретации экспериментальных данных. Как было показано ранее, функция передачи контраста в ПЭМ осциллирует по синусоиде и поэтому для правильной интерпретации

инетсивности изображений атомных колонок необходимо проведение расчетов взаимодействия электронного пучка с образцом в зависимости от величины дефокуса и толщины образца. В данных расчетах ключевую роль играют параметры электронно-оптической системы просвечивающего электронного микроскопа, фазовый состав образца и толщина кристалла. ВРЭМ-изображения на первом этапе анализируются методом быстрого преобразования Фурье для получения дифрактограмм, расшифровка которых дает информацию о фазовом составе образца. Уточнение фазового состава, толщины и наклона образца производится путем сопоставления расчтеных ВРЭМ-изображений и экспериментальных данных. Таким образом мы получаем дополнительную уточняющую информацию о достоверности установления фазового состава образца.

Для расчета ВРЭМ-изображений и картин электронной дифракции в данной работе применялся программный пакет JEMS [141]. Распространение волнового фронта в образце может быть описан в рамках упругого рассеяния, при этом используется метод блоховских волн [97]. Другой способ расчета изображений базируется на многословном методе, в котором предполагается разбиение кристалла на множество слоёв и расчета взаимодействия электронной волны с каждым из слоев. [46]. Для расчета изображений необходимо ввести параметры кристаллической структуры, пространственную группу, ориентацию кристалла и пр. В случае, когда требовалось построить изображение от межфазной границы раздела, напрмер пленка/подложка, были привлечены сторонние программные пакеты для расчетов позиций атомов в сверхячейке. Эти данные загружались в программу JEMS и затем строились расчетные ВРЭМ-изображения и высокоразрашающие ПРЭМ-изображения.

ГЛАВА 3. ПЛЕНКИ ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА, ПОЛУЧЕННЫЕ В АМПУЛЕ

3.1. Оценка применимости метода порошковой рентгеновской дифрактометрии для исследования пленок ВСМ с выделениями

Наиболее распространенным методом анализа структуры пленок и кристаллов высших силицидов марганца при отработке технологических параметров их получения является порошковая рентгеновская дифрактометрия. Это быстрый и надежный метод, который позволяет с достаточной точностью определить фазу ВСМ и параметры элементарной ячейки.

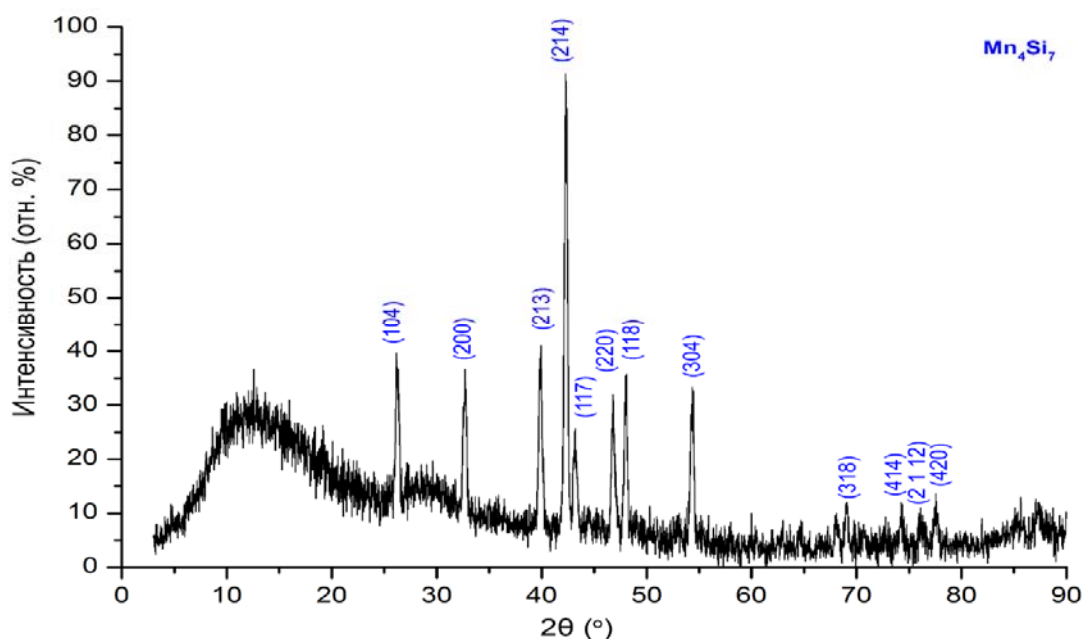


Рис. 3-1. Экспериментальный спектр порошковой рентгеновской дифракции от пленки ВСМ, выращенной в ампуле. Дифракционные пики расшифрованы в тетрагональной фазе высшего силицида марганца Mn_4Si_7 .

На рис. 3-1 приведен экспериментальный спектр порошковой рентгеновской дифракции (РД) от пленки ВСМ, полученной в ампуле методом реактивной диффузии. Дифракционные пики расшифровывается в тетрагональной фазе высшего силицида марганца Mn_4Si_7 .

Данная дифракционная картина соответствует однофазному составу образца ВСМ. Однако из литературных источников ([21], [7], [90], [80], [55], [81], [13], [104], [77]) хорошо известно, что практически при всех методах роста пленок и кристаллов ВСМ в образцах выявляется кубическая фаза моносилицида марганца (MnSi). Важность детектирования фазы MnSi определяется тем, что, как принято считать, ее присутствие влияет на величину термоэлектрической добротности ВСМ в целом. Отсутствие рефлексов от фазы MnSi на рентгеновской дифракционной картине может быть связано не только с однофазностью образца, но и с недостаточной интенсивностью дифракционных пиков второй фазы, если она присутствует в малых количествах. Таким образом, чтобы корректно интерпретировать дифракционную картину от ВСМ, необходимо оценить предельные значения объема фазы моносилицида марганца, достоверно определяемые методом РД.

Нами была проведена оценка чувствительности метода рентгеновской дифракции в применении его к анализу фазового состава ВСМ, выполненная путем моделирования порошковых рентгенограмм для фаз MnSi [78] и Mn_4Si_7 [61] в программе Carine Crystallography [42]. Для определения предельной концентрации фазы моносилицида марганца, которая может быть зафиксирована в матричном кристалле ВСМ методом РД, были проанализированы расчетные порошковые рентгенограммы с разным соотношением фаз $\text{Mn}_4\text{Si}_7:\text{MnSi}$.

Дифрактограммы, рассчитанные для излучения $\text{Cu K}\alpha$ с длиной волны 0,154 нм приведены на рис. 3-2. Рис. 3-2а соответствует рентгенограмме для фазы ВСМ Mn_4Si_7 , рис. 3-2б – моносилициду марганца. Предельная концентрация фазы MnSi , детектируемая в кристалле ВСМ методом РД приведена на рис.3-2в. На рентгенограмме, построенной для матричного кристалла ВСМ с присутствием выделений MnSi в концентрации 4 ат.%, относительная интенсивность наиболее сильного дифракционного пика 210 MnSi ($2\theta \sim 45^\circ$) оказывается весьма малой, но все же может быть зарегистрирована при длительном накоплении спектра с низким уровнем шума. При концентрации фазы моносилицида марганца ниже 4 ат.%, интенсивности дифракционных рефлексов от MnSi находится на уровне шума, и на рентгенограммах они не выявляются. На рис. 3-2г приведена расчетная рентгенограмма для кристалла ВСМ, содержащего 2 ат.% фазы моносилицида, на которой отсутствуют пики от фазы MnSi .

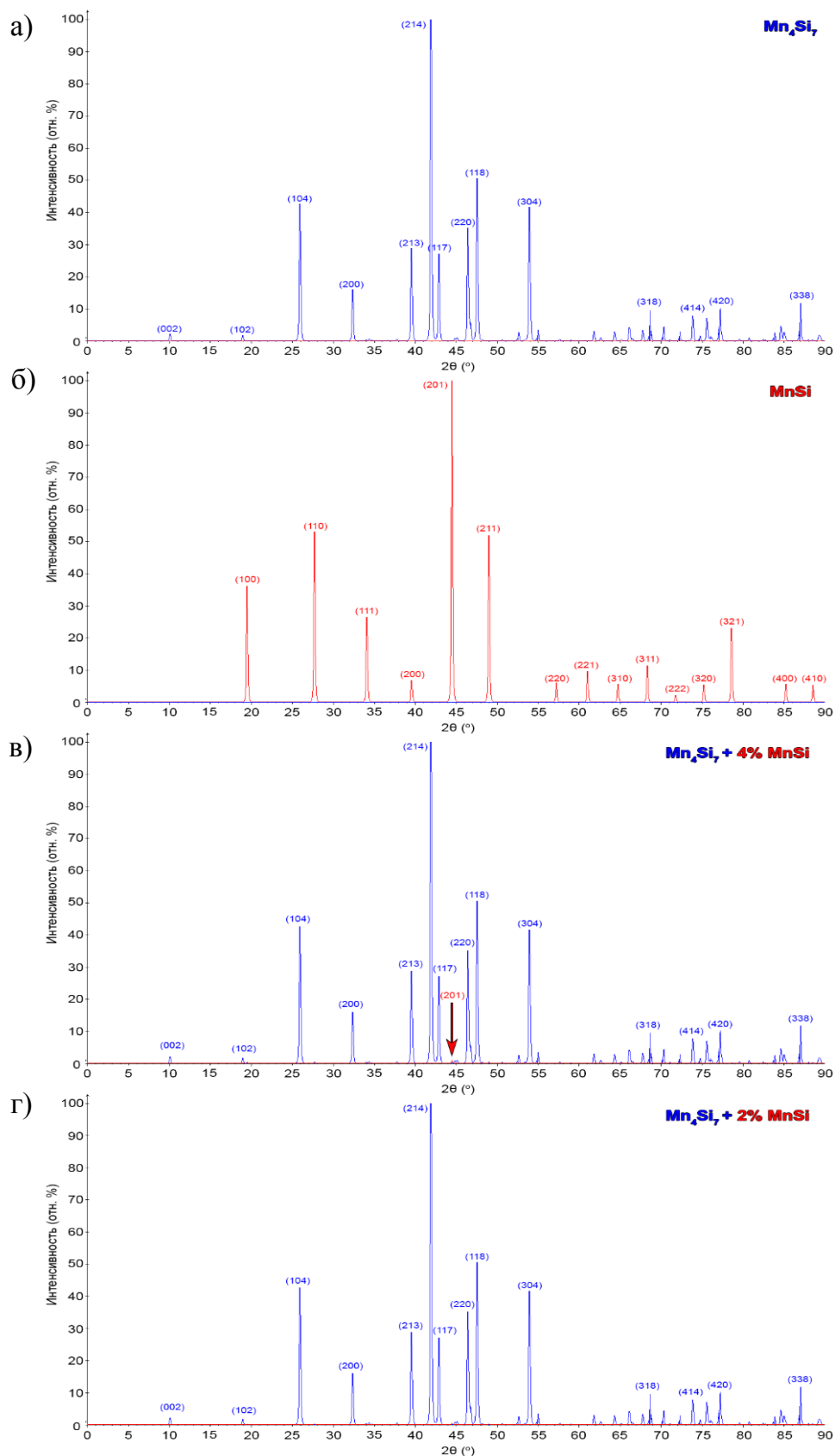


Рис. 3-2. Расчетные порошковые рентгенограммы для фазы ВСМ Mn_4Si_7 (а), моносилицида марганца $MnSi$ (б) при комбинации фаз в соотношении $Mn_4Si_7:MnSi$ – 96:4 ат.% (в) и 98:2 ат.% (г).

Таким образом, при исследовании образцов ВСМ, содержащих менее 4 ат.% выделений, использование только данных рентгеновской дифракции может привести к некорректной интерпретации состава образца как однофазного. Это необходимо учитывать в задачах, связанных с поиском условий снижения доли MnSi в исходных образцах ВСМ. Так, в частности, определение оптимального количества легирующих добавок, приводящих к разрушению включений MnSi в образцах ВСМ, не может быть проведено без подтверждения фазового состава другими структурными методами, позволяющими анализировать объекты наноразмерного диапазона.

В настоящей работе детальное исследование фазового состава пленок ВСМ и их микроструктура выполнялось методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Локальный элементный анализ проводился с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

3.1.1. Расчет коэффициентов эмиссии обратно рассеянных электронов для системы кремний - марганец

Как известно [59], при взаимодействии электронного пучка с образцом происходит генерация различных типов сигналов, несущих информацию о материале образца: вторичные и обратно рассеянные электроны, оже-электроны, рентгеновское излучение, световое излучение (катодолюминесценция) и т.д. Для исследования морфологии многофазных систем наиболее информативным является режим регистрации изображения в обратно рассеянных электронах. Обратно рассеянные электроны - это упруго отраженные от образца электроны. Глубина области генерации обратно рассеянных электронов составляет 50-100 нм, интенсивность сигнала напрямую связана со средним атомным номером Z облучаемой области образца, таким образом, можно регистрировать изображения с Z -контрастом. Поэтому анализ образца в этом режиме позволяет получать необходимую информацию о присутствии выделений и распределении элементов в кристалле.

Рассмотрим формирование контраста в системе ВСМ / включение фазы MnSi в режиме обратно рассеянных электронов. Коэффициент эмиссии обратно рассеянных электронов η зависит от атомного номера рассеивающего элемента. Результатом такой зависимости является формирование Z -контраста на получаемом изображении. Согласно

эмпирически полученному соотношению, коэффициент эмиссии η связан с атомным номером Z следующим соотношением

$$\eta = \frac{\ln Z}{6} - \frac{1}{4} \quad (Z \geq 10) \quad (3-1)$$

В случае систем, содержащих совокупность различных элементов, коэффициент эмиссии определяется как

$$\eta = \sum_{i=1}^n C_i \eta_i \quad (3-2)$$

где C_i - вес каждого элемента в композиции, η_i – коэффициент эмиссии i -го элемента, n – число элементов.

В таблице 3-1 приведены рассчитанные значения среднего атомного номера для фаз Mn_4Si_7 , $MnSi$ и Si . Расчет проводился по формуле для определения эффективного атомного номера Z_{eff} [135, 136]:

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt[2.94]{f_1 x (Z_1)^{2.94} + f_2 x (Z_2)^{2.94} + f_3 x (Z_3)^{2.94} + \dots} \quad (3-3)$$

где f_n – доля электронов элемента n в общем числе электронов, Z_n – атомный номер каждого элемента. Степень 2.94 эмпирически обосновывалась в работах [135, 136].

Таблица 3-1. Расчетные значения среднего атомного номера для системы кремний-марганец

Фаза	Si	Mn_4Si_7	$MnSi$
$Z_{\text{эфф}}$	14	20,9	22,2

Зависимость величины контраста, формируемого в режиме обратно рассеянных электронов на РЭМ-изображениях для фазы Mn_4Si_7 , включений $MnSi$ и кремниевой подложки от эффективного атомного номера приведена на рис. 3-3. Изменение величины контраста каждой из дополнительных фаз по отношению к контрасту для кристалла $BCM \delta Mn_4Si_7$, нормированное на δMn_4Si_7 , рассчитывалось по формуле

$$\Delta\delta/\delta\text{Mn}_4\text{Si}_7 = \frac{\delta_{\text{фаза}} - \delta_{\text{Mn}_4\text{Si}_7}}{\delta_{\text{Mn}_4\text{Si}_7}} \sim \frac{\ln(Z_{\text{фаза}}) - \ln(Z_{\text{Mn}_4\text{Si}_7})}{\ln(Z_{\text{Mn}_4\text{Si}_7})} \quad (3-4)$$

На РЭМ-изображениях фаза MnSi, всвязи с более высоким коэффициентом обратно рассеянных электронов, будет иметь положительный контраст по отношению к матрице Mn₄Si₇ и отображаться более светлыми участками, а, соответственно, более легкие включения и подложка кремния - будут иметь темный контраст.

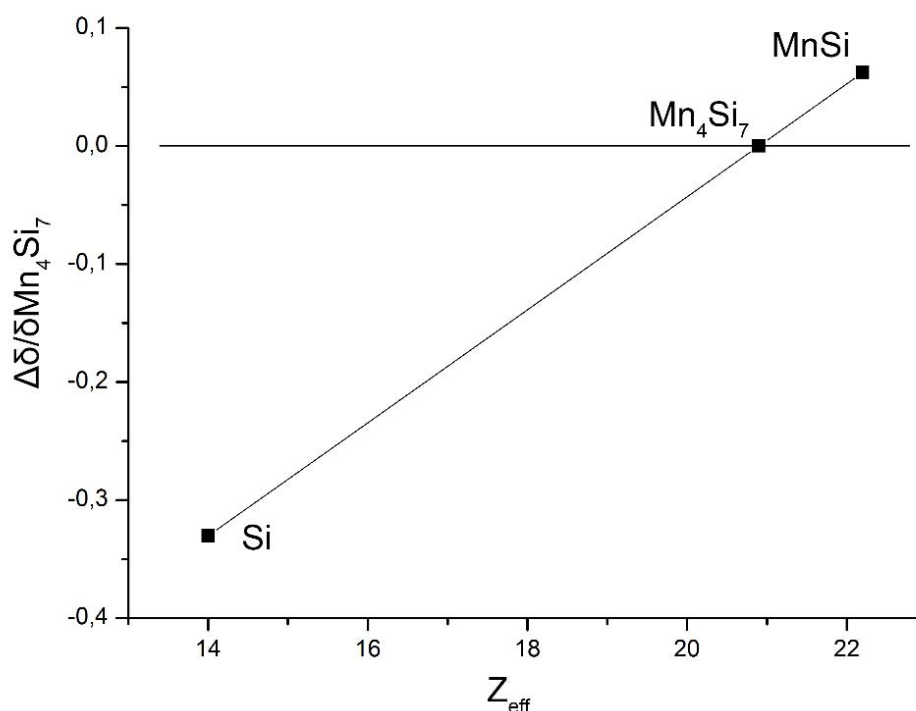


Рис. 3-3. График зависимости величины контраста РЭМ-изображений, полученных в режиме обратно рассеянных электронов для ВСМ Mn₄Si₇, выделений MnSi и подложки Si.

Таким образом, достаточно высокая разница в контрасте ВСМ, фазы MnSi и кремниевой подложки обосновывают выбор режима регистрации изображений в обратно рассеянных электронах при исследовании микроструктуры и состава выделений в пленках ВСМ.

3.2 Микроструктура пленок ВСМ на начальных стадиях роста

Микроструктура пленок ВСМ на стадии зарождения была исследована в режиме дифракции обратно рассеянных электронов. РЭМ-изображения поверхности образцов на стадиях зарождения и роста пленки показаны на рис. 3-4. В процессе взаимодействия марганца с кремнием при температуре $1040\div 1070^\circ\text{C}$ формируются мелкие островки силицида марганца размером 20-100 нм, отмеченные на рисунке стрелками. Такие островки в дальнейшем сливаются в более крупные (размером до 1 мкм), имеющие округлую форму. Огранка свидетельствует об их монокристаллической структуре. Между сростками крупных островков в кремниевой подложке наблюдаются ступенчатые «кратеры» (плоскодонные ямки), рис. 3-4 и рис. 3-5. Также наблюдаются мелкие неограниченные островки, которые располагаются в основном в основании больших. При увеличении времени осаждения марганца происходит полное слияние островков и формирование сплошной пленки ВСМ. Полученные электронно-микроскопические изображения поверхности пленок высшего силицида марганца на различных стадиях роста свидетельствуют о том, что ее формирование происходит по островковому механизму Фольмера-Вебера [153].

Стадии формирования пленок ВСМ в результате реактивной диффузии марганца в кремниевую подложку ранее не рассматривались. Полученные нами экспериментальные данные позволяют предложить следующую схему образования пленки: атомы марганца, осаждаясь из парогазовой фазы на подложку, взаимодействуют с атомами кремния и образуют мелкие островки силицида марганца (рис. 3-6а). Далее мелкие островки начинают разрастаться за счет миграции молекул по подложке и образуют более крупные островки (рис. 3-6б).

На некоторых из них видны гладкие грани, что свидетельствует о слоевом механизме роста островков силицида марганца. В результате массопереноса кремния к формирующимся островкам в некоторых местах подложки возникают ступенчатые кратеры (рис. 3-6в). В дальнейшем, разрастаясь, островки образуют сплошную пленку (рис. 3-6г). Наблюдаемая последовательность начальных стадий роста пленки ВСМ хорошо согласуется со стадиями и механизмом формирования островков пленок, рассмотренными в работе [20].

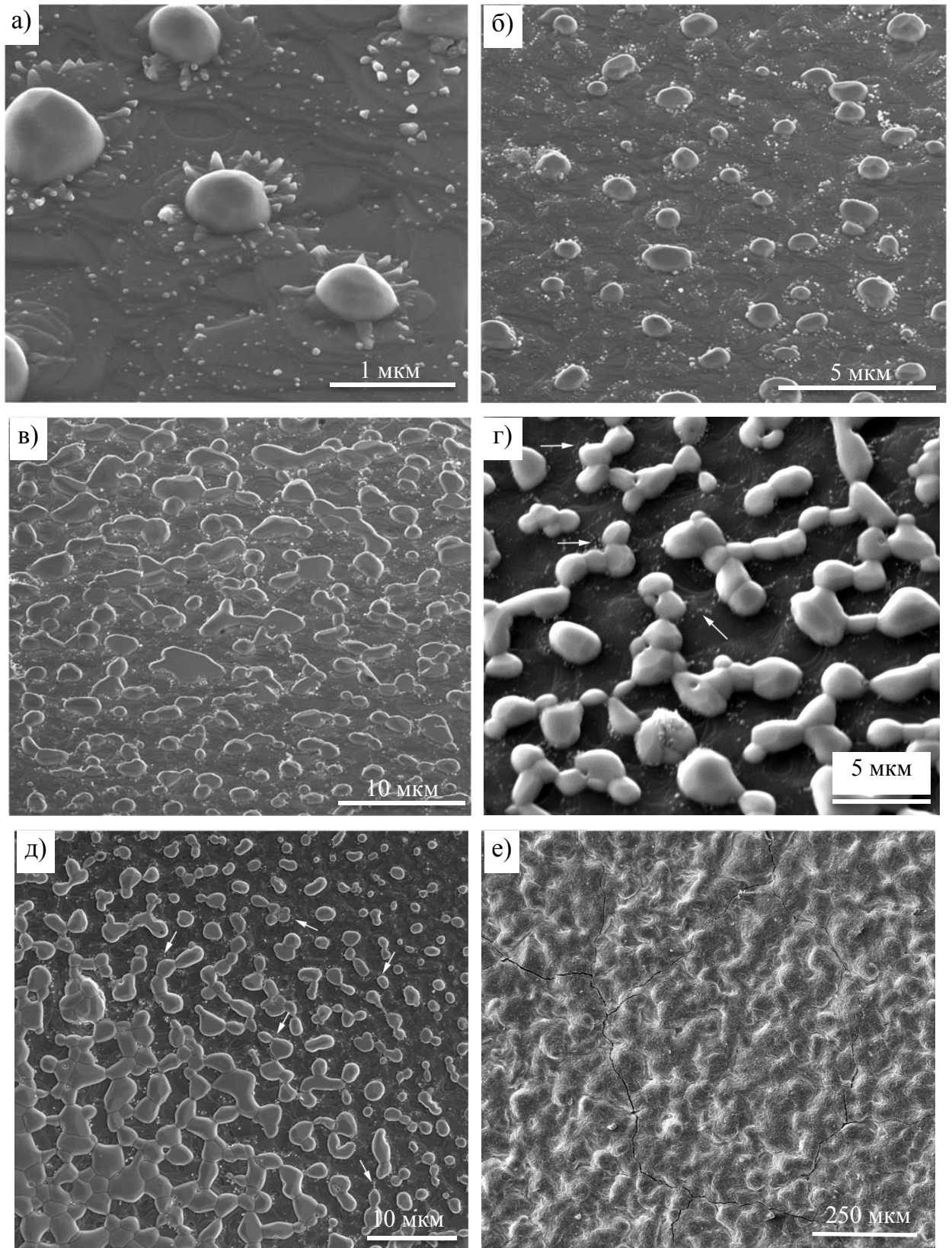


Рис. 3-4. Электронно-микроскопические изображения поверхности на разных стадиях формирования пленки высшего силицида марганца: формирование зародышей силицида марганца (а-б), их слияние в островки ВСМ (в-д) и формирование сплошной пленки (е).

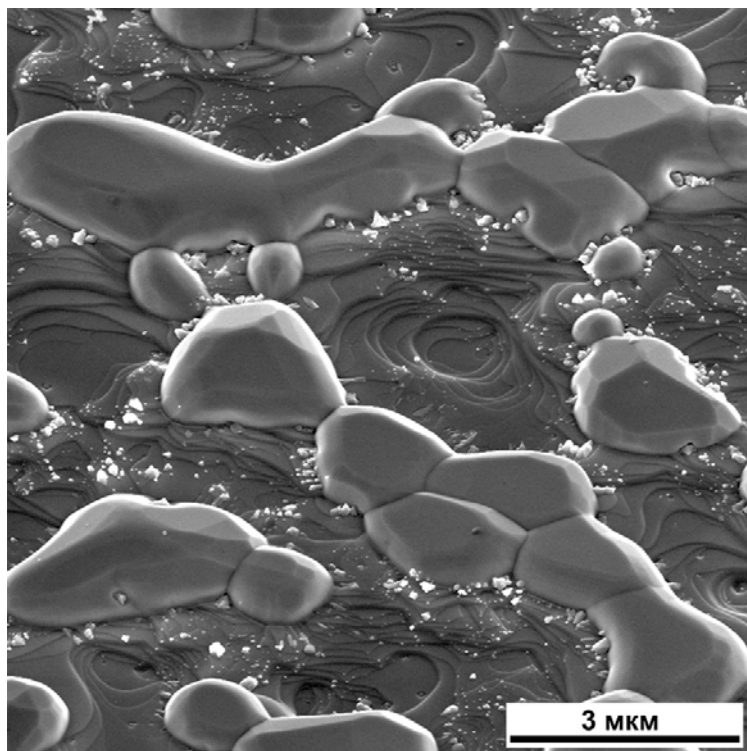


Рис. 3-5. Увеличенное изображение поверхности образца: видны одиночные ограниченные островки и их сrostки. Ступенчатые «кратеры» образованы в результате поверхностной диффузии атомов Si и молекул Mn_4Si_7 .

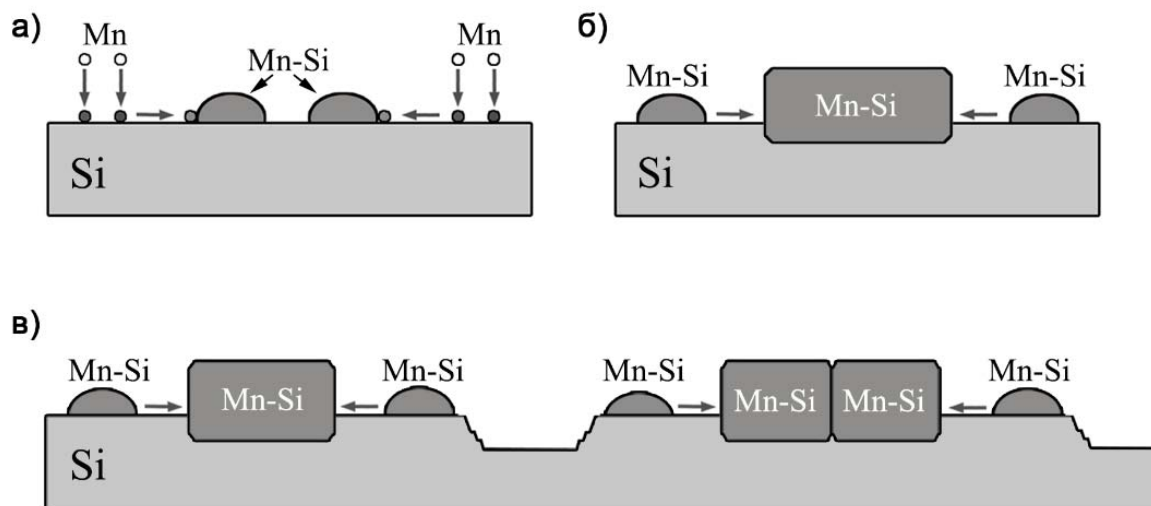


Рис. 3-6. Схематичное представление процесса формирования пленки силицида марганца на кремнии: первая стадия – формирование зародышей и мелких островков силицида марганца (а); вторая стадия – рост островков (б); третья стадия – слияние островков друг с другом (в)

3.3 Анализ химического и фазового состава пленок ВСМ

Для получения информации о химическом составе образца применялся метод регистрации характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного луча с исследуемым образцом (энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия, ЭДС). Размер области взаимодействия электронного пучка с образцом зависит от ускоряющего напряжения. При изменении ускоряющего напряжения от 5 до 30 кВ глубина проникновения электронного пучка в образец в зависимости от плотности материала может отличаться на порядок. Для исключения вклада сигнала от областей, прилегающих к анализируемому участку, необходимо произвести подбор оптимальной величины ускоряющего напряжения, при котором энергия электронного пучка будет достаточной для возбуждения *K*-линии характеристического рентгеновского излучения исследуемого элемента, а объем области взаимодействия пучка с образцом будет минимален [157]. Также нужно учитывать, что размер области взаимодействия электронного пучка увеличивается с увеличением ускоряющего напряжения и обратно пропорционален среднему атомному номеру образца.

Для высшего силицида марганца Mn_4Si_7 был проведен анализ глубины и формы области взаимодействия электронного пучка с кристаллом при различных ускоряющих напряжениях. Моделирование траекторий электронов в объеме кристалла проводилось методом Монте-Карло в программе CASINO [51].

На рис. 3-7 приведены графики траекторий электронов и глубина их проникновения в образец в зависимости от величины ускоряющего напряжения. Глубина проникновения меняется от 100 нм при 5 кВ до 2 мкм при 30 кВ. Энергия возбуждения *K α* -линий для кремния и марганца составляет 1,74 кэВ и 6 кэВ соответственно. Для анализа было выбрано значение ускоряющего напряжения 15 кВ в качестве оптимального так как, с одной стороны, данной энергии достаточно для генерации сильных *K*-линий анализируемых элементов, а, с другой стороны, максимальная глубина взаимодействия пучка с образцом не превышает 500 нм.

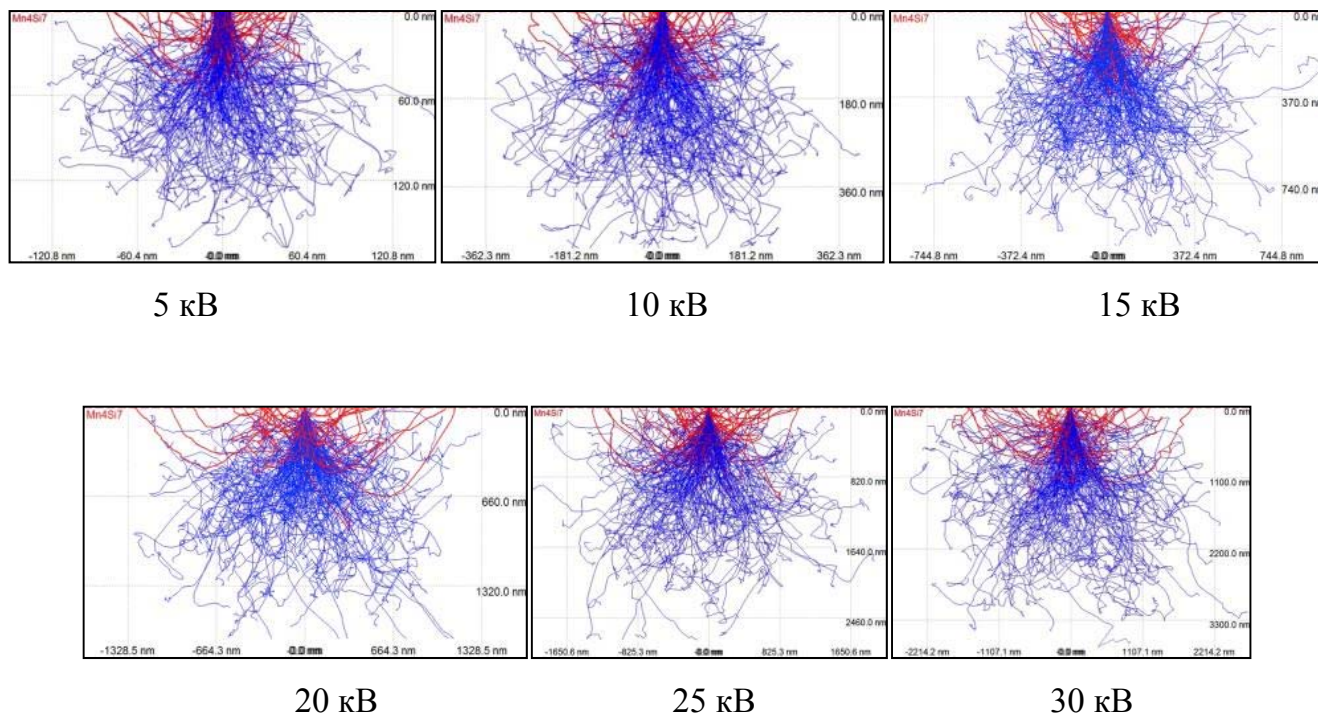


Рис. 3-7. Расчет траекторий движения электронов в образце ВСМ Mn_4Si_7 по методу Монте-Карло в зависимости от значений ускоряющего напряжения

В рассчитанных оптимальных условиях были получены серии энерго-дисперсионных рентгеновских спектров от мелких островков и их небольших сростков. Химический состав определялся как однородный и соответствовал соотношению элементов $\text{Si}:\text{Mn} \approx 1,7$. На рис. 3-8а приведен типичный ЭДС-спектр от островка ВСМ, на котором присутствуют сильные пики марганца и кремния. Для более точного определения концентрации элементов производилось длительное накопление ЭДС-сигнала для увеличения соотношения сигнал/шум.

Для анализа распределения элементов в образце была выбрана характерная область с островками ВСМ. Были построены карты распределения кремния и марганца при ускоряющем напряжении 15 кВ (рис. 3-8б). Совпадение карт распределения кремния и марганца в областях, где наблюдаются островки ВСМ, свидетельствует о гомогенном распределении элементов.

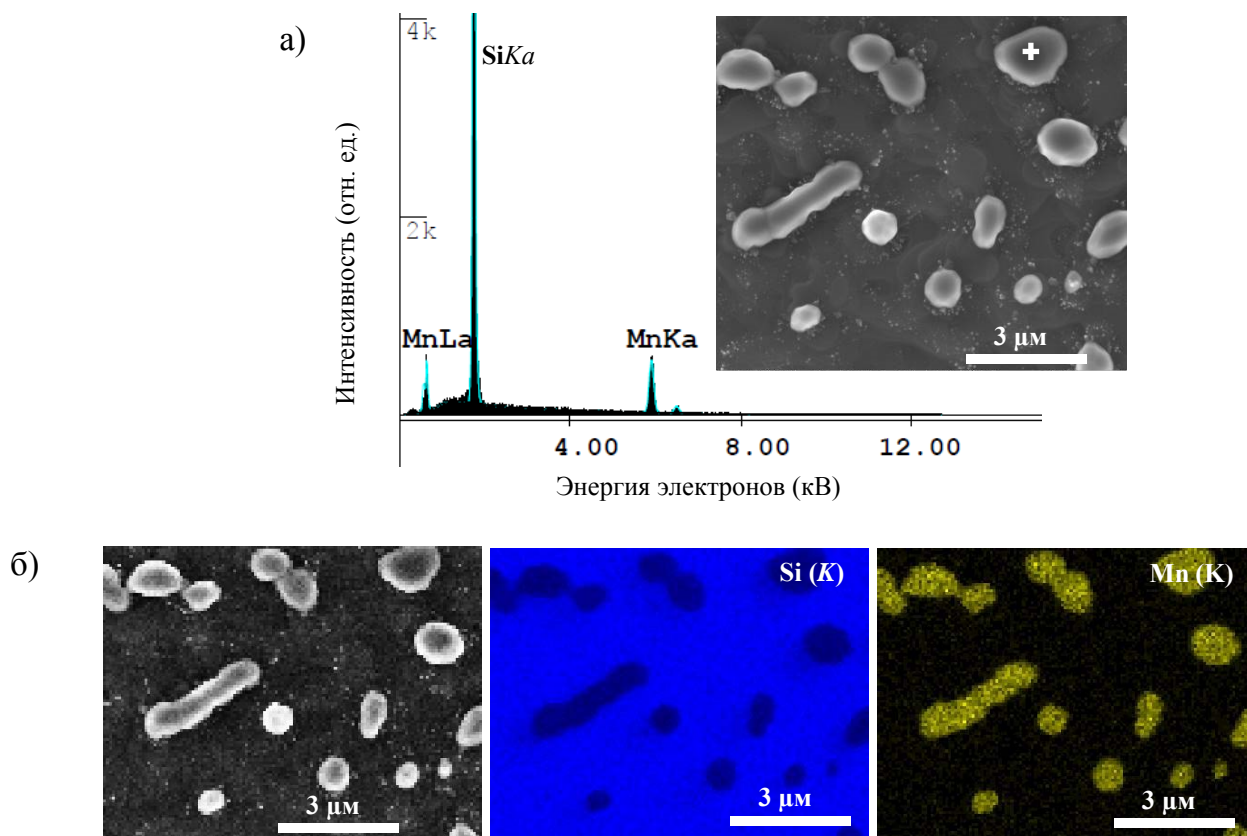


Рис. 3-8. Типичный энерго-дисперсионный рентгеновский спектр от островка ВСМ, отмеченный белым крестом на вставке – (а). Карты распределения кремния и марганца на начальной стадии роста пленки ВСМ в ампуле – (б).

3.3.1 Фазовый анализ пленок ВСМ

Кристаллическая структура, фазовый и химический состав, а также структура границы раздела островков ВСМ и подложки были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Для этого были подготовлены тонкие поперечные срезы образцов с помощью фокусированного ионного пучка. Для защиты приповерхностной области от зарядовых эффектов, возникающих в результате взаимодействия ионного пучка с образцом, проводилось локальное осаждение на его поверхность слоя платины. На рис. 3-9 представлено РЭМ-изображение одного из поперечных срезов на этапе утонения образца. Островки ВСМ (отмечены белыми стрелками) отчетливо выявляются как по контрасту, так и по морфологическим особенностям. На рис. 3-10 приведены светлопольные просвечивающие электронно-микроскопические снимки тонких поперечных срезов разных островков ВСМ. Наблюдаемые на поверхности подложки кремния округлые островки диаметром до 1 мкм

имеют в поперечном сечении эллипсоидную форму с аспектным соотношением $\sim 0,5$. В основном островки погружены «внутри» подложки на глубину ~ 200 нм. Высота, как отдельных островков, так и небольших сростков, практически одинакова и составляет ~ 500 нм. По-видимому, такая высота островка является энергетически выгодной. После ее достижения островки растут латерально. Наблюдается изменение рельефа подложки: между островками ВСМ образуются кратеры. Глубина, так называемых кратеров может достигать 200 нм.

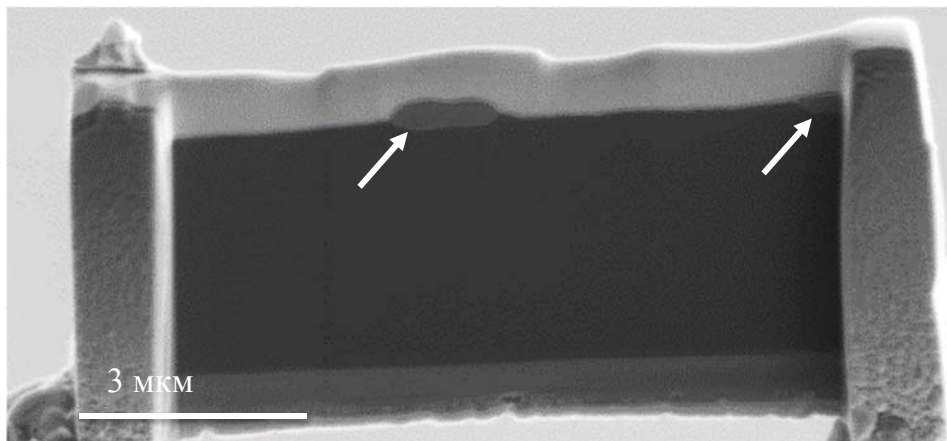


Рис. 3-9. Образец поперечного среза островков ВСМ (отмечены белыми стрелками) на подложке кремния, приготовленный методом фокусированного ионного пучка.

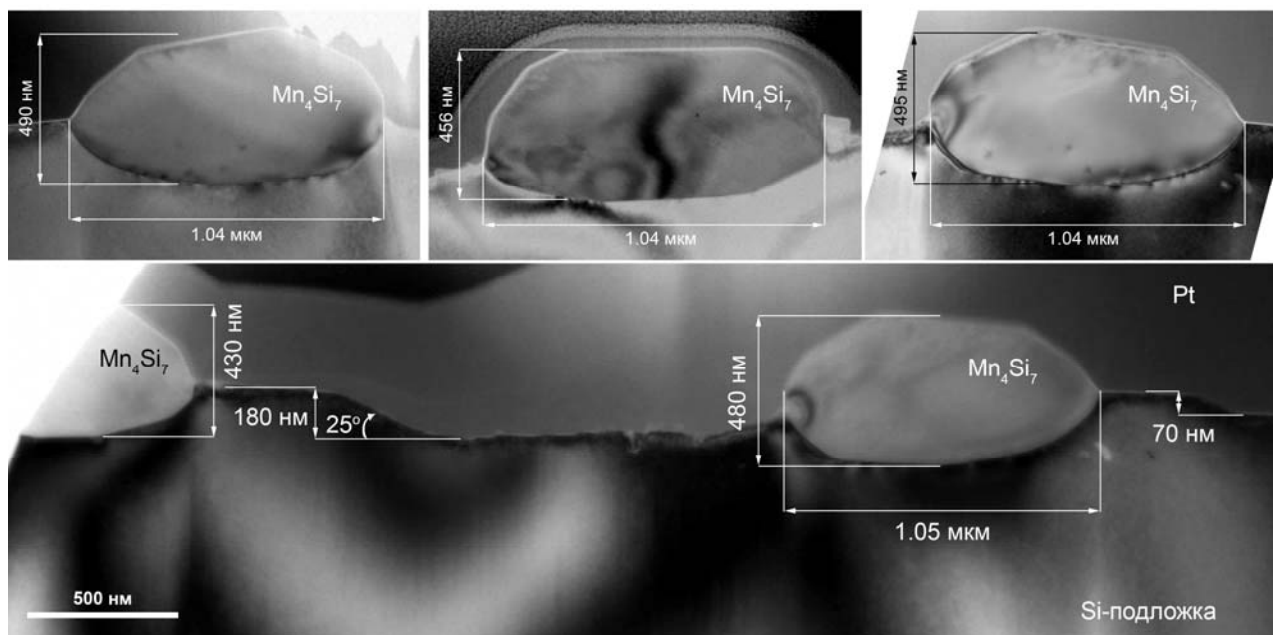


Рис. 3-10. Светлопольные просвечивающие электронно-микроскопические изображения поперечных сечений зерен ВСМ на кремниевой подложке.

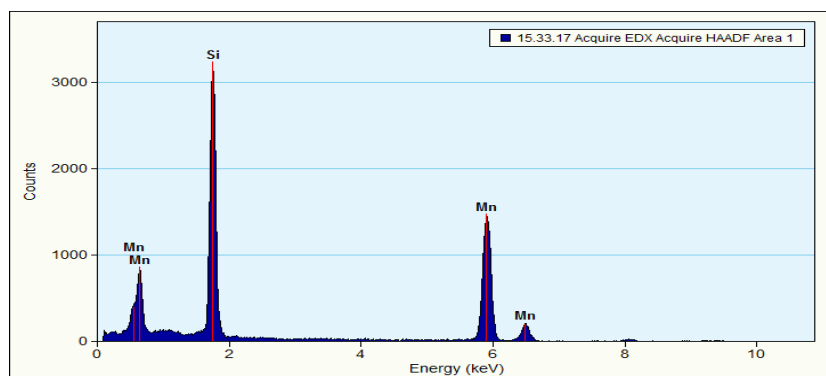


Рис. 3-11. Типичный ЭДС-спектр от тонкого островка ВСМ, полученный в просвечивающем электронном микроскопе.

Электронно-микроскопические снимки поперечных срезов показали, что островки имеют монокристаллическую структуру. Проведенный ЭДС-анализ подтвердил стехиометрическое соотношение марганца и кремния, соответствующее высшему силициду марганца (рис. 3-11). В островках не были обнаружены включения других фаз и, в частности, фазы моносилицида марганца $MnSi$. Данный факт позволяет предположить, что рассматриваемый метод получения пленок ВСМ может быть использован для получения однофазных пленок ВСМ с целью их практического применения.

Фазовый анализ островков проводился методом дифракции электронов. Были получены серии электронограмм при различных положениях образца относительно пучка электронов. Индицирование электронограмм проводилось в программном пакете Gatan Digital Micrograph. Измеренные межплоскостные расстояния и углы между векторами дифрагированных пучков сопоставлялись с кристаллографическими данными для известных фаз силицидов марганца. Наилучшее соответствие экспериментальных и расчётных данных было найдено для тетрагональной фазы высшего силицида марганца (пр.гр. $P\bar{4}c2$) с параметрами элементарной ячейки $a=0,552$ нм, $c=1,751$ нм, что соответствует Mn_4Si_7 [3]. На рис. 3-12 приведены примеры расшифровки типичных дифракционных картин, полученных от островков ВСМ. Для подтверждения корректности определения фазы силицида марганца было проведено моделирование дифракционных картин. На рис. 3-13 представлены расчетные электронограммы для тетрагональной фазы Mn_4Si_7 при ориентации падающего пучка электронов вдоль направлений $[552]$, $[021]$, $[441]$ и $[881]$. Они соответствуют экспериментально полученным электронограммам.

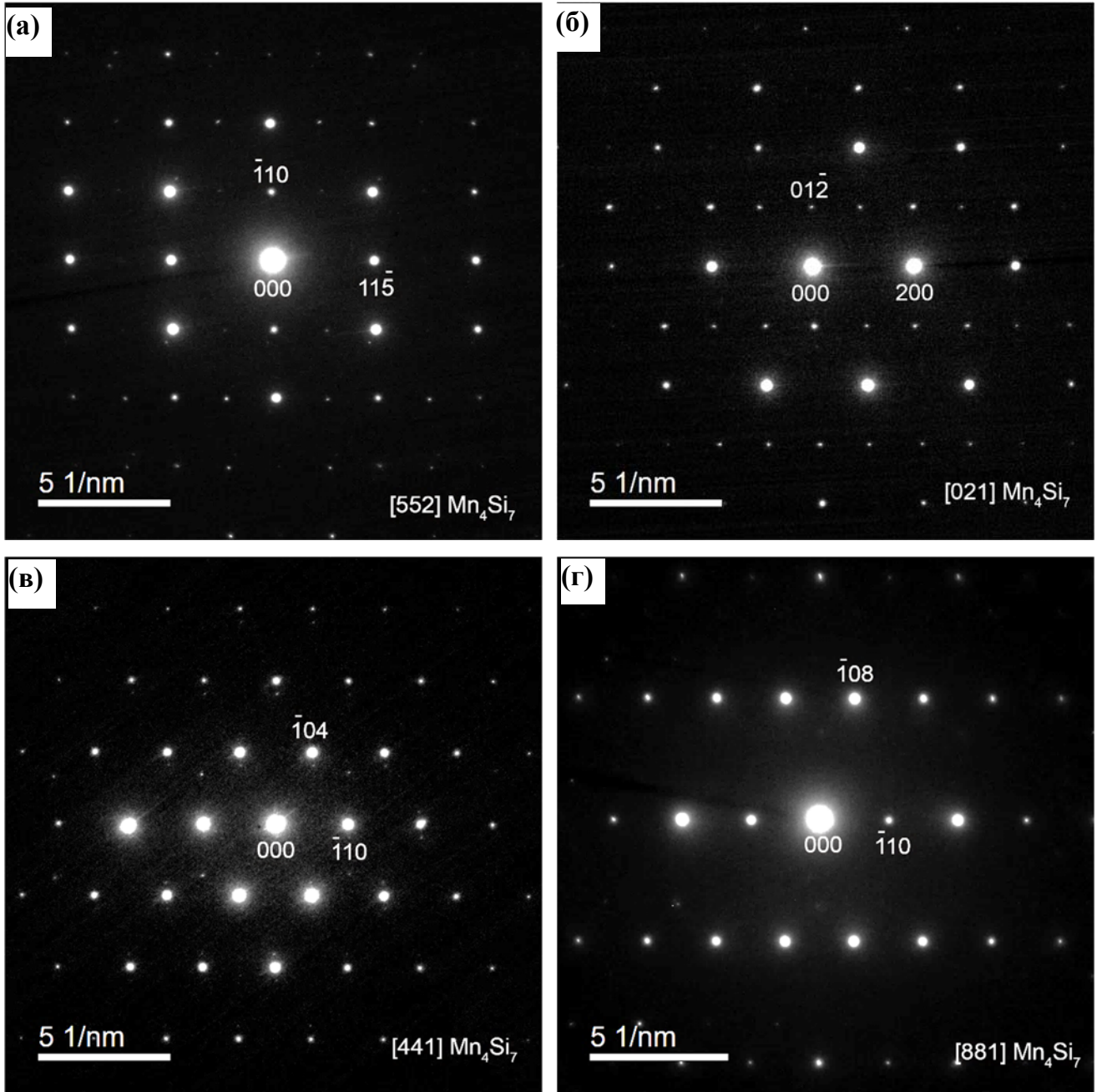


Рис. 3-12. Типичные электронограммы, полученные от островков ВСМ. Дифракционные картины были расшифрованы в тетрагональной фазе Mn_4Si_7 . Оси зон соответствуют: $[552]$ (а), $[021]$ (б), $[441]$ (в) и $[881]$ (г).

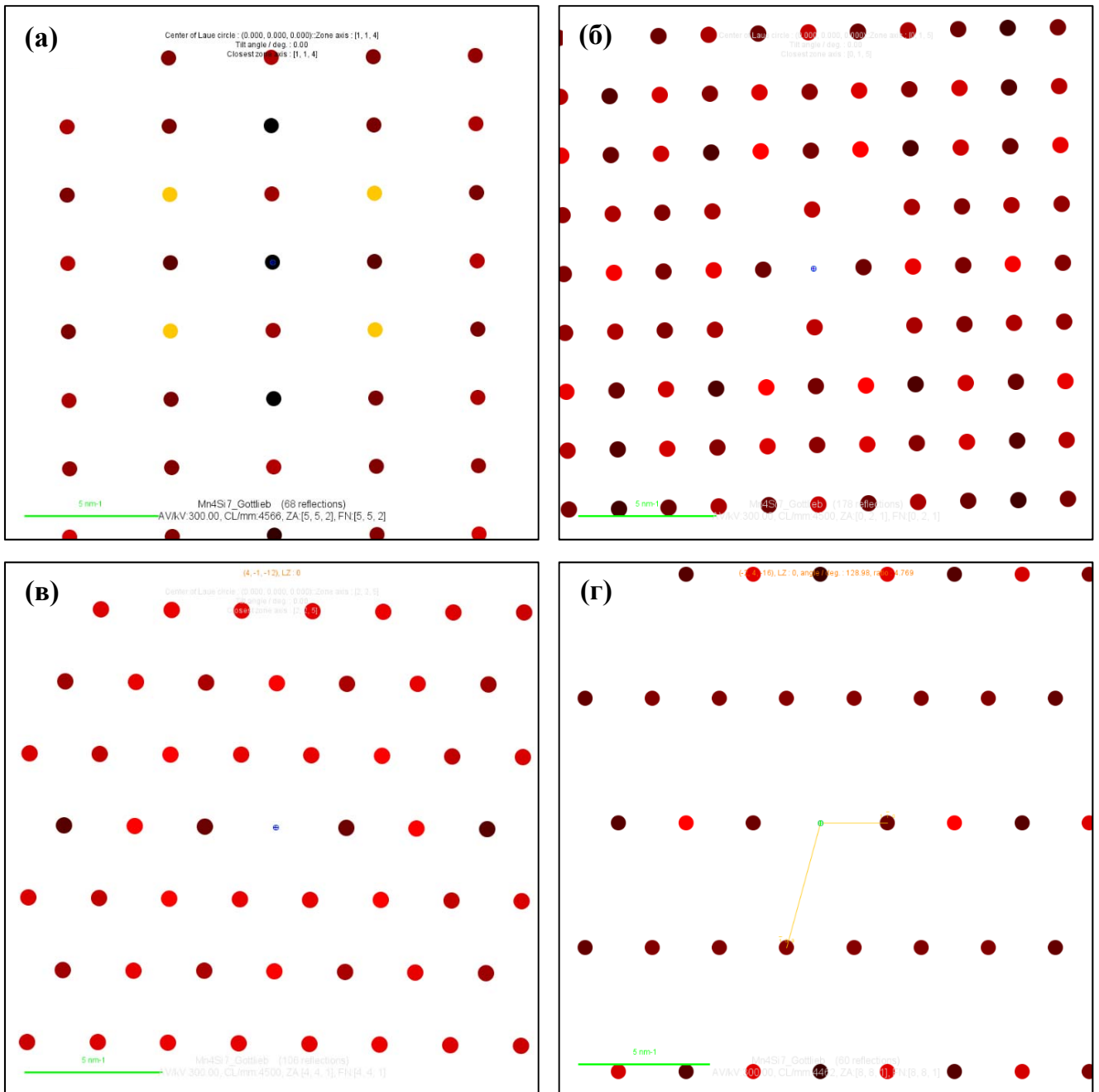


Рис. 3-13. Расчетные электронограммы для фазы Mn_4Si_7 при ориентации пучка вдоль направлений: [552] (а), [021] (б), [441] (в) и [881] (г)

3.4 Определение ориентационных соотношений пленки VCM и подложки кремния

В пленочных термоэлектрических материалах структура границ раздела пленка/подложка играет ключевую роль в процессах тепло- и электропереноса. В зависимости от типа структуры границы раздела (когерентной, полукogerентной или некогерентной) может происходить как полное, так и частичное рассеяние фононов и

носителей заряда, что снижает теплоперенос. Данные процессы значительно влияют на термоэлектрические свойства конечного устройства. Поэтому возникает необходимость детального изучения границы раздела пленка/подложка. В настоящей работе структура границы раздела пленка ВСМ/подложка была исследована методами электронной дифракции и высокоразрешающей растровой просвечивающей электронной микроскопии. На первом этапе были определены ориентационные соотношения островов ВСМ и подложки кремния.

На рис. 3-14а представлена дифракционная картина от границы раздела островков ВСМ/подложка кремния. Анализ дифракционных данных показал, что зерно силицида марганца ориентировано направлением $[443]\text{Mn}_4\text{Si}_7$ параллельно падающему пучку электронов, а кремниевая подложка - направлением $[101]\text{Si}$. Граница раздела проходит параллельно плоскости $(1\bar{1}\bar{1})\text{Si}$ и под углом $\sim 4^\circ$ к плоскости $(\bar{1}\bar{2}4)\text{Mn}_4\text{Si}_7$. Более детальный анализ ориентации кристаллов в приграничной области показал, что зерно силицида марганца отклонено от точного положения оси зоны на 1.21° . Уточнение было проведено по дифракционной картине, полученной от островка ВСМ (рис. 3-14б). Таким образом, можно выделить следующее ориентационное соотношение:

$$(\bar{1}\bar{2}4)[443]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (1\bar{1}\bar{1})[101]\text{Si} \quad (\text{OC3-1})$$

Уточнение установленных ориентационных соотношений было выполнено с помощью моделирования расчётной электронограммы путем совмещения стереографических проекций кристаллов Mn_4Si_7 и Si при условии параллельности направлений $[443]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [101]\text{Si}$ и $(\bar{1}\bar{2}4)\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (1\bar{1}\bar{1})\text{Si}$ (рис. 3-15). Совпадение направлений и плоскостей при совмещении стереографических проекций от двух кристаллов указывает на то, что ориентационные соотношения, определенные из дифракционной картины, верны.

На основании полученных ориентационных соотношений можно оценить несоответствие межатомных расстояний зерна ВСМ и подложки кремния. Величина рассогласований межплоскостных расстояний $(1\bar{1}0)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $(11\bar{1})\text{Si}$ оценивается следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{d_{\text{Mn}_4\text{Si}_7} - d_{\text{Si}}}{1/2(d_{\text{Mn}_4\text{Si}_7} + d_{\text{Si}})} \times 100\%, \quad (3-5)$$

где $d(110)_{\text{Mn}_4\text{Si}_7}=0,39074$ нм, $d(111)_{\text{Si}}=0,31355$ нм. Отсюда $\varepsilon=21,9\%$. Такое значение ε характерно для полукогерентной границы раздела.

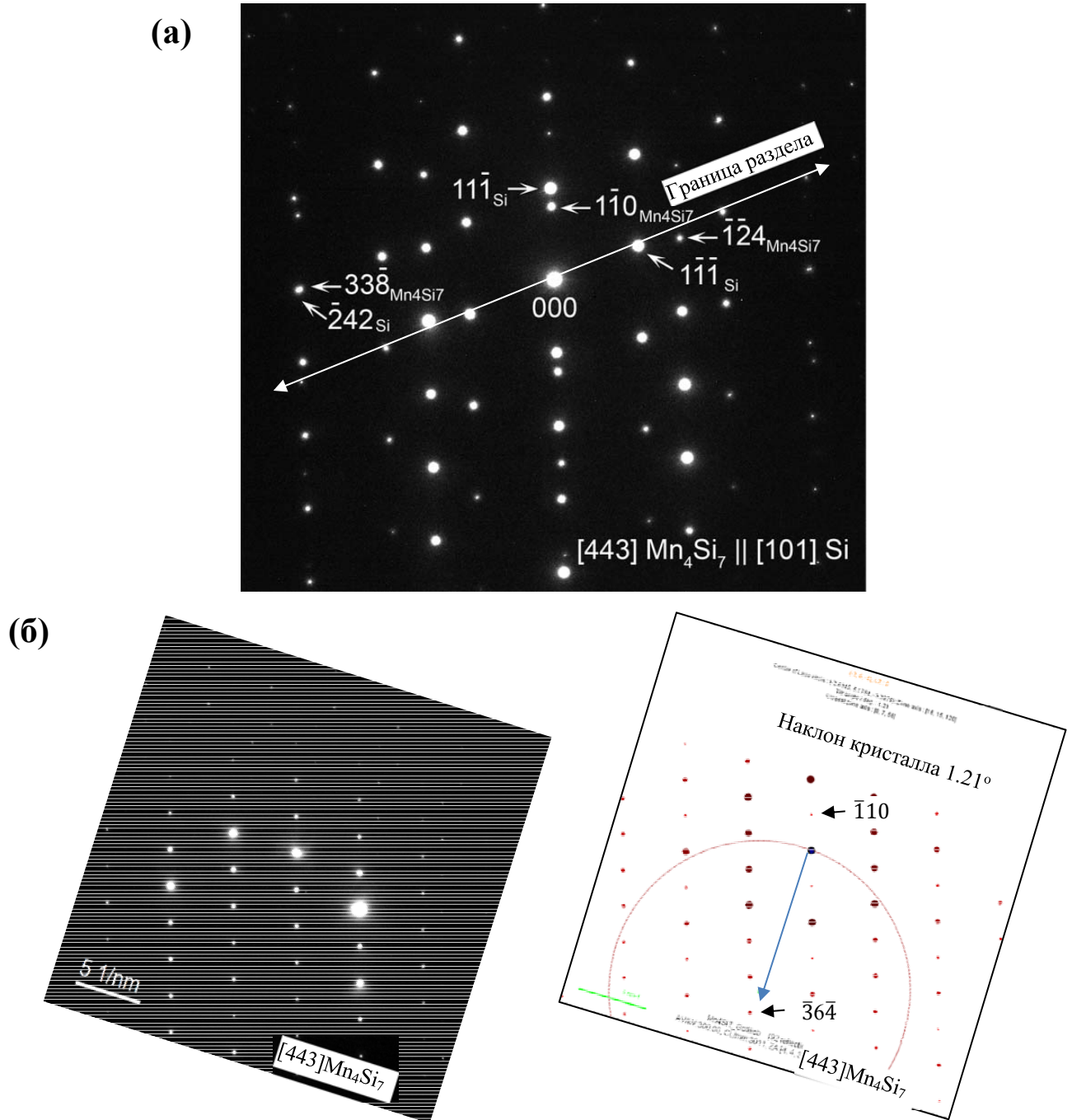


Рис. 3-14. Дифракционная картина от границы раздела зерна ВСМ и подложки кремния (а). Определение угла отклонения кристалла ВСМ от оси зоны $[443]$ путем сопоставления экспериментальной и расчётных электронограмм (б).

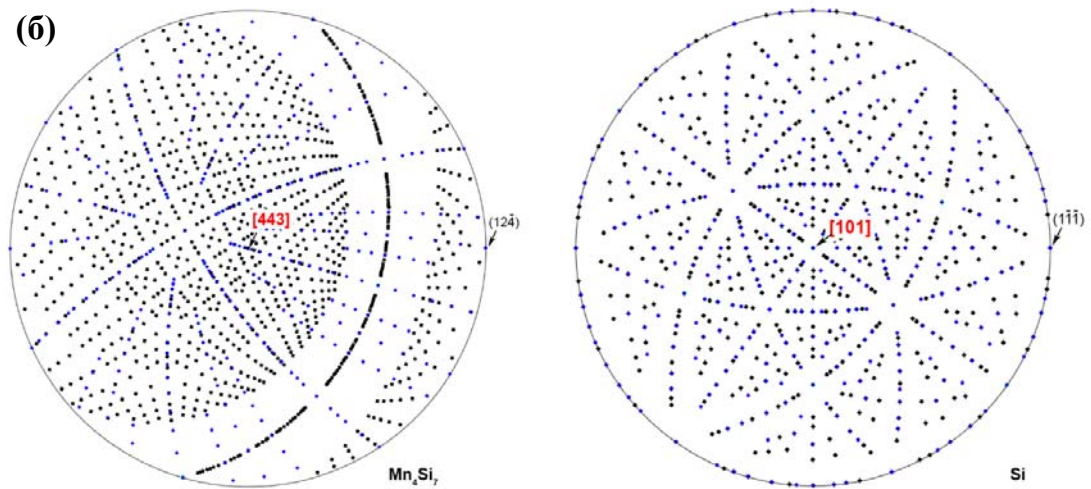
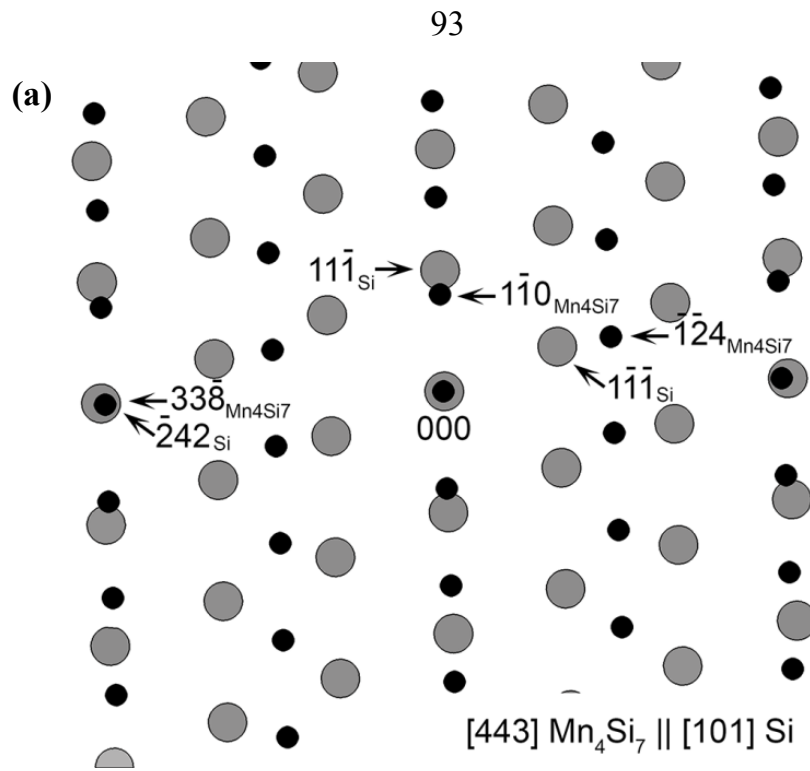


Рис. 3-15. Расчётная двухфазная дифракционная картина от границы раздела зерно ВСМ/Si-подложка (а). Сопоставление стереографических проекций для кристалла ВСМ и подложки Si при условии параллельности направлений $[443]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [101]\text{Si}$ (б).

3.5 Структура границы раздела пленки ВСМ и подложки кремния

Полученные ранее картины дифракции электронов позволили нам определить фазовый состав и точную ориентацию кристаллов на границе раздела ВСМ/подложка.

Для отработки технологии получения пленок необходима информация о структуре границы раздела пленка/подложка. Был проведен детальный анализ границы раздела на начальной стадии формирования пленки ВСМ методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

В соответствии с выявленными ориентационными соотношениями было проведено исследование структуры приграничной области. Просвечивающее электронно-микроскопическое изображение границы раздела приведено на рис. 3-16. На рис. 3-16а виден дефект упаковки (отмечен стрелками) с центром зарождения на границе раздела. На рис. 3-16б представлено ВРЭМ-изображение границы раздела, на котором наблюдается резкая межфазная граница, на рис. 3-16 в приведен увеличенный фрагмент изображения границы раздела. Методом быстрого преобразования Фурье была получена дифрактограмма от изображения рис. 3-16в,е. С помощью фильтрации ВРЭМ-изображения по рефлексам $11\bar{1}\text{Si}$ и $1\bar{1}0\text{Mn}_4\text{Si}_7$ была построена карта распределения плоскостей $(111)\text{Si}$ и $(110)\text{Mn}_4\text{Si}_7$, рис. 3-16г-д. Наблюдается сетка дислокаций несоответствия вдоль границы раздела. Для наглядности карта наложена на ВРЭМ изображение границы раздела (рис. 3-16д).

Результаты анализа структуры межфазной области приведены на рис. 3-17. Соответствующие дифрактограммы даны на вставках. Для получения дополнительной информации о достоверности определения ориентации кристалла и его состава было проведено моделирование с учетом оптических характеристик электронного микроскопа. Были построены серии ВРЭМ-изображений кристаллов в зависимости от толщины образца и величины дефокусировки микроскопа для Mn_4Si_7 и Si (рис. 3-18). Наилучшее совпадение расчетных данных с экспериментальными результатами получено для фазы 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.). Для подложки кремния угол наклона составил $0,1^\circ$, толщина кристалла 22,27 нм, дефокус 40 нм (вставки А1 и А2 на рис.3-17).

На фильтрованном ВРЭМ-изображении, полученном с использованием рефлексов $11\bar{1}\text{Si}$ и $1\bar{1}0\text{Mn}_4\text{Si}_7$, выявляется сетка дислокаций несоответствия на границе раздела: на четыре плоскости $(1\bar{1}0)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ приходится пять плоскостей $(11\bar{1})\text{Si}$ (рис.3-16г).

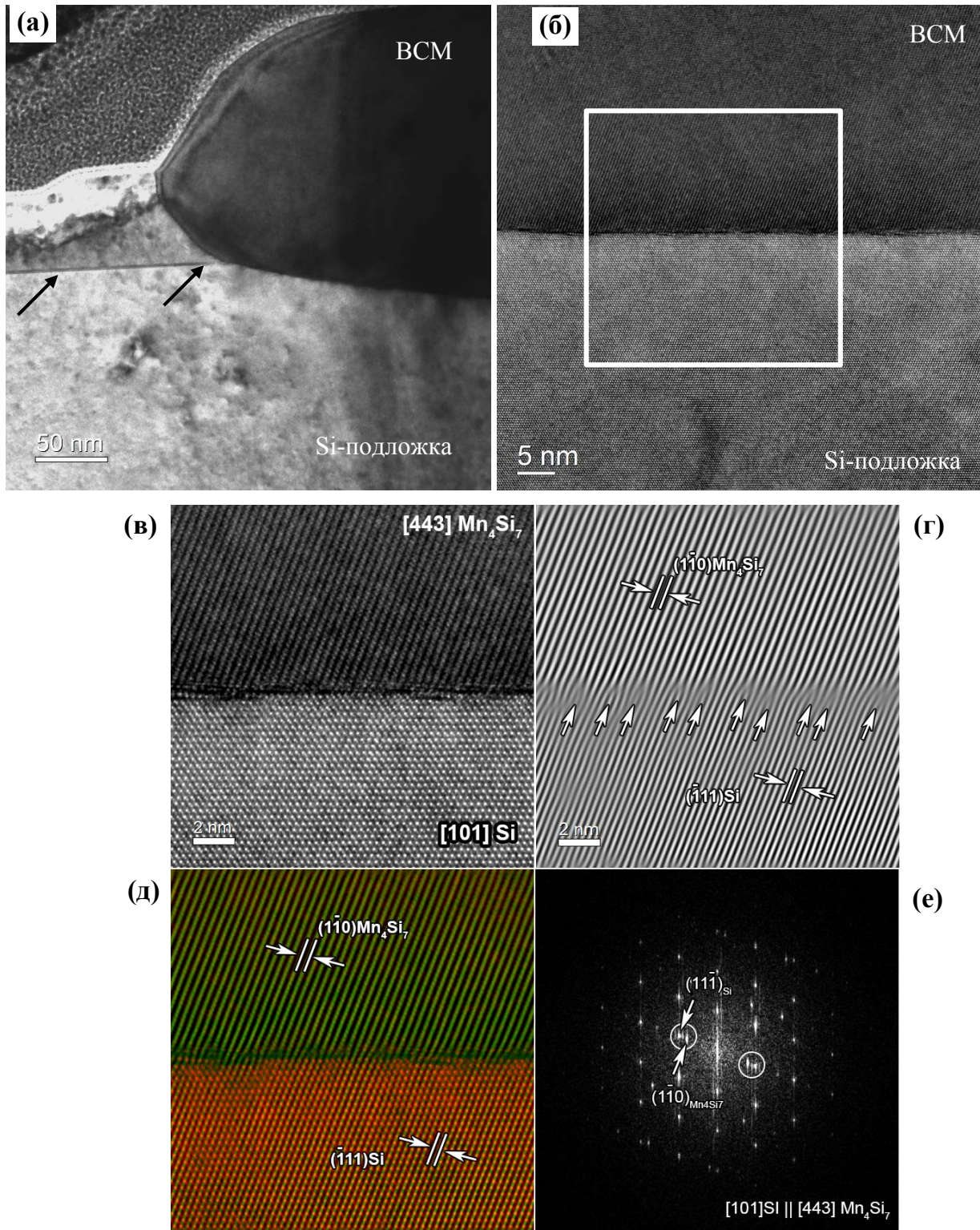


Рис. 3-16. Светлопольное ПЭМ и ВРЭМ-изображение границы раздела силицид марганца/кремний (а) и (б). Увеличенный участок границы раздела (в), карта распределения плоскостей (111)Si и (110)Mn₄Si₇ (г), а также монтаж наложения ВРЭМ и фильтрованных изображений (д) и дифрактограмма с отмеченными рефлексами, по которым проводилась фильтрация (е).

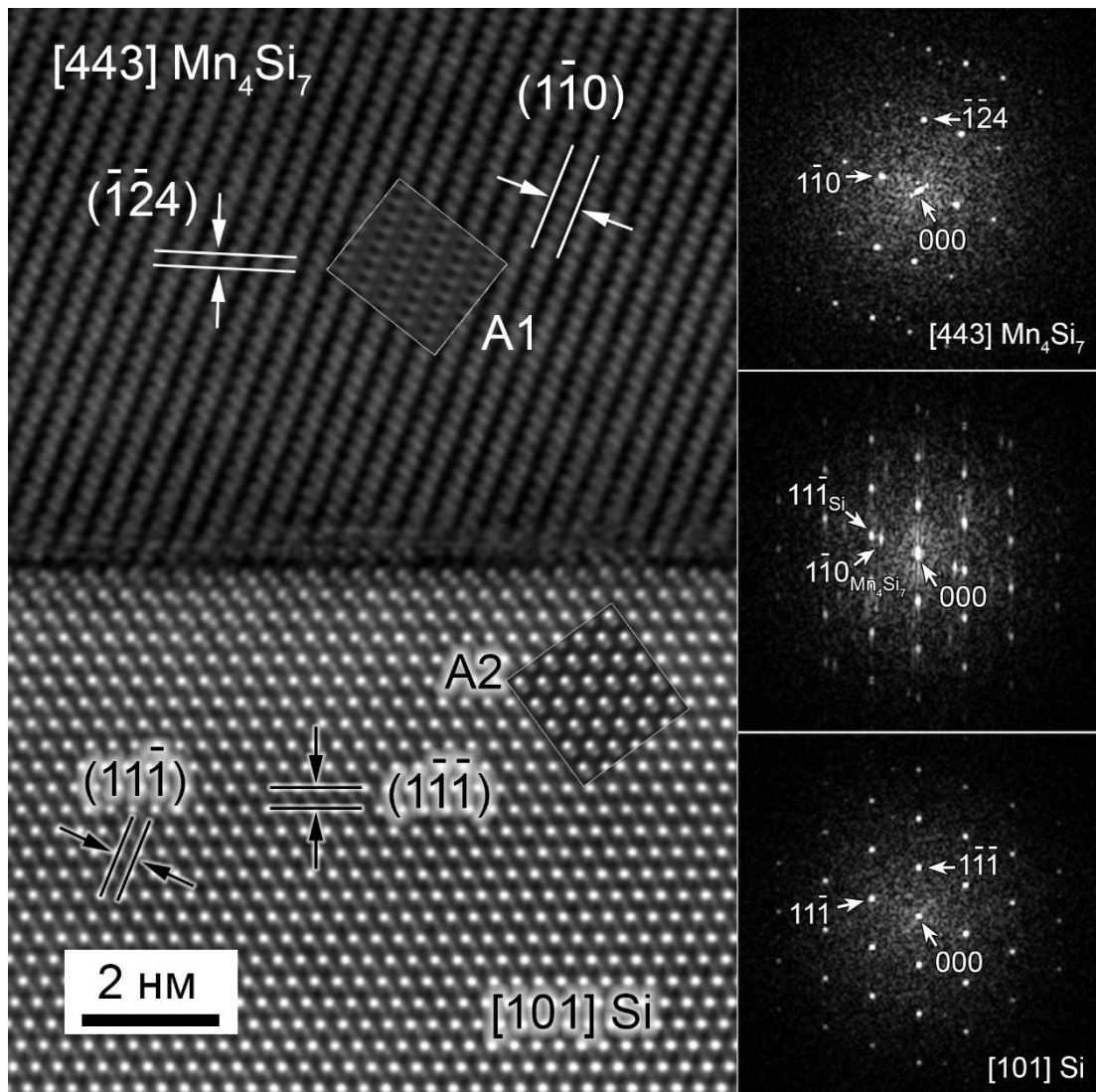


Рис. 3-17. Высокорастворяющее просвечивающее электронно-микроскопическое изображение границы раздела пленки Mn_4Si_7 и Si-подложки. Дифрактограммы, полученные методом быстрого преобразования Фурье выделенных областей ВРЭМ-изображения – пленки Mn_4Si_7 , границы раздела и кремниевой подложки. Вставки A1 и A2 - моделированные ВРЭМ-изображения для фазы Mn_4Si_7 (ось зоны $[443]$) и подложки (ось зоны $[101]\text{Si}$).

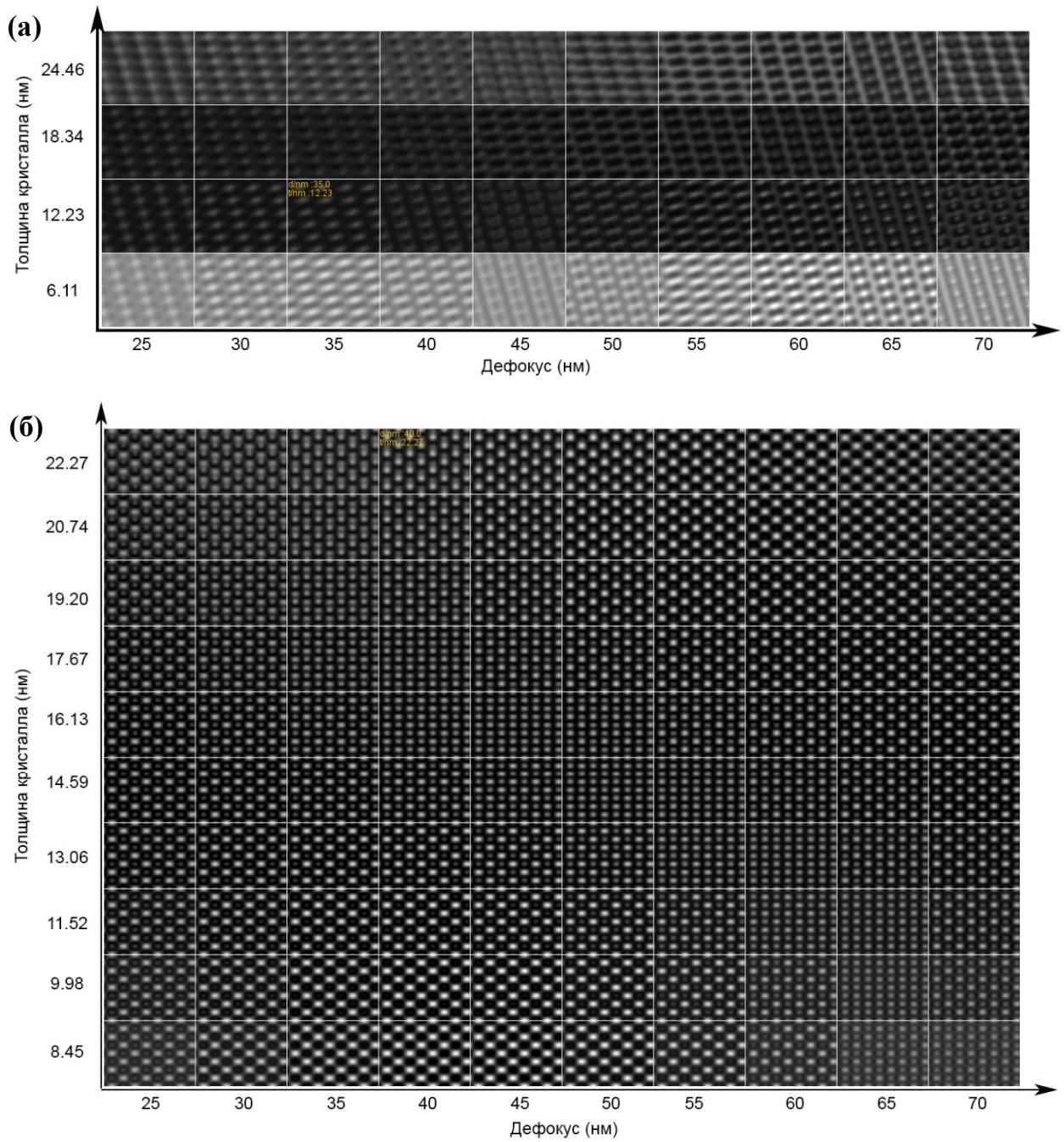


Рис. 3-18. Серии расчётных изображений для фазы Mn_4Si_7 (а) и для подложки кремния (б), построенных для разных величин дефокусировок (ось абсцисс) и толщины кристалла (ось ординат).

3.7 Уточнение структуры границы раздела методами моделирования

Уточнение структуры границы раздела силицид марганца/кремний было проведено в два этапа: сначала была построена модель атомной структуры границы раздела, далее

на основе модели были рассчитаны высокоразрешающие электронно-микроскопические изображения, которые сопоставлялись с экспериментальными данными.

Построение модели атомной структуры границы раздела проводилось на основе установленных ориентационных соотношения. Как было отмечено ранее, зерно ВСМ было ориентированно плоскостью $(\bar{1}\bar{2}4)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ под углом 4° к границе раздела, подложка кремния ориентирована плоскостью $(1\bar{1}\bar{1})\text{Si}$. Были построены модели элементарных ячеек ВСМ и кремния с отмеченными параллельными плоскостями (рис. 3-19). На рисунке модели ориентированы направлениями $[101]\text{Si}$ и $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7$ нормально к плоскости рисунка. Элементарные ячейки ВСМ и кремния сориентированы с учетом параллельности указанных выше плоскостей и параллельности направлений $[101]\text{Si}$ и $[443]\text{Mn}_4\text{Si}_7$. Проводился выбор оптимальных расстояний между фазами на границе раздела, при этом учитывалось возможное смещение одного кристалла относительно другого в плоскости границы раздела. Серии различных моделей были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методом высокоразрешающей просвечивающей растровой электронной микроскопии. Одним из существенных преимуществ данного метода является пропорциональность контраста атомному номеру элемента. Учитывая это, можно более точно произвести уточнение предложенной модели структуры границы раздела.

Модель атомной структуры границы раздела, которая показала наилучшее совпадение с экспериментальными данными, представлена на рисунке 3-20. Модель состоит более чем из 5000 атомов кремния и марганца. На основе предложенной модели были рассчитаны высокоразрешающие просвечивающие растровые электронно-микроскопические изображения. Серии ВРПРЭМ-изображений для различных толщин кристалла представлены на рис. 3-21. Хорошее согласие предложенной модели и экспериментальных данных подтверждают профили распределения интенсивности изображений (рис. 3-22).

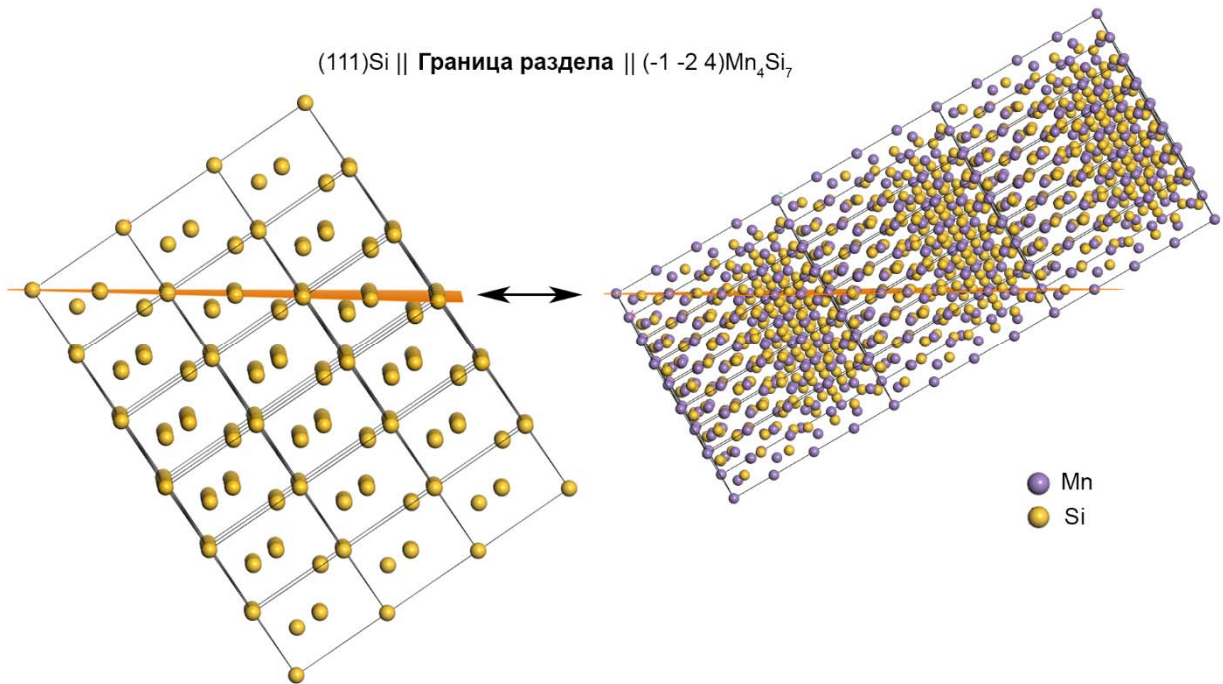


Рис. 3-19. Атомные модели кремния и ячейки ВСМ Mn_4Si_7 с выделенными параллельными плоскостями – $(111)\text{Si}$ и $(\bar{1}\bar{2}4)\text{Mn}_4\text{Si}_7$.

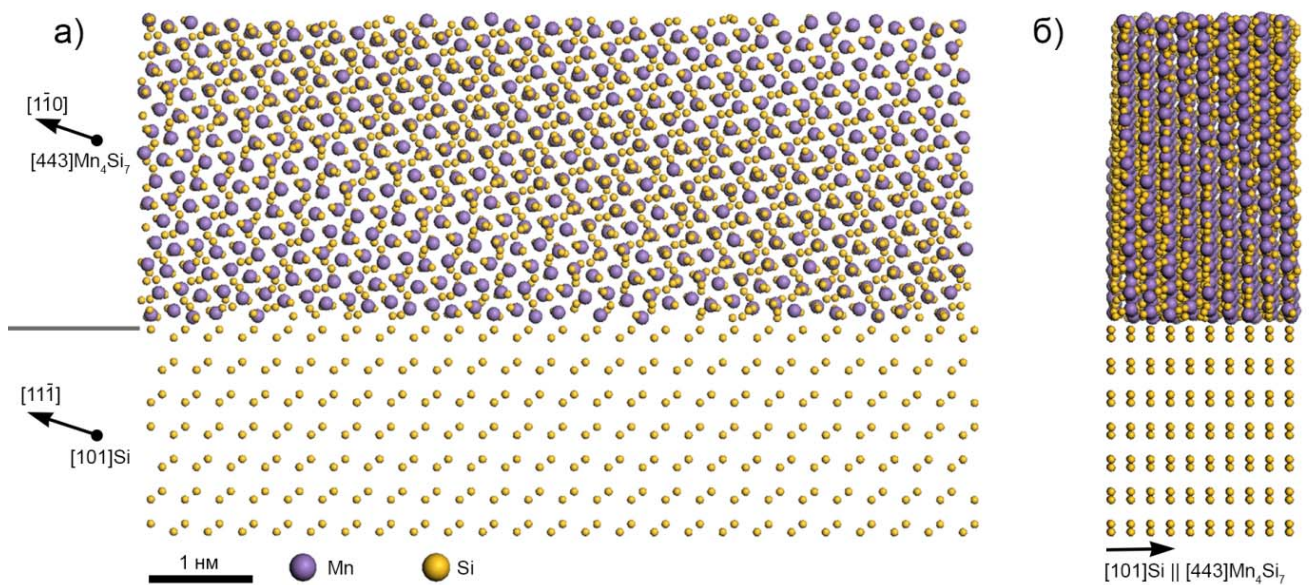


Рис. 3-20. Атомная модель границы раздела пленки высшего силицида марганца на кремниевой подложке. Стрелками указаны соответствующие направления в кристаллах Mn_4Si_7 и Si.

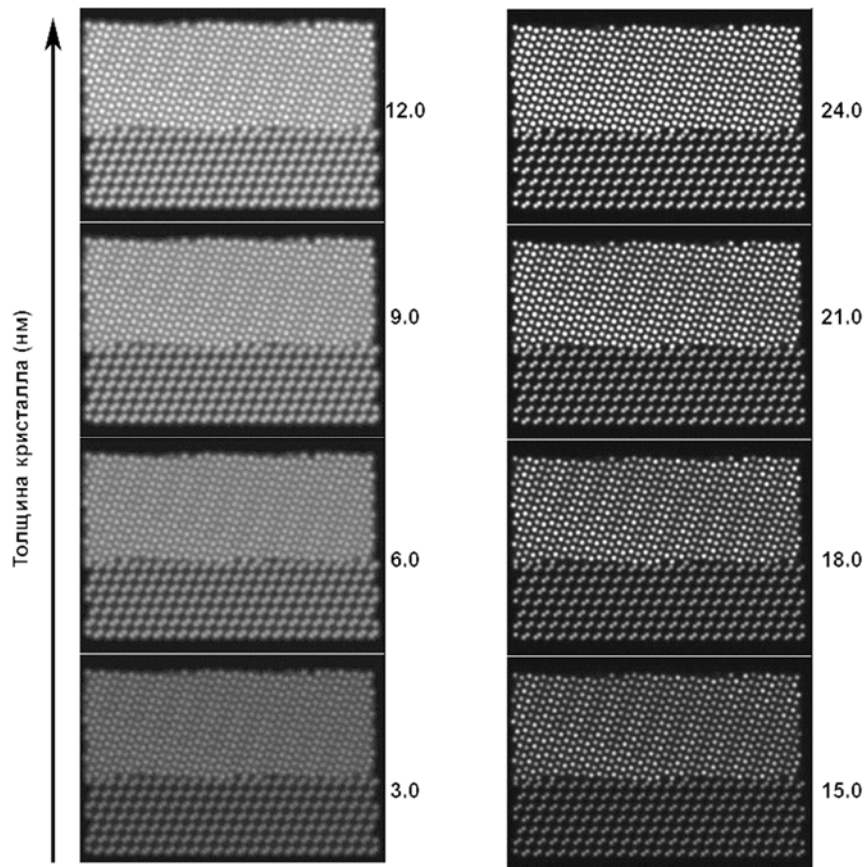


Рис. 3-21. Расчётные высокоразрешающие просвечивающее растровые электронно-микроскопические изображение границы раздела, построенные на основе предложенной модели границы раздела.

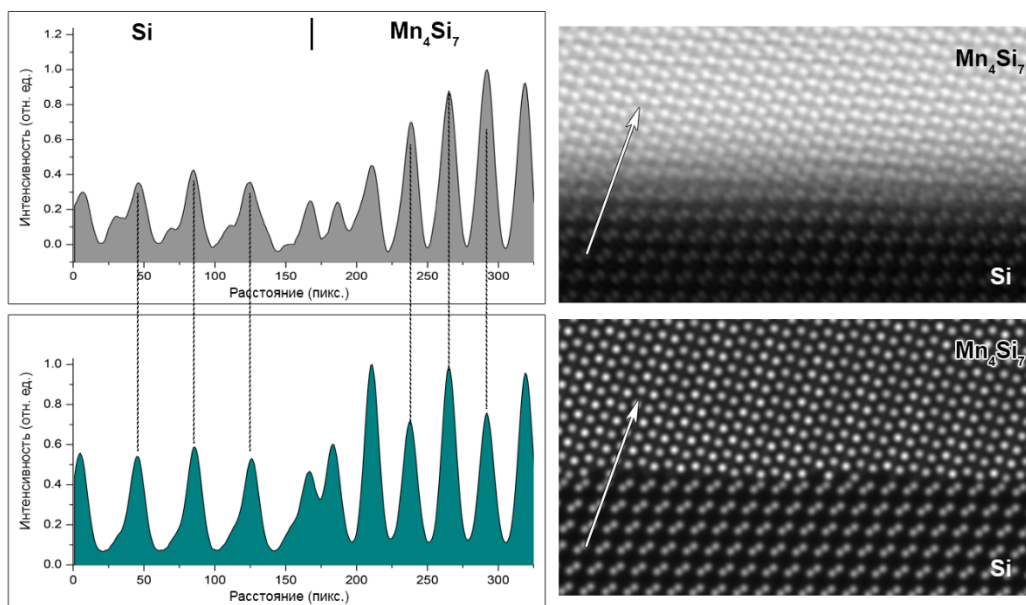


Рис. 3-22. Сопоставление профилей распределения интенсивности, построенных вдоль линии на экспериментальном и расчетном ВРПРЭМ-изображениях.

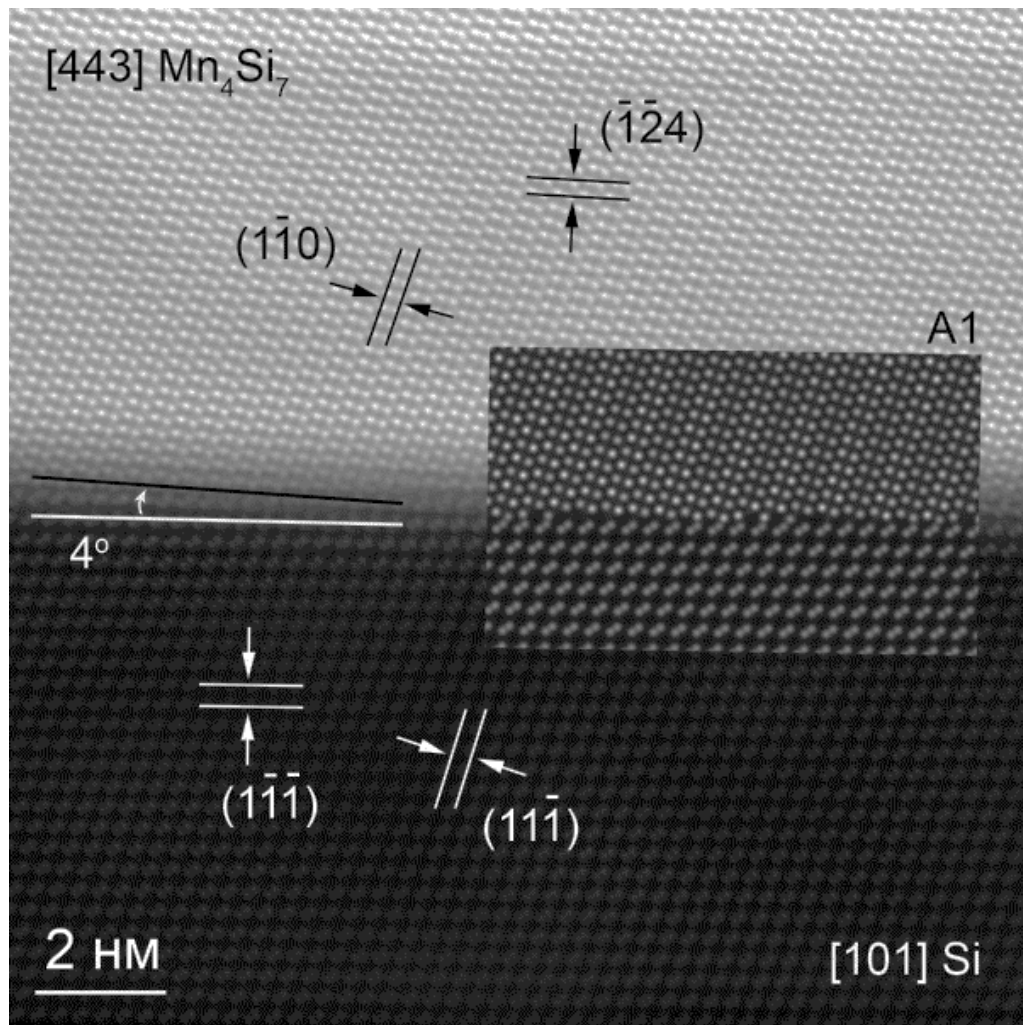


Рис. 3-23. Высокорастворяющее просвечивающее растровое изображение границы раздела с контрастом, пропорциональным атомному номеру элемента. Вставка A1 - расчетное ВРПЭМ-изображение в соответствии с построенной атомной моделью границы раздела.

На рис. 3-23 приведено экспериментальное ВРПЭМ-изображение границы раздела с атомным разрешением. Атомный номер кремния Z_{Si} - 16, марганца Z_{Mn} - 25; таким образом, светлый контраст в верхней части рисунка соответствует атомным колонкам марганца, более темный контраст в нижней части - колонкам кремния. Граница раздела пленка/подложка параллельна плоскости $(1\bar{1}\bar{1})\text{Si}$ и находится под углом 4° к плоскости $(\bar{1}\bar{2}4)\text{Mn}_4\text{Si}_7$. На границе раздела наблюдается ступенчатое изменение контраста атомных колонок, что свидетельствует об отсутствии промежуточных или переходных слоев на границе раздела пленка/подложка. Этот результат является очень важной структурной информацией, необходимой для корректной интерпретации

особенностей электрофизических свойств тонкопленочных систем ВСМ/Si-подложка. Он свидетельствует об отсутствии адсорбированных примесей на поверхности роста.

3.6 Анализ пространственных ориентаций зерен ВСМ в сплошной пленке, выращенной в ампуле

Заключительным этапом исследования пленок ВСМ, выращенных в ампуле, являлось выявление преимущественных ориентаций зерен сплошной пленки. Для решения данной задачи был использован метод дифракции обратно рассеянных электронов. Существенным преимуществом данного метода является возможность анализа ориентации большого количества зерен.

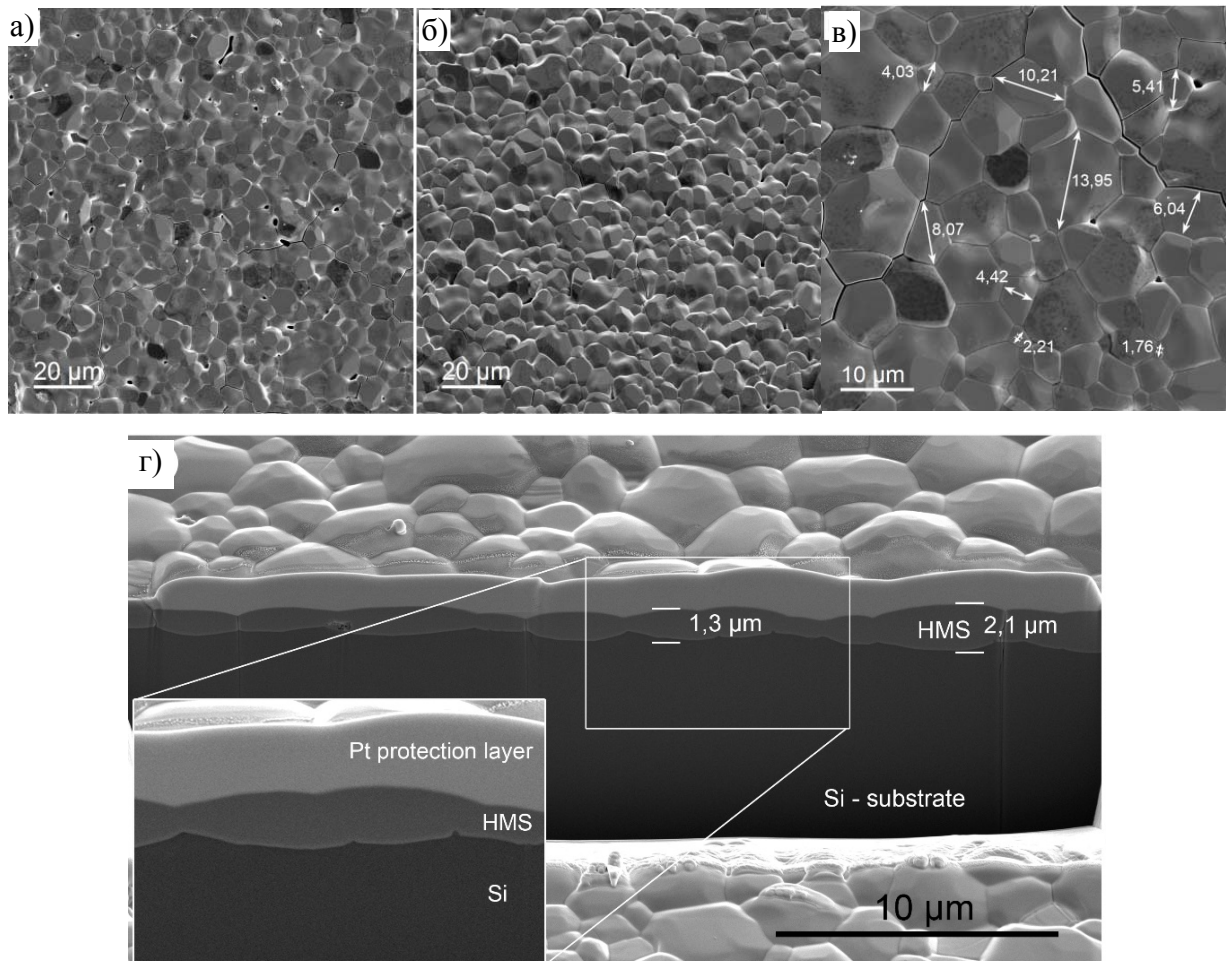


Рис. 3-24. РЭМ-изображения сплошной пленки ВСМ под углами наклона образца относительно электронного пучка 0° и 45° (а) и (б) соответственно. Характерные размеры зерен пленки ВСМ обозначены на рис. (в). Изображение поперечного сечения пленки ВСМ, полученное в режиме обратно рассеянных электронов (г).

На рис. 3-24 переведены РЭМ-изображения сплошной пленки ВСМ. Пленка имеет зеренную структуру, что отчетливо видно на РЭМ-изображениях, полученных без наклона образца (рис. 3-24а,в) и при наклоне на угол 45° (рис. 3-24б). На изображении, полученном при наклоне образца, выявляется неоднородность пленки по толщине, связанная, по-видимому, с различной скоростью роста зерен с разной ориентацией относительно подложки. Огранка зерен свидетельствует об их кристалличности. Типичные размеры зерен, приведенные на увеличенном РЭМ-изображении (рис. 3-24в), лежат в диапазоне от 2 до 10 мкм, средний размер зерна составляет 5.5 мкм. На рис.3-24г приведен поперечный срез пленки ВСМ. Толщина пленки в среднем составляет 1,5 мкм. Для защиты поверхностного слоя при травлении ионным пучком предварительно был нанесен слой платины. Анализ РЭМ-изображений, полученных в режиме обратно рассеянных электронов, не выявил наличия каких-либо выделений или включений в зернах ВСМ, что согласуется с полученными ранее ПЭМ-данными для отдельных островков ВСМ.

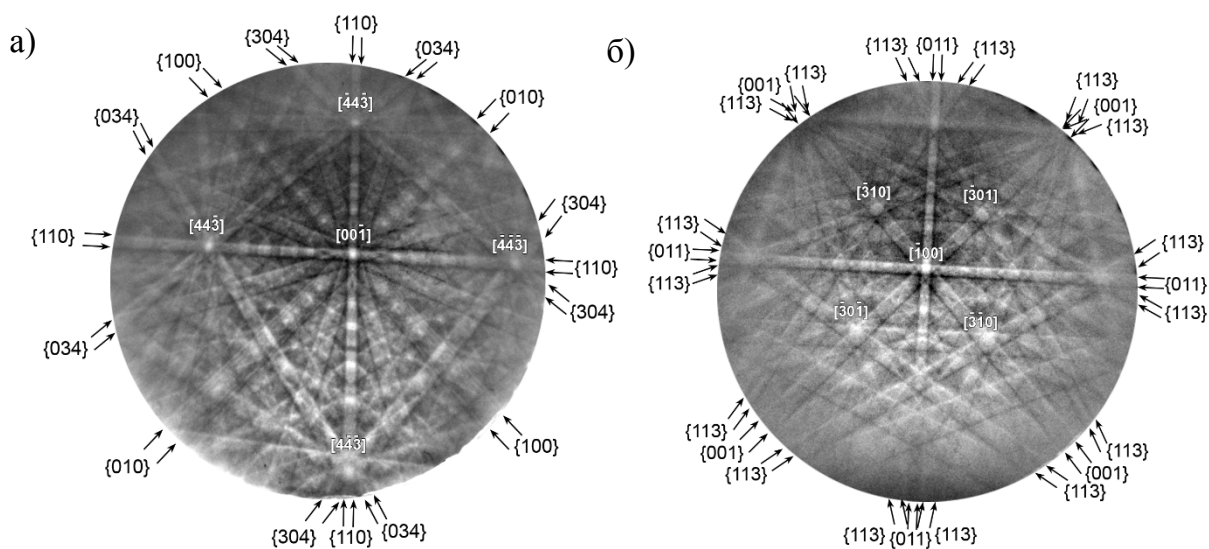


Рис. 3-25. Пример расшифровки дифракционных картин Кикучи от пленки ВСМ (а) и кремниевой подложки (б).

Ориентационные данные для пленки ВСМ и подложки устанавливались на основании расшифровки дифракционных картин Кикучи. На рис. 3-25 приведены примеры расшифровки дифракционных картин от пленки ВСМ и Si-подложки. Дифракционная картина от пленки расшифрована в тетрагональной фазе высшего силицида марганца Mn_4Si_7 (параметры элементарной ячейки: $a=0.552$ нм, $c=1.751$ нм, пр.

гр. $P\bar{4}c2$), что согласуется с данными [61], дифракционная картина от подложки расшифровывалась в кубической фазе кремния ($a=0.540$ нм, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) [68].

Таким образом, принимая во внимание результаты РФА, РЭМ, а также ПЭМ-данные анализа пленки на начальных стадиях роста, можно сделать вывод, что сплошные пленки ВСМ являются однофазными и имеют состав Mn_4Si_7 .

3.6.1 Текстуальный анализ ориентаций зерен ВСМ в сплошной пленке

Для получения статистической информации и выявления преимущественных ориентаций были проанализированы данные более чем 4000 зерен на участке размером 500×1500 мкм. Типичный фрагмент ориентационной карты, построенной по дифракционным картинам Кикучи, приведен на рис. 3-26. На рис. 3-26а приведено изображение, контраст которого пропорционален интенсивности дифракционных картин. Видно, что пленка имеет зеренную структуру. На рис. 3-26б приведена ориентационная карта с цветным обозначением различных ориентаций зерен ВСМ относительно лабораторной системы координат (привязана к гониометрическому держателю образца в электронном микроскопе). Нормаль (ND или НН) направлена перпендикулярно поверхности образца, направление прокатки (RD или НП) и перпендикулярное ему направление (TD или ПН) лежат в плоскости образца. Ориентации зерен ВСМ представлены согласно цветовой шкале ориентировок, приведенной на вставке. Ориентационная карта построена перпендикулярно НН направлению.

Для определения преимущественных ориентаций был проведен текстуальный анализ, при этом каждой дискретной ориентации зерен ВСМ приписывался вес. При проведении анализа учитывалась весовая доля каждой ориентации в зависимости от размера зерна. Результаты текстуального анализа зерен ВСМ представлены в виде ориентаций на обратных полюсных фигурах (ОПФ) (рис. 3-27).

Максимумы на ОПФ для монокристаллической подложки кремния соответствуют ориентации плоскостью $\{111\}Si$ перпендикулярно НН, плоскостью $\{112\}Si$ перпендикулярно НП и $\{101\}Si$ перпендикулярно ПН (рис. 3-27а). Ориентация зерен ВСМ с оценённой весовой долей приведена на ОПФ также в трех направлениях лабораторной системы координат (рис. 3-27б). Так как пленка ВСМ выращивалась на

монокристаллической подложке кремния $\{111\}$, то наиболее интересным было провести сопоставление ориентационных данных зерен ВСМ и подложки в НН направлении.

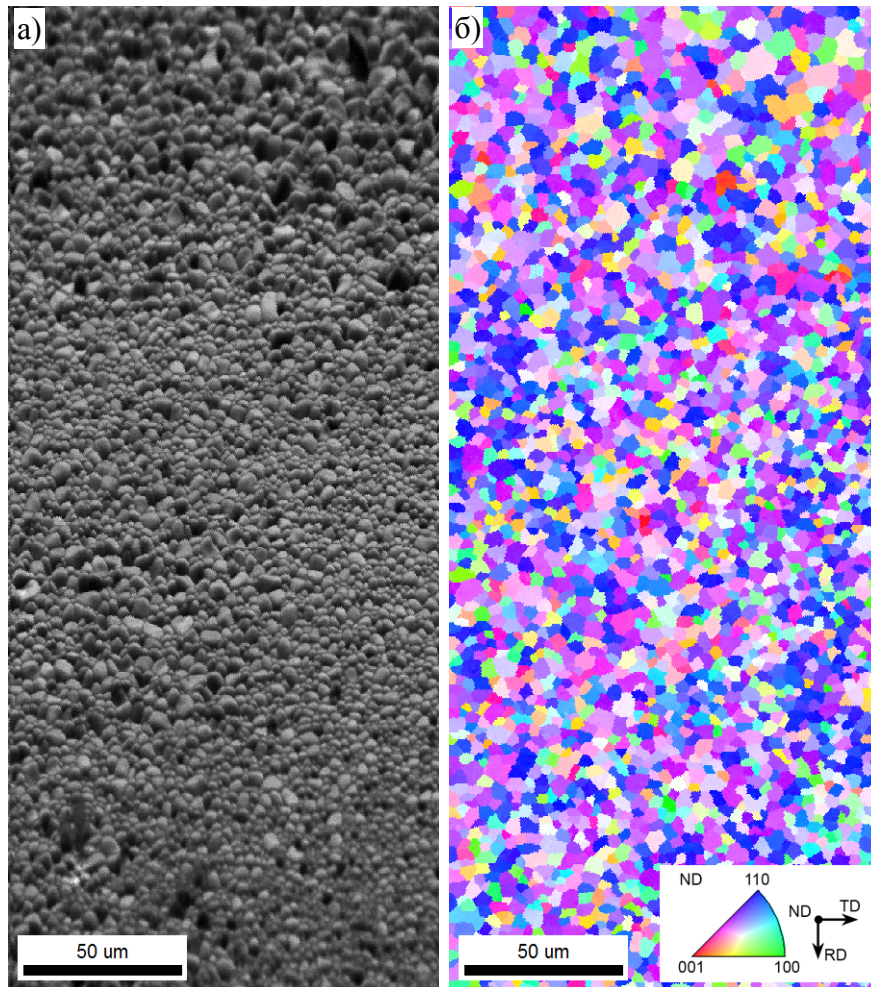


Рис. 3-26. Карта качества дифракционных картин (а) и ориентационная карта пленки ВСМ на подложке кремния $\{111\}$ (б). На вставке рис. (б) приведена цветовая шкала ориентаций зерен ВСМ плоскостями перпендикулярными НН направлению.

На ОПФ пленки ВСМ наблюдаются два сильных максимума, соответствующие ориентации плоскостями $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ параллельно плоскости подложки $\{111\}\text{Si}$. Угол отклонения от точных ориентаций составляет около 15° . Таким образом, с известным приближением можно говорить о формировании двухкомпонентной текстуры поликристаллической пленки ВСМ на подложке $\{111\}\text{Si}$.

На ОПФ пленки ВСМ наблюдаются максимумы около ориентаций плоскостями $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$, $\{338\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $\{001\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ перпендикулярно НП и $\{118\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$, $\{103\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$, $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $\{001\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ перпендикулярно ПН. Для подробного анализа

ориентаций зерен ВСМ было проведено разделение зерен, ориентированных плоскостью $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и плоскостью $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ параллельно плоскости $\{111\}\text{Si}$ (рис. 3-27в,г). Выделение зерен проводилось с учетом отклонения от заданной ориентации на угол до 10° .

Зерна ВСМ с ориентацией $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ в перпендикулярном ПН направлении имеют максимумы в ориентации плоскостями $\{001\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$, $\{118\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$, $\{338\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$, $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$. Анализ ориентаций зерен ВСМ выявил, что среди отмеченных ориентаций находятся кристаллографически эквивалентные: ориентации зерен плоскостями $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $\{118\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$, а также $\{338\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $\{001\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ эквивалентны при учете поворота кристалла на 60° в плоскости $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$. Таким образом, в перпендикулярном ПН направлении можно выделить только две преимущественные ориентации: $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{101\}\text{Si}$ и $\{001\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{101\}\text{Si}$. Ориентационные соотношения можно записать следующим образом:

$$(110)[\bar{1}\bar{1}0]\text{Mn}_4\text{Si}_7\|(111)[10\bar{1}]\text{Si} \quad (\text{OC3-2})$$

$$(110)[001]\text{Mn}_4\text{Si}_7\|(111)[10\bar{1}]\text{Si} \quad (\text{OC3-3})$$

Анализ зерен ВСМ с ориентацией $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$, показал, что перпендикулярно ПН направлению наблюдаются максимумы ориентации зерен плоскостями $\{103\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$. Данные ориентации также можно считать кристаллографически эквивалентными при учете поворота кристалла ВСМ на угол 60° в плоскости $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$. Таким образом, в перпендикулярном ПН направлении можно выделить одну преимущественную ориентацию $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{101\}\text{Si}$. Ориентационное соотношение можно записать следующим образом:

$$(113)[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7\|(111)[10\bar{1}]\text{Si} \quad (\text{OC3-4})$$

На рис. 3-28а и рис. 3-28б приведены ориентационные карты зерен ВСМ с двумя преимущественными ориентациями $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ параллельно $\{111\}\text{Si}$. Анализ графиков распределения зерен по размерам, приведенные на рис. 3-28в,г, показывает, что средний размер зерен составляет 4.2 мкм ($\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$) и 4.4 мкм ($\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$). Диапазон распределения зерен с ориентацией плоскостью $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ более узкий и составляет 1-6 мкм, для зерен с ориентацией плоскостью $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ 1-9 мкм. Анализ графиков распределения углов межзеренной разориентации, представленный на рис 3-28д,е показал, что у зерен $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ преимущественно

наблюдаются большеугловые разориентации без явных максимумов. Для зерен $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ картина похожая, но наблюдается пик в районе 60° .

Относительная доля зерен с преимущественной ориентацией $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ одинаковая и составляет около 20%. То есть в итоге 40% зерен ВСМ имеют преимущественную ориентацию.

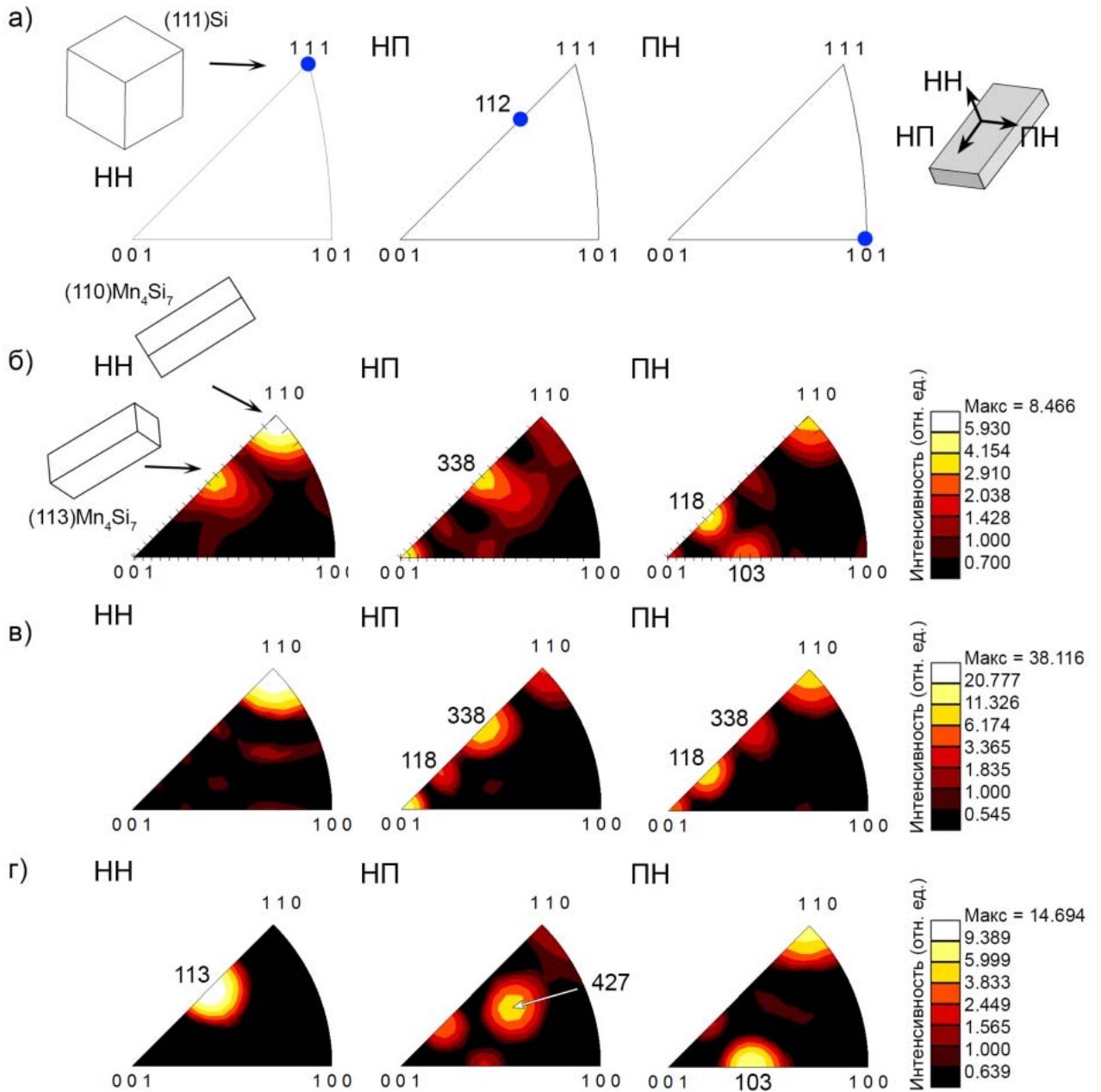


Рис. 3-27. Обратные полюсные фигуры с максимумами, соответствующими ориентации подложки кремния (а), зернам в пленке ВСМ (б) и зернам ВСМ, с ориентациями $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ - (в) и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ (г).

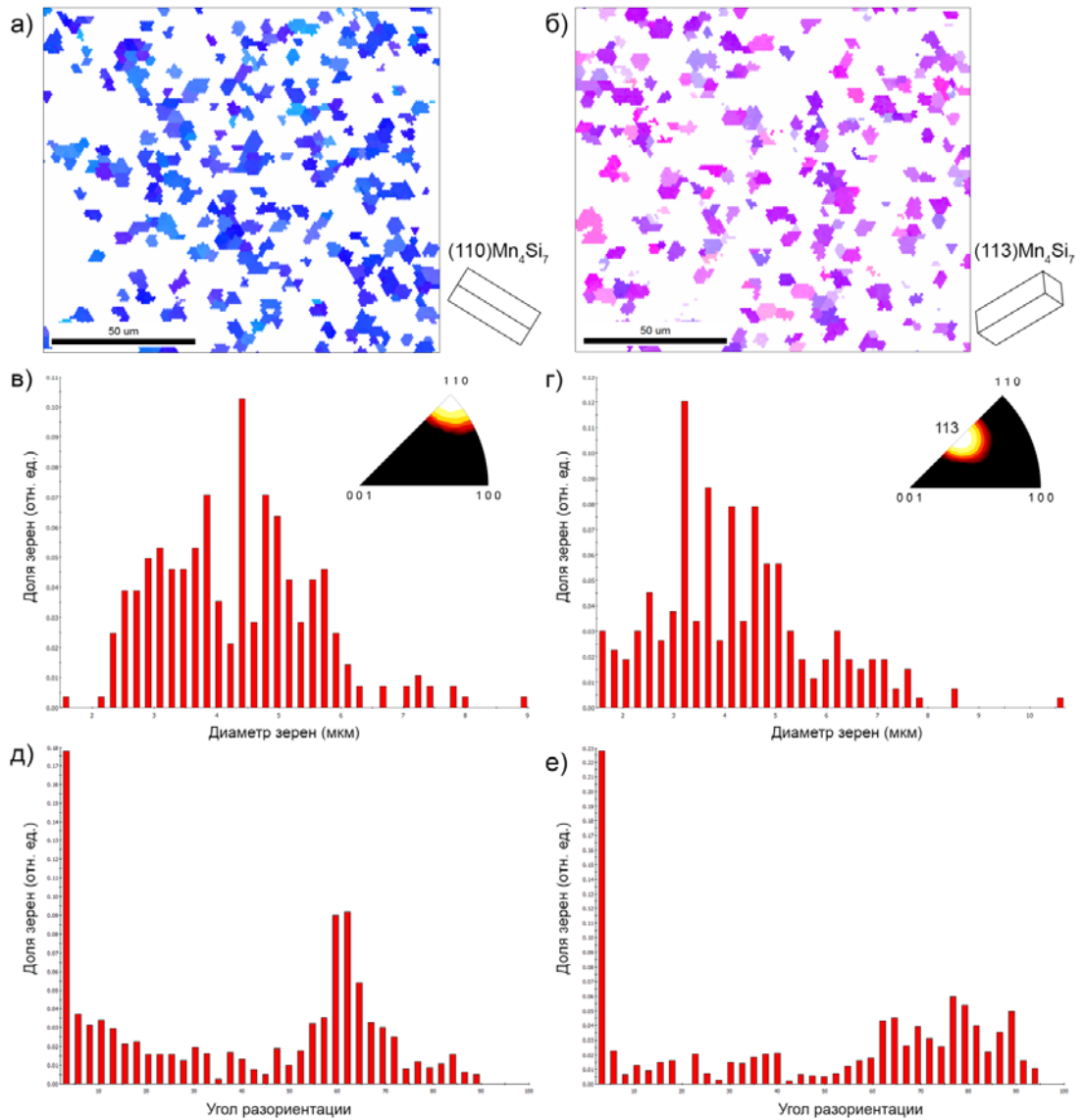


Рис. 3-28. Ориентационные карты для зерен, ориентированных плоскостями $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (а) и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (б) параллельно $\{111\}\text{Si}$. Графики распределения по размерам и углов разориентации для зерен $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ (в, д) и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ (г, е).

3.7 Геометрический анализ сечений кристаллических решеток пленки ВСМ и подложки кремния

Преимущественные ориентации зерен ВСМ на подложке кремния были рассмотрены с помощью построения сечений элементарных ячеек высшего силицида марганца Mn_4Si_7 и Si . Кристаллическая структура ВСМ может быть представлена в виде суперпозиции подъячейки марганца и подъячейки кремния. На рис. 3-29а приведена суммарная проекция вдоль направления $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7$. Отдельно подъячейки марганца и

кремния в данной ориентации кристалла показаны на рис. 3-29б и рис. 3-29в. Видно, что кремний неравномерно распределен в элементарной ячейке Mn_4Si_7 .

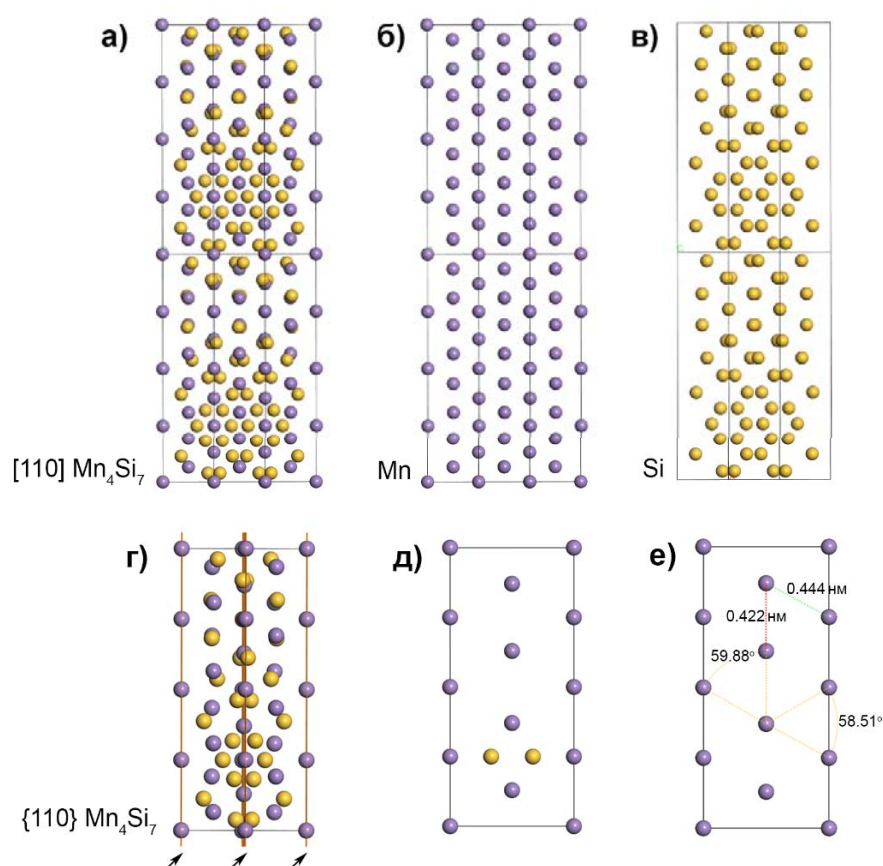
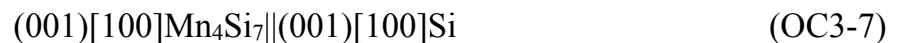


Рис. 3-29. Проекция элементарной ячейки ВСМ вдоль направления $[110]Mn_4Si_7$ (а), подъячейки марганца и кремния в данной ориентации кристалла (б) и (в). Проекция элементарной ячейки ВСМ с указанными стрелками плоскостями $\{110\}Mn_4Si_7$ (г); сечение ячейки по плоскости $\{110\}Mn_4Si_7$ (д); близкое к гексагональному мотиву расположение атомов Mn с указанием углов и расстояний между ними (е).

Проекция элементарной ячейки ВСМ (плоскости $\{110\}Mn_4Si_7$ обозначены стрелками) представлена на рис. 3-29г. Сечение ячейки по плоскости $\{110\}Mn_4Si_7$ в виде суперпозиции двух подъячеек марганца и кремния представлено на рис. 3-29д. Подъячейка марганца имеет близкое к гексагональному виду упорядочение атомов в данной плоскости. Углы и расстояния между атомами ($\sim 60^\circ$) марганца приведены на рис. 3-29е. Для упрощения интерпретации ориентационных соотношений между ВСМ и подложкой сечения элементарной ячейки Mn_4Si_7 будут представлены в виде подъячейки марганца.

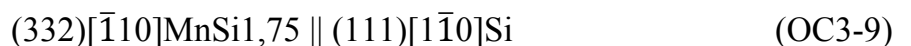
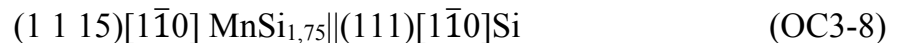
Сечения элементарной ячейки ВСМ по плоскостям $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и сечение плоскости $\{111\}\text{Si}$ представлены на рис. 3-30а-в. Видно, что атомы Si образуют в плоскости $\{111\}$ правильную гексагональную сетку, в то время как сетка атомов Mn в плоскости $\{110\}$ слегка искажена. Это может приводить к появлению разворотов «гексагона» силицида марганца относительно «гексагона» кремния на углы, кратные 60° . Данный факт объясняет большое количество зерен ВСМ, разориентированных на 60° , при ориентации $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel \{111\}\text{Si}$ (рис. 3-28д). Совмещение сечения ячеек ВСМ и кремния в соответствии с установленными ориентационными соотношениями приведены на рис.3-30г-е.

В таблице 3-2 приведены наблюдаемые в разных работах ориентационные соотношения пленок высшего силицида марганца на подложках кремния $(001)\text{Si}$ и $(111)\text{Si}$. На сегодняшний момент наиболее полно изучены пленки ВСМ, получаемые методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для данных пленок проанализирована их ориентация на кремнии при различных условиях формирования. В работах [101, 102, 147, 148] были изучены ориентации зерен пленки ВСМ на подложке $(001)\text{Si}$ и выявлены три основные ориентационные соотношения:



Для 60% пленок ВСМ наблюдалось ориентационное соотношение OC3-5; соотношение OC3-6 было характерно для 30% пленок, OC3-7 - для 5% пленок.

Для пленок ВСМ, выращенных на подложке $(111)\text{Si}$, предпочтительными ориентационными соотношениями были следующие [85, 138]:



Анализ ориентации зерен ВСМ на различных плоскостях кремниевой подложки показал, что ориентационные соотношения следуют принципу «подстраивания» тетрагональной подрешетки марганца к решетке кремния. Так, в OC3-5 направление $[4\ \bar{4}\ 1]\text{Mn}_4\text{Si}_7$, параллельное $[110]\text{Si}$, совпадает с главной диагональю марганцевой подрешетки. В OC3-7 пленка ориентирована параллельно подложке $(001)\text{Si}$ плоскостью $(001)\text{Mn}_4\text{Si}_7$, которая является и плотноупакованной плоскостью подрешетки марганца.

Плоскость $(332)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ в ОС8 практически перпендикулярна направлению $[111]$ подрешетки марганца.

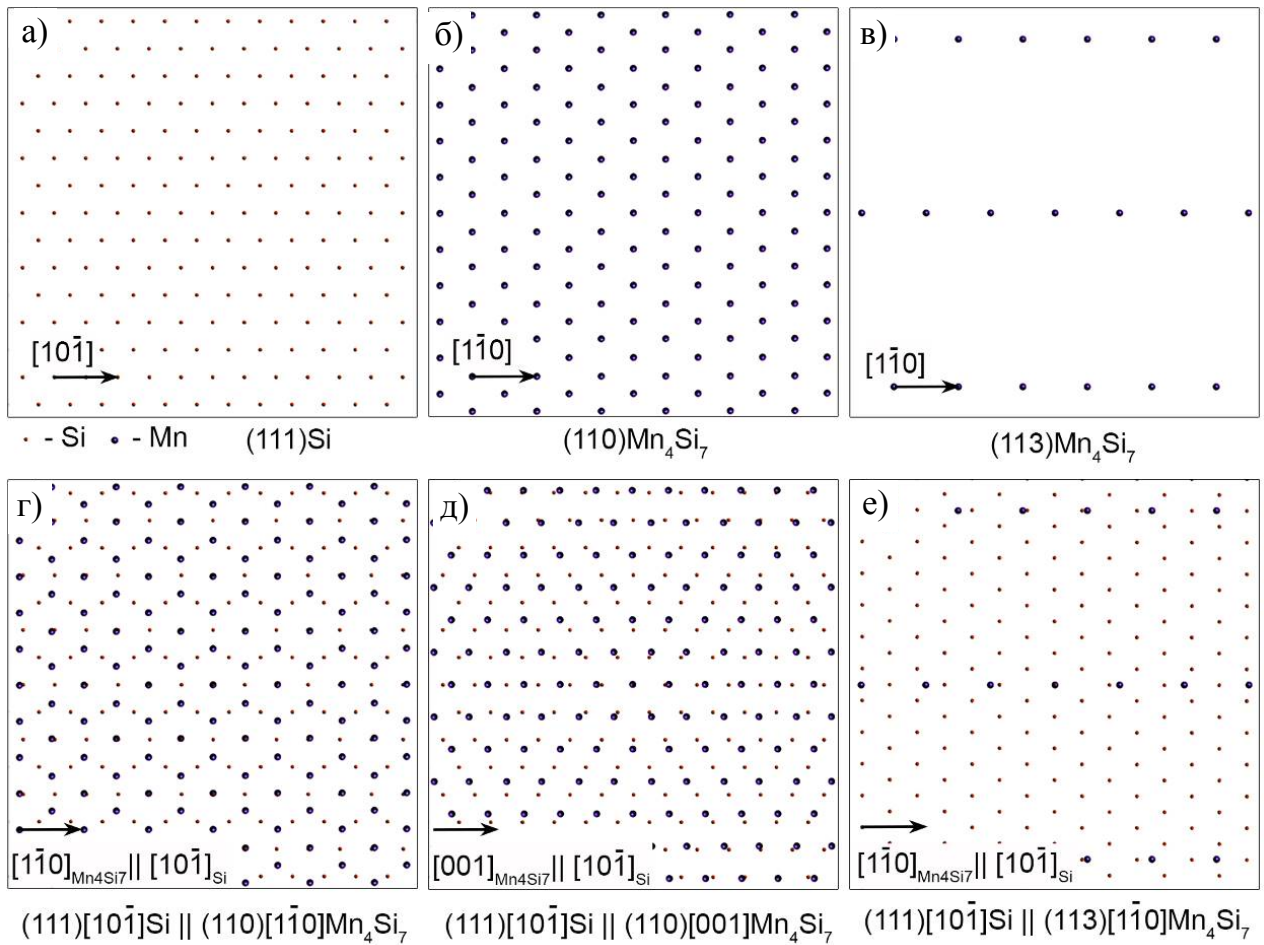


Рис. 3-30. Сечения решеток кристаллов по плоскостям $(111)\text{Si}$ (а), $(110)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (б), $(113)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (в). Кристалл ВСМ представлен марганцевой подъячейкой для более простой визуализации. Совмещение плоскостей $(111)\text{Si} \parallel (110)\text{Mn}_4\text{Si}_7$ 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).

Полученные нами данные об ориентации зерен ВСМ на подложке $(111)\text{Si}$ можно сравнить с ориентационными соотношениями для пленок ВСМ, выращенных на кремнии методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Только два эпитаксиальных ориентационных соотношения ВСМ на $(111)\text{Si}$ ОС3-8 и ОС3-9. В этих работах фаза высшего силицида марганца была расшифрована в тетрагональной ячейке $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$. Наблюдаемые ориентационные соотношения (ОС3-2, 3-4) также можно связать с «подстраиванием»

подъячейки марганца под параметры ячейки кремния, что хорошо согласуется с выводами авторов [94] для пленок ВСМ на подложке (001)Si.

Полученные данные об ориентации зерен в процессе роста пленки должны учитываться при оптимизации технологических параметров выращивания пленок высшего силицида марганца.

Таблица 3-2. Сводная таблица ориентационных соотношений, наблюдаемых в пленках высшего силицида марганца на кремнии.

Ориентационное соотношение	Обозначение	Ссылка
$(\bar{1}\bar{2}4)[443]\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel(1\bar{1}\bar{1})[101]\text{Si}$	OC3-1	Экспериментальные данные
$(110)[1\bar{1}0]\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel(111)[10\bar{1}]\text{Si}$	OC3-2	Экспериментальные данные
$(110)[001]\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel(111)[10\bar{1}]\text{Si}$	OC3-3	Экспериментальные данные
$(113)[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel(111)[10\bar{1}]\text{Si}$	OC3-4	Экспериментальные данные
$(110)[4\bar{4}1]\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel(001)[110]\text{Si}$	OC3-5	[101, 102, 147, 148]
$(2\bar{2}5)[\bar{5}54]\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel(001)[110]\text{Si}$	OC3-6	[101, 102, 147, 148]
$(001)[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel(001)[100]\text{Si}$	OC3-7	[101, 102, 147, 148]
$(1\ 1\ 15)[1\bar{1}0]\text{MnSi}_{1,75}\parallel(111)[1\bar{1}0]\text{Si}$	OC3-8	[85]
$(332)[\bar{1}10]\text{MnSi}_{1,75}\parallel(111)[1\bar{1}0]\text{Si}$	OC3-9	[138]

3.8 Термоэлектрические свойства пленок ВСМ

Свойства пленок ВСМ могут отличаться от свойств объемных кристаллов. Термоэлектрические параметры, такие как электропроводность и коэффициент термоЭДС пленок ВСМ были измерены в интервале температур $77 \div 600$ К. Результаты измерений представлены на рис. 3-31, где сопоставлены температурные зависимости электропроводности и термоЭДС пленок и массивных монокристаллов ВСМ, выращенных методом Бриджмена.

Как следует из рис. 3-31, при низких температурах электропроводность пленок имеет металлоподобный характер. При температурах выше 300 К пленки ВСМ

приобретают полупроводниковые свойства, т.е. электропроводность пленок увеличивается с ростом температуры. При этом дополнительно измеренный коэффициент Холла в интервале температур 300-600 К положителен и не зависит от температуры, что свидетельствует о том, что концентрация носителей тока изменяется незначительно. Поэтому можно говорить о том, что изменение электропроводности пленки ВСМ при повышении температуры происходит не вследствие изменения концентрации носителей, а, по-видимому, из-за изменения их подвижности. Электропроводность поликристаллических пленок ВСМ на порядок меньше электропроводности массивных монокристаллов ВСМ, что можно объяснить рассеянием носителей заряда на межзеренных границах.

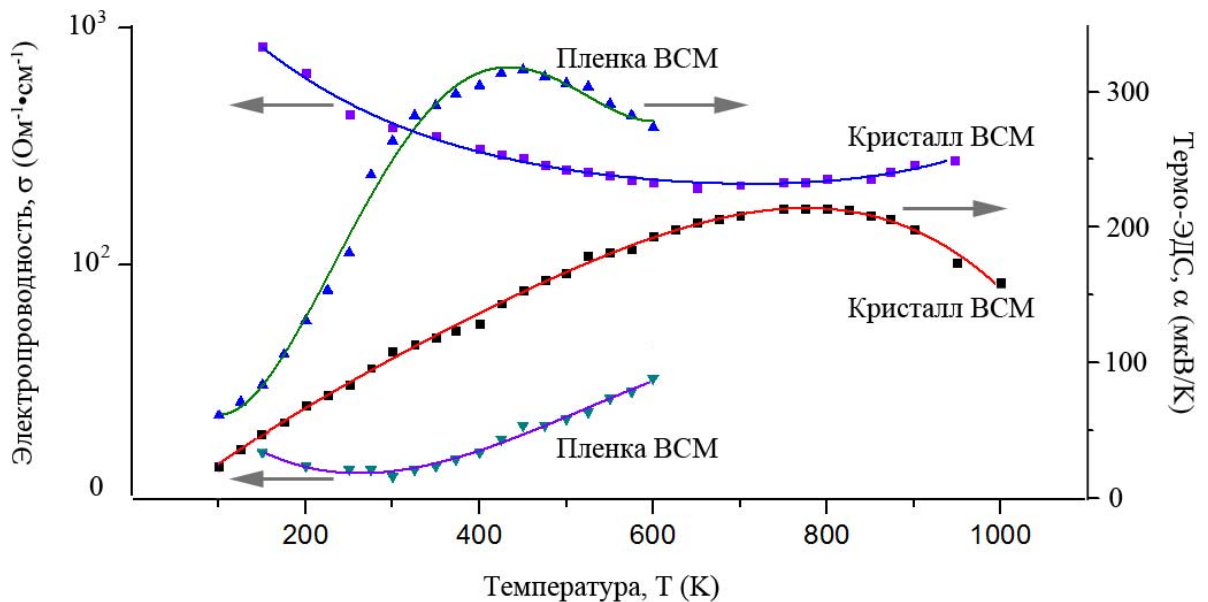


Рис. 3-31. Температурные зависимости электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС пленки ВСМ (α), выращенной на кремниевой подложке в запаянной ампуле, и для массивного монокристаллического образца ВСМ.

Тестовые структуры термодатчиков и термобатарей на основе пленок ВСМ

Важное преимущество термобатарей с применением планарной технологии - это возможность принципиально увеличить число элементов при сохранении объема преобразователя. На основе пленок ВСМ могут быть созданы неселективные, неохлаждаемые, малоинерционные, термостойкие и недорогие приемники теплового и

лазерного излучений. В пленочных термоэлементах существенный вклад в теплоперенос вносит подложка, поэтому информация о структуре границы пленки и подложки является крайне важной при отладке технологических параметров.

Для разработки устройств на основе пленок ВСМ, прежде всего, необходимо изготовить тестовые структуры с различными геометрическими размерами для выяснения влияния поверхностного сопротивления утечки, различного рода размерных эффектов на их термоэлектрические параметры.

На рис. 3-32 приведена фотография разработанной тонкопленочной структуры на основе ВСМ. Для создания дорожек ВСМ использовался эффект маски нанесенного слоя SiO_2 , с помощью которого могут быть получены различные структуры на поверхности подложки. На таких тестовых структурах проводились измерения электрического сопротивления каждой силицидной полосы различной ширины. Результаты измерений сравнивались с теоретическими расчетными значениями. Было обнаружено, что если при ширине полосы ВСМ более 400 мкм экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными значениями, то для полос шириной менее 100 мкм наблюдается значительное расхождение экспериментальных и расчетных параметров. Для правильной интерпретации обнаруженного эффекта необходимо учитывать детальную информацию о структуре границы раздела пленка ВСМ/подложка, о наличии переходных слоев и дефектов.

Результаты измерений, проведенные на тестовых образцах, показали, что приемники на основе пленок ВСМ обладают рядом преимуществ:

- химически стойкие к агрессивной среде и не требуют защиты;
- абсолютный коэффициент термо-ЭДС достигает 290 – 360 мкВ/К, что в 1,5-2 раза больше, чем у объемных кристаллов ВСМ;
- пленки имеют широкий диапазон рабочей температуры 250-600 К;
- дешевизна и доступность исходных материалов и относительно простая технология изготовления пленок ВСМ.

Подробное описание физических эффектов, наблюдаемых в пленочных структурах ВСМ находится за рамками данной работы. Более подробную информацию по электрофизическим свойствам пленок ВСМ можно найти в [30].

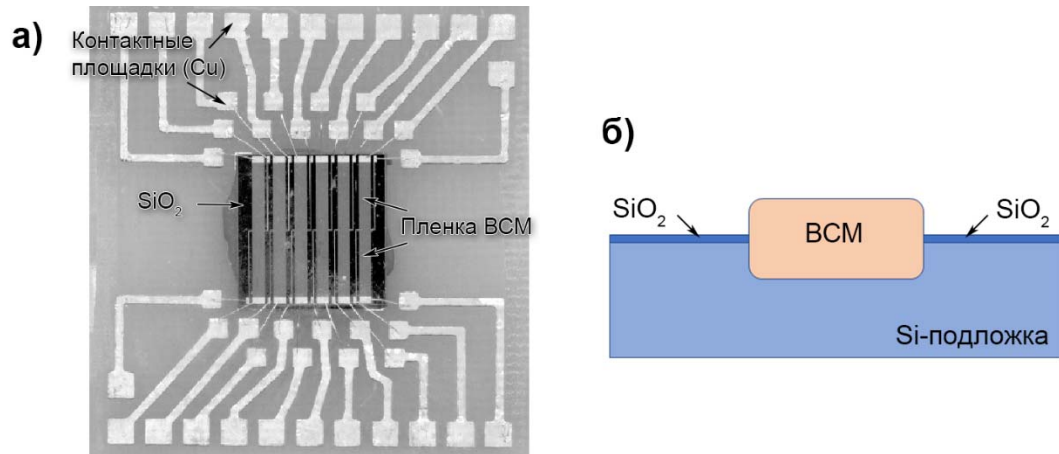


Рис. 3-32. Тестовая схема термоэлектрического датчика на основе пленки VCM (а). Для создания дорожек с пленкой VCM использовался метод литографии для локального удаления слоя оксида кремния. На рис. (б) схематично представлено поперечное сечение подложки кремния, слоя SiO₂ и пленки VCM.

Обобщение результатов, полученных в Главе 3

Фазовый состав пленок на первом этапе был исследован методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, который имеет некоторые ограничения в разрешающей способности. Были проведены расчеты, позволившие выявить предельную концентрацию включений дополнительных фаз, при которой интерпретация данных корректна.

Были исследованы различные стадии формирования пленок VCM методом растровой электронной микроскопии. Анализ морфологии и начальных стадий роста островковой пленки позволил предложить схематическую модель поэтапного формирования пленки VCM. Фазовый и химический состав островков VCM был изучен методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции. Было показано, что пленка представляет собой силицид марганца, имеющий тетрагональную структуру фазы Mn₄Si₇. Анализ атомной структуры границы раздела VCM/пленка позволил заключить, что она является полукогерентной и содержит сетку дислокаций несоответствия. Промежуточные или переходные слои не обнаружены. Поскольку граница раздела играет ключевую роль в процессах тепло и электропереноса,

информация о ее структуре крайне необходима для управления электрофизическими свойствами пленочных структур на основе ВСМ.

Был проведен интегральный, статистически подтвержденный анализ ориентаций зерен ВСМ в сплошной пленке методом дифракции обратно рассеянных электронов. Ориентационные данные более чем 6000 зерен позволили выявить наличие текстуры у 40% зерен. Были выявлены и изучены методом геометрического анализа преимущественные ориентации зерен ВСМ на (111)Si подложке кремния. Сопоставление сечений элементарных ячеек ВСМ и кремния позволило сделать вывод о «подстраивании» подъячейки марганца под параметры ячейки кремния. Это согласуется с литературными данными.

На заключительном этапе были сопоставлены термоэлектрические свойства пленки и объемного кристалла ВСМ. Показано, что несмотря на то, что термоэлектрические свойства кристаллов ВСМ достаточно изучены, в тонких пленках проявляются новые, ранее ненаблюдаемые эффекты, например, значительное увеличение коэффициента термо-ЭДС. Была предложена тестовая схема термоэлектрического датчика на основе пленки ВСМ.

ГЛАВА 4. ПЛЕНКИ ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА, ВЫРАЩЕННЫЕ В ПРОТОЧНОМ КВАРЦЕВОМ РЕАКТОРЕ

4.1. Фазовый анализ пленок ВСМ, проведенный методом порошковой рентгеновской дифрактометрии

Пленки ВСМ, выращенные в проточном кварцевом реакторе, на первом этапе исследовались методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на приборе Rigaku Miniflex 600 (излучение $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=0,154$ нм). Полученный экспериментальный спектр приведён на рис. 4-1а. Расшифровка спектра проводилась путем сопоставления положения и относительной интенсивности дифракционных пиков с кристаллографическими данными известных структур. На рис. 4-1б и рис. 4-1в приведены расчетные спектры для тетрагональной фазы Mn_4Si_7 [61] и кремния [48]. Сравнение расчетного и экспериментального спектров показывает, что пленка представляет собой силицид марганца Mn_4Si_7 с тетрагональной структурой. На экспериментальном спектре присутствует также дифракционный рефлекс 111 от подложки, что может свидетельствовать либо о малой толщине пленки ВСМ, либо о ее дискретной структуре. Дифракционные пики от других фаз силицида марганца, в том числе от фазы моносилицида MnSi , не наблюдались. Однако, учитывая недостаточную чувствительность метода порошковой дифрактометрии, мы провели дополнительные структурные исследования выращенных пленок.

4.2 Микроструктура пленок ВСМ на начальных стадиях роста

Микроструктура и морфология пленок ВСМ, полученных в проточном реакторе была изучена методом растровой электронной микроскопии. На рис. 4-2 приведены типичные изображения поверхности пленки ВСМ. Наблюдаются отдельные островки, равномерно распределенные по всей поверхности подложки кремния.

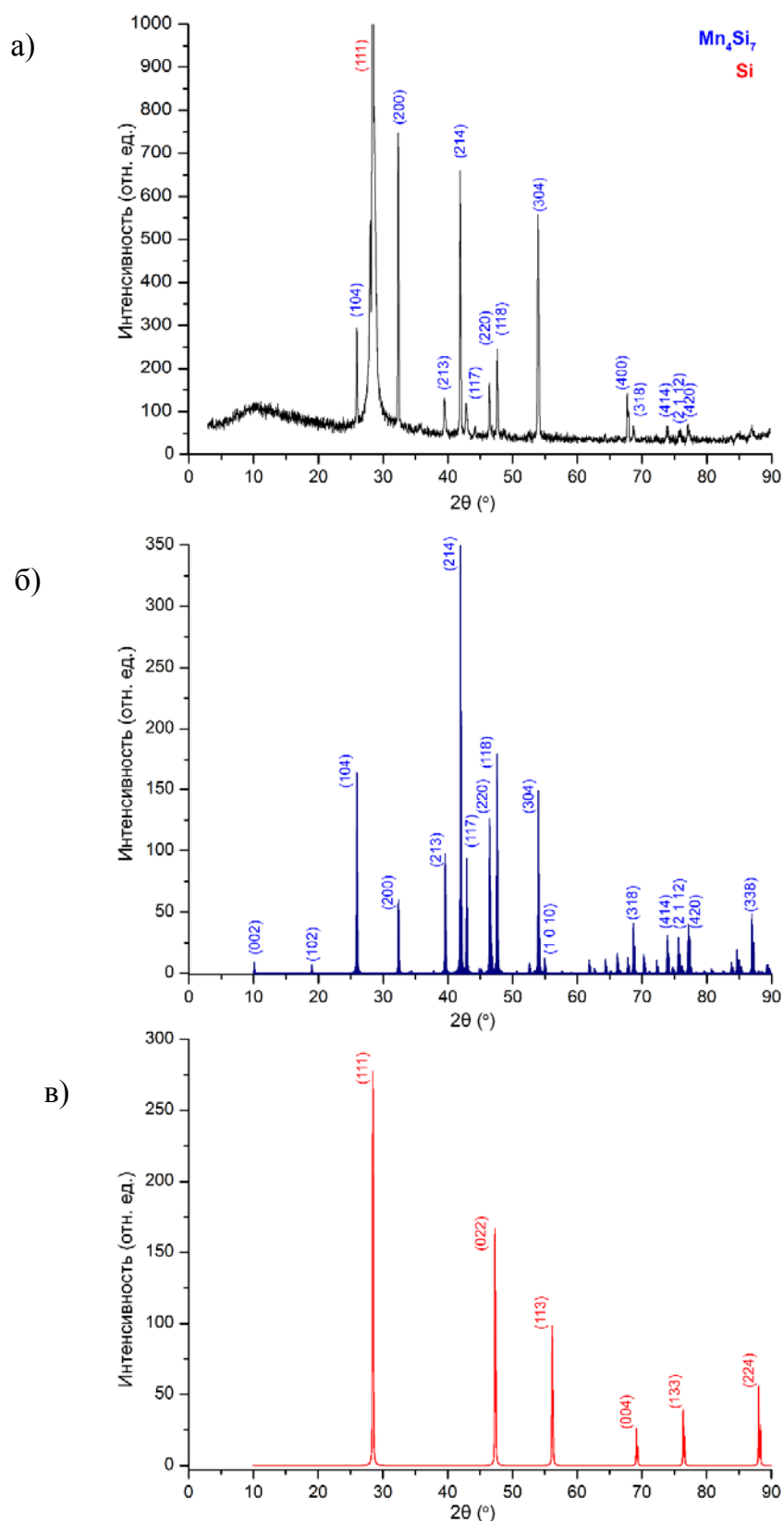


Рис. 4-1. Спектр порошковой рентгеновской дифракции от пленки ВСМ, выращенной в проточном кварцевом реакторе (а). Расчётные рентгеновские спектры для фазы ВСМ Mn_4Si_7 (б) и кремния (в).

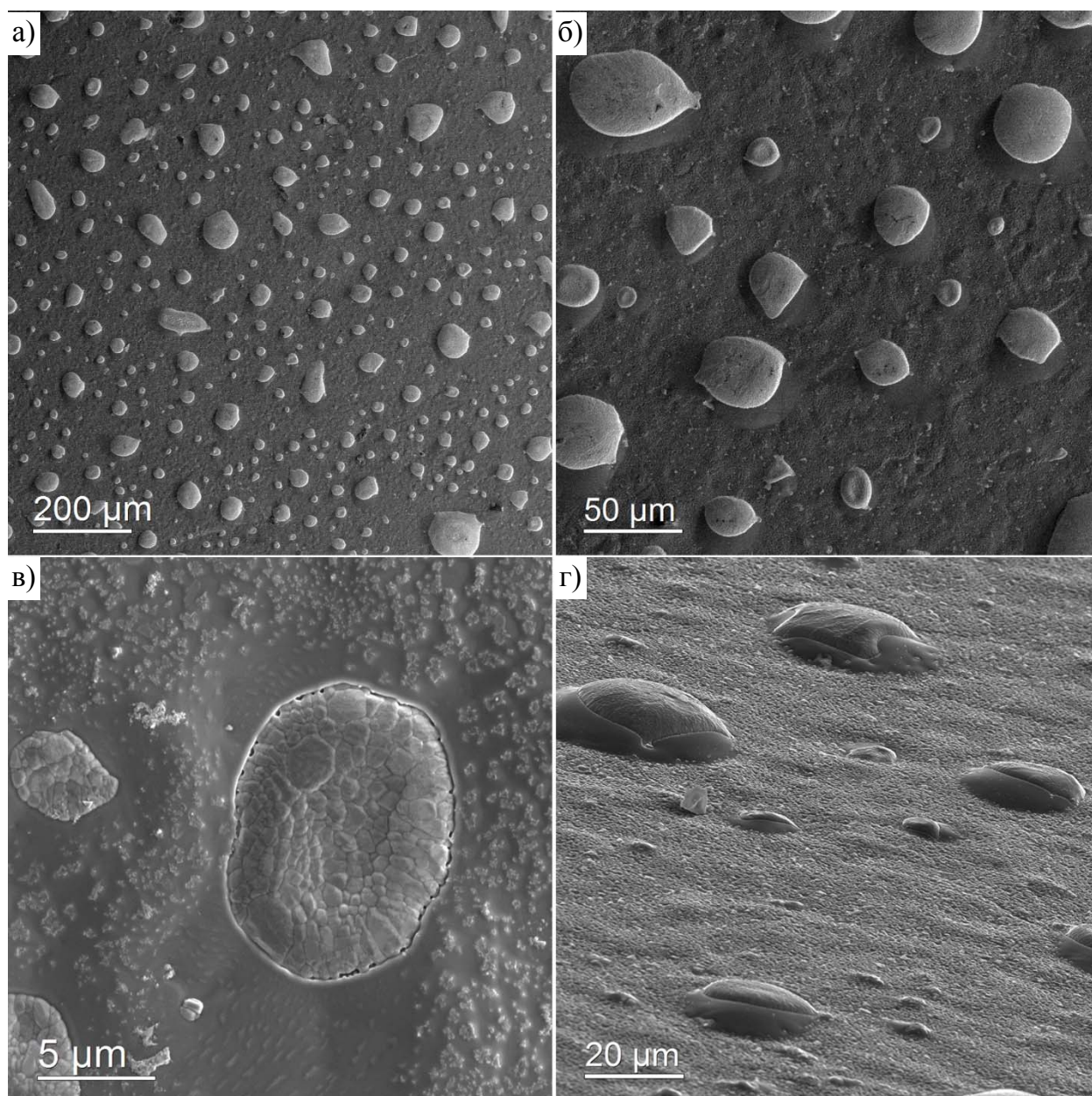


Рис. 4-2. РЭМ-изображения поверхности пленки высшего силицида марганца, формирующейся при осаждении марганца на подложку кремния в проточном кварцевом реакторе, съемка при разном увеличении (а-в), РЭМ-изображение, полученное при наклоне образца относительно пучка электронов на угол 45° (г).

Островки ВСМ преимущественно имеют округлую форму. Наблюдаются как относительно мелкие островки диаметром 4-13 мкм, так и большие диаметром до 100 мкм. Наиболее характерный размер островков составляет 7,5 мкм (рис. 4-3). Расстояние между островками находится в диапазоне 5-40 мкм. На рис. 4-2г, полученном при наклоне образца на 45° относительно падающего пучка, отчетливо наблюдается выпуклый рельеф

в областях зарождения больших островков ВСМ. На рис. 4-2в видно, что вокруг большого островка, имеющего зернистую структуру, присутствуют небольшие частицы размером 200-500 нм.

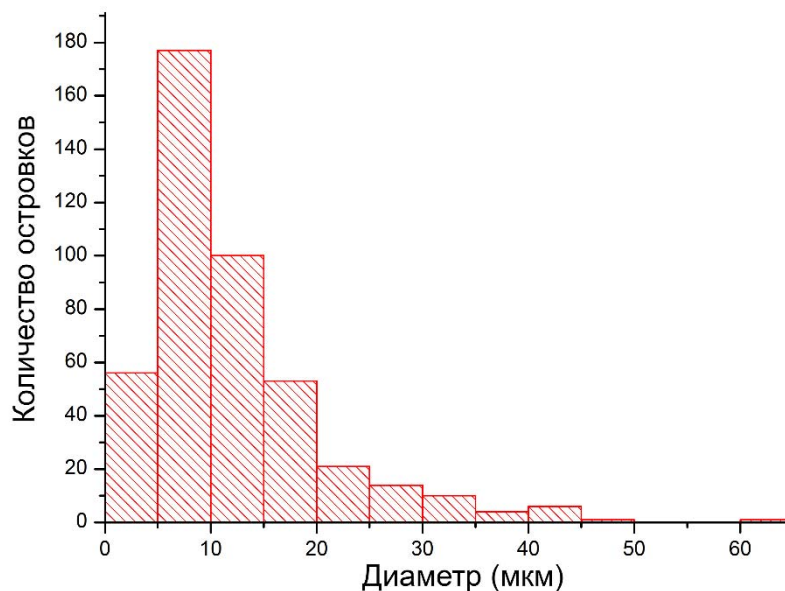


Рис. 4-3. График распределения по размерам островков ВСМ на подложке кремния.

Внутренняя структура больших островков ВСМ была исследована при помощи локального травления образца ионами галлия. Для анализа структуры поперечных срезов островков с целью обнаружения включений или выделений был применен режим регистрации РЭМ-изображений в обратно рассеянных электронах. На рис. 4-4 и рис. 4-5 приведены серии изображений поперечных сечений островков ВСМ. Практически все островки имели включения, которые выявляются по более светлому контрасту относительно основного кристалла ВСМ (отмечены белыми стрелками). Принимая во внимание, что в кристаллах ВСМ зачастую присутствуют выделения моносилцида марганца, можно ожидать, что эти частицы являются фазой $MnSi$. Данные включения, преимущественно имеющие округлую форму, неравномерно распределены на срезах островков ВСМ, их размеры лежат в диапазоне 100-400 нм. Они наглядно выявляются на профиле распределения относительной интенсивности на вставке рис. 4-6. Помимо мелких частиц предположительно моносилцида марганца в некоторых островках были выявлены частицы карбида кремния, имеющие темный контраст на рис. 4-5.

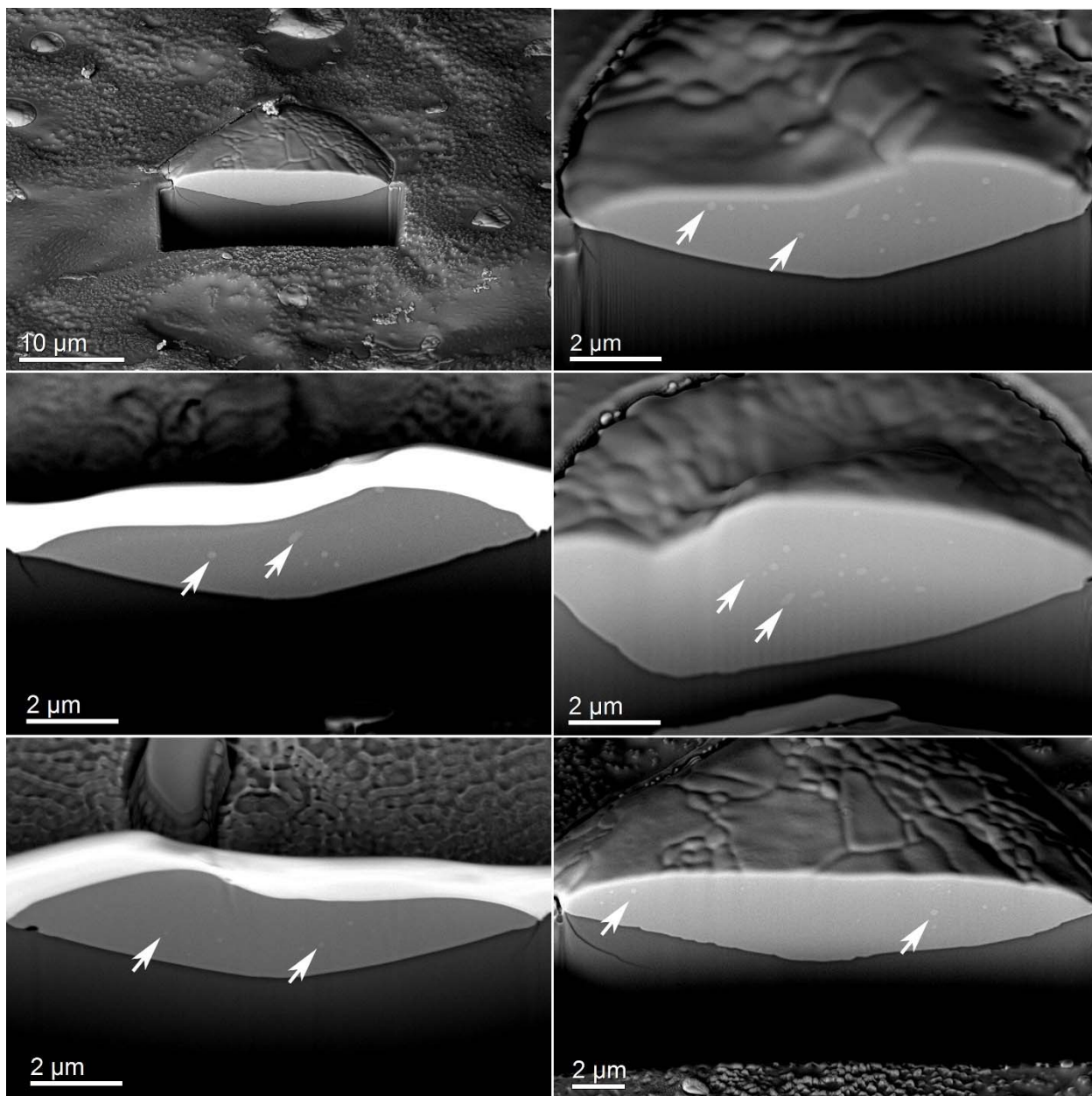


Рис. 4-4. РЭМ-изображения поперечных срезов островков ВСМ, полученные в режиме обратно рассеянных электронов. На срезах выявляются включения моносульфида марганца со светлым контрастом (в некоторых местах отмечены белыми стрелками).

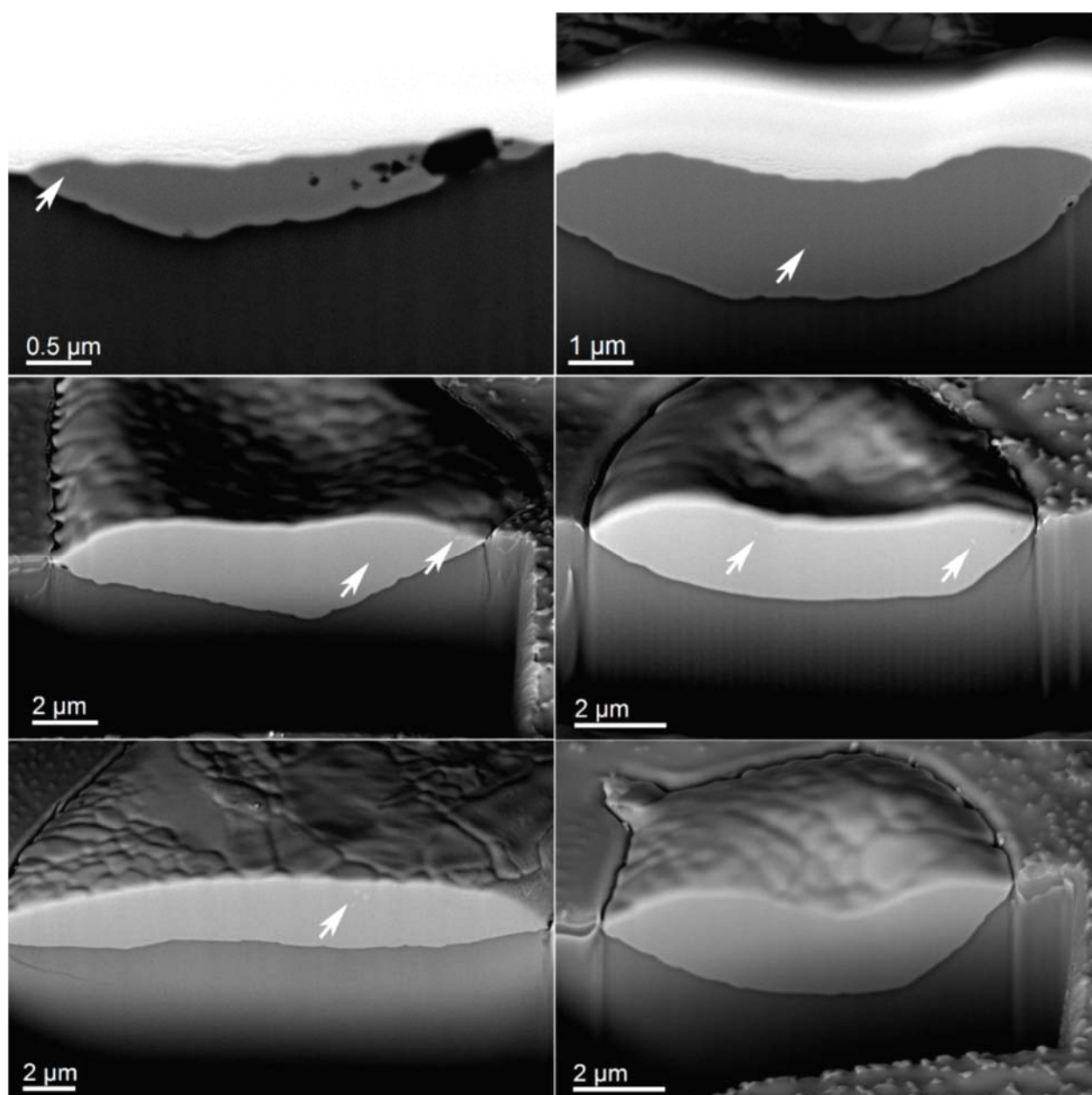


Рис. 4-5. РЭМ-изображения поперечных срезов островков ВСМ, полученные в режиме обратно рассеянных электронов. Более светлый контраст имеют включения моносилцида марганца (в некоторых местах отмечены белыми стрелками). Включения с темным контрастом являются фазой карбида кремния.

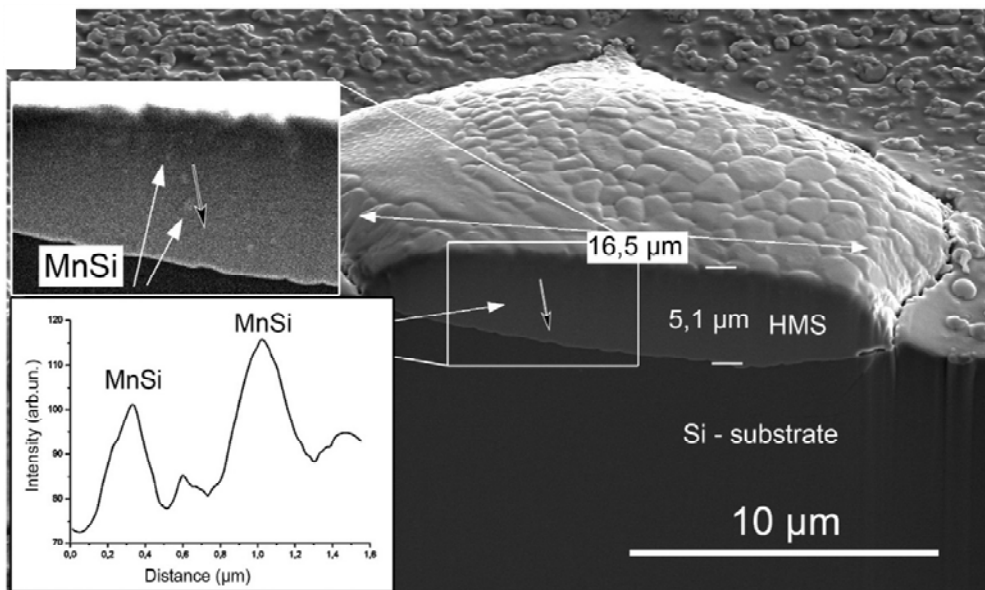


Рис. 4-6. РЭМ-изображение поперечного среза островка ВСМ на вставке дан профиль распределения относительной интенсивности, построенный при сканировании частиц MnSi.

4.3 Уточнение фазового состава островков ВСМ методами просвечивающей электронной микроскопии

Структура островков ВСМ была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 4-7 приведено изображение тонкого поперечного среза, приготовленного методом фокусированного ионного пучка. Для защиты поверхности образца от возможных повреждений при травлении предварительно был нанесен защитный слой палатины, выделяющийся на изображении светлым контрастом.

На рис. 4-8 приведены светлопольные ПЭМ-изображения островка ВСМ на подложке кремния. Отчетливо выявляются межзеренные границы, следовательно, можно сделать вывод, что островки имеют зерненную структуру. На границе раздела островок/подложка видны дефекты в кристаллической решетке кремния. Эти дефекты выявляются по характерному темному контрасту.

Фазовый анализ островков ВСМ проводился методом электронной дифракции. При вращении образца с помощью гониометрического держателя относительно падающего пучка электронов были получены серии электронограмм с разной длиной дифракционной камеры.

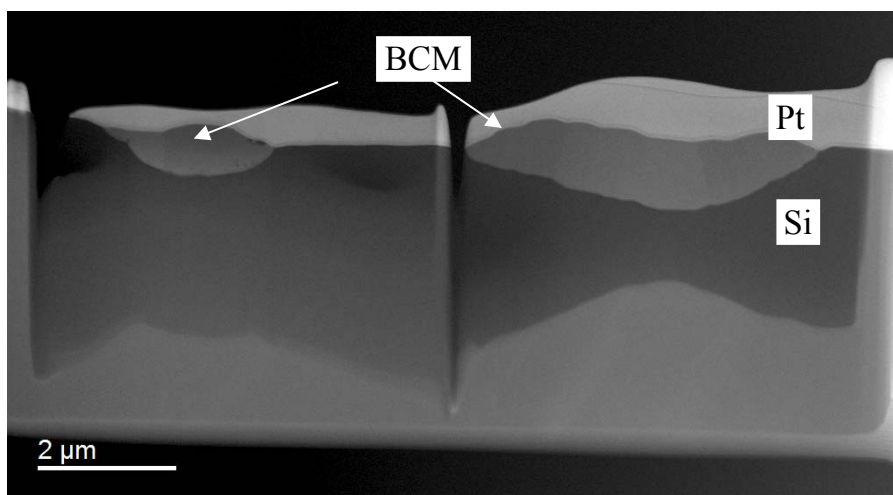


Рис. 4-7. Вид тонкого поперечного среза островка BSM.

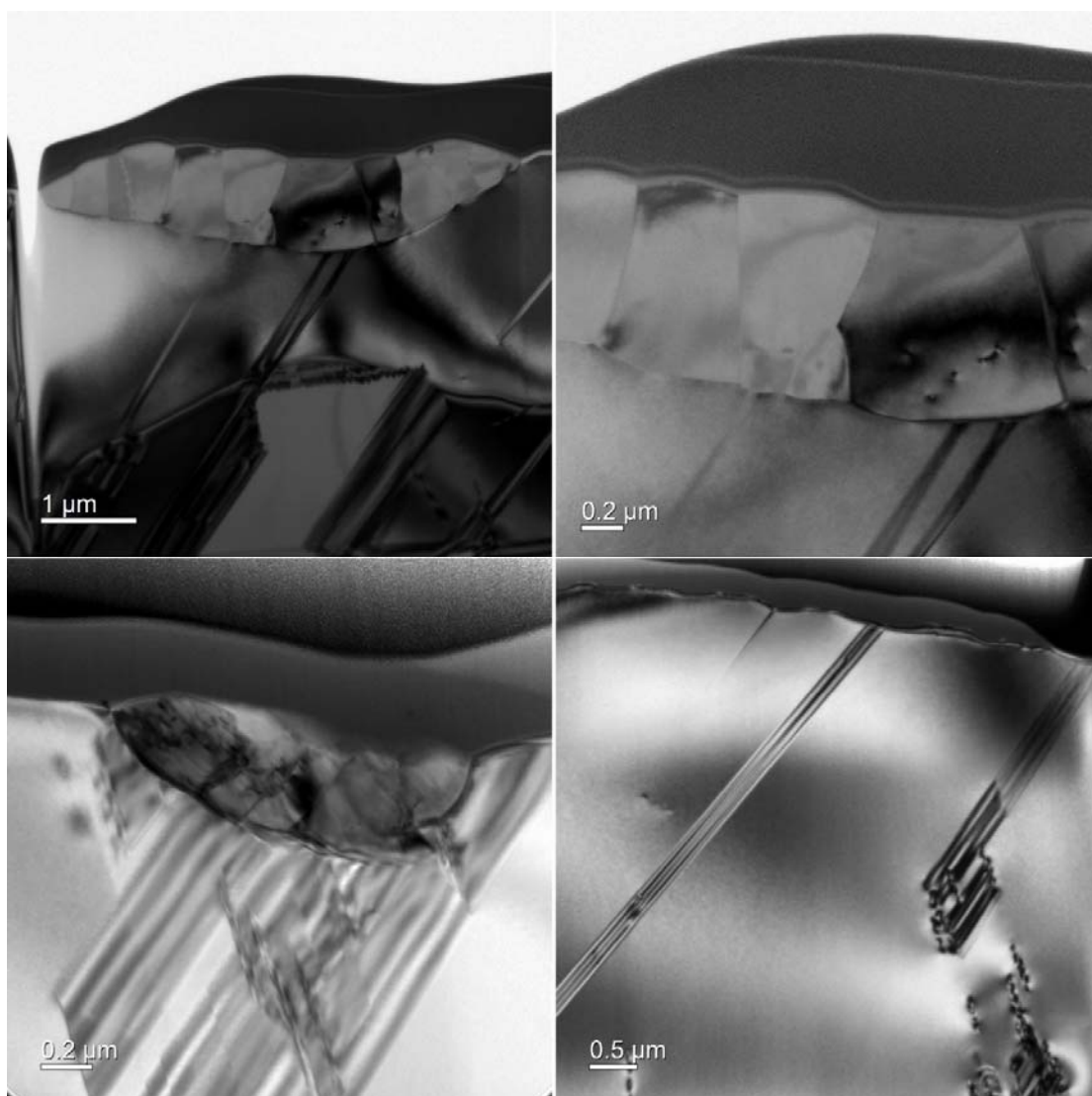


Рис. 4-8. Светлопольные ПЭМ-изображения поперечного среза островка BSM, выращенного в реакторе, с большим количеством дефектов кристаллической решетки.

На рис. 4-9а-в приведены дифракционные картины от выделенной области, которые были расшифрованы путем сопоставления межплоскостных расстояний и углов между векторами обратной решетки с табличными данными для известных структур силицидов марганца.

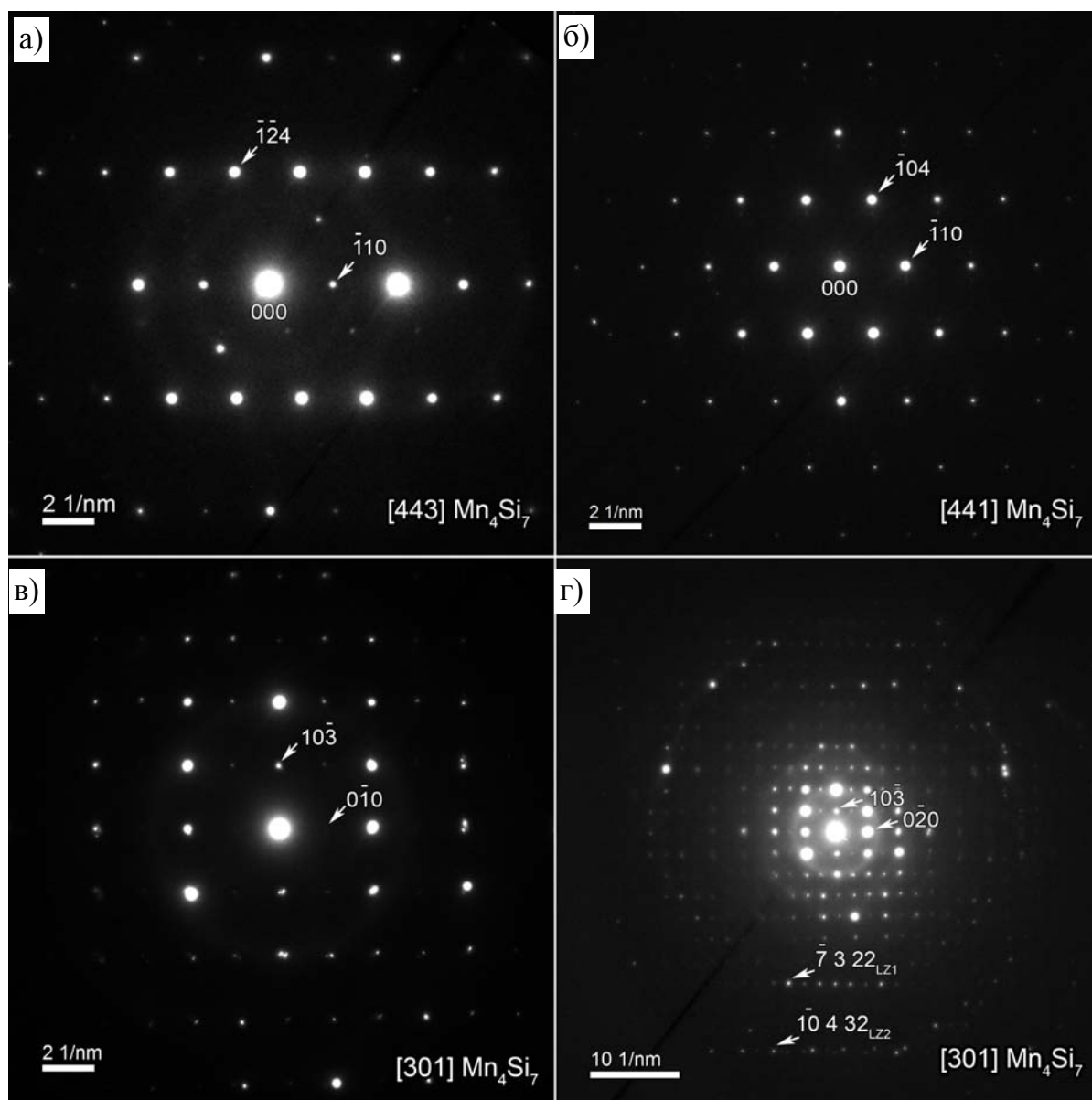


Рис. 4-9. Экспериментальные дифракционные картины от островка ВСМ, полученные при вращении кристалла относительно падающего пучка электронов. Расшифровка выполнена в тетрагональной фазе Mn_4Si_7 при ориентации кристалла вдоль направлений [443] (а), [441] (б) и [301] (в,г). Дифракционные картины (в) и (г) были получены при одной и той же ориентации образца, но при разной длине дифракционной камеры. Рис. (г) содержит рефлексы от нулевой, первой и второй зон Лауэ, что позволяет получить дополнительную информацию о фазовом составе образца.

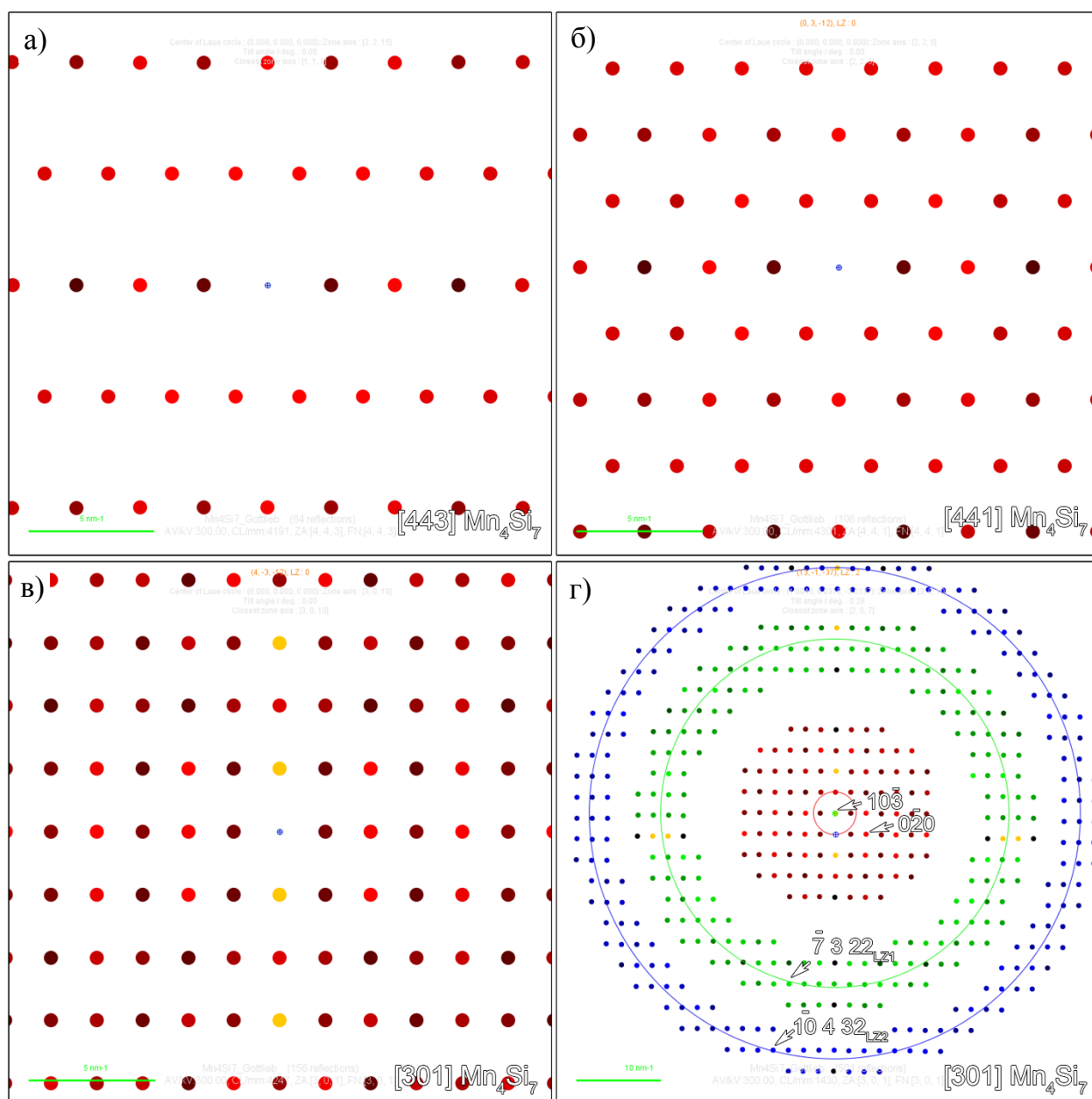


Рис. 4-10. Расчетные электронограммы для тетрагональной фазы ВСМ Mn_4Si_7 при ориентации пучка параллельно направлениям $[443]$ (а), $[441]$ (б), $[301]$ (в, г). На рис. (в) желтым цветом указаны рефлексы, появляющиеся вследствие двойной дифракции. Рефлексы, отмеченные зеленым и синим цветом на рис. (г), принадлежат первой и второй зоне Лауэ соответственно.

Это позволило расшифровать дифракционные картины в тетрагональной фазе ВСМ Mn_4Si_7 . Индексированные электронограммы приведены на рис. 4-9. Для проверки корректности расшифровки электронограмм были построены расчётные дифракционные картины (рис. 4-10).

Для получения дополнительной уточняющей информации о фазовом составе островков ВСМ были сняты дифракционные картины с малой длиной дифракционной камеры. На рис. 4-9в и рис. 4-9г приведены дифракционные картины, снятые при одной и той же ориентации кристалла, но с разной длиной камеры - 330 мм и 115 мм соответственно. Расшифровка электронограммы, полученной с малой длиной камеры, показала, что она содержит рефлексы от нулевой, первой и второй зон Лауэ. Так, например, 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 зонам соответственно. Корректность индирования наглядно подтверждается сопоставлением экспериментальной и расчетной электронограмм (рис. 4-10г). На расчетной дифракционной картине рефлексы нулевой зоны Лауэ обозначены красным цветом, а рефлексы первой и второй – зеленым и синим соответственно.

4.4 Структура границы раздела между островком ВСМ и подложкой кремния

Изменение технологических условий получения пленок ВСМ со стационарных (в откачанной ампуле) на квазистационарные (в проточном реакторе) может изменить структуру границы раздела. Для получения электронно-микроскопических изображений с атомным разрешением были подобраны оптимальные ориентационные условия для фазы ВСМ и подложки. На рис. 4-11 приведены дифракционные картины от островка высшего силицида марганца и подложки, полученные в приграничной области. Электронограмма от ВСМ была расшифрована в рамках тетрагональной фазы Mn_4Si_7 при ориентации кристалла направлениями $[\bar{5}71]$ параллельно пучку электронов (рис. 4-11а). Присутствие сателлитных рефлексов от первой зоны Лауэ (в качестве примера на рис. 4-11а обозначены два рефлекса $\bar{1}\bar{2}10_{LZ1}$ и $\bar{1}\bar{2}8_{LZ1}$) на экспериментальной дифракционной картине позволяет получить дополнительную уточняющую информацию о корректности определения фазы ВСМ. На рис. 4-11в приведена расчетная электронограмма с цветным обозначением рефлексов, принадлежащих нулевой (красный цвет) и первой (зеленый цвет) зоне Лауэ.

Дифракционная картина от подложки кремния приведена на рис. 4-11б направлением $[110]$ параллельно электронному пучку. Нецентросимметричное распределение интенсивности дифракционных рефлексов свидетельствует о наклоне

кристалла относительно точного положения оси зоны или изгибе образца. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных позволило определить угол отклонения кристалла $\sim 2.45^\circ$ (рис. 4-11г).

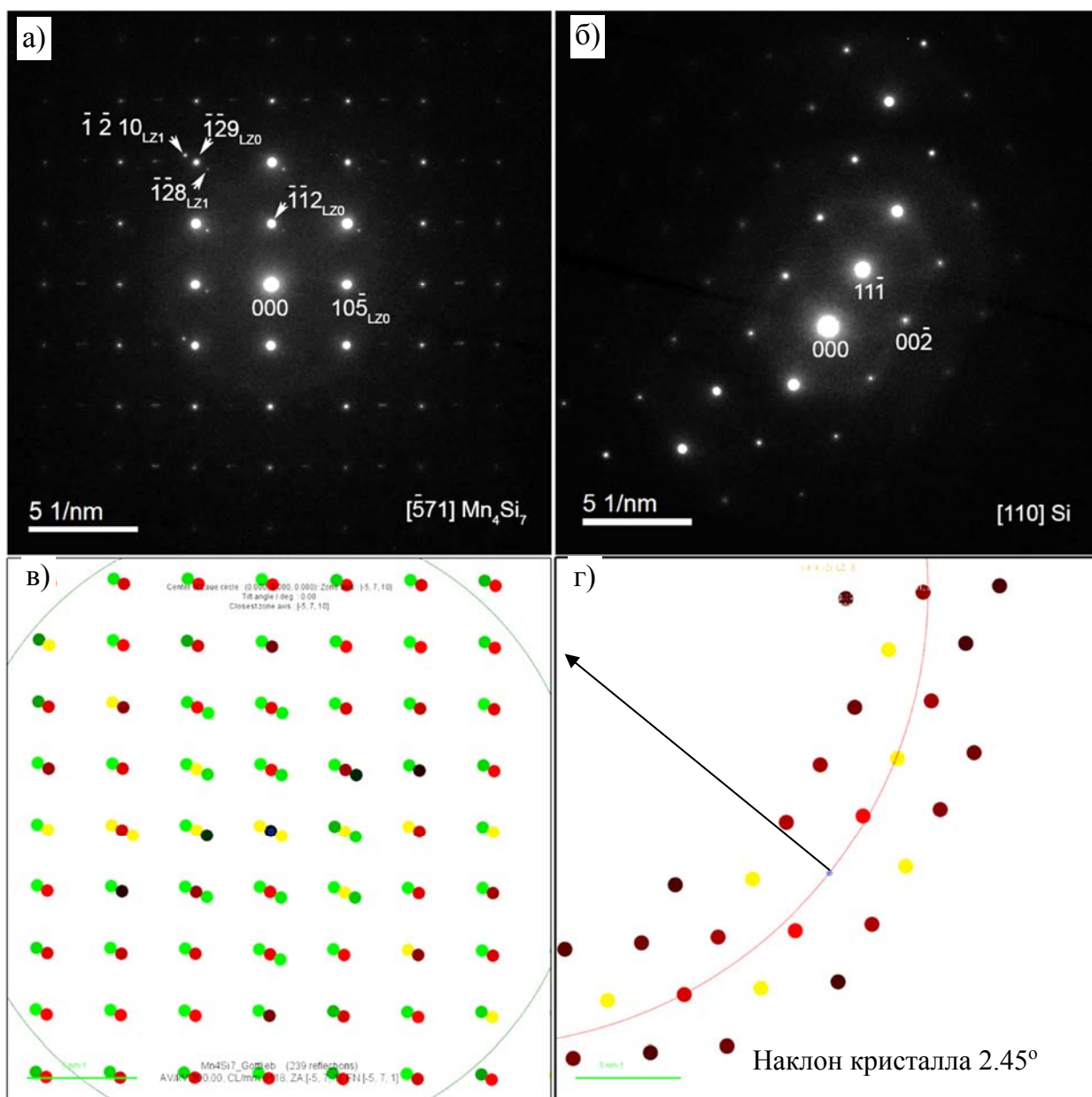


Рис. 4-11. Экспериментальные (а-б) и расчетные (в-г) дифракционные картины от островка ВСМ и подложки в приграничной области ВСМ/подложка. Дифракционная картина от ВСМ расшифровывалась в рамках фазы ВСМ Mn_4Si_7 . Пучок направлен вдоль направления $[\bar{5}71]Mn_4Si_7$ (а) и $[110]Si$ (б). На рис. (в) желтым цветом указаны рефлексы, появляющиеся вследствие двойной дифракции. Рефлексы, отмеченные зеленым, принадлежат первой зоне Лауэ.

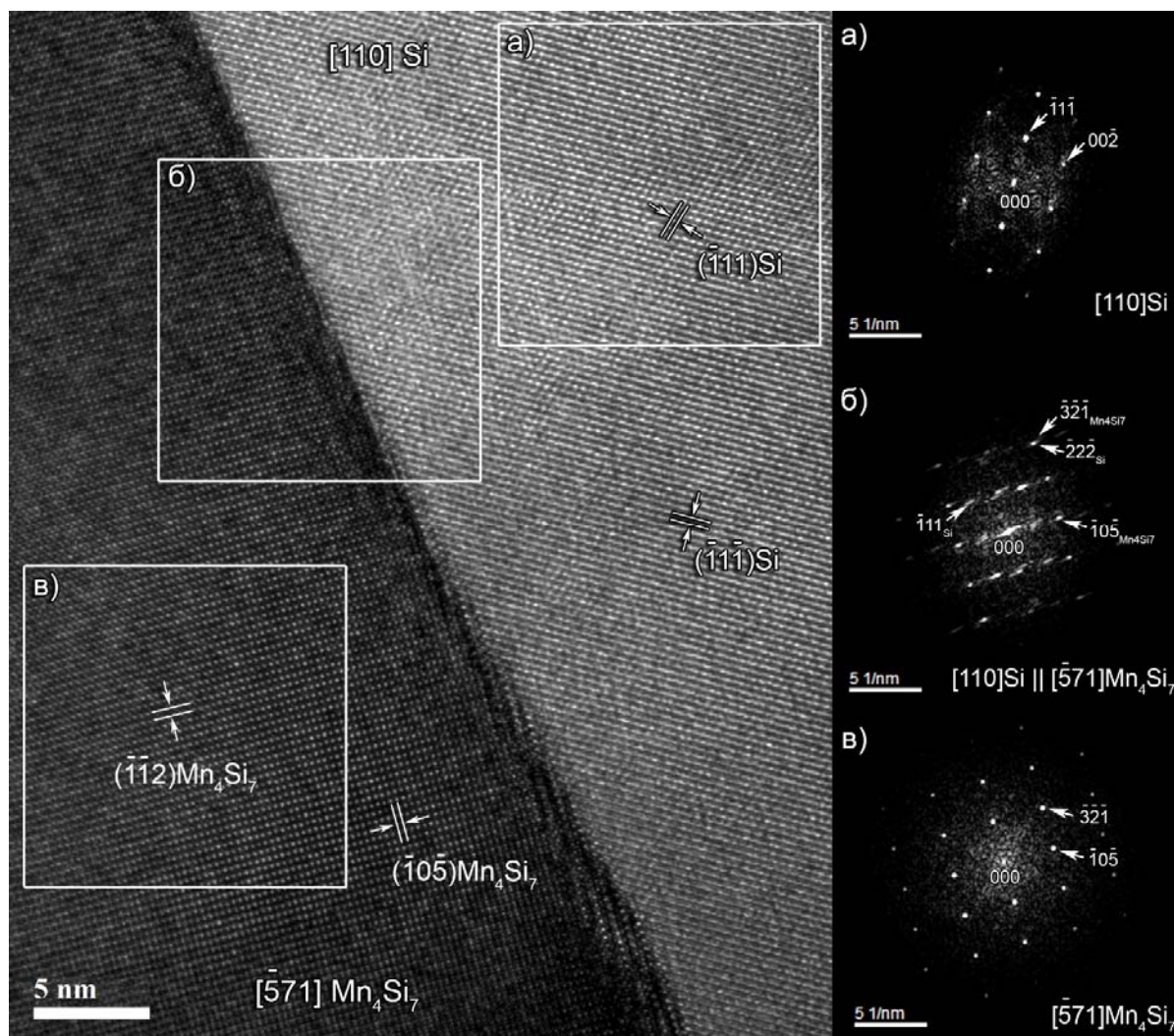


Рис. 4-12. Высокорастворяющее просвечивающее электронно-микроскопическое изображение границы раздела пленки ВСМ и Si-подложки. Справа даны дифрактограммы, полученные методом быстрого преобразования Фурье выделенных областей ВРЭМ-изображения (кремниевой подложки, границы раздела и островка ВСМ).

При указанных выше дифракционных условиях было получено ВРЭМ-изображение границы раздела ВСМ - кремний (рис. 4-12). На вставках приведены дифрактограммы от выделенных областей, позволяющие уточнить взаимную ориентацию кристаллов. Дифрактограмма от границы раздела позволяет определить ориентационное соотношение:

$$(\bar{3}\bar{2}\bar{1})[\bar{5}71]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})[110]\text{Si} \quad (\text{OC4-1})$$

Уточнение установленных ориентационных соотношений было проведено с помощью моделирования расчётной электронограммы путем совмещения стереографических проекций кристаллов Mn_4Si_7 и Si при условии $[\bar{5}71]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [110]\text{Si}$ и

$(\bar{3}\bar{2}\bar{1})\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{Si}$ (рис. 4-13). Совпадение направлений и плоскостей при совмещении стереографических проекций от двух кристаллов указывает на то, что ориентационные соотношения, определенные из дифракционной картины, верны.

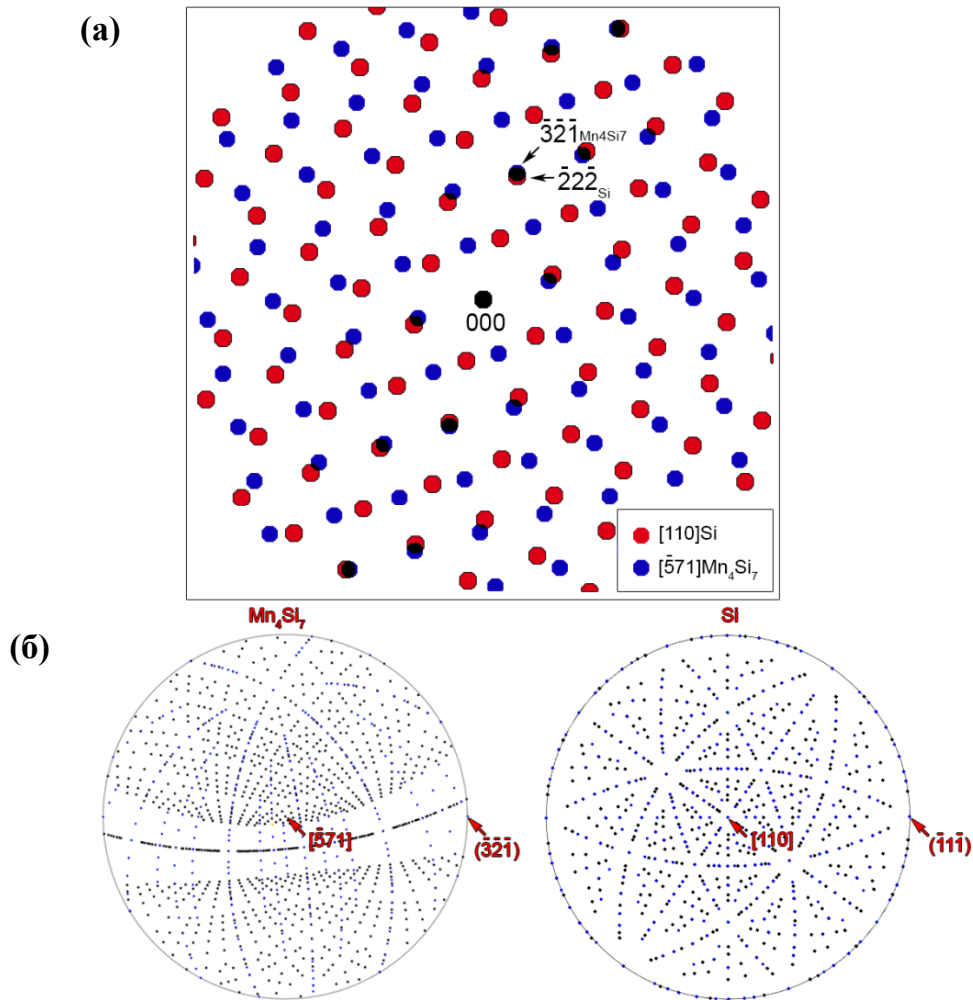


Рис. 4-13. Расчётная двухфазная дифракционная картина от границы раздела островок BSM/Si-подложка (а). Сопоставление стереографических проекций для кристалла BSM и подложки Si при условии параллельности направлений $[\bar{5}71]\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel[110]\text{Si}$ и параллельности плоскостей $(\bar{3}\bar{2}\bar{1})\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{Si}$ (б).

На основании полученных ориентационных соотношений можно оценить несоответствие межплоскостных расстояний BSM и подложки кремния. Величину рассогласований межплоскостных расстояний $(\bar{3}\bar{2}\bar{1})\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и $\frac{1}{2}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{Si}$ можно вычислить следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{d_{Si} - d_{Mn_4Si_7}}{1/2(d_{Mn_4Si_7} + d_{Si})} \times 100\% \quad (4-1)$$

$d(\bar{3}\bar{2}\bar{1})_{Mn_4Si_7} = 0,15268$ нм, $\frac{1}{2} d(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{Si} = 0,15678$ нм, отсюда $\varepsilon = 2,6\%$. Граница раздела полукотогерентная с образованием регулярной сетки дислокаций несоответствия.

Анализ границы раздела позволяет сделать заключение, что фаза ВСМ при формировании в квазистационарных условиях в проточном реакторе растет на подложке кремния без образования промежуточных или переходных слоев.

4.5 Фазовый анализ включений в пленке высшего силицида марганца

Анализ тонких срезов островков ВСМ с включениями был проведен методами просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 4-14 приведены светлопольные ПЭМ-изображения с включениями моносилцида марганца. Включения в основном имеют округлую форму, диаметр составляет 50-525 нм, и наблюдались в основном внутри монокристаллических зерен ВСМ.

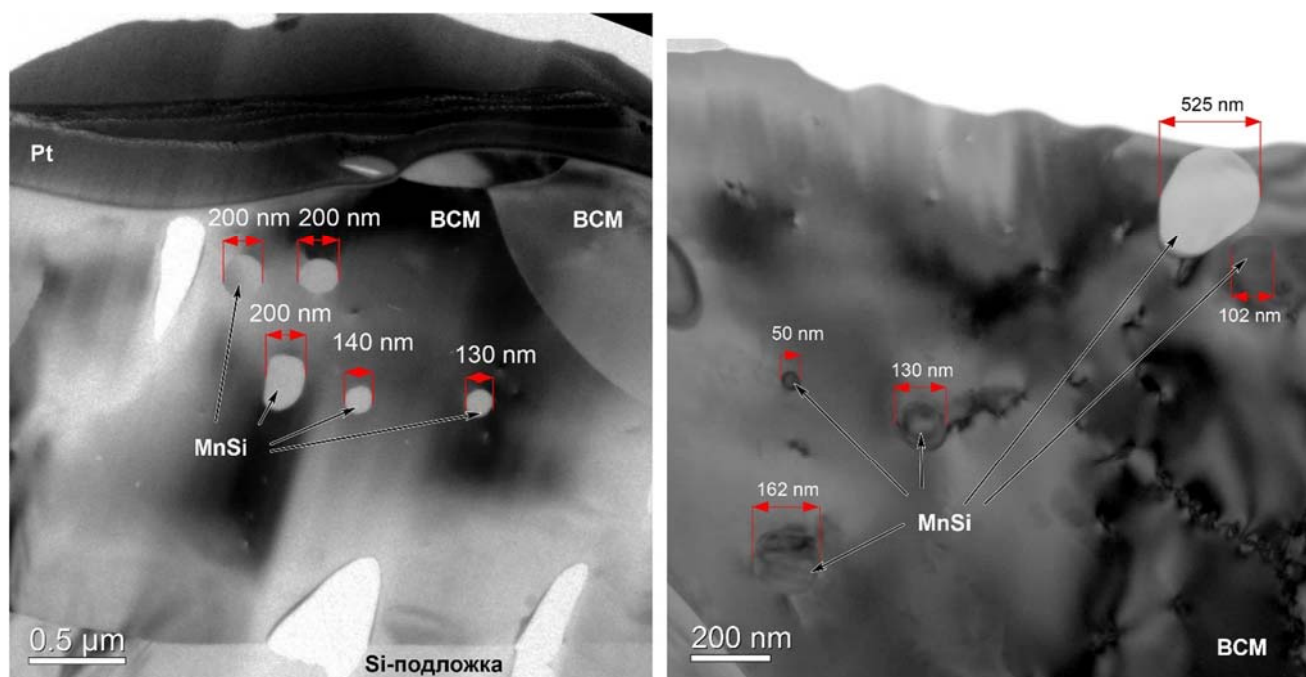


Рис. 4-14. Светлопольные ПЭМ-изображения поперечного среза островка ВСМ, выращенного в реакторе, с выделениями моносилцида марганца.

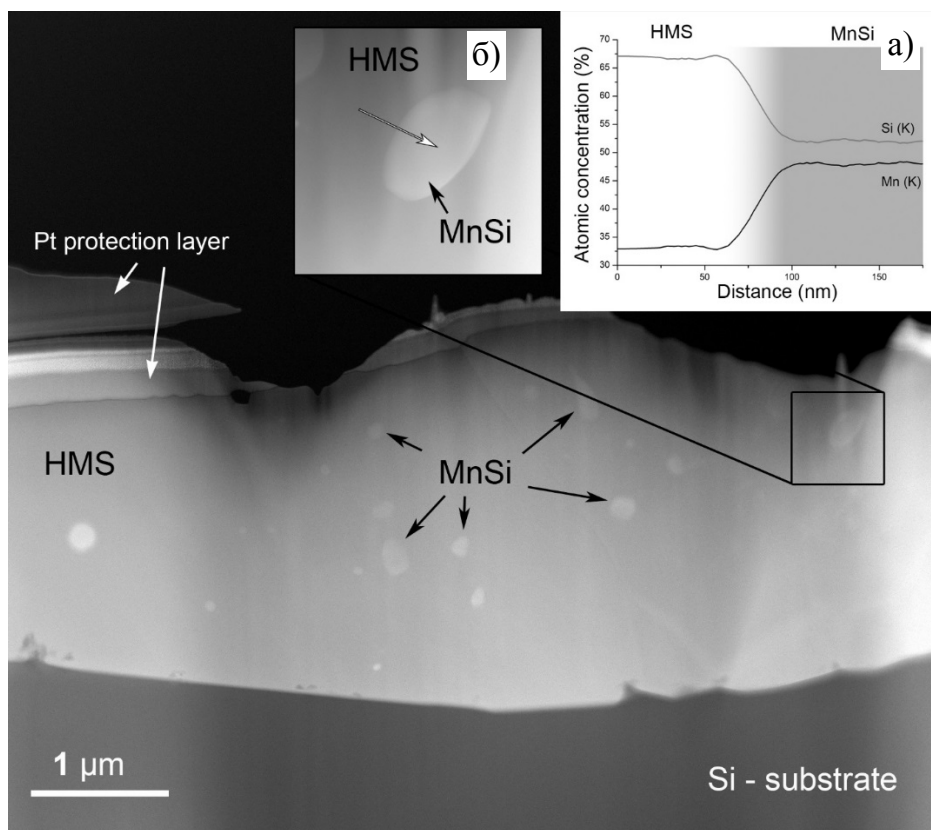


Рис. 4-15. Темнопольное ПРЭМ-изображение поперечного среза островка ВСМ с выделениями моносилицида марганца. На вставке (а) приведен профиль распределения концентрации марганца и кремния (в атомных процентах), полученный вдоль линии, указанной на вставке (б).

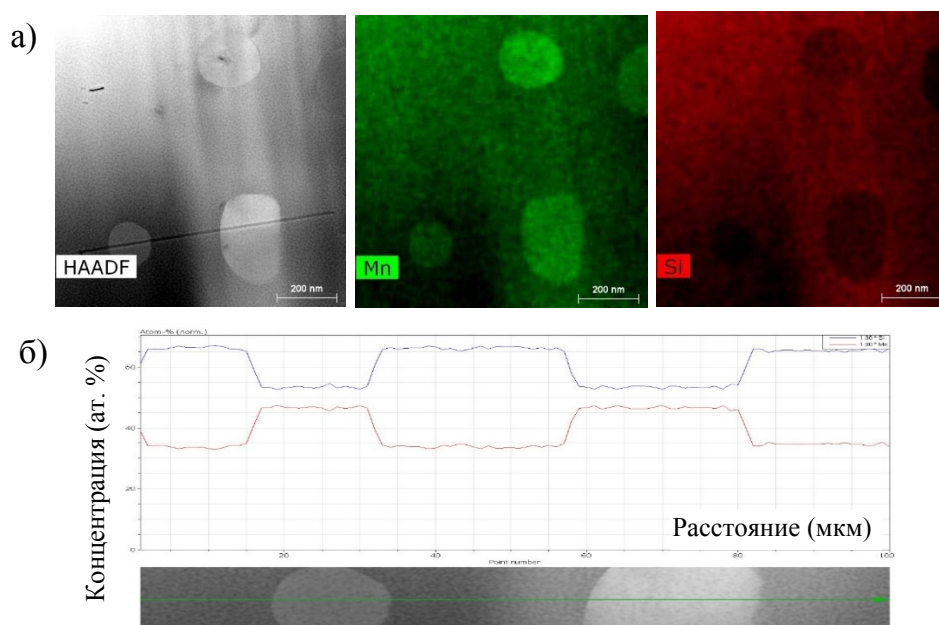


Рис. 4-16. Карты распределения марганца и кремния выявляющие частицы моносилицида марганца (а). Профиль распределения Mn и Si поперек частиц (б).

На рис. 4-15 приведено просвечивающее растровое ПЭМ-изображение, контраст которого пропорционален среднему атомному номеру исследуемого материала. Частицы MnSi отчетливо визуализируются по более светлому контрасту внутри зерна ВСМ. Анализ химического состава включений показал, что относительное содержание элементов составляет Mn:Si ~ 1:1, что соответствует фазе моносилицида марганца (рис. 4-16а). Различие в концентрации элементов в зерне ВСМ и включении наглядно демонстрируется профилями распределения элементов (рис. 4-15а и рис. 4-16б).

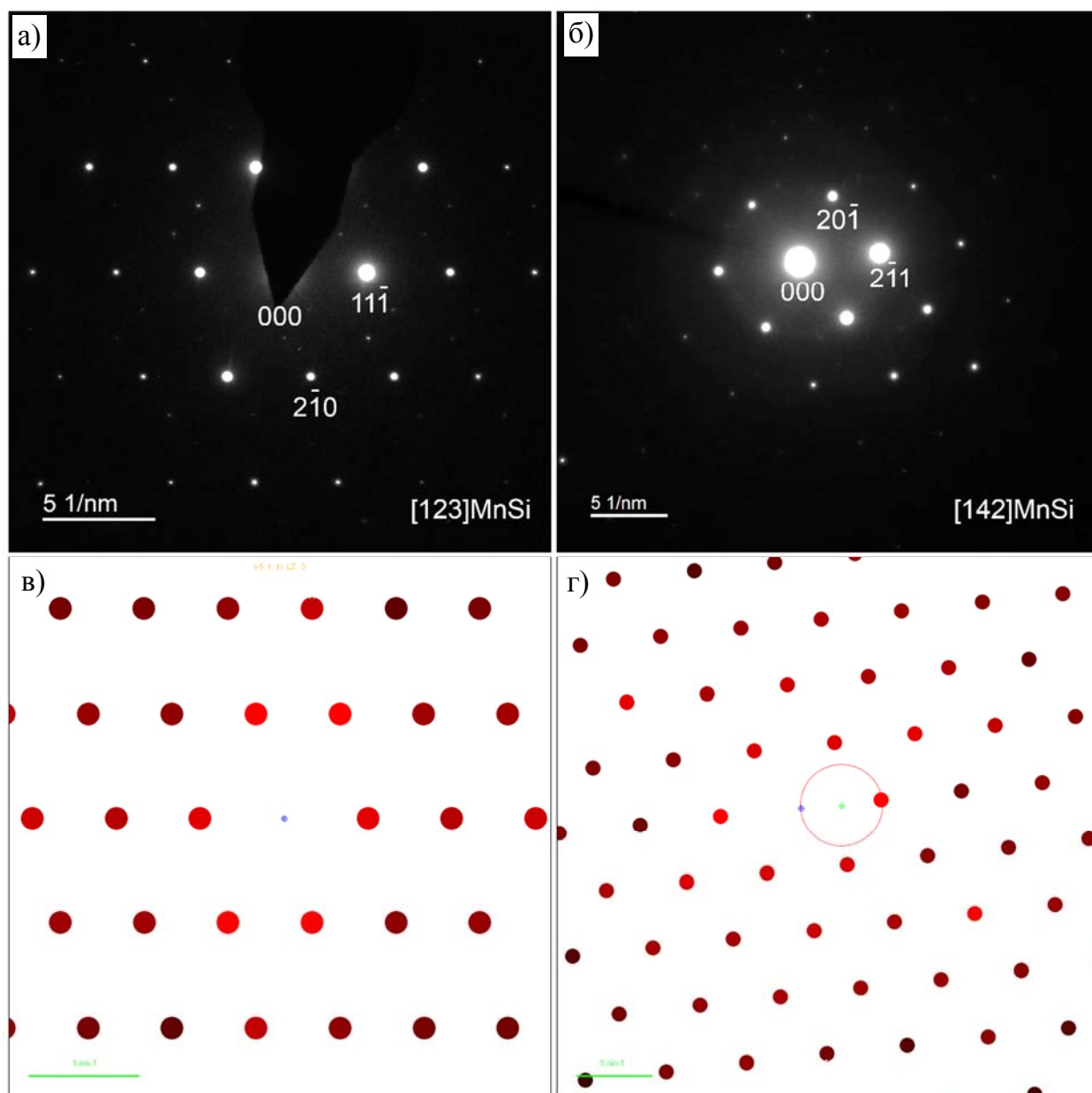


Рис. 4-17. Экспериментальные (а-б) и расчетные (в-г) дифракционные картины от включений в островке ВСМ. Картины дифракции расшифровывались в кубической фазе MnSi при ориентации пучка электронов вдоль направлений [123] (а, в), [142] (б, г).

Для установления кристаллической фазы включений были получены серии дифракционных картин. На рис. 4-17 приведен пример расшифровки двух электронограмм в кубической фазе MnSi с параметром элементарной ячейки $a=0,456$ нм, пр. гр. $P2_13$ в соответствии с данными [78]. Для проверки корректности расшифровки электронограмм были построены расчётные дифракционные картины (рис. 4-17в и рис. 4-17г).

Для анализа ориентации включений моносилицида марганца в монокристаллическом зерне был применен метод регистрации карты дифракций в сходящемся пучке выделенного участка образца. Основным преимуществом этого подхода является получение большого объема дифракционных данных при сканировании пучком по регулярной сетке позиций на образце. Специальная настройка геометрии электронного пучка позволяет получить дифракционную картину от области менее 5 нм. Была проанализирована с шагом сканирования ~ 60 нм область размером 1200×950 нм зерна ВСМ с включениями MnSi . Получено и проанализировано 300 дифракционных картин. На рис. 4-18 приведены наиболее характерные дифракционные картины от зерна ВСМ и включений MnSi . Детальный анализ дифракционных картин от зерна ВСМ позволил выявить углы разориентации внутри зерна, а также по анализу относительных интенсивностей определить толщину кристалла. Оценка толщины кристалла производилась моделированием серии дифракционных картин в сходящемся пучке при разной толщине кристалла. В таблице 4-1 приведены расчетные дифракции для ориентации кристалла Mn_4Si_7 направлением $[201]$ параллельно электронному пучку. Наилучшее согласование экспериментальных и расчетных электронограмм было выявлено для толщины кристалла 19 нм.

Разориентация внутри зерна ВСМ составляет до $0,5^\circ$. Как наглядно видно из рис. 4-18, включения моносилицида марганца не имеют единой ориентации в монокристаллическом зерне, а наблюдается сильная разориентация включений друг относительно друга.

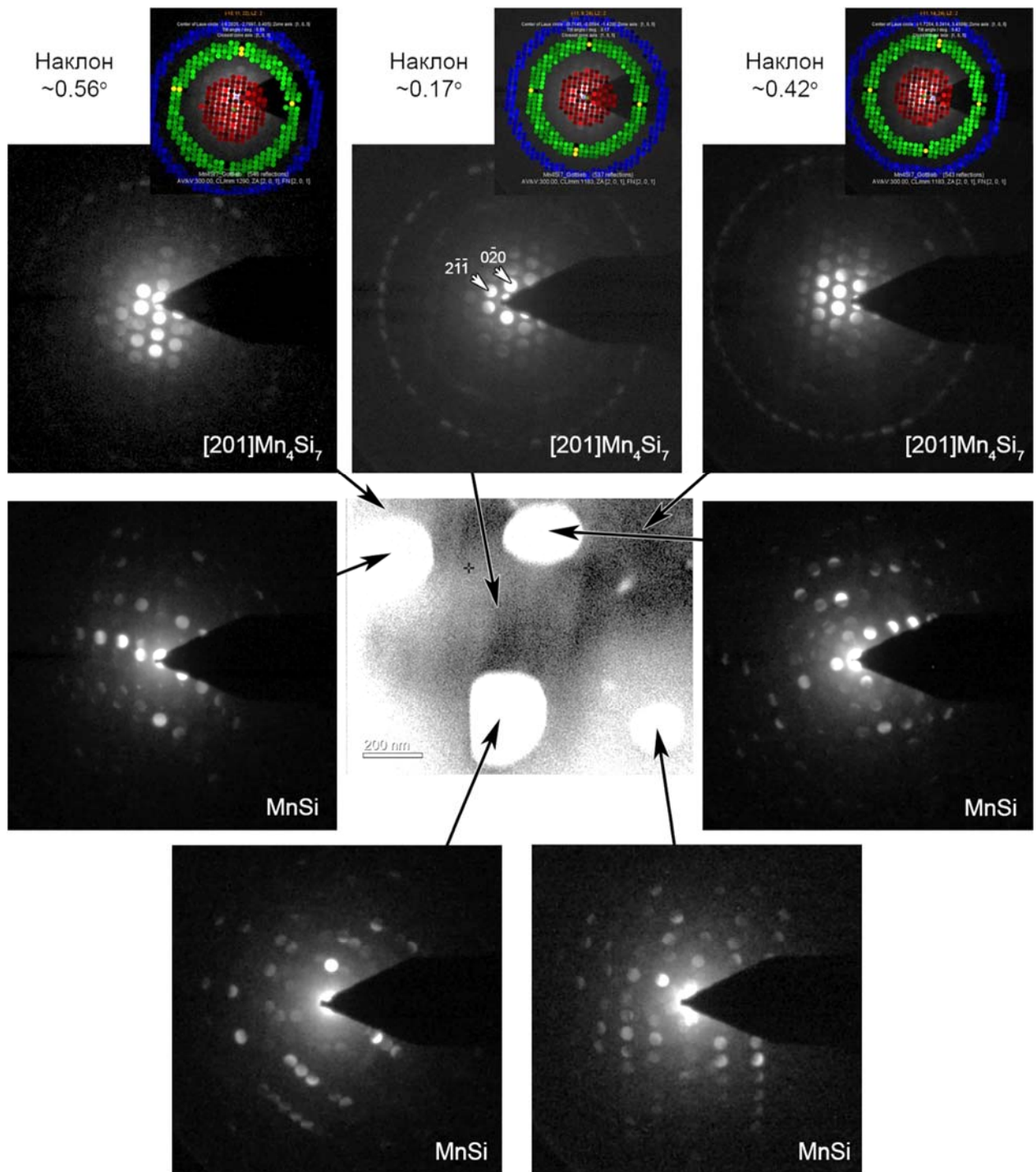
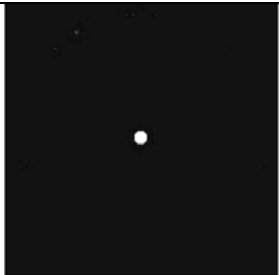
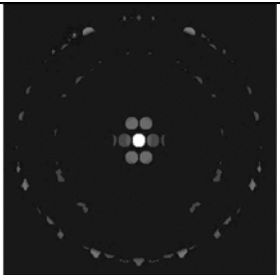
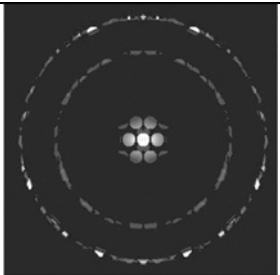
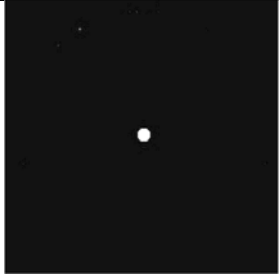
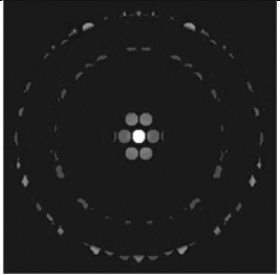
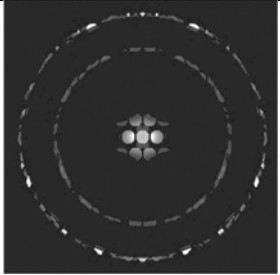
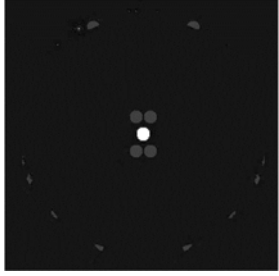
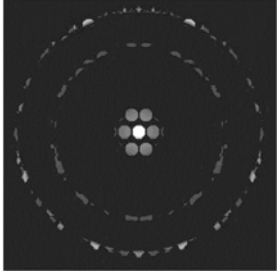
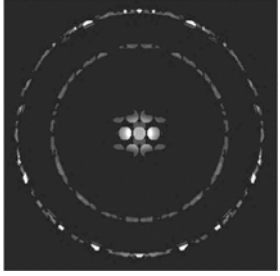
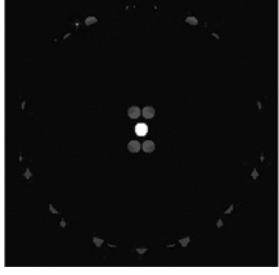
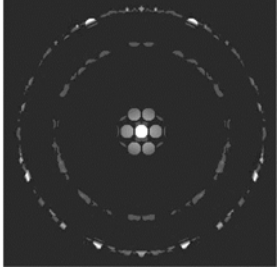
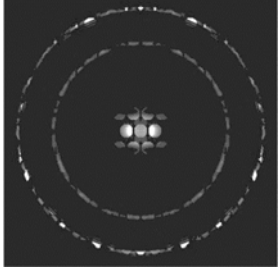
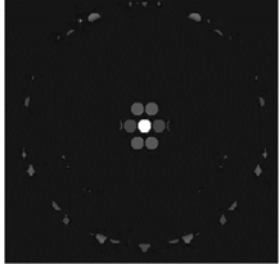
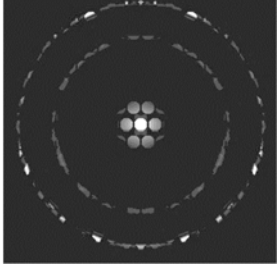
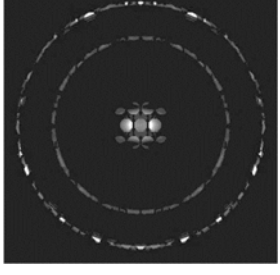


Рис. 4-18. Карта распределения ориентации зерна ВСМ и включений моносилицида марганца в нем. В центральной части приведено ПЭМ-изображение, которое было просканировано по регулярной сетке позиций электронного пучка с шагом ~ 60 нм. В верхней части приведены экспериментальные картины дифракции от зерна ВСМ, полученные от разных областей. Картины дифракции от включений MnSi показывают отсутствие единой ориентации внутри монокристаллического зерна.

Таблица 4-1. Серия расчетных дифракционных картин в сходящемся пучке при различной толщине (t) кристалла Mn_4Si_7 при ориентации пучка электронов вдоль направления [201].

t (нм)	Расчетное изображение	t (нм)	Расчетное изображение	t (нм)	Расчетное изображение
1		11		21	
3		13		23	
5		15		25	
7		17		27	
9		19		29	

4.6 Ориентационные соотношения ВСМ/MnSi

Для определения ориентационных соотношений зерно ВСМ и включения моносилицида марганца были подобраны оптимальные дифракционные условия. На рис. 4-19а и рис. 4-19б приведены дифракционные картины в приграничной ВСМ/MnSi области.

Дифракционная картина от включения расшифрована для фазы MnSi, падающий пучок электронов ориентирован вдоль направления [234] (рис. 4-19а). Асимметричное распределение интенсивности дифракционных рефлексов свидетельствует об отклонении кристалла от точного положения оси зоны или о наличии изгиба образца. Сопоставление расчетных электронограмм и экспериментальных данных позволило определить угол отклонения кристалла $\sim 1.21^\circ$ (рис. 4-19в).

Электронограмма от ВСМ расшифрована в рамках фазы Mn_4Si_7 , направление [201] параллельно пучку электронов (рис. 4-19б). Дополнительная уточняющая информация о корректности определения фазы ВСМ была получена при индицировании присутствующих на электронограмме рефлексов от первой и второй зон Лауэ (в качестве примера на рис. 4-19б обозначены два рефлекса $9\bar{1}\bar{17}_{LZ1}$ и $13\bar{7}\bar{24}_{LZ2}$). На рис. 4-19г приведена расчетная электронограмма с цветным обозначением рефлексов, принадлежащих нулевой (красный цвет) и первой (зеленый цвет) и второй (синий цвет) зон Лауэ.

При указанных выше дифракционных условиях была получена дифракционная картина от границы раздела ВСМ/включение, показанное на рис. 4-19д. Уточнение установленных ориентационных соотношений было проведено с помощью моделирования расчётной электронограммы (рис. 4-19е). Дифракционная картина от границы раздела позволяет определить ориентационное соотношение:

$$(\bar{1}\bar{2}\bar{2})[201]Mn_4Si_7 || (\bar{1}\bar{2}\bar{1})[234]MnSi \quad (OC4-2)$$

На основании полученных ориентационных соотношений можно оценить несоответствие межплоскостных расстояний ВСМ и включения:

$d(\bar{1}\bar{2}\bar{2})_{Mn_4Si_7} = 0,23784$ нм, $d(\bar{1}\bar{2}\bar{1})_{MnSi} = 0,18599$ нм, отсюда $\epsilon = 24,4\%$. Граница раздела полукогерентная с образованием регулярной сетки дислокаций несоответствия.

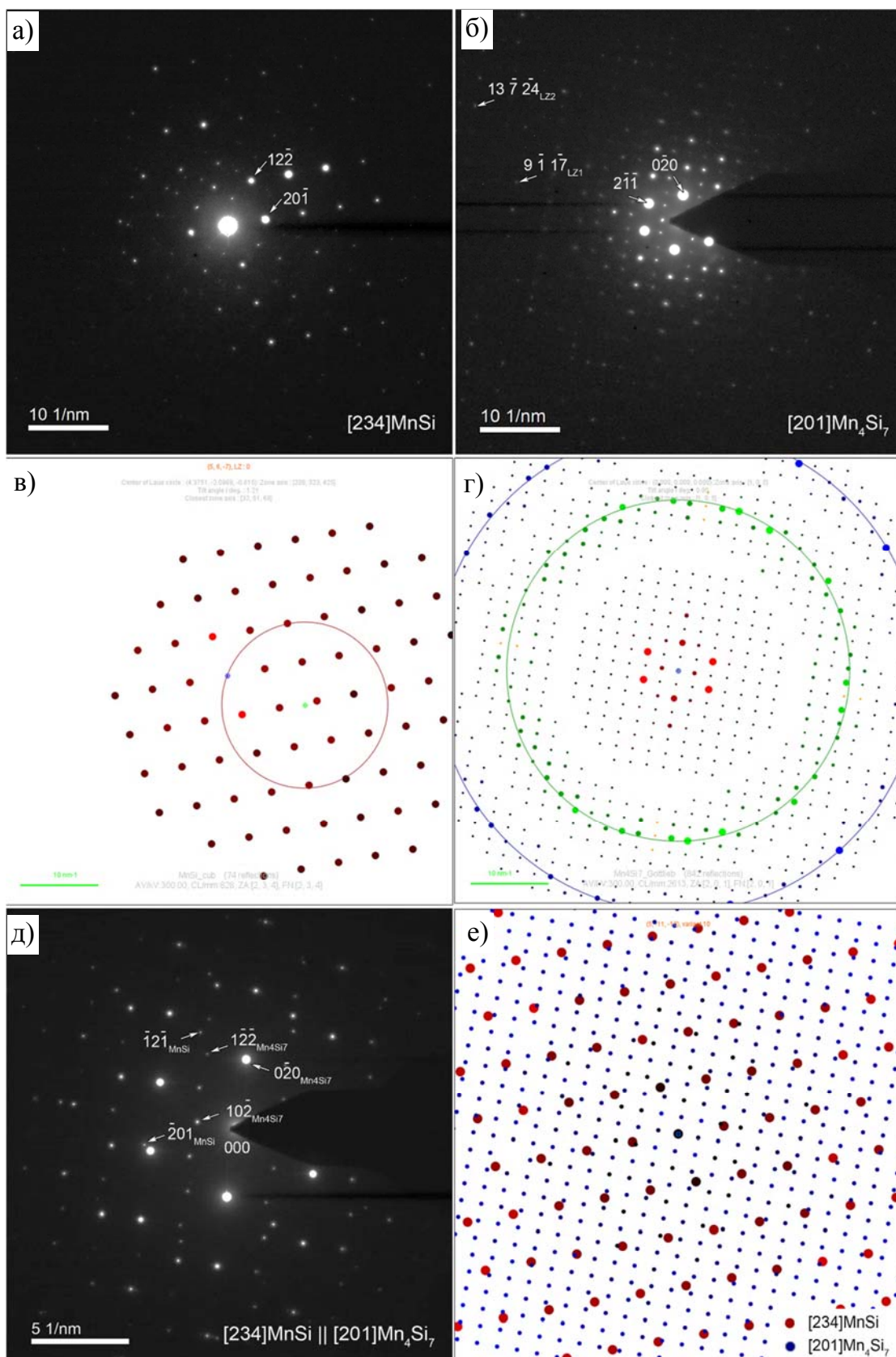


Рис. 4-19. Экспериментальные (а, б) и расчетные (в, г) дифракционные картины вблизи границы раздела от зерна VCM и включения MnSi. Дифракционная картина от границы раздела Mn₄Si₇/MnSi (д) и сопоставление с расчетной электронограммой (е).

4.7 Распределение пространственных ориентаций в образцах, полученных в проточном реакторе

Определение пространственных ориентаций зерен ВСМ на подложке кремния было проведено методом дифракции обратно рассеянных электронов. Были проанализированы ориентационные данные на участке размером 170x390 мкм с шагом сканирования 1 мкм. Ориентационные карты, построенные вдоль НН-направления для фазы ВСМ Mn_4Si_7 и подложки кремния приведены на рис. 4-20а и 4-20б. Ориентации зерен ВСМ представлены согласно цветовой шкале ориентировок, приведенной на вставке. При расшифровке дифракционных картин помимо кристаллографических данных также учитывался химический состав, получаемый по данным ЭДС анализа. На рис. 4-20в и 4-20г приведены карты распределения марганца и кремния, позволяющие более точно расшифровывать дифракционные картины.

На рис. 4-21 приведены данные ориентаций фаз Mn_4Si_7 и подложки Si, представленные на обратных полюсных фигурах, построенных в трех направлениях лабораторной системы координат. Дискретные ориентации подложки и зерен ВСМ приведены на рис. 4-21а и 4-21б соответственно. Три сильных максимума подложки кремния – 111 (НН-направление), 101 (НП-направление) и 112 (ПН-направление) соответствует ориентации монокристалла. В то же время большое многообразие ориентаций зерен ВСМ свидетельствует о поликристаллической структуре островков. Для анализа преимущественных ориентаций зерен ВСМ каждой ориентации было приписано весовое значение и, таким образом, проведен текстурный анализ. Ввиду большого разброса по размерам зерен ВСМ, текстурный анализ проводился в приближении одно зерно – одна ориентация. На рис. 4-21в приведены ориентационные данные после текстурного анализа. В НН-направлении отсутствуют максимумы, что свидетельствует об сильной разориентации зерен ВСМ, сформировавшихся на (111)Si подложке. В тоже время в НП- и ПН-направлении наблюдаются два сильных максимума соответствующие преимущественной ориентации зерен ВСМ плоскостями $\{308\}Mn_4Si_7 || \{101\}Si$ и $\{114\}Mn_4Si_7 || \{112\}Si$. Относительная интенсивность максимумов составляет $\{308\}Mn_4Si_7$ – 2,15, а $\{114\}Mn_4Si_7$ - 2,93. Зерна с выявленными преимущественными ориентациями были проанализированы по отдельности в пределах 10° отклонения от заданной ориентации. На рис. 4-21г приведены данные текстурного

анализа зерен ВСМ, ориентированных плоскостью $\{114\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{112\}\text{Si}$. На рис. 4-21д приведены данные ориентации зерен $\{308\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{101\}\text{Si}$. Как видно из данных, выявленные две преимущественные ориентации в пределах $10\text{-}15^\circ$ отклонения от заданной ориентации принадлежат одной группе зерен ВСМ. Относительная доля зерен с преимущественной ориентацией составляет менее 16%.

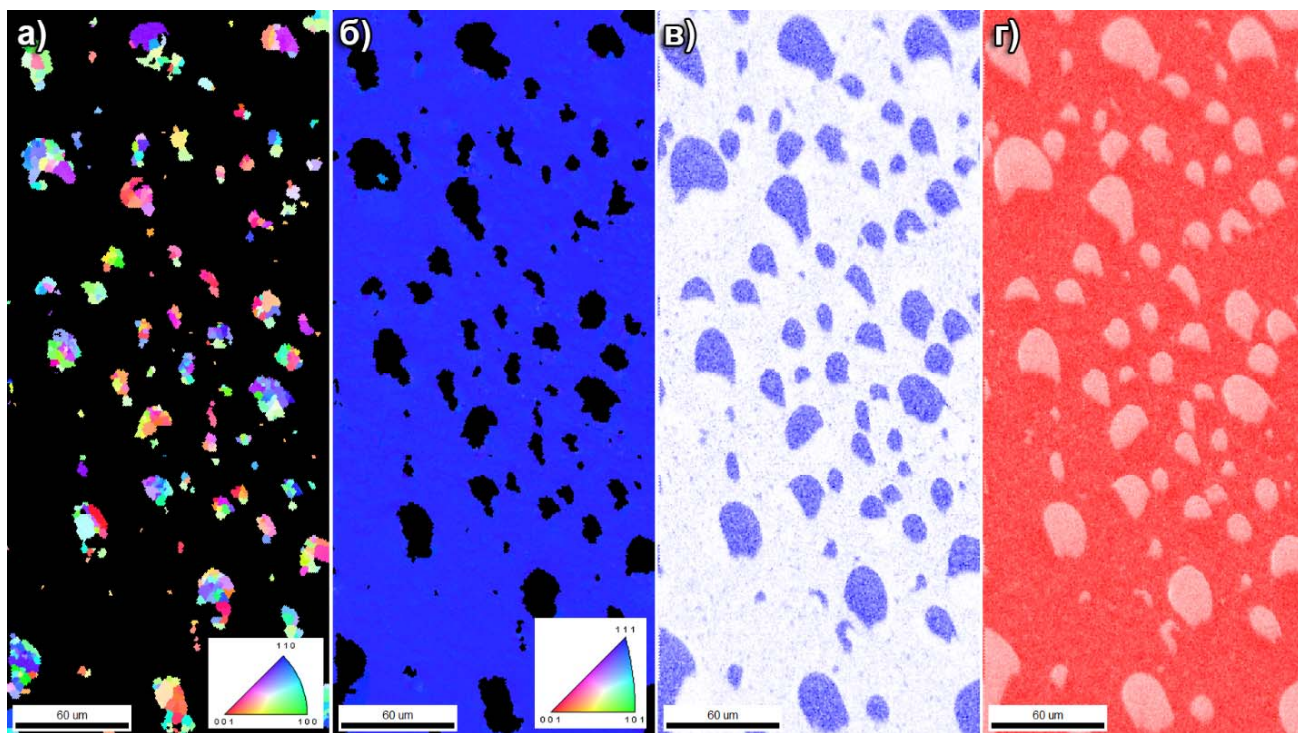


Рис. 4-20. Ориентационная карта островков ВСМ (а) и подложки кремния (б). На вставках приведена расшифровка цветового обозначения ориентаций кристаллов. Карты распределения марганца (в) и кремния (г), полученные методом ЭДС.

Ориентационный анализ одного из островков ВСМ приведен на рис. 4-22. Были проанализированы ориентационные данные на участке размером 28×29 мкм с шагом сканирования 200 нм. На РЭМ-изображении (рис. 4-22а) видно, что поверхность островка имеет зеренную структуру. Анализ ориентаций кристаллитов и подложки рядом с островком методом дифракции обратно рассеянных электронов выявил мелкозернистую микроструктуру.

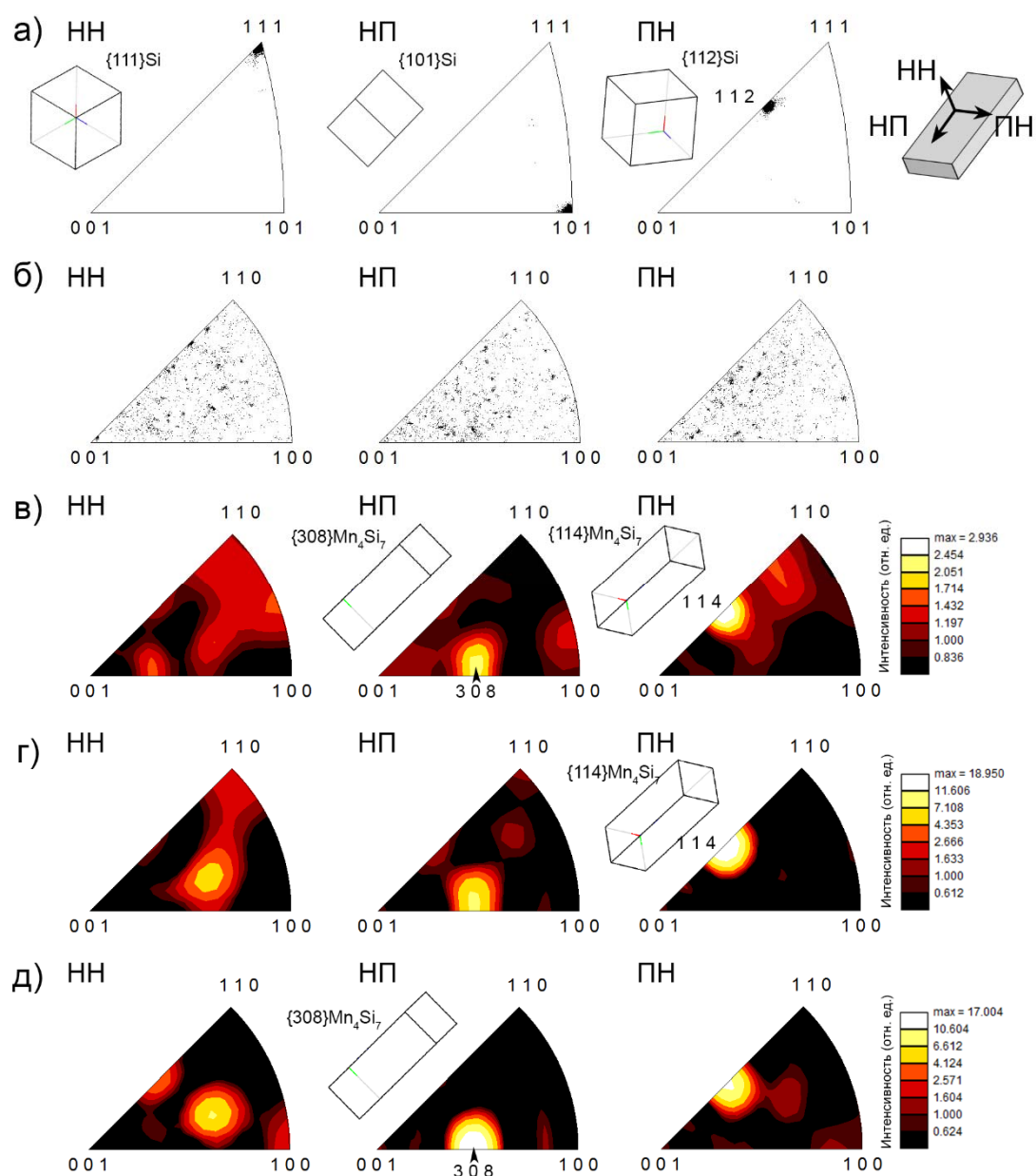


Рис. 4-21. Обратные полюсные фигуры с максимумами, соответствующие ориентации подложки кремния (а) и зернам ВСМ (б). Для выявления преимущественных ориентаций был проведен текстурный анализ зерен ВСМ (в). Изучены ориентации зерен $\{114\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{112\}\text{Si}$ (г) и $\{308\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{101\}\text{Si}$ (д).

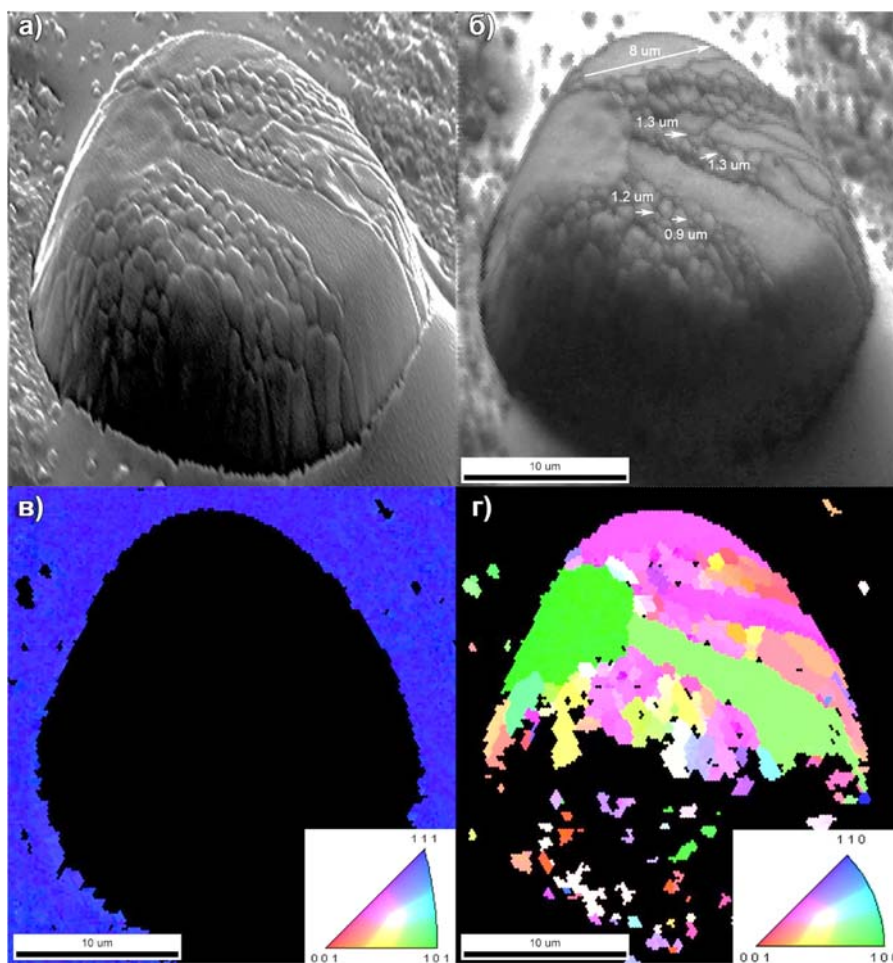


Рис. 4-21. РЭМ-изображение типичного островка ВСМ (а). Карта «качества» дифракционных картин обратно рассеянных электронов, выявляющая границы зерен в островке ВСМ - темный контраст по границам зерен (б). Ориентационная карта подложки кремния (в) и зерен ВСМ (г). Ориентационные данные представлены согласно цветовой шкале ориентировок, приведенной на вставке.

На рис. 4-22б приведена карта «качества» дифракционных картин, наиболее ярко выявляющая границы зерен в островке ВСМ (темный контраст по границам зерен). Типичные размеры зерен ВСМ от 1 до 8 мкм приведены на рис. 4-22б. Анализ распределения по размерам зерен ВСМ в островке ВСМ показал, что средний размер составляет 1,1 мкм (рис. 4-22). Для исключения размерного эффекта, при анализе распределения по размерам учитывалась одна ориентация от зерна. Большая часть зерен имеет размеры менее 2 мкм.

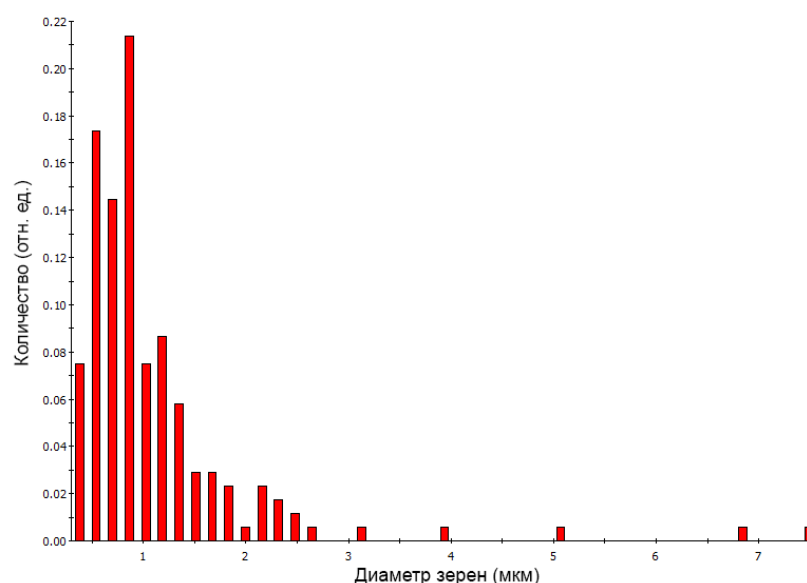


Рис. 4-22. График распределения по размерам зерен VCM внутри островка VCM, выращенного на подложке кремния в проточном реакторе.

Ориентационные карты подложки и зерен VCM приведены на рис. 4-21в и 4-21г соответственно. Ориентации представлены согласно цветовой шкале, приведенной на вставке. Ввиду наличия рельефа на снимке присутствует теневая область островка VCM с плохой индексацией дифракционных данных. Ориентационные данные подложки и зерен VCM, представленные на обратных полюсных фигурах, приведены на рис. 4-23а и 4-23б. Текстурный анализ ориентаций зерен VCM приведен на рис. 4-23в. Наблюдаются сильные максимумы $\{115\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ в НН-направлении, $\{409\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ в НП-направлении и $\{101\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ в ПН-направлении.

Относительная интенсивность максимумов составляет: $\{115\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ – 3,01, $\{409\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ - 3,6, $\{101\}\text{Mn}_4\text{Si}_7$ - 2,1. Зерна с выявленными преимущественными ориентациями были проанализированы по отдельности, данные текстурного анализа приведены на рис. 4-23г и. Выявленные преимущественные ориентации в пределах 10 - 15° отклонения от заданной ориентации принадлежат одной группе зерен VCM. Анализ относительной доли зерен VCM внутри одного островка показал, что преимущественную ориентацию имеют менее 20% зерен от общего числа в анализируемом островке VCM.

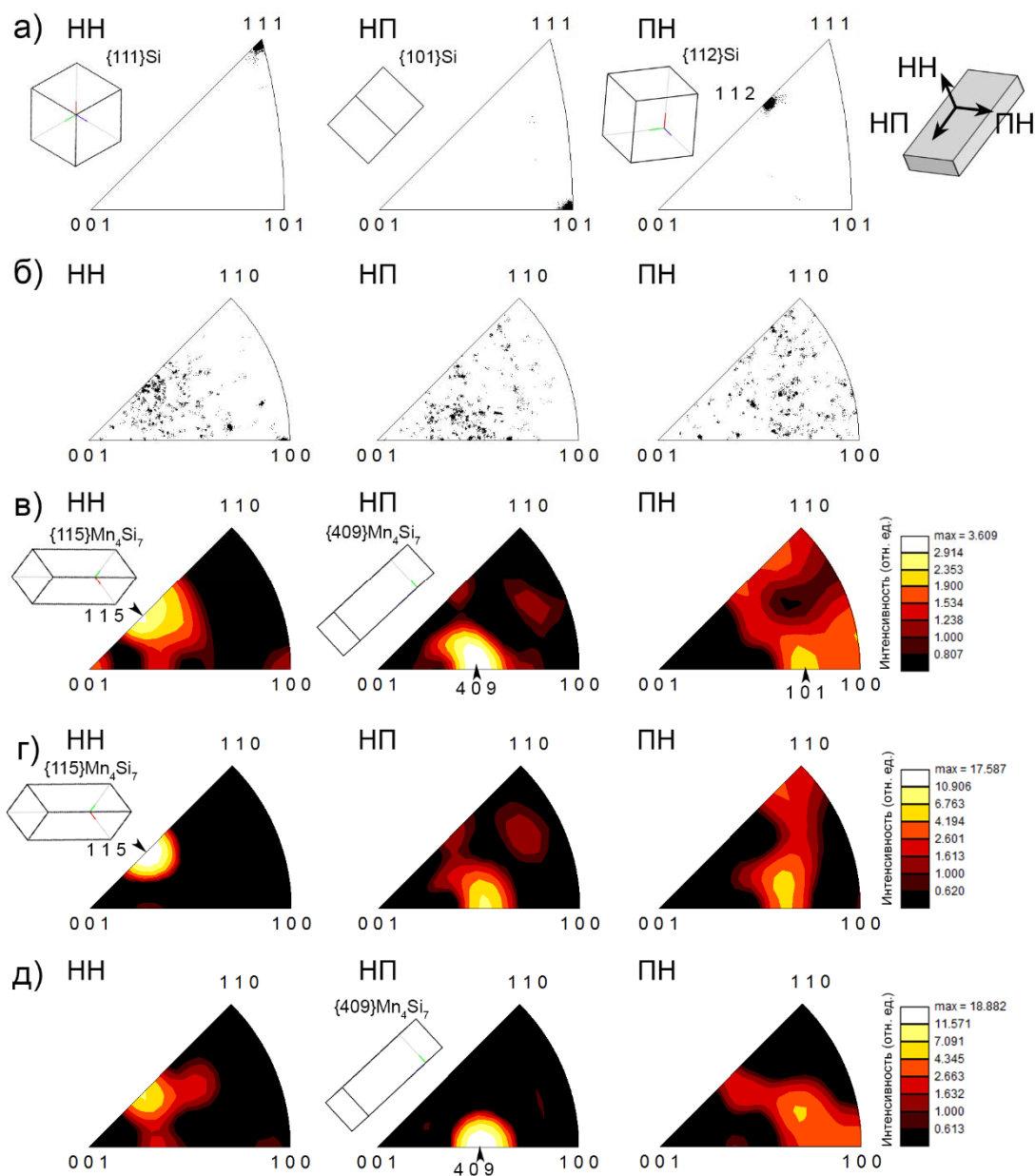


Рис. 4-23. Обратные полюсные фигуры с максимумами, соответствующие ориентации подложки кремния (а) и зернам ВСМ (б). Данные текстурного анализа ориентаций зерен ВСМ (в). Текстуальный анализ зерен ВСМ с ориентациями $\{115\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{111\}\text{Si}$ (г) и $\{409\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\|\{101\}\text{Si}$ (д)

Обобщение результатов, полученных в Главе 4

Структурные исследования островков ВСМ, полученных в квазистационарных условиях в проточном кварцевом реакторе при температуре $1040\div 1070^\circ\text{C}$ были проведены различными методами. Фазовый состав образцов на первом этапе был

исследован методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, который подтвердил формирование тетрагональной фазы Mn_4Si_7 . Дифракционные рефлексы от других фаз ВСМ или силицидов марганца не были выявлены. Однако методами электронной микроскопии было установлено наличие наноразмерных включений моносилцида марганца. По-видимому, относительная концентрация включений вторичных фаз достаточно мала или размер частиц слишком мал для регистрации методом рентгеновской дифрактометрии.

Методами растровой электронной микроскопии было выявлено, что в процессе осаждения марганца на подложку кремния в проточном реакторе вместо сплошной пленки формируются островки ВСМ. Анализ поперечных срезов островков показал наличие наноразмерных включений моносилцида марганца, которые преимущественно наблюдались в островках неправильной формы.

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 - формируется тетрагональная фаза ВСМ Mn_4Si_7 . Анализ атомной структуры границы раздела ВСМ/подложка выявил формирование полукогерентной границы раздела, а также отсутствие промежуточного или переходного слоя. Фазовый анализ включений показал формирование кубической фазы $MnSi$. Дифракционный анализ позволил установить кристаллографические ориентационные соотношения, приведенные в таблице 4-2.

Ориентационный анализ островков ВСМ на подложке кремния методом дифракции обратно рассеянных электронов выявил наличие преимущественной ориентации (текстуры) только у 16 % относительного количества зерен ВСМ.

Таблица 4-2. Сводная таблица ориентационных соотношений, наблюдаемые в островках высшего силицида марганца, формируемых в проточном кварцевом реакторе.

Ориентационное соотношение	Обозначение	Ссылка
$(\bar{3}\bar{2}\bar{1})[\bar{5}71]Mn_4Si_7 (\bar{1}\bar{1}\bar{1})[110]S$	OC4-1	Экспериментальные данные
$(1\bar{2}\bar{2})[201]Mn_4Si_7 (\bar{1}\bar{2}\bar{1})[234]MnSi$	OC4-2	Экспериментальные данные

Суммирование полученных структурных данных позволяет сделать вывод, что переход от стационарных условий получения пленок ВСМ в откачанной ампуле к квазистационарным приводит к значительным изменениям микроструктуры, а также к формированию многофазной системы (ВСМ и включения 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. Ввиду того, что наблюдались включения наноразмерного диапазона, контроль должен производиться применяемым в настоящей работе комплексом электронно-микроскопических методов.

ГЛАВА 5. ФАЗА МОНОСИЛИЦИДА МАРГАНЦА В ПЛЕНКАХ И КРИСТАЛЛАХ BCM

Ввиду того, что при исследовании островков BCM, формируемых в проточном реакторе, были обнаружены выделения моносилцида марганца округлой формы, которая не описывается в рамках известной ранее модели формирования ламеллярных выделений MnSi перпендикулярно $[001]_{\text{BCM}}$ из-за несоответствия подрешеток Mn и Si, интересно провести сопоставление ориентации таких выделений в матрицах BCM, полученных различными методами. Введение легирующих примесей в матрицу BCM приводит к существенным изменениям морфологии выделений в нем.

В настоящей главе будет проведено сопоставление микро- и наноструктуры выделений в пленках и кристаллах BCM, выращенных в различных условиях: без добавления легирующих примесей, с добавлением германия в различной концентрации, а также в сложнолегированных кристаллах, содержащих примеси алюминия, германия и молибдена.

5.1. Выделения моносилцида марганца в нелегированном кристалле BCM

Рассмотрим микроструктуру нелегированного кристалла BCM, выращенного методом направленной кристаллизации по методу Бриджмена. На рис. 5-1 приведены РЭМ-изображения поперечных срезов, полученные в режиме обратно рассеянных электронов. Светлые полосы - это выделения моносилцида марганца. Они расположены практически параллельно друг другу и перпендикулярно направлению $[001]_{\text{BCM}}$. Расстояние между выделениями составляет 30-60 мкм. Отклонение оси c_{BCM} составляет примерно на 12° от направления роста кристалла.

Ориентация включений в матричном кристалле была изучена методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции. На рис. 5-2а приведено светлопольное ПЭМ-изображение поперечного среза матричного кристалла BCM и выделения MnSi. Граница раздела BCM/включение расположена перпендикулярно направлению $[001]_{\text{Mn}_4\text{Si}_7}$. Дифракционная картина от границы раздела приведена на рис. 5-2б. Электронограмма была расшифрована в рамках двух фаз: Mn_4Si_7 при ориентации пучка вдоль оси зоны $[110]$ и MnSi при ориентации вдоль оси зоны $[213]$.

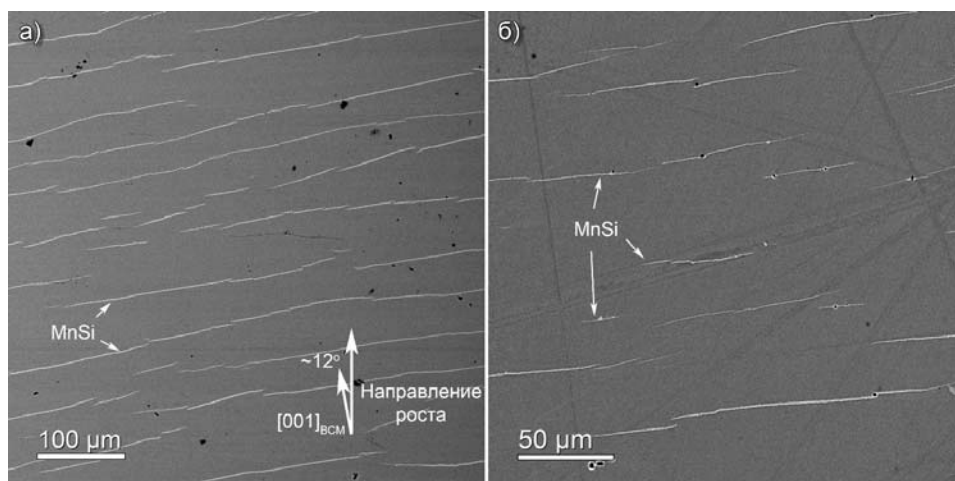


Рис. 5-1. РЭМ-изображения шлифованных срезов нелегированного кристалла ВСМ, полученные при разном увеличении (а, б). Полосчатые выделения со светлым контрастом – моносилицид марганца.

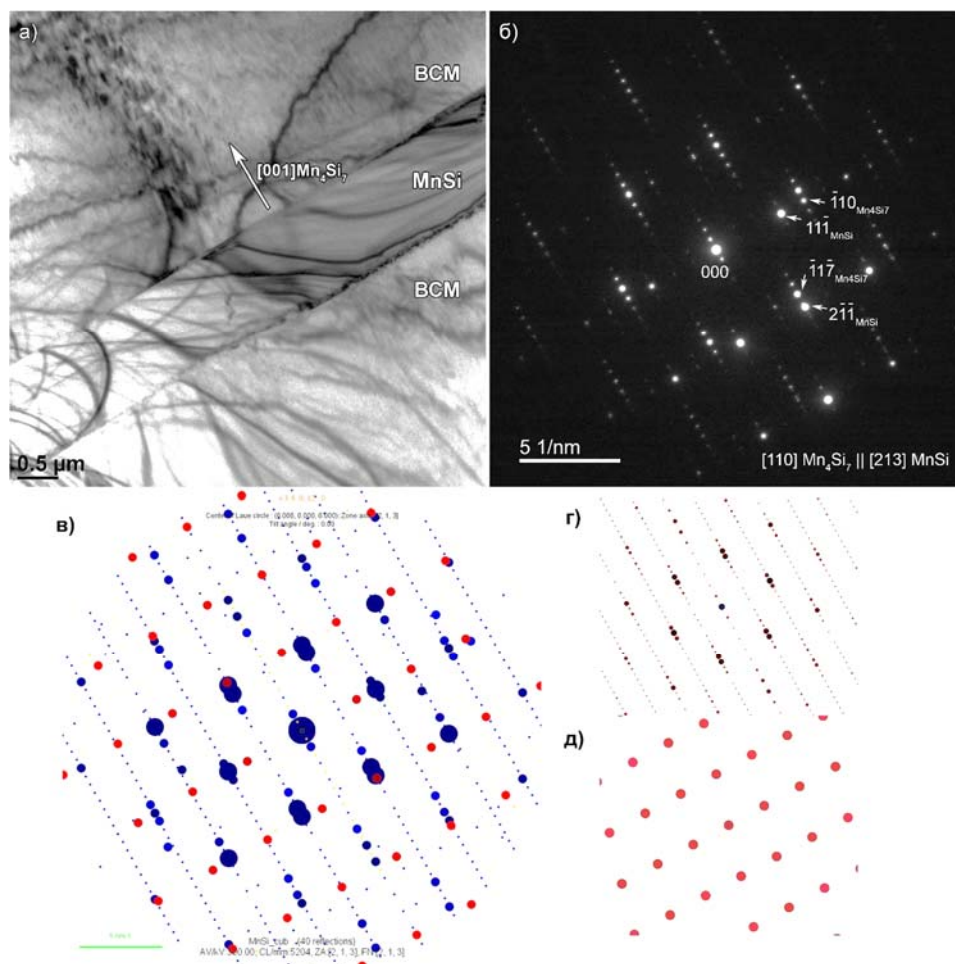


Рис. 5-2. Светлопольное ПЭМ-изображение поперечного среза кристалла ВСМ и включения MnSi (а), дифракционная картина от границы раздела ВСМ/MnSi (б), расчетная дифракционная картина от границы раздела (в), расчетные дифракционные картины для фазы ВСМ $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (г) и включения $[213]\text{MnSi}$ (д)

На основании дифракционных данных было определено следующее ориентационное соотношение:

$$(\bar{1}10)[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (11\bar{1})[213]\text{MnSi} \quad \text{OC5-1}$$

Уточнение установленных ориентационных соотношений было проведено с помощью моделирования электронограммы (рис. 5-2в). На рис. 5-2г и рис. 5-2д приведены расчетные электронограммы для фазы ВСМ $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7$ и включения $[213]\text{MnSi}$ соответственно.

5.2. Выделения моносилицида марганца в кристалле ВСМ, легированном Ge

Введение германия в качестве легирующей примеси приводит к значительным изменениям в микроструктуре кристалла ВСМ. На рис. 5-3 приведены РЭМ-изображения (в режиме обратно рассеянных электронов) шлифованных поперечных срезов ВСМ, легированного германием в концентрации 0,1, 0,2 и 0,5 ат.%. Расстояние между полосчатыми выделениями MnSi сначала уменьшаются, а при концентрации более 0,2 ат.% Ge выделения дробятся на наноразмерные частицы, которые образуют вытянутые цепочки.

В кристалле ВСМ, легированном Ge в концентрации 0,1 ат.% расстояние между выделениями MnSi сокращается до 1-5 мкм (рис.5-3а). Преимущественно выделения ориентированы перпендикулярно оси $c_{\text{ВСМ}}$, но выявляются и часть из них, ориентированных вдоль оси $c_{\text{ВСМ}}$ (рис. 5-3б). Увеличение концентрации германия до 0,2 ат.% также приводит к сокращению расстояния между выделениями до нескольких микрон (рис. 5-3в). На РЭМ-изображениях с большим увеличением видно, что контраст выделений становятся менее ярким, что свидетельствует об уменьшении объема вторичной фазы. Выделения представляют собой отдельные наноразмерные частицы, упорядоченные вдоль одного направления (рис. 5-3г).

Добавление германия в концентрации 0,5 ат.% приводит к формированию дискретных выделений MnSi со средним диаметром 300 нм (рис. 5-3д). Профили распределения относительной интенсивности изображения, построенные вдоль выделений (вставки на рис. 5-3е), позволяют наглядно визуализировать частицы MnSi и оценить их размеры.

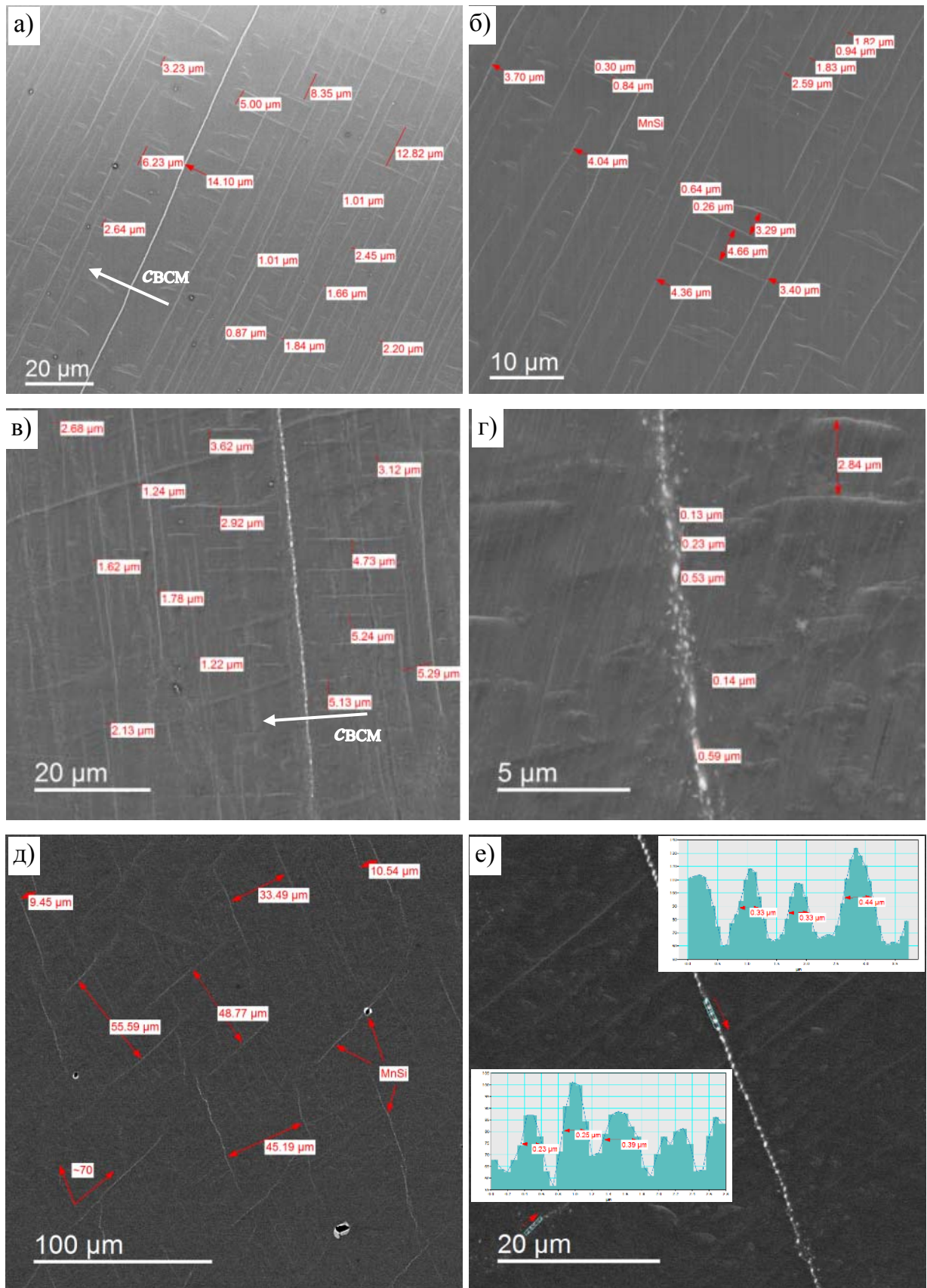


Рис. 5-3. РЭМ-изображения в режиме обратно рассеянных электронов характерных фрагментов микроструктуры легированных кристаллов ВСМ с концентрацией Ge 0.1 (а, б), 0,2 (в, г), 0,5 ат% (д, е).

Таким образом, микроструктура выделений MnSi изменяется от «полосчатой» структуры (рис. 5-3а-в), ориентированной преимущественно перпендикулярно длинной оси СВСМ, до наноразмерных цепочек частиц, ориентированных в виде «елочной» структуры со средним углом между выделенными направлениями $\sim 70^\circ$ (рис. 5-3д-е).

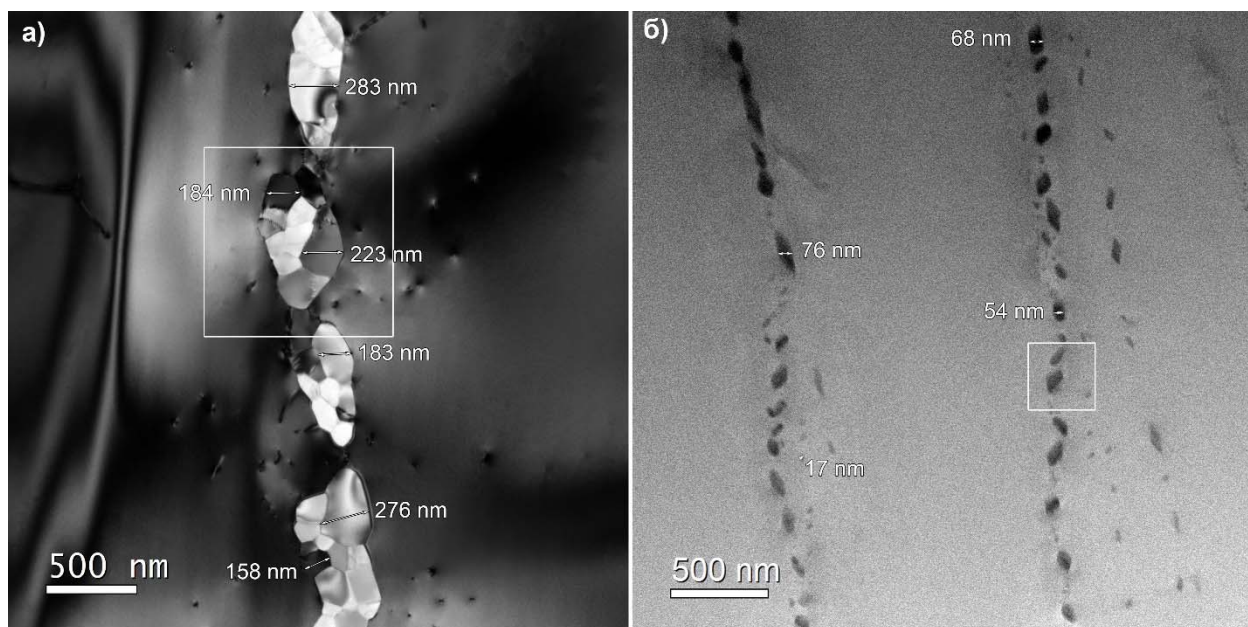


Рис. 5-4. Светлопольные ПЭМ-изображения кристалла ВСМ, содержащего 0,1 ат.% Ge (а) и 0,5 ат.% Ge (б).

Фазовый состав легированных германием кристаллов ВСМ был исследован методами ПЭМ и дифракции электронов. Было приготовлены поперечные срезы кристаллов ВСМ, содержащих 0,1 ат.% Ge и 0,5 ат.% Ge (рис. 5-4а,б).

Выделения в кристалле ВСМ, с содержанием 0,1 ат.% Ge, представляют собой сrostки частиц неправильной формы со средними размерами 150-130 нм. Различный контраст на светлопольном ПЭМ-изображении свидетельствует о их разной ориентации относительно матричного кристалла. Методом дифракции электронов в сходящемся пучке был проанализирован фазовый состав включений в матричном кристалле ВСМ (анализируемая область выделена на рис. 5-4а). На рис. 5-5 приведены дифракционные картины от матрицы, расшифрованные в тетрагональной фазе Mn_4Si_7 с осью зоны [443], и включений, расшифрованные в кубической фазе MnSi для двух осей зон – [112] и [001].

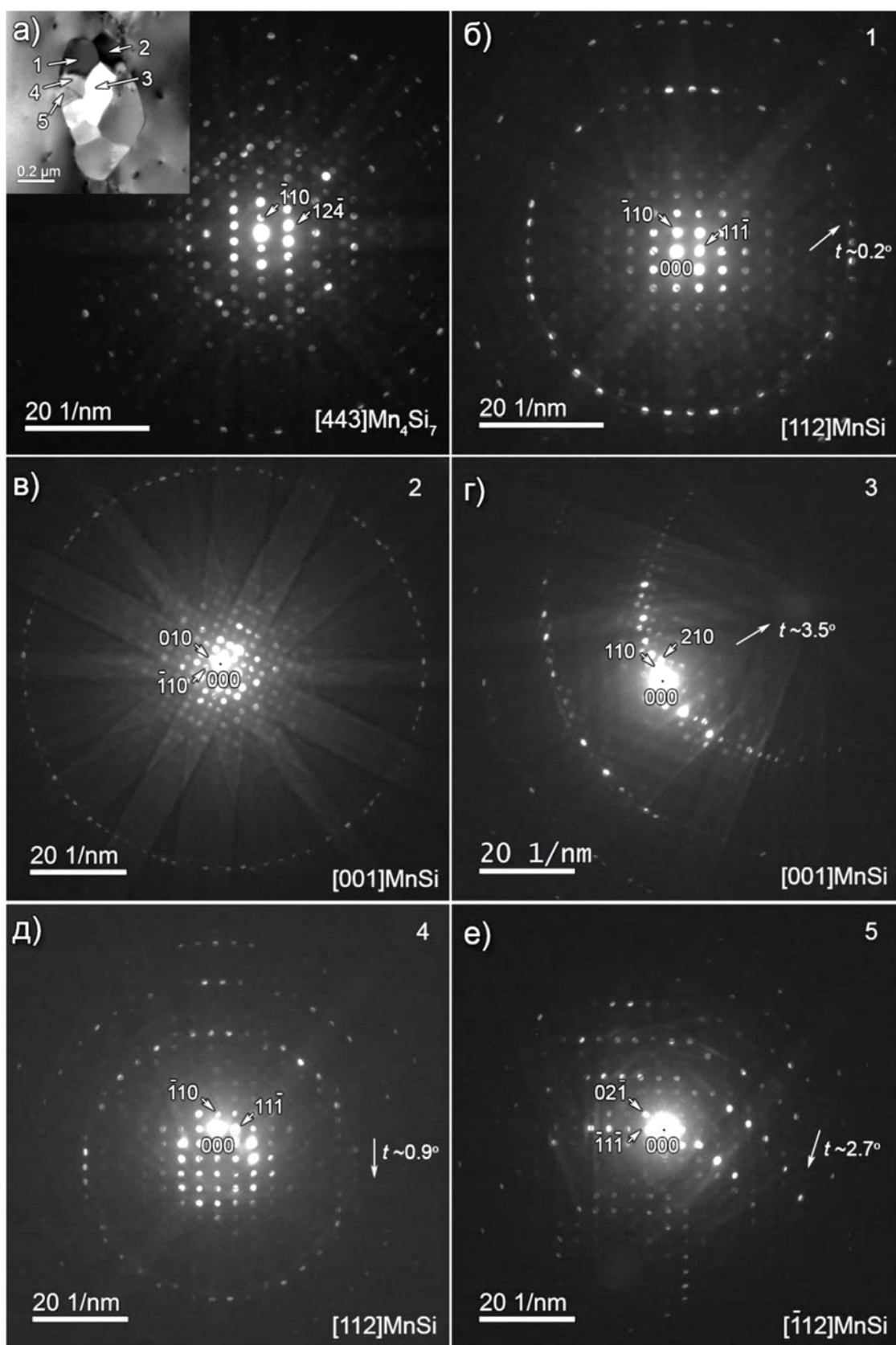


Рис. 5-5. Дифракционные картины в сходящемся пучке от матричного кристалла ВСМ (а) и зерен MnSi (б-е). На вставке рис. (а) дано ПЭМ-изображение зерен MnSi (отмечены цифрами 1-5).

На вставке рис. 5-5а приведено цифровое обозначение зерен включений и соответствующие им электронограммы. Разориентация зерен для каждой оси зоны находится в пределах $3,5^\circ$. Анализ взаимной ориентации зерен MnSi и матричного кристалла позволил определить следующие ориентационные соотношения:

$$(\bar{1}10)[443]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (\bar{2}\bar{1}0)[001]\text{MnSi} \quad \text{OC5-2}$$

$$(\bar{1}10)[443]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (1\bar{1}0)[112]\text{MnSi} \quad \text{OC5-3}$$

Установленные ориентационные соотношения были дополнительно проанализированы путем построения расчетных электронограмм, которые приведенные на рис. 5-6а-б. На рис. 5-6 в-е даны исходные дифракционные картины исходных фаз, используемые для построения двухфазных электронограмм.

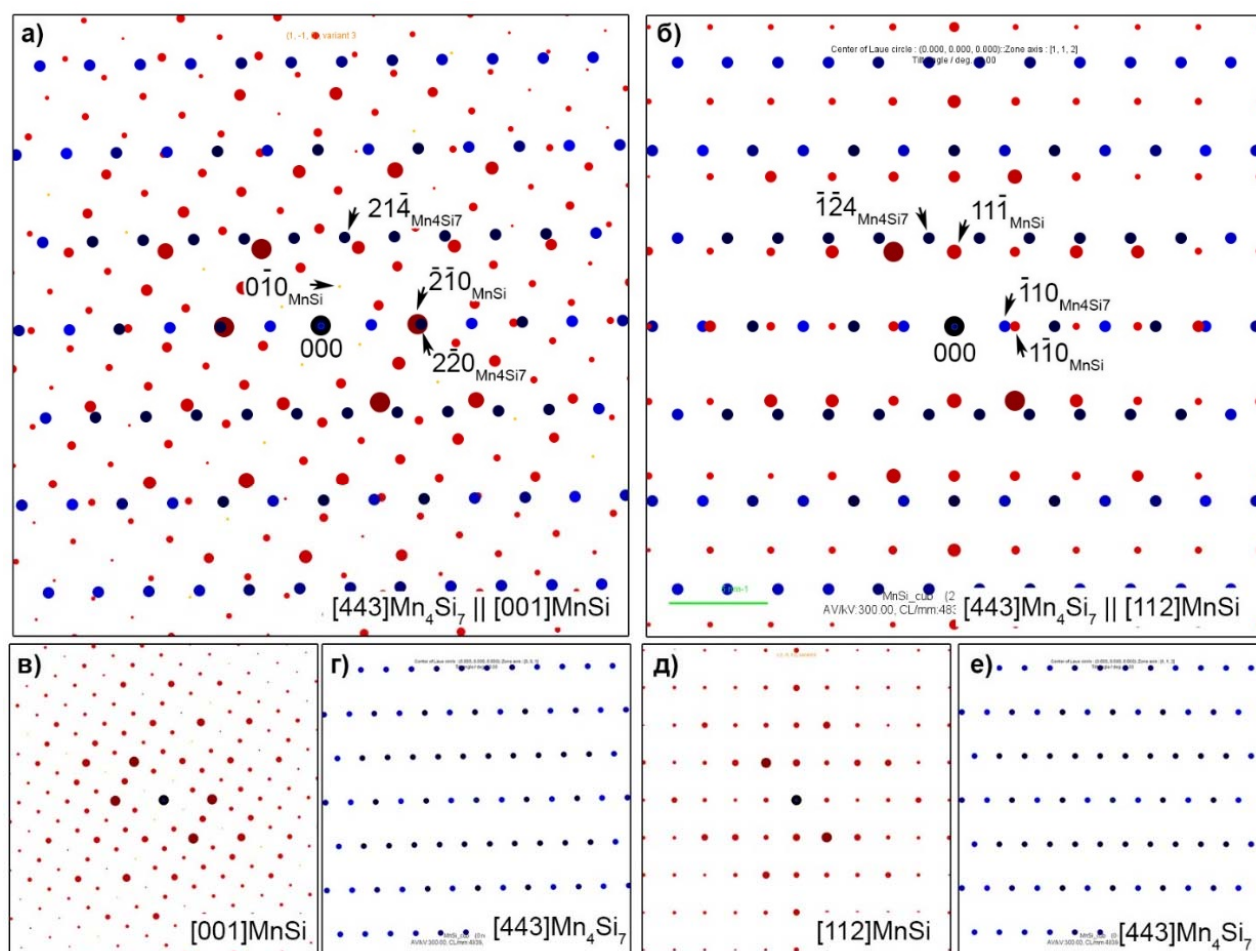


Рис. 5-6. Расчетные совмещенные двухфазные дифракционные картины для матричного кристалла VCM и включений MnSi (а, б). Дифракционные картины от индивидуальных фаз (в-е).

При концентрации Ge 0,5 ат.% кристалл ВСМ содержит наночастицы размером от 17 до 80 нм (рис. 5-4б). Фазовый анализ частиц был проведен методом преобразования Фурье высокоразрешающих ПЭМ-изображений матричного кристалла и включений. Анализируемая область отмечена белым квадратом на рис. 5-4б. На рис. 5-7 показано ВРЭМ-изображение границы раздела включения и матричного кристалла. На вставках рис. 5-7а приведены дифрактограммы и отмеченные цифрами анализируемые области. Сопоставление межплоскостных расстояний и углов между векторами обратной решетки позволило расшифровать Фурье-спектры в гексагональной фазе силицида марганца Mn_5Si_3 с осью зоны $[135]$ (пр. гр. $R\bar{6}_3/mcm$, $a=0.6898$ нм, $c=0.4802$ нм, согласно данным [35]) и в тетрагональной фазе ВСМ Mn_4Si_7 с осью зоны $[021]$. Для уточнения достоверности определения фазы включения было построено расчетное ВРЭМ-изображение. На рис. 5-7б приведено фильтрованное экспериментальное ВРЭМ-изображение, которое сопоставлено с расчетным для фазы Mn_5Si_3 . Наилучшее совпадение было найдено для кристалла толщиной 35 нм и значением дефокуса 30 нм.

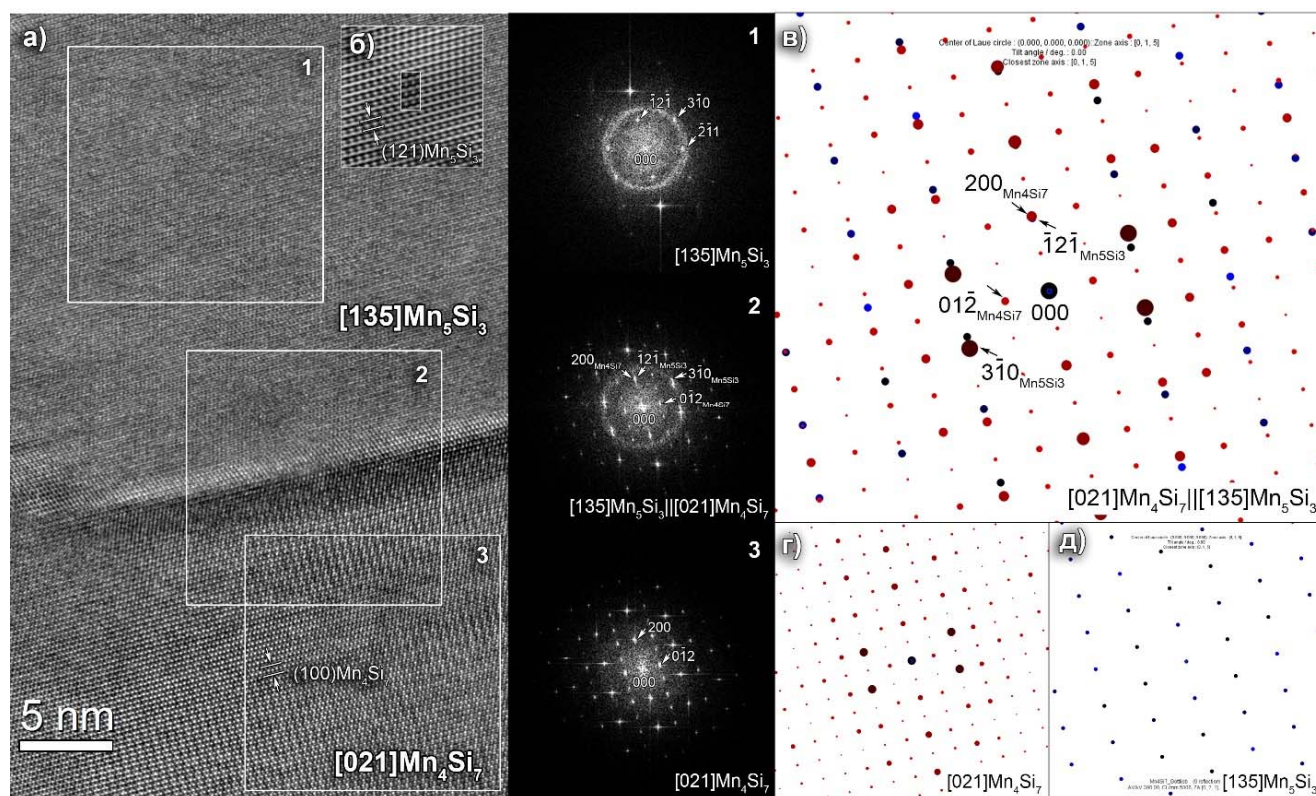


Рис. 5-7. ВРЭМ-изображение границы раздела ВСМ/включение Mn_5Si_3 на вставке даны Фурье-спектры от выделенных областей (а). Сопоставление фильтрованного и расчетного ВРЭМ-изображений для фазы Mn_5Si_3 (б). Расчетная двухфазная электронограмма от границы раздела ВСМ/ Mn_5Si_3 (в-д).

Дифрактограмма от границы раздела позволила установить следующее ориентационное соотношение:

$$(100)[021]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (1\bar{2}1)[135]\text{Mn}_5\text{Si}_3 \quad \text{OC5-4}$$

Уточнение ориентационного соотношения было проведено путем сопоставления с расчётной электронограммой (рис. 5-7в). На рис. 5-7г-д приведены расчетные электронограммы для фаз Mn_4Si_7 и Mn_5Si_3 .

5.3. Выделения MnSi и Mn_5Si_3 в кристалле ВСМ, легированном Al, Ge и Mo

Изменение микроструктуры ВСМ было выявлено и при его одновременном легировании алюминием, германием и молибденом. Был исследован кристалл с общей формулой $(\text{Mn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02})[(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_{1.75}]_{0.99}\text{Al}_{0.01}$, выращенный методом направленной кристаллизации. На рис. 5-8 приведены ПЭМ- и ПРЭМ-изображения тонкого поперечного среза сложнолегированного образца. Светлый контраст на ПРЭМ-изображении имеют частицы, обогащенные марганцем (относительно матричного кристалла) (рис. 5-8а). Химический анализ показал, что выделение состоит из кремния и марганца в примерной пропорции 1:1. Светлопольное ПЭМ-изображение выделения выявляет его зеренную структуру (рис. 5-8б). На профиле распределения элементов видно, что на границе раздела выделение/матричный кристалл имеется небольшое увеличение содержание германия.

Дифракционная картина от матричного кристалла и выделения была расшифрована в кубической фазе моносилицида марганца и тетрагональной фазе Mn_4Si_7 (рис. 5-8в). Фазовый анализ более мелких выделений, представленных в нижней части рис. 5-8а, показал, что частицы имеют гексагональную структуру и представляют собой фазу Mn_5Si_3 (рис. 5-8г-д). Правильность определения фазы нанокристаллических включений была подтверждена хорошим соответствием экспериментальных дифракционных картин и расчетных электронограмм, представленных на рис. 5-8е-ж.

На основе дифракционных данных были определены следующие ориентационные соотношения между фазами включений и матрицей:

$$(010)[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (20\bar{1})[102]\text{MnSi} \quad \text{OC5-5}$$

$$(0\bar{1}0)[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (0\bar{1}0)[101]\text{Mn}_5\text{Si}_3 \quad \text{OC5-6}$$

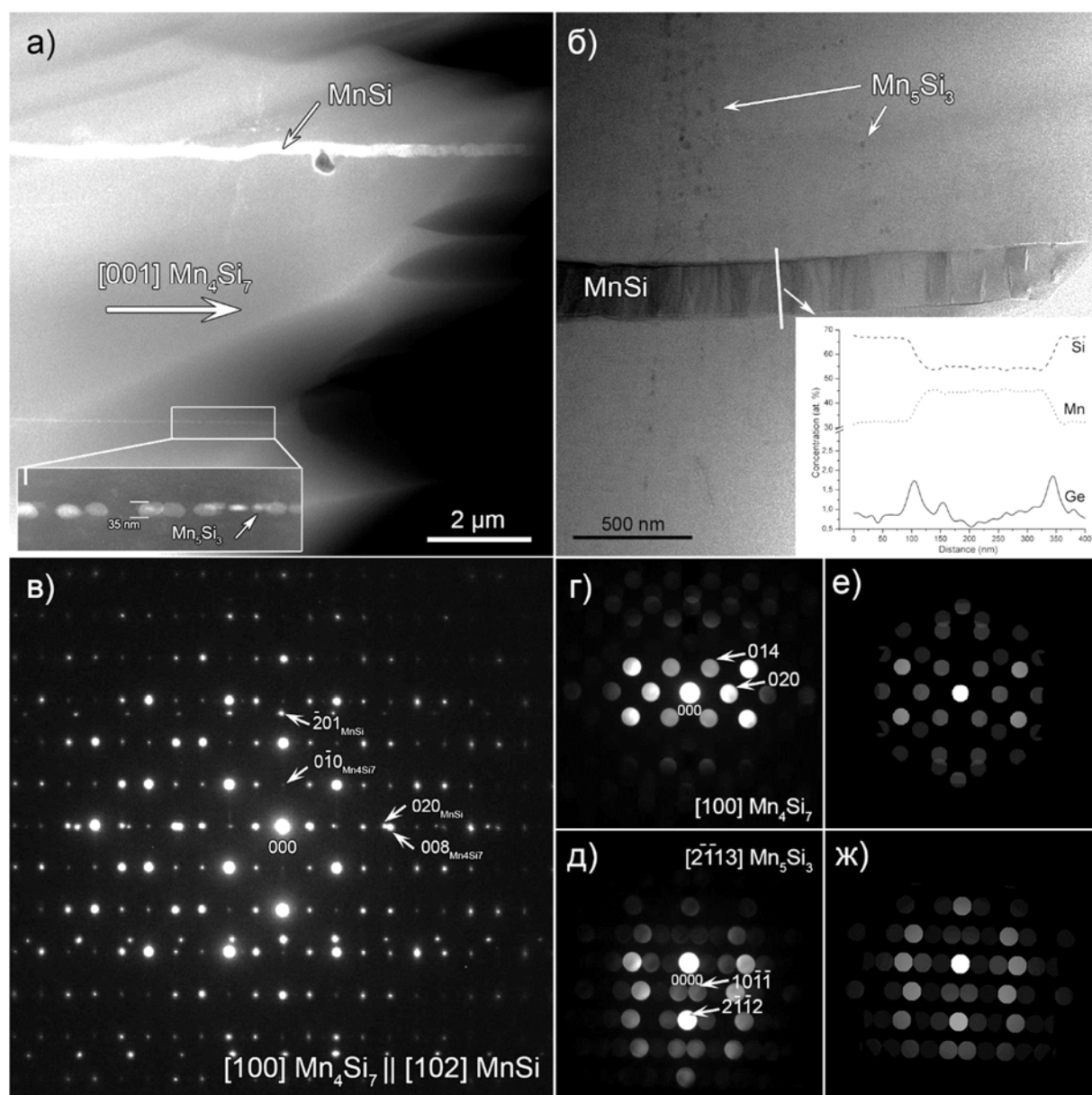
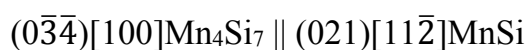


Рис. 5-8. ПРЭМ- (а) и ПЭМ-изображения (б) границы раздела ВСМ/включение MnSi и Mn₅Si₃. Дифракционная картина от границы раздела выделение MnSi/матрица ВСМ (в). Экспериментальные и расчетные картины дифракции в сходящемся пучке от матричного кристалла (г, е) и выделения Mn₅Si₃ (д, ж).

Структура выделений MnSi была изучена путем анализа разориентаций зерен. На рис. 5-9а приведено ПРЭМ-изображение, где указаны зерна, от которых были получены дифракционные картины, приведенные на рис. 5-9б-д. Соответствующие расчетные электронограммы при учете отклонения кристалла от точного положения оси зоны, даны на рис. 5-9е-и. Были выявлены следующие углы отклонения кристалла от точного положения оси зоны $[11\bar{2}]$: $0,13^\circ$ (5-9е), $1,19^\circ$ (5-9ж) $1,79^\circ$ (5-9з) и $0,12^\circ$ (5-9и)

соответственно. Эти значения разориентации зерен моносилицида марганца хорошо согласуется с полученными для нелегированного кристалла ВСМ[27].

На основе дифракционных данных было определено следующее ориентационное соотношение:



ОС5-7

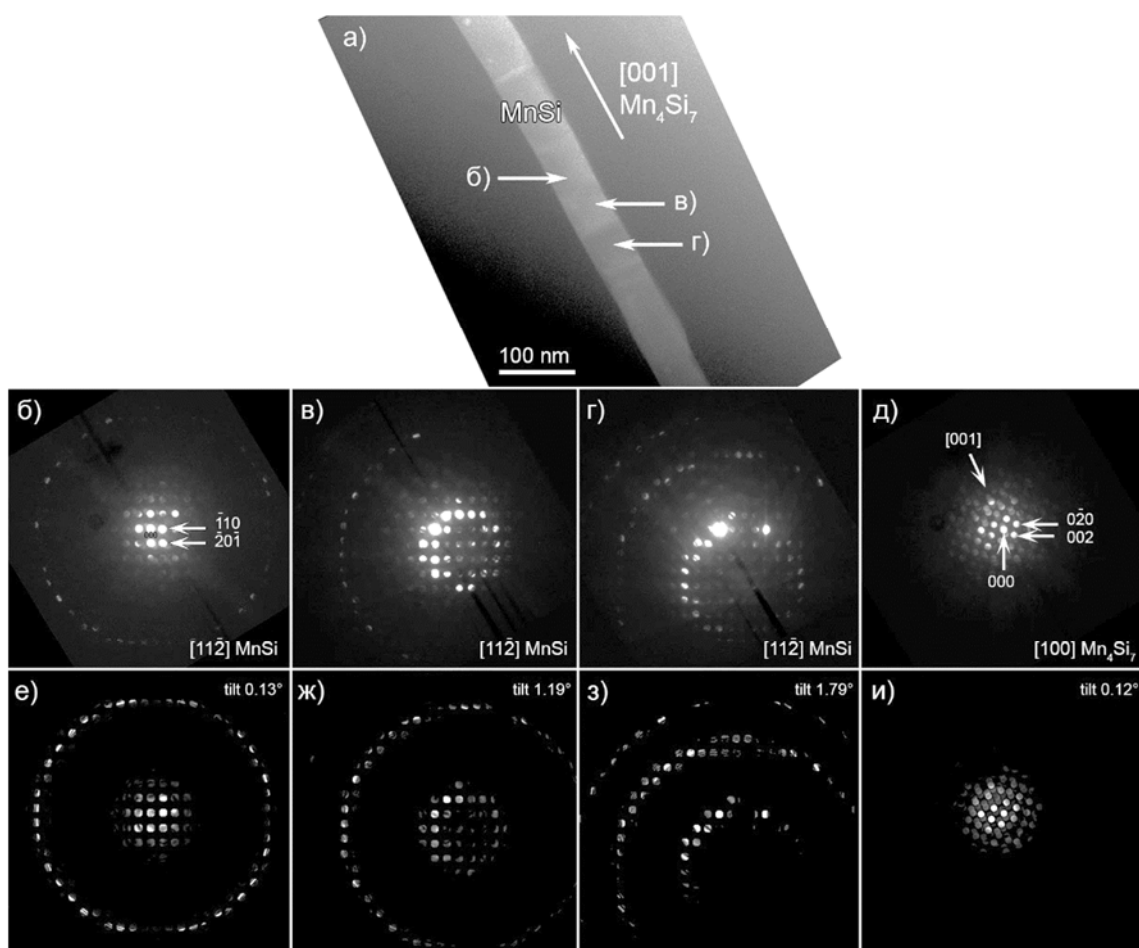


Рис. 5-9. ПРЭМ-изображение наноразмерного выделения моносилицида марганца в сложнолегированном кристалле ВСМ (а). Экспериментальные дифракционные картины от зерен MnSi, полученные вдоль оси зоны $[11\bar{2}]\text{MnSi}$ с отклонением кристалла на угол $0,13^\circ$ (б), $1,19^\circ$ (в) $1,79^\circ$ (г). Дифракционная картина от матричного кристалла $[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7$ приведена на рис. (д). Модельные дифракционные картины в динамическом приближении, соответствующие дифракционным условиям для зерен MnSi и матричного кристалла (е-и).

5.4. Сравнительный анализ морфологии и ориентационных соотношений выделений MnSi в пленках и кристаллах ВСМ

Проведенное детальное исследование микроструктуры и фазового состава нелегированных, легированных германием (0,1, 0,2, 0,5 ат.%) и сложнолегированных (Al, Ge, Mo) кристаллов ВСМ, а также пленок ВСМ, формируемых в реакторе (Глава 4) показывает сложную картину морфологических особенностей выделений моносилцида марганца в матрице ВСМ. Полученные структурные данные схематически представлены в сводной таблице 5-1. Наблюдается отсутствие единой ориентации выделений MnSi в матрице ВСМ. Поперечный размер ламеллярных выделений уменьшается от микронов до десятков нанометров при введении Al, Ge, Mo. При концентрации 0,5 ат.% Ge выделения имеют гексагональную структуру фазы Mn₅Si₃ (обозначены красным цветом в таблице 5-1). Экспериментально определенные ориентационные соотношения выделений в матричном кристалле ВСМ обобщены в сводной таблице 5-2.

Таблица 5-1. Сводные данные о микроструктуре и фазовом составе кристаллов ВСМ, выращенных разными методами.



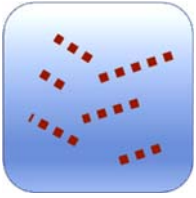


	ВСМ	ВСМ 0,1 ат.% Ge	ВСМ 0,5 ат.% Ge	ВСМ Al, Ge, Mo	ВСМ (реактор)
Микро- структура					
Фазовый состав	Mn ₄ Si ₇ MnSi	Mn ₄ Si ₇ MnSi	Mn ₄ Si ₇ Mn ₅ Si ₃	Mn ₄ Si ₇ MnSi Mn ₅ Si ₃	Mn ₄ Si ₇ MnSi

Таблица 5-2. Ориентационные соотношения высшего силицида марганца и включений.

Ориентационное соотношение	Обозначение	Кристалл
$(\bar{1}10)[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (11\bar{1})[213]\text{MnSi}$	OC5-1	BCM
$(\bar{1}10)[443]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (2\bar{1}0)[001]\text{MnSi}$	OC5-2	BCM 0,1ат.%Ge
$(\bar{1}10)[443]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (1\bar{1}0)[112]\text{MnSi}$	OC5-3	BCM 0,1ат.%Ge
$(100)[021]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (1\bar{2}1)[135]\text{Mn}_5\text{Si}_3$	OC5-4	BCM 0,5ат.%Ge
$(010)[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (20\bar{1})[102]\text{MnSi}$	OC5-5	BCM Al,Ge,Mo
$(0\bar{1}0)[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (0\bar{1}0)[101]\text{Mn}_5\text{Si}_3$	OC5-6	BCM Al,Ge,Mo
$(0\bar{3}\bar{4})[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (021)[11\bar{2}]\text{MnSi}$	OC5-7	BCM Al,Ge,Mo
$(1\bar{2}\bar{2})[201]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (\bar{1}2\bar{1})[234]\text{MnSi}$	OC5-8	BCM (реактор)

До настоящего времени природа формирования фазы моносилицида марганца при росте кристаллов BCM описывалась как следствие компенсации несоответствия подрешетки кремния и марганца вдоль оси c_{BCM} . Это подразумевает формирование ламеллярных выделений перпендикулярно оси c_{BCM} . Наблюдаемая нами округлая форма выделений MnSi в монокристаллическом зерне BCM, полученном в реакторе, а также изменение ориентации нанокристаллических выделений в легированных кристаллах BCM от нормального к оси c_{BCM} до параллельного ей не могут быть описаны в рамках существующей модели.

Обобщение результатов Главы 5

Можно следующим образом обобщить наблюдаемые ориентационные особенности:

В нелегированном кристалле морфология фаза MnSi образует ламеллярные выделения, ориентированные перпендикулярно оси c_{BCM} . Введение легирующих

примесей с малой концентрацией (до 0,2 ат.%) приводит к существенному уменьшению расстояний между полосчатыми выделениями. Увеличение концентрации легирующих примесей приводит к дроблению полосчатых выделений на наноразмерные частицы, которые представляют собой гексагональную фазу Mn_5Si_3 . Выделения $MnSi$ округлой формы выявлены в поликристаллических островках ВСМ, выращенных на поверхности Si в квазистационарных условиях в проточном кварцевом реакторе.

В данной работе мы получили новую, ранее не известную информацию об ориентации выделений $MnSi$ в матрице ВСМ и об ограничениях существующей модели механизма их формирования. Эти данные позволят в дальнейшем провести уточнение существующей модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Высший силицид марганца обладает перспективными термоэлектрическими характеристиками по сравнению с другими силицидами. Однако существование в системе Mn-Si нескольких соединений с общей формулой $MnSi_x$ ($x=1.67-1.75$) затрудняет получение однофазного материала со стабильными характеристиками и, как следствие, широкое использование в тонкопленочной технологии.

ВСМ обладает сильной анизотропией физических свойств. Поэтому при создании приборов на его основе требуется подбор оптимальных условий для получения пленок с преимущественной ориентацией зерен. Достижение этой цели невозможно без проведения детальных структурных исследований. В работе были рассмотрены два режима получения пленок: в стационарных условиях в откачанной кварцевой ампуле и в квазистационарных условиях в проточном кварцевом реакторе. Результаты исследования показали, что в стационарных условиях синтеза на подложке (111)Si формируется однофазная сплошная пленка ВСМ состава Mn_4Si_7 с 40% преимущественной ориентацией зерен. На основе полученной пленки ВСМ была создана тестовая структура термоэлектрических устройств.

Переход к технологии, приближенной к применяемой в микроэлектронике, а именно к квазистационарным условиям получения пленок ВСМ в проточном кварцевом реакторе, в исследованных нами условиях эксперимента приводит к образованию островковой пленки. Фазовый анализ островков выявил присутствие в них наноразмерных включений моносилицида марганца $MnSi$. Были получены данные об ориентации включений $MnSi$ в зернах ВСМ. Текстуальный анализ выявил менее 16% ориентированных зерен. Таким образом, изменение условий синтеза ведет к изменению морфологии пленок, образованию включений второй фазы, уменьшению доли зерен с преимущественной ориентацией. Режим получения пленок ВСМ в проточном реакторе требует дальнейшей оптимизации технологических условий.

Исследование двухфазных образцов ВСМ позволило выявить сходства и различия морфологии и ориентации выделений $MnSi$ в пленках и объемных кристаллах ВСМ.

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом:

- Применение комплекса методов аналитической электронной микроскопии, включающий 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 ВСМ, 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. Переход к квазистационарным условиям синтеза в изученных нами условиях приводит к формированию островковой пленки ВСМ.
- 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. $R\bar{4}c2$.
- 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: $\{110\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel\{111\}\text{Si}$ и $\{113\}\text{Mn}_4\text{Si}_7\parallel\{111\}\text{Si}$. 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 ВСМ/Si-подложка. Граница раздела является полукоррелированной и содержит сетку дислокаций несоответствия.

- Исследование структуры островков ВСМ, формирующихся в реакторе, показало наличие в них наноразмерных включений кубического моносилцида марганца (пр. гр. $R\bar{2}_13$ $a=0,456$ нм).
- Геометрический анализ преимущественных ориентаций зерен в пленках ВСМ 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 ВСМ.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращение	Полное название
ВСМ	высший силицид марганца
РЭМ	растрования электронная микроскопия
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ВРЭМ	высокоразрешающая электронная микроскопия
ПРЭМ	просвечивающе-растровая электронная микроскопия
EBSD	дифракция обратно рассеянных электронов (electron backscatter diffraction)
ПФ	полюсная фигура
ОПФ	обратная полюсная фигура
НН	нормальное направление
НП	направление прокатки
ПН	поперечное направление
ОС	ориентационное соотношение
Cs	коэффициент сферической аберрации

Автор выражает искреннюю благодарность:

- своему научному руководителю д.ф.-м.н. Вере Всеволодовне Ключковской за терпение, поддержку и взаимопонимание;
- д.ф.-м.н. Тулкуну Салиджановичу Камилову (Ташкентский государственный технический университет, Узбекистан), к.т.н. Федору Юрьевичу Соломкину и к.ф.-м.н. Сергею Валерьевичу Новикову (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург) за предоставленные для исследований образцы и плодотворное сотрудничество;
- заведующему лаборатории электронной микроскопии НИЦ «Курчатовский институт» к.ф.-м.н. Александру Леонидовичу Васильеву за предоставленную возможность исследования образцов на оборудовании центра;
- сотрудникам лаборатории электронографии и электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова за участие в обсуждении полученных результатов;
- особую благодарность автор выражает к.ф.-м.н. Елене Васильевне Раковой за помощь в подготовке и оформлении диссертационной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ikeda T. Nanostructure formation in bulk thermoelectric compounds in the pseudo binary PbTe-Sb₂Te₃ system / T. Ikeda, J. Snyder // MRS Proc. – 2011. – Т. 1267– 1267-NaN-7с.
2. Lentzen M. Progress in aberration-corrected high-resolution transmission electron microscopy using hardware aberration correction. / M. Lentzen // Microsc. Microanal. – 2006. – Т. 12 – № 3– 191–205с.
3. Krontiras C. Resistivity and the Hall effect for thin MnSi 1.73 films / C. Krontiras, K. Promoni, M. Roilos // J. Phys. D. Appl. Phys. – 1988. – Т. 21 – № 3– 509–512с.
4. Абрикосов Н.Х. Исследование монокристаллов твердого раствора высшего силицида марганца с FeSi₂ / Н. Х. Абрикосов, Л. Д. Иванова // Неорг. материалы, Изв. АН СССР – 1972. – Т. 9 – № 3– 489–491с.
5. Абрикосов Н.Х. Определение эффективных коэффициентов распределения Cr, Fe и Ge в высшем силициде марганца / Н. Х. Абрикосов, Л. Д. Иванова, Л. В. Громова // Неорг. материалы, Изв. АН СССР – 1972. – Т. 9 – № 3– 489–491с.
6. Абрикосов Н.Х. Получение и исследование соединений марганца с алюминием и кремнием / Н. Х. Абрикосов, Л. Д. Иванова, Н. М. Роднянская // Неорг. материалы, Изв. АН СССР – 1969. – Т. 5 – № 4– 797–798с.
7. Абрикосов Н.Х. Получение и исследование монокристаллов высшего силицида марганца с Ge и CrSi₂ / Абрикосов Н.Х, Л. Д. Иванова, В. Г. Муравьев // Изв. СССР, Неорг. материалы – 1972. – Т. 8 – № 7– 1194–1200с.
8. Адашева С.И. Изв. РАН. Серия физ. 1993. Т. 57. № 2. с. 133 / С. И. Адашева, И. Абдуллаев, Е. Вязьмина // Изв. РАН. Серия физ. – 1993. – Т. 57 – № 2.
9. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография / Б. К. Вайнштейн – Москва: Издательство Академии наук СССР, 1956.– 314с.
10. Воронов Б.К. Анизотропия термоэлектрических свойств в монокристаллах дисилицида хрома и высшего силицида марганца / Б. К. Воронов, Л. Д. Дудкин, Н. Н. Трусова // Кристаллография – 1967. – Т. 12 – № 3– 519–521с.
11. Григорович В.К. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов / В. К. Григорович – Москва: Наука, 1980.– 303с.
12. Дворина Л.А. Получение и некоторые химические свойства силицида магния / Л. А. Дворина, О. И. Попова, Н. А. Дереновская // Порошковая металлургия – 1969. – Т.

5 – № 77– 29–32с.

13. Зайцев В.К. Температурная динамика концентрационных солитонов в высшем силициде марганца. Термоэлектрические источники тока Ашхабад, 1986. – 16–17с.

14. Зайцев В.К. Несоизмеримые структуры и кинетические свойства высшего силицида марганца и некоторых материалов на его основе / В. К. Зайцев, Ю. В. Петров, А. Э. Енгальчев – Препринт 856 АН СССР, Ленинград: Физ.-техн. ин-т., 1983.– 48с.

15. Зайцев В.К. Особенности кристаллической структуры и термоЭДС высшего силицида марганца / В. К. Зайцев, М. И. Федоров, К. А. Рахимов, А. Э. Енгальчев // Физика Твёрдого Тела – 1981. – Т. 23– 621с.

16. Иванова Л.Д. Получение термоэлектрических материалов на основе высшего силицида марганца / Л. Д. Иванова // Неорг. материалы – 2011. – Т. 47 – № 9– 1065–1070с.

17. Иванова Л.Д. Получение и исследование свойств монокристаллов высшего силицида марганца / Л. Д. Иванова, Н. Х. Абрикосов, Е. И. Елагина, В. Д. Хвостикова // Неорг. материалы, Изв. АН СССР – 1969. – Т. 5 – № 11– 1933–1937с.

18. Калашников С.Г. Электричество / С. Г. Калашников – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. Вып. 6–е изд.– 624с.

19. Клечковская В.В. Особенности кристаллической структуры плёнок высшего силицида марганца, выращенных на кремнии / В. В. Клечковская, Т. . Камиллов, С. И. Адашева, С. С. Худайбердиев, В. И. Муратова // Кристаллография – 1994. – Т. 39 – № 5– 894 – 899с.

20. Кукушкин С.А. Процессы конденсации тонких плёнок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // Успехи физических наук – 1998. – Т. 168 – № 10– 1083–1116с.

21. 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– 650–656с.

22. Никитин Е.Н. Исследование температурной зависимости электропроводности и термоэлектродвижущей силы мощности силицидов / Е. Н. Никитин // ЖТФ – 1958. – Т. 28 – № 1– 23–25с.

23. Никитин Е.Н. Электрические свойства монокристаллического высшего силицида марганца / Е. Н. Никитин, В. И. Тарасов, А. А. Андреев, Л. Н. Шумилова // ФТТ – 1969. – Т. 11– 3389–3392с.

24. Орехов А.С. Применение электронной дифракции на просвет и обратно

рассеянных электронов для исследования легированных кристаллов высшего силицида марганца / А. С. Орехов, Е. И. Суворова // Кристаллография – 2014. – Т. 59 – № 1– 83–91с.

25. Пинскер З.Г. Дифракция электронов / З. Г. Пинскер – Москва: Издательство Академии наук СССР, 1949.– 404с.

26. Соломкин Ф.Ю. Особенности кристаллизации высшего силицида марганца $MnSi_{1.71-1.75}$ из растворов-расплавов олова и свинца / Ф. Ю. Соломкин, В. К. Зайцев – 2008. – 5–6с.

27. Суворова Е.И. Выделения кубической фазы $MnSi$ в тетрагональном кристалле Mn_4Si_7 / Е. И. Суворова, В. В. Ключковская // Кристаллография – 2013. – Т. 58 – № 6–855–862с.

28. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л. М. Утевский – Москва: Металлургия, 1973.– 584с.

29. Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уелан – Москва: Мир, 1968.– 574с.

30. Шукурова Д.М. Исследование фотодиодов на основе $Mn_4Si_7-Si<Mn>-Mn_4Si_7$ и $Mn_4Si_7-Si<Mn>-M$ / Д. М. Шукурова, А. С. Орехов, Б. З. Шарипов, В. В. Ключковская, Т. . Камиллов // ЖТФ – 2011. – Т. 81 – № 10– 44–49с.

31. Эндрюс К. Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун – Москва: Мир, 1971.– 256с.

32. Adams B.L. Orientation Imaging - the Emergence of a New Microscopy / B. L. Adams, S. I. Wright, K. Kunze // Metall. Trans. a - Phys. Metall. Mater. Sci. – 1993. – Т. 24 – № 4– 819–831с.

33. Allam A. Phase transformations in Higher Manganese Silicides / A. Allam, P. Boulet, C. A. Nunes, J. Sropousek, P. Broz, M. C. Record // J. Alloy Compd. – 2013. – Т. 551– 30–36с.

34. Allam A. On the stability of the Higher Manganese Silicides / A. Allam, C. A. Nunes, J. Zalesak, M. C. Record // J. Alloy. Compd. – 2012. – Т. 512 – № 1– 278–281с.

35. Amark K. On the crystal structure of Mn_5Si_3 / K. Amark, B. Boren, A. Westgren // Sven. Kem. Tidskr. – 1936. – Т. 48– 273–276с.

36. Androulakis J. Nanostructuring and high thermoelectric efficiency in p-type $Ag(Pb_{1-y}Sny)_mSbTe_{2+m}$ / J. Androulakis, K.-F. Hsu, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, A. Downey, T. Hogan, M. G. Kanatzidis // Adv. Mater. – 2006. – Т. 18 – № 9– 1170–1173с.

37. Aoyama I. Effects of Ge Doping on Micromorphology of MnSi in MnSi_{~1.7} and on their Thermoelectric Transport Properties / I. Aoyama, M. I. Fedorov, V. K. Zaitsev, F. Y. Solomkin, I. S. Eremin, A. Y. Samunin, M. Mukoujima, S. Sano, T. Tsuji // Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. – 2005. – T. 44 – № 12– 8562–8570c.
38. Aoyama I. Doping Effect on Thermoelectric Properties of Higher Manganese Silicides (HMS, MnSi_{1.74}) and Characterization of Thermoelectric Generating Module using p-Type (Al, Ge and Mo)-doped HMSs and n-Type Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} Legs / I. Aoyama, H. Kaibe, L. Rauscher, T. Kanda, M. Mukoujima, S. Sano, T. Tsuji // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – T. 44– № 6A– 4275–4281c.
39. Ben-Yehuda O. Highly textured Bi₂Te₃-based materials for thermoelectric energy conversion / O. Ben-Yehuda, R. Shuker, Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M. Dariel // J. Appl. Phys. – 2007. – T. 101 – № 11– 113707-113707–6c.
40. Boren B. X-ray Investigation of Alloys of Silicon with Chromium, Manganese, Cobalt and Nickel / B. Boren // Ark. Kem., Miner. Geol – 1933. – T. 11A(10) – 1–28c.
41. Böttner H. Structural and mechanical properties of Spark Plasma sintered n- and p-type bismuth telluride alloys / H. Böttner, D. G. Ebling, a. Jacquot, J. König, L. Kirste, J. Schmidt // Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett. – 2007. – T. 1 – № 6– 235–237c.
42. Boudias C. CaRIne Crystallography software // – 2005.
43. Brown S.R. Yb₁₄MnSb₁₁: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation / S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, G. J. Snyder // Chem. Mater. – 2006. – T. 18– 1873–1877c.
44. Bulusu a. Review of electronic transport models for thermoelectric materials / a. Bulusu, D. G. Walker // Superlattices Microstruct. – 2008. – T. 44 – № 1– 1–36c.
45. Cerovic C.D. Analysis of diffusion layer in the Si-Mn system / C. D. Cerovic, B. Djuric // Mikrochim. Acta – 1970. – T. 4– 96–101c.
46. Cowley J.M. The scattering of electrons by atoms and crystals. III. Single-crystal diffraction patterns / J. M. Cowley, A. F. Moodie // Acta Crystallogr. – 1959. – T. 12 – № 5– 360–367c.
47. Dames C C.G. Thermal conductivity of nanostructured thermoelectric materials / под ред. E. Rowe DM. , 2006. – 42c.
48. Dismukes J.P. Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys / J. P. Dismukes, L. Ekstrom, R. J. Paff // J. Physical Chem. – 1964. – T. 437 – № 10– 3021–3027c.

49. Doe F. On the Compounds of Manganese with Silicon / F. Doe, Doerinckel F. // *Z.Anorg. Chem* – 1906. – T. 50– 117–132c.
50. Doerinckel F. On the Compounds of Manganese with Silicon / Doerinckel F. // *Z.Anorg. Chem* – 1906. – T. 50– 117–132c.
51. Drouin D. CASINO V2.42 - A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users / D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin // *Scanning* – 2007. – T. 29 – № 3– 92–101c.
52. Dudkin L.D. An Investigation of the system Mn-Si in the Silicon-Rich region / Dudkin L.D., E. A. Kuznetsova // *Dokl. Akad. Nauk SSSR* – 1961. – T. 141 – № 1– 94–97c.
53. Fan X.A. Phase transformation and thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ prepared by mechanical alloying and hot pressing / X. A. Fan, J. Y. Yang, R. G. Chen, W. Zhu, S. Q. Bao // *Mater. Sci. Eng. A* – 2006. – T. 438–440– № SPEC. ISS.– 190–193c.
54. Fliher G. Die Kristallstruktur von $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ / G. Fliher, H. Vollenkle, H. Nowotny // *Monatsh. Chem.* – 1967. – T. 98– 2173–2179c.
55. Fujino Y. Phase diagram of the partial system MnSi-Si / Y. Fujino, D. Shinoda, S. Asanabe, Y. Sasaki // *Jpn. J. Appl. Phys* – 1964. – T. 3– 431–435c.
56. Geld P.V. Thermodynamics of $\text{MnSi}_{1.70}$ alloys / P. V. Geld, S. M. Letun, N. N. Serebrennikov // *Izv. V.U.Z. Chernaya Met.* – 1966. – T. 12– 5–13c.
57. Girard S.N. Thermoelectric Properties of Undoped High Purity Higher Manganese Silicides Grown by Chemical Vapor Transport / S. N. Girard, X. Chen, F. Meng, A. Pokhrel, J. Zhou, L. Shi, S. Jin // *Chem. Mater.* – 2014. – T. 26– 5097–5104c.
58. Gokhale A.B. Mn-Si (Manganese-Silicon), Binary Alloy Phase Diagrams / A. B. Gokhale, G. J. Abbaschian – , 1990. Вып. Ed. T.B. M– 2602-2604c.
59. Goldstein, J. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis / Goldstein, J., D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael – , 2003.– 690c.
60. Gonzalez E. Texture development in Bi_2Te_3 during hot forging / E. Gonzalez, J. Blendell, J. Cline, J. Ritter, P. Maruthamuthu, E. Nelson, S. Horn // *J Mater Res* – 1998. – T. 13– 766c.
61. Gottlieb U. Magnetic properties of single crystalline Mn_4Si_7 / U. Gottlieb, a. Sulpice, B. Lambert-Andron, O. Laborde // *J. Alloys Compd.* – 2003. – T. 361 – № 1–2– 13–18c.

62. Guilmeau E. Synthesis and thermoelectric properties of $\text{Bi}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Co}_2\text{O}_x$ layered cobaltites / E. Guilmeau, M. Mikami, R. Funahashi, D. Chateigner // *J. Mater. Res.* – 2005. – T. 20 – № 4– 1002–1008c.
63. Guilmeau E. Neutron diffraction texture analysis and thermoelectric properties of BiCaCoO misfit compounds / E. Guilmeau, M. Pollet, D. Grebille, D. Chateigner, B. Vertruyen, R. Cloots, R. Funahashi, B. Ouladiaff // *Mater. Res. Bull.* – 2008. – T. 43 – № 2– 394–400c.
64. H. B. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie / B. H. // *Ann. Phys.* – 1930. – T. 397 – № 3– 325–400c.
65. Haider M. Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope / M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius, K. Urban // *J. Electron Microsc.* (Tokyo). – 1998. – T. 47 – № 5– 395–405c.
66. Han M.-K. An alternative strategy to construct interfaces in bulk thermoelectric material: nanostructured heterophase $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ / M.-K. Han, S. Kim, H.-Y. Kim, S.-J. Kim // *RSC Adv.* – 2013. – T. 3 – № 14– 4673–79c.
67. Hartel P. Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM / P. Hartel, H. Rose, C. Dinges // *Ultramicroscopy* – 1996. – T. 63 – № 2– 93–114c.
68. He J. On the origin of increased phonon scattering in nanostructured pbte based thermoelectric materials / J. He, J. R. Sootsman, S. N. Girard, J. C. Zheng, J. Wen, Y. Zhu, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – T. 132 – № 25– 8669–8675c.
69. Heremans J.P. Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates / J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli // *J. Appl. Phys.* – 2005. – T. 98 – № 6– 63703-1–6c.
70. Higgins J.M. Higher manganese silicide nanowires of nowotny chimney ladder phase / J. M. Higgins, A. L. Schmitt, I. A. Guzei, S. Jin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – T. 130 – № 47– 16086–16094c.
71. Hough P.V.C. Method and means for recognizing complex patterns / P. V. C. Hough // *US Pat. 3,069,654* – 1962. – T. 21– 225–231c.
72. Hsu K.-F. Cubic AgPbmSbTe_{2+m} bulk thermoelectric materials with high figure of merit / K.-F. Hsu // *Sci.* 2004 – 2004. – T. 303– 818c.
73. Huang X. Coherent nanointerfaces in thermoelectric materials / X. Huang, X. Wang, B. Cook // *J. Phys. Chem. C* – 2010. – T. 114 – № 49– 21003–21012c.
74. Ikeda T. Solidification processing of alloys in the pseudo-binary $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ system / T. Ikeda, S. M. Haile, V. a. Ravi, H. Azizgolshani, F. Gascoin, G. J. Snyder // *Acta Mater.* –

2007. – T. 55 – № 4– 1227–1239c.

75. Illingworth J. A survey of the hough transform / J. Illingworth, J. Kittler // *Comput. Vision, Graph. Image Process.* – 1988. – T. 44 – № 1– 87–116c.

76. Ivanova L.D. Higher Manganese Silicide Based Materials / L. D. Ivanova // *Thermoelectricity* – 2009. – T. 3– 60–66c.

77. Ivanova L. D. et al. Preparation and Properties of Higher Manganese Silicide Single Crystals / Ivanova L. D. et al. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater* – 1969. – T. 5 – № 11– 1933–1937c.

78. Jorgensen J.-E. Refinement of the structure of MnSi by powder diffraction / J.-E. Jorgensen, S. E. Rasmussen // *Powder Diffr.* – 1991. – T. 6 – № 4– 194–195c.

79. Jung S. Effect of Mechanical Deformation on Thermoelectric Properties of p-Type (Bi_{0.225}Sb_{0.775})Te₃ Alloys / S. Jung, S. K. Kim, H.-H. Park, D.-B. Hyun, S.-H. Baek, J.-S. Kim // *J. Nanomater.* – 2013. – T. 2013.

80. Kawasumi I. On the Striations in MnSi_{2-x} Crystals / I. Kawasumi, I. Nishida, K. Masumoto, M. Sakata // *Jpn. J. Appl. Phys* – 1976. – T. 15– 1405c.

81. Kawasumi I. Crystal Growth and Characterisation of MnSi_{~1.73} / I. Kawasumi, M. Sakata, I. Nishida, K. Masumoto // *L Cryst. Growth* – 1980. – T. 49– 651–658c.

82. Kemi A. foer Mineralogi och Geologi / A. foer Kemi // *Mineral. och Geol. A* – 1934. – T. 11 – № 10– 1–28c.

83. Knott H.W. The crystal structure of Mn₁₅Si₂₆ / H. W. Knott, M. H. Muller, L. Heaton // *Acta Crystallogr* – 1967. – T. 23– 549–555c.

84. Kocks U.F. Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties / U. F. Kocks – , 2000.

85. Kohira M. Growth of β -FeSi₂ on MnSi_{1.7} layers by reactive deposition epitaxy , 2003. – 614–619c.

86. Korshunov V.A. Nature of degects in the higher managanese silicide lattice / V. A. Korshunov, P. V. Geld // *Fiz. Met. Met.* – 1964. – T. 17 – № 2– 292–293c.

87. Korshunov V.A. Phase components of the system MnSi-Si / V. A. Korshunov, F. A. Sidorenko, P. V. Geld, K. N. Davydov // *Fiz. Met. Met.* – 1961. – T. 12 – № 2– 227–284c.

88. Krieger Lassen N.C. Image processing procedures for analysis of electron back scattering patterns / N. C. Krieger Lassen, D. Juul Jensen, K. Conradsen // *Scan. Micros.* – 1992. – T. 6– 115–121c.

89. Lebeau J.M. Quantitative atomic resolution scanning transmission electron microscopy / J. M. Lebeau, S. D. Findlay, L. J. Allen, S. Stemmer // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – T. 100 – № 20– 1–4c.
90. Levinson L.M. Investigation of the defect manganese silicide $MnSi_{2n-m}$ / L. M. Levinson // *J. Solid State Chem.* – 1973. – T. 6 – № 1– 126–135c.
91. Luo W. Improved thermoelectric properties of Al-doped higher manganese silicide prepared by a rapid solidification method / W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao, X. Tang // *J. Electron. Mater.* – 2011. – T. 40 – № 5– 1233–1237c.
92. Luo W. Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with in-situ formed nano-phase of MnSi / W. Luo, H. Li, Y. Yan, Z. Lin, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher // *Intermetallics* – 2011. – T. 19 – № 3– 404–408c.
93. Mager M.T. On the Constitution of the partial system MnSi-Si / M. T. Mager, E. Wachtel // *Z. Met.* – 1970. – T. 61 – № 11– 853–856c.
94. Mahan J.E. The potential of higher manganese silicide as an optoelectronic thin film material , 2004. – 152–159c.
95. Masumoto K. Phase analysis and crystal structure of manganese-silicon Alloy with compositions near manganese silicide $MnSi_{1.73}$ / K. Masumoto, I. Kawasumi, M. Sakata // *Nippon Kinzoku Gakkai-shi* – 1979. – T. 43 – № 11– 1013–1019c.
96. Medlin D.L. Interfaces in bulk thermoelectric materials / D. L. Medlin, G. J. Snyder // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2009. – T. 14 – № 4– 226–235c.
97. Metherell A.J.F. Diffraction of electrons by perfect crystals , 1975. – 401–552c.
98. Mikami M. Enhancement of Electrical Properties of the Thermoelectric Compound $Ca_3Co_4O_9$ through Use of Large-grained Powder / M. Mikami, E. Guilmeau, R. Funahashia, K. Chonga, D. Chateignera // *J. Mater. Res.* – 2005. – T. 20– 2491–2497c.
99. Miura S. Texture and thermoelectric properties of hot-extruded Bi_2Te_3 compound / S. Miura, Y. Sato, K. Fukuda, K. Nishimura, K. Ikeda // *Mater. Sci. Eng. A* – 2000. – T. 277 – № 1–2– 244–249c.
100. Miyazaki Y. Modulated crystal structure of chimney-ladder higher manganese silicides $MnSi_\gamma$ ($\gamma \sim 1.74$) / Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani, K. Yubuta // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2008. – T. 78 – № 21.
101. Mogilatenko A. Surfactant mediated growth of $MnSi_{1.7}$ layers on (001)Si / A. Mogilatenko, M. Falke, S. Teichert, H. Hortenbach, G. Beddies, H. Hinneberg // *Microelectron.*

Eng. – 2002. – T. 64– 211–218c.

102. Mogilatenko A. Electron microscopic investigation of MnSi_{1.7} layers on Si(001) / A. Mogilatenko, M. Falke, S. Teichert, S. Schwendler, D. K. Sarkar, H. Hinneberg // Microelectron. Eng. – 2002. – T. 60– 247–254c.

103. Morokhovets M.A. Phase Diagramm of the MnSi Ststem in the Region of Higher Manganese Silicide / M. A. Morokhovets, Elagina E. I. // Izv Akad Nauk SSSR Neorgan Mater. – 1966. – T. 2 – № 4– 650–656c.

104. Nishida I. Striation and Crystal Structure of the Matrix in the MnSi-Si Alloy Sysytem / I. Nishida, K. Masumoto, I. Kawasumi, M. Sakata // J Less-Common Met. – 1980. – T. 71– 293–301c.

105. Nishikawa S. Diffraction of Cathode Rays by Mica / S. Nishikawa, S. Kikuchi // Nature – 1928. – T. 121 – № 3061– 1019–1020c.

106. Norlund Christensen A. Crystal growth and characterization of the transition metal silicides MoSi₂ and WSi₂ / A. Norlund Christensen // J. Cryst. Growth – 1993. – T. 129– 266– 268c.

107. Nowotny H. The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids / под ред. E. L. Eyring and M. O'Keefe. North-Holland, Amsterdam, 1970. – 223c.

108. Ohta H. Thermoelectrics based on strontium titanate / H. Ohta // Mater. Today – 2007. – T. 10 – № 10– 44–49c.

109. Parrish W. Results of the IUCr precision lattice parameter project / W. Parrish // Acta Cryst. – 1960. – T. 13– 838–850c.

110. Pearson W.B. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys Wiley-Interscience, New York, 1972. – 594c.

111. Pennycook S.J. Z-contrast imaging of dopant precipitation and redistribution during solid and liquid phase epitaxial growth of ion-implanted Si / S. J. Pennycook, S. D. Berger, R. J. Culbertson // J. Microsc. – 1986. – № 144– 229c.

112. Pennycook S.J. Chemically sensitive structure-imaging with a scanning transmission electron microscope / S. J. Pennycook, L. A. Boatner // Nature – 1988. – T. 336– 565–567c.

113. Quarez E. Nanostructuring, Compositional Fluctuations, and Atomic Ordering in the Thermoelectric Materials AgPb mSbTe_{2+m}. The Myth of Solid Solutions / E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Peionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – T. 127 – № 25– 9177–9190c.

114. Radon J. Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte langs gewisser Mannigfaltigkeiten / J. Radon // Berichte Sächsische Akademie der Wissenschaften, Leipzig, Math-Phys – 1917. – T. K1 – № 69– 262–267c.
115. Randle V. Introduction to Texture analysis: Macrotexture, Microtexture & Orientation Mapping / V. Randle, O. Engler – , 2000.– 409c.
116. Ridder R. de Diffraction Effects Associated with Shear Structures and Related Structures / R. de Ridder, J. van Landuyt, S. Amelinckx // Phys. Status Solidi – 1972. – T. 9 – № 2– 551–565c.
117. Ridder R. de Electron Microscopic Study of Chimney Ladder Structures $MnSi_{2-x}$ / R. de Ridder, G. van Tedeloo, S. Amelinckx // Phys. Stat. Sol. A – 1976. – T. 33– 383–393c.
118. Ridder R. De Incommensurate superstructures in $MnSi_{2-x}$ / R. De Ridder, G. van Tedeloo, S. Amelinckx // Phys. Stat. Sol. A – 1975. – T. 30 – № 2– k99–k101c.
119. Ridder R.D.E. The Structure of Defect Manganese Silicides / R. D. E. Ridder, S. Amelinckx // Mat. Res. Bull – 1971. – T. 6– 1223–1234c.
120. Rowe D.M. Alpha-plot in sigma-plot as a thermoelectric-material performance indicator / D. M. Rowe, G. Min // J. Mater. Sci. Lett. – 1995. – T. 14– 617–619c.
121. Rowe D.M. The effect of phonon-grain boundary scattering on the lattice thermal conductivity and thermoelectric conversion efficiency of heavily doped fine-grained, hot-pressed silicon germanium alloy / D. M. Rowe, V. S. Shukla // J. Appl. Phys. – 1981. – T. 52 – № 12– 7421–7426c.
122. Rowe D.M. Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon–germanium alloys // Nature. – 1981. – T. 290. – № 5809. – 765–766c.
123. S.R. D. The Radon transform and some of its applications / D. S.R. – New York: Wiley, 1983.– 289c.
124. Saramat a. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ / a. Saramat, G. Svensson, a. E. C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, G. D. Stucky // J. Appl. Phys. – 2006. – T. 99 – № 2– 23708c.
125. Savvides N. Boundary scattering of phonons in fine-grained hot-pressed Ge-Si alloys : I . The dependence of lattice thermal conductivity on grain size and porosity / N. Savvides, H. J. Goldsmid // J. Phys. C Solid State Phys. – 1980. – T. 13 N25 – 4657–4670c.
126. Scherzer O. Über einige Fehler von Elektronenlinsen / O. Scherzer // Zeitschrift für

Phys. – 1936. – T. 101 – № 9–10– 593–603c.

127. Scherzer O. Spharische und chromatische Korrektur von Elektronenlinsen / O. Scherzer // *Optik (Stuttg)*. – 1947. – T. 2– 114–132c.

128. Schwartz A. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science / A. . Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, D. P. Field – , 2009.– 403c.

129. Schwomma O. The crystal structure of Mn₁₁Si₁₉ and Its connection with disilicide-types / O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny, A. Wittman – 1964. – T. 95 – № 6– 95(6), 1527-1537c.

130. Schwomma O. *Monatsh. Chem.* 95 (1965) 1527. / O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny, A. Wittman // *Monatsh. Chem.* – 1965. – T. 95– 1527c.

131. Seo J. Microstructure, mechanical properties, and thermoelectric properties of p-type Te-doped Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ compounds fabricated by hot extrusion / J. Seo // *J Mater Sci Lett* – 1997. – T. 16– 1153c.

132. Seo J. Microstructure and Thermoelectric Properties of p-Type Bi_{0.5} Sb_{0.5} Te_{0.5} Compounds Fabricated by Hot Pressing and Hot Extrusion / J. Seo // *Scr. Mater.* – 1998. – T. 38 – № 3– 477–484c.

133. Seo J. Thermoelectric properties of n-type Sb₁₃ -doped Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} compound fabricated by hot / J. Seo, C. Lee, K. Park // *Science (80-)*. – 2000. – T. 5– 1549–1554c.

134. Sharp J.W. Boundary Scattering and the Thermoelectric Figure of Merit / J. W. Sharp, S. J. Poon, H. J. Goldsmid // *Phys. Status Solidi Appl. Res.* – 2001. – T. 187 – № 2– 507– 516c.

135. Shin D.K. Solid-state synthesis and thermoelectric properties of Cr-doped MnSi_{1.75-δ} / D. K. Shin, S. C. Ur, K. W. Jang, I. H. Kim // *J. Electron. Mater.* – 2014. – T. 43 – № 6– 2104–2108c.

136. Shindo D. *Analytical Electron Microscopy for Materials Science* / D. Shindo, T. Oikawa – Japan: Springer Japan, 2002.– 161c.

137. Snyder G.J. Complex thermoelectric materials / G. J. Snyder, E. S. Toberer // *Nat. Mater.* – 2008. – T. 7 – № 2– 105–114c.

138. Souno Y. Epitaxial growth of MnSi_{1.7} layers in the presence of an Sb flux / Y. Souno, Y. Maeda, H. Tatsuoka, K. H. // *J. Cryst. Growth* – 2001. – T. 229– 527c.

139. Spence J.C.H. *Experimental high resolution electron microscopy* / J. C. H. Spence – Oxford: Clarendon Press, 1981.– 138c.

140. Spiers F.W. Effective atomic number and energy absorption in tissues. / F. W. Spiers // *Br. J. Radiol.* – 1946. – T. 19– 52–63c.
141. Stadelmann P. JEMS electron microscopy simulation software // – 2004.
142. Sugar J.D. Precipitation of Ag₂Te in the thermoelectric material AgSbTe₂ / J. D. Sugar, D. L. Medlin // *J. Alloys Compd.* – 2009. – T. 478 – № 1–2– 75–82c.
143. Suvorova E.I. Precipitates of MnSi cubic phase in tetragonal Mn₄Si₇ crystal / E. I. Suvorova, V. V. Klechkovskaya // *Crystallogr. Reports* – 2013. – T. 58 – № 6– 854–861c.
144. Szczech J.R. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials / J. R. Szczech, J. M. Higgins, S. Jin // *J. Mater. Chem.* – 2011. – T. 21 – № 12– 4037–4055c.
145. Tanaka M. In situ characterization of Mn and Fe silicide islands on silicon / M. Tanaka, Q. Zhang, M. Takeguchi, K. Furuya // *Surf. Sci.* – 2003. – T. 532/535 – 946–951c.
146. Taylor M.L. The effective atomic number of dosimetric gels. / M. L. Taylor, R. D. Franich, J. V Trapp, P. N. Johnston // *Australas. Phys. Eng. Sci. Med.* – 2008. – T. 31 – № 2– 131–138c.
147. Teichert S. Preparation and properties of MnSi_{1.7} on Si(001) / S. Teichert, D. K. Sarkar, S. Schwendler, H. Giesler, A. Mogilatenko, M. Falke, G. Beddies, H. J. Hinneberg // *Microelectron. Eng.* – 2001. – T. 55 – № 1–4– 227–232c.
148. Teichert S. Growth of MnSi_{1.7} on Si(001) by MBE / S. Teichert, S. Schwendler, D. K. Sarkar, A. Mogilatenko, M. Falke, G. Beddies, C. Kleint, H. J. Hinneberg // *J. Cryst. Growth* – 2001. – T. 227– 882–887c.
149. Tomas G. Transmission electron microscopy of materials / G. Tomas, M. J. Goringe – NY: John Wiley and Sons, 1979.– 343c.
150. Tritt T.M. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications : A Bird' s Eye View / T. M. Tritt, M. a Subramanian // *MRS Bull.* – 2006. – T. 31– № March– 188–198c.
151. Vining C.B. Thermoelectric properties of pressure-sintered Si_{0.8}Ge_{0.2} thermoelectric alloys / C. B. Vining, W. Laskow, J. O. Hanson, R. R. Van Der Beck, P. D. Gorsuch // *J. Appl. Phys.* – 1991. – T. 69 – № 8– 4333–4340c.
152. Vogel V.R. The State diagram of Manganese-Silicon / V. R. Vogel, H. Bedarff // *Arch. Eisenhüttenwes.* – 1933. – T. 7.
153. Volmer M. Keimbildung in übersättigten Gebilden / M. Volmer, A. Weber // *Z. Phys. Chem* – 1926. – T. 119– 277–301c.

154. Wang H. High-performance $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering / H. Wang, J.-F. Li, C. W. Nan, M. Zhou, W. Liu, B. P. Zhang, T. Kita // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – T. 88 – № 9– 18–20c.
155. Wang X.W. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy / X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Y. Yang, a. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – T. 93 – № 19– 193121-1–3c.
156. Wang Z. The Growth process of $\text{MnSi}_{1.73}$ prepared by spark plasma sintering / Z. Wang, Y. Wu, Y. He // *Int. J. Mod. Phys. B* – 2004. – T. 18 – № 1– 87–93c.
157. Williams D.B. The transmission electron microscopy. A Textbook for Materials Science / D. B. Williams, C. B. Carter – Springer, 2009.
158. Yamada T. Preparation of Higher Manganese Silicide (HMS) bulk and Fe-containing HMS bulk using a Na-Si Melt and their thermoelectrical properties / T. Yamada, Y. Miyazaki, H. Yamane // *Thin Solid Films* – 2011. – T. 519 – № 24– 8524–8527c.
159. Ye H.Q. High-resolution electron microscopic study of manganese silicides MnSi_{2-x} / H. Q. Ye, S. Amelinckx // *J. Solid State Chem.* – 1986. – T. 61 – № 1– 8–39c.
160. Zaitsev V.K. Thermoelectric Properties of Anisotropic $\text{MnSi}_{1.72}$ / под ред. D.M. Rowe. New York: CRC, 1995. – 1251–1256c.
161. Zaitsev V.K. Optimizing the parameters and energy capabilities of thermoelectric materials based on silicon compounds / V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov // *Semiconductor* – 1995. – T. 29– 490c.
162. Zaitsev V.K. Optical properties of higher manganese silicide / V. K. Zaitsev, S. V. Ordin, V. I. Tarasov, M. I. Fedorov // *Sov. Phys. Solid State* – 1979. – T. 21 – № 8– 1454–1455c.
163. Zhou M. Nanostructured AgPbm SbTe_{m+2} System Bulk Materials with Enhanced Thermoelectric Performance / M. Zhou, J.-F. Li, T. Kita // *J Am Chem Soc* – 2008. – T. 130 – № 3– 4527–4532c.
164. Zhou W. Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications / W. Zhou, Z. L. Wang – , 2007.– 1-522c.
165. Zwilling G. Die Kristallstruktur der Mangansilicide im Bereich von $\text{MnSi}_{1.7}$ / G. Zwilling, H. Nowotny // *Monatshefte für Chemie* – 1971. – T. 102 – № 3– 672–677c.
166. Zwilling G. The Crystall structure of defect manganese silicides, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ / G.

Zwilling, H. Nowotny // Monatsh. Chem – 1973. – Т. 104– 668–675с.

167. Doklady Akademii Nauk SSR), (1970), 15, 226-230 / // Dokl. Akad. Nauk SSSR – 1970. – Т. 15– 226–230с.

168. Monatshefte fuer Chemie (- 108,1977), (1971), 102, 672-677 / // Monatshefte fuer Chemie – 1971. – Т. 102– 672–677с.

169. CRC Handbook of thermoelectrics / / под ред. D.M. Rowe. – – CRC Press, Boca Raton, FL., 1995.