

**ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ**

---

**ИСЛОМ КАРИМОВ НОМИДАГИ ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА  
УНИВЕРСИТЕТИ**

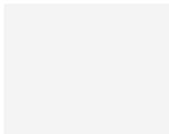
**ИГАМОВ БАХРОМ ДЖУРАЕВИЧ**

**МАГНЕТРОН ЧАНГЛАТИШ УСУЛИ БИЛАН ҲОСИЛ  
ҚИЛИНГАН  $Mn_4Si_7$  ПЛЁНКАЛАРИНИНГ ТЕРМОЭЛЕКТРИК  
ХОССАЛАРИ**

**01.04.04 – Физик электроника**

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2021**



**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси авторефератининг мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**

**Contents of dissertation abstract of doctoral philosophy (PhD)**

**Игамов Бахром Джураевич**

Магнетрон чанглатиш усули билан ҳосил қилинган  $Mn_4Si_7$  плёнкаларининг термоэлектрик хоссалари..... 3

**Игамов Бахром Джураевич**

Термоэлектрические свойства пленок  $Mn_4Si_7$  полученных магнетронным распылением..... 20

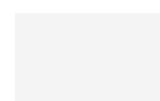
**Igamov Bakhrom Djurayevich**

Thermoelectric properties of  $Mn_4Si_7$  films obtained by magnetron sputtering..... 39

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ

List of published works ..... 42



**ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ**

---

**ИСЛОМ КАРИМОВ НОМИДАГИ ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА  
УНИВЕРСИТЕТИ**

**ИГАМОВ БАХРОМ ДЖУРАЕВИЧ**

**МАГНЕТРОН ЧАНГЛАТИШ УСУЛИ БИЛАН ҲОСИЛ  
ҚИЛИНГАН  $Mn_4Si_7$  ПЛЁНКАЛАРИНИНГ ТЕРМОЭЛЕКТРИК  
ХОССАЛАРИ**

**01.04.04 – Физик электроника**

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2021**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.3.PhD/FM199 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ислон Каримов номидаги Тошкент давлат техника университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (<http://iplt.uz>) ҳамда «ZiyoNet» Ахборот-таълим порталида ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Рисбаев Абдурашит Сарбаевич**  
физика-математика фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

**Исаханов Зайнобиддин Абилпайзиевич**  
физика-математика фанлари доктори, к.и.х.

**Қутлиев Учқун Отобоевич**  
физика-математика фанлари доктори, профессор

**Етакчи ташкилот:**

**Самарқанд давлат университети**

Диссертация ҳимояси Ион-плазма ва лазер технологиялари институти ҳузуридаги DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил “\_\_\_” \_\_\_\_\_ соат \_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100125, Тошкент ш., Дўрмон йўли кўчаси 33-уй. Тел./Факс: (+99871) 262-32-54, e-mail: [info@iplt.uz](mailto:info@iplt.uz). Ион-плазма ва лазер технологиялари институти мажлислар зали).

Диссертация билан Ион-плазма ва лазер технологиялари институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№\_\_\_ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100125, Тошкент ш., Дўрмон йўли кўчаси 33-уй. Тел./Факс: (+99871) 262-31-69).

Диссертация автореферати 2021 йил “\_\_\_” \_\_\_\_\_ куни тарқатилди.  
(2021 йил “\_\_\_” \_\_\_\_\_ даги №\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**Х.Б. Ашуров**  
Илмий даражалар берувчи Илмий  
кенгаш раиси, т.ф.д., профессор.

**И.Д. Ядгаров**  
Илмий даражалар берувчи Илмий  
кенгаш илмий котиби,  
ф.-м.ф.д., к.и.х.

**Б.Е. Умирзаков**  
Илмий даражалар берувчи Илмий  
кенгаш қошидаги илмий семинар  
раиси, ф.-м.ф.д., проф.

## КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Ҳозирги вақтда дунё бўйича энергия тежамкорлик масаласига катта эътибор берилмоқда, шунинг учун юқори термоэлектрик хоссаларга эга бўлган материалларга (металл-силицид, жумладан марганец олий силициди (МОС)) қизиқиш ошиб бормоқда. МОС пленкалари ва кристаллари микро- ва наноэлектроника, оптоэлектроника, микросенсорикада катта амалий аҳамиятга эга. Бундан ташқари улар асосида термогенераторлар, термобатареялар ва бошқа термоэлементлар яратилади. Керакли хоссаларга эга бўлган МОС пленкаси асосида янги асбобларни ҳосил қилиш учун плёнканинг микро- ва наноструктураси, фазавий ва кимёвий таркиби ҳамда Mn–Si системасида юқори температураларда кузатиладиган қаттиқ фазаги реакцияларни батафсил ўрганишни талаб қилади.

Жаҳоннинг етакчи олимлари фикрича термоэлектрик айлантиргичларнинг эффективлигини оширишнинг энг яхши усули деб наноструктурланган материалларни ҳосил қилиш ҳисобланади. Материалларни наноструктурлаш орқали электрон тузулишини бошқариш уларнинг термоэлектрик хоссаларини ўзгартиришга имконият беради.

Республикамизда ҳозирги вақтда электр энергия асосан углеводород материалларини ёқиш ва гидроэнергетика йўли билан олинади. Лекин йилнинг 300 дан ортиқ кунлари қуёшли бўлгани учун охириги йилларда муқобил энергия манбаларидан фойдаланишга катта эътибор қаратилмоқда. “Иқтисодий ва ижтимоий соҳаларнинг энергия самарадорлигини ошириш, энергия тежайдиган технологияларни жорий этиш ва қайта тикланадиган энергия манбаларини ривожлантириш бўйича тезкор чора-тадбирлар тўғрисида”<sup>1</sup> Қарорида муҳим вазифалар белгилаб берилган. Юқорида айтилган фикрларга асосан янги наноструктурали плёнкали материалларни яратиш, уларнинг термоэлектрик ва транспорт хоссаларини тадқиқ қилиш муқобил энергетика ва физик электрониканинг долзарб муаммоларидан бири ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”<sup>2</sup>ги, 2017 йил 17 февралдаги “Фанлар академияси фаолияти, илмий-тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги № ПҚ-2789 сонли, шунингдек, Республикада сўнгги йилларда ушбу соҳада қабул қилинган бошқа меъёрий ҳужжатларга киритилган вазифаларни бажаришда маълум даражада хизмат қилади.

---

<sup>1</sup>2019 йил 22 августдаги “Иқтисодий ва ижтимоий соҳаларнинг энергия самарадорлигини ошириш, энергия тежайдиган технологияларни жорий этиш ва қайта тикланадиган энергия манбаларини ривожлантириш бўйича тезкор чора-тадбирлар тўғрисида”ги № ПҚ-4422 сонли Президент Қарори.

<sup>2</sup>Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига боғлиқлиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг II. “Физика, астрономия, энергетика ва машинасозлик”, III. “Энергетика, энергия-ресурс тежамкорлиги, транспорт, машина ва асбобсозлик, замонавий электроника, микроэлектроника, фотоника ва электрон асбобсозлиги ривожланиши” ва III. “Қайта тикланадиган энергия манбаларини ишлаб чиқиш ва улардан фойдаланиш” устувор йўналишлари доирасида бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Ҳозирги кунда жаҳон илмий марказлари турли яримўтказгич материалларнинг тузилиши ва термоэлектрик хусусиятларини етарлича батафсил ўрганиб чиқмоқдалар. Шунингдек, уларнинг термоэлектрик хусусиятларини яхшилаш усуллари яратиш устида ҳам тадқиқотлар олиб боришмоқда. Ушбу соҳадаги энг муҳим аҳамиятга эга бўлган тадқиқотлар чет эл олимлари: Тиангуо Денг, Такумо Сато, В.С. Янг (Япония), Ж.Вуллер, Б.Реч, Ж.Шрингер (Германия), Б.М.Голман, В.К.Зайцев, А.Т.Бурков, В.Л.Дубов, А.Е.Шупенев (Россия), шунингдек, мамлакатимиз олимлари: М.С.Саидов, Б.М.Абдурахмонов, Х.Б.Ашуров, Н.А.Матчанов, А.М.Қосимахунова, Т.С.Камилов ва бошқалар томонидан олиб борилмоқда.

Япония ва Европа олимлари Тиангуо Денг, Такумо Сато, Ж.Вуллер, Б.Реч ва бошқалар томонидан дисилицид барий юпқа плёнка асосида эффективлиги 9,9% кўёш элементлари учун p-BaSi<sub>2</sub>/ n-Si гетероструктурани моделлаштириб унинг қисқа туташув ток зичлиги, фойдали иш коэффициентлари ва эркин юриш кучланишига электронларнинг зонавий ҳолат зичлигининг таъсири аниқланган. А.Т.Бурков ва С.В.Новиковлар CrSi<sub>2</sub> плёнкасини магнетрон чанглатиш усули билан олиб, унинг термоэлектрик эффективлигини қиздириш давомида кескин ортишини кузатган ва бу ҳодисани наноструктурлаш жараёнининг бошланиши билан боғлаб тушутиришган. Лекин наноструктурланган МОС плёнкалари тўғрисида адабиётларда маълумотлар деярли берилмаган.

Ўзбекистон олимлари, жумладан Т.С.Камилов ва бошқаларнинг ишларида МОС плёнкаларини стационар ва квазистационар режимларида олиш жараёнлари ўрганилган. Квазистационар режимда ҳосил қилинган плёнкалар оролчалардан иборат бўлишини кўрсатганлар. Яъни плёнкаларнинг синтез қилиш шароитини ўзгариши уларнинг морфологиясини ўзгаришига, иккинчи фазали киришмалар ҳосил бўлишига олиб келиши аниқланган. Лекин ҳар-хил қалинликга эга бўлган МОС плёнкаларни магнетрон чанглатиш усули билан олиш технологияси батафсил ишлаб чиқилмаган, олинган пленкаларнинг элементли ва кимёвий таркиби, кристалл ва фазовий тузилиши, электрофизик ва термоэлектрик хоссалари ҳозиргача ўрганилмаган.

**Тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Илмий тадқиқот иши Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника

университети илмий тадқиқот ишлари режасининг Ф – 2-31 “Наноўлчамли металллар силицид пленкаларни структураси ва физик хоссаларини ўрганиш ва термосезгир структуралар ҳосил қилиш” (2012-2016) лойиҳаси ва “Умумий физика” кафедрасининг 2018 - 2021 йилларда режалаштирилган “Ҳар хил табиатли материалларнинг (металл, яримўтказгич, диэлектрик) электрон ва кристалл тузилиши ва хоссаларини кичик энергия ва катта дозали ион имплантация ва кейинги термик, ИҚ ва лазер нурланишлар билан киздириш орқали мақсадли ўзгартириш” мавзусидаги илмий ишлар доирасида бажарилди.

**Тадқиқотнинг мақсади** марганецни буғ-газ фазасида реактив диффузия ва Бриджман ўстириш усули билан олинган МОС монокристаллини магнетрон чанглатиб ҳосил қилинган  $Mn_4Si_7$  плёнкаларининг ўсиш жараёнидаги структуравий хусусиятларини аниқлаш.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

доимий вакуум шароитида кремний монокристалл таглигига буғ-газ фазали марганецни реактив диффузия усули ва Бриджмен ўстириш усули билан олинган МОС монокристаллини магнетрон чанглатиш орқали олинган  $Mn_4Si_7$  плёнкаларнинг микроструктурасини солиштириш орқали таҳлилини ўтказиш;

турли тагликлар: кремний, слюда ва ситаллда МОС плёнкаларини ҳосил қилиш технологиясини ишлаб чиқиш. Нанокристалланган, юқори термоэлектрик эффективликга эга бўлган  $Mn_4Si_7$  пленкасини олиш учун магнетрон чанглатиш ва пленкани ўстиришнинг оптимал режимларини аниқлаш;

турли магнетрон нишонлардан ҳосил қилинган МОС плёнкалардаги нанокластерларнинг кимёвий ва фазавий таркибини, кристаллик тузилишини ўрганиш;

диэлектрик (слюда, ситалл) тагликларида ҳосил қилинган МОС плёнкалар юзасининг морфологиясини, кристалл тузилишини ва элементлар таркибини электрон микроскопия ва қайтган электронлар дифракцияси усуллари ёрдамида ўрганиш;

хар хил усуллар билан ўстирилган МОС плёнкаларнинг термоэлектрик хоссаларини (солиштирама қаршилик ва термоЭЮК коэффицентини температурага боғлиқлиги) тадқиқ қилиш;

импульсли лазер нурланиш усули билан юпқа МОС плёнкаларининг қалинлигини назорат қилган ҳолда слюда юзасида ҳосил қилиш технологиясини ишлаб чиқиш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида кремний ва диэлектрик тагликларда магнетрон чанглатиш усули ёрдамида олинган  $Mn_4Si_7$  плёнкаларидан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг предмети** марганец олий силициди юпқа плёнкасининг ҳосил бўлиш жараёни, морфологияси, тузилиши ва хоссаларини аниқлаш ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқот жараёнида электронографик таҳлил, растрли электрон микроскопия, энергодисперсион рентген спектроскопия, қайтган электронлар дифракцияси, шаффофли электрон микроскопия, солиштирма қаршиликни ва термоЭЮКни ўлчаш усуллари қўлланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** куйидагилардан иборат:

илк маротоба марганецнинг кремний билан  $1040^{\circ}\text{C}$  ҳароратда ўзаро таъсири жараёнида 20-50 нм ўлчамдаги силициднинг кичик оролчалари ҳосил бўлиши, кейинчалик улар қўшилиб (ўлчами 1 мкм гача) кристаллга яқин тузилишига эга оролларга айланиши, шунингдек марганецнинг киритилиш вақтининг кўпайиши билан ороллар бутунлай бирлашиб, яхлит МОС плёнкаси ҳосил бўлиши аниқланган;

магнетрон чанглатиб ўстирилган плёнкалар юзасида кўп пуфаклар ҳосил бўлиши тагликнинг юзаси тоза бўлмагани билан тушунтирилиб, тоза бўлмаган фрагментлар атрофида гумбазсимон пуфаклар ҳосил бўлиб, пленкани қиздирганда пуфаклар сиқилиб кичрайиши аниқланган;

аниқландики Si ни марганец билан диффузион легирланиш жараёнида кристалл юзасидаги нуқсон қатламлар Mn атомларини кириб келишини стимуллади, адсорбцияни осонлаштиради, Mn эриб Si ҳажмида диффузияланишини кучайтиради, шунингдек МОС ва Si <Mn> чегарасида  $\leq 20$  нм қалинликдаги аморф қатлам ҳосил бўлишига ҳисса қўшади. Ушбу аморф қатламнинг мавжудлиги намунага ташқи кучланиш берилганда ток ташувчиларининг ионланишига ёрдам бериб фотоэлектрик ҳодисаларнинг намоён бўлишига сабаб бўлиши кўрсатилган;

Mn атомларининг буғ фазасидан суюқ эритма фазасига кириши ва Si атомларининг чегаравий ҳудудлардан, шу жумладан аморф ҳажмдаги Si атомлари, диффузион кириб бориши жараёнида суюқ эритма ҳажми ўсиб, қаттиқ фазага ўтиши бошлайди. Қаттиқлашиб кристаллизация жараёнида марганецнинг олий силициди  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  плёнкаси ҳосил бўлиши илк бор аниқланган;

$600\text{ K}$  ҳароратда МОС плёнканинг термоЭЮК ва қаршилигининг кескин ўсиши аморф матрицада электр изоляцияланган кластерлар ҳосил бўлиши билан тушунтирилган. Аморф – НК фазалар чегарасида заряд ташувчилар учун энергетик тўсиқлар ҳосил бўлиши плёнканинг қаршилиги ортишига олиб келиши аниқланган. Плёнканинг температураси  $750\text{ K}$  гача оширилганда қаршилигини ўсиши секинлашиши кластерлар улушининг ошиши билан боғлиқ бўлганлиги кўрсатилган;

МОС плёнкани аморф ҳолатдан нанокристалл ҳолатга ўтганда унинг термоЭЮК қийматининг ортиши аниқланган, бунга заряд ташувчиларни нанокластерлар чегараларида селектив сочилиши сабаб бўлиши аниқланган. Нанокристалл ҳолатдан поликристалл ҳолатга ўтишда плёнканинг термоЭЮК сини камайишига олиб келиши кўрсатилган;

илк бор юқори даражадаги бир жинсли ва тоза марганец олий силициди  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  плёнкалари юқори вакуумда лазерли ўтказиш усули билан ҳосил қилинган ва уларнинг термоэлектрик хусусиятлари ўрганилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

термобатарялар, селектив эмас иссиқлик нурланишни қабул қилгичлар ва ИҚ нурларни термоэлектрик айлантиргичлар ишлаб чиқишда қўлланадиган диэлектрик тагликда нанокристалли  $Mn_4Si_7$  плёнкаларини олиш усули ишлаб чиқилган;

магнетрон чанглатиш усули билан олинган  $Mn_4Si_7$  плёнкаларининг термоэлектрик хоссаларини ўрганиш натижалари Si,  $SiO_2$  ва слюда тагликлар юзасида нанокристалланган юпқа  $Mn_4Si_7$  плёнкаларини ҳосил қилиш жараёнида қўллаш мумкинлиги кўрсатилган;

ишлаб чиқилган декоратив қопламалар ҳосил қилиш усули хар-хил табиатли материаллар юзасида топологик расмли қопламалар яратишда қўлланилган;

вакуум қопламаларининг қалинлиги ва текислигини ҳисоблаш учун ишлаб чиқилган дастур, плёнкани ўстириш усулидан қатъий назар, юпқа плёнкаларнинг қалинлиги ва текислигини баҳолаш учун қўлланилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлиги** юпқа плёнкаларни шакллантириш жараёнини замонавий юқори сезгирликга эга бўлган усуллар ёрдамида тадқиқ қилинганлиги, тажрибаларни юқори вакуум шароитида олиб борганлиги ва айрим натижаларни адабиётлардаги натижаларга мос келганлиги билан тасдиқланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти кремний ва диэлектрик тагликларда магнетрон чанглатиш усули билан МОС  $Mn_4Si_7$  юпқа плёнкаларини ва шу жумладан нанокристалланган плёнкаларни шакллантириш механизмлари аниқлашга ва юқори термоэлектрик параметрларга эга бўлган бирикмаларини ҳосил қилиш назарясини ривожлантиришига имкон беради.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ҳаракатланмайдиган ва айланадиган тагликларда вакуум қопламаларининг қалинлиги ва текислигини ҳисоблаш бўйича ишлаб чиқилган дастур, вакуумда ўстирилган плёнкаларнинг қалинлиги ва текислигини 1,2 % дан кўп бўлмаган хатолик билан баҳолашда имкон беради. Яратилган лазер нурланиши ёрдамида термогенератор, ёруғлик ва иссиқлик нурланишларни қабул қилгичларда, термо- ва фотоўзгартиргичларда асосий элемент бўлиб ҳисобланган кўп компонентли юпқа плёнкали қатламларини ўстириш технологияси ўта тоза ва юқори сифатли термоэлектрик ва фотоэлектрик плёнкаларни олишга имкон беради.

Диэлектрик тагликлар юзасини қийин эрийдиган металллар билан магнетрон чанглатиш усули ёрдамида вакуумли “Декоратив қопламалар ҳосил қилиш усули” қўлланилиши, кенглигининг узунлигига нисбати 1:100 гача бўлган бир-биридан ажралган чизиқли топологик расмга эга бўлган декоратив қопламаларни ҳосил қилишга имкон берди (фойдали моделга патент FAP № 01554, 28.10.2020).

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Магнетрон чанглатиш усули билан кремний, слюда ва ситалл юзаларида  $Mn_4Si_7$  плёнкаларини

шакллантириш жараёнларида плёнканинг элементли таркиби, юзасининг морфологияси ва кристаллик тузилишлари бўйича олинган тадқиқот натижалари асосида:

магнетрон чанглатиш усули билан олинган  $Mn_4Si_7$  плёнкаларнинг термоэлектрик хоссаларини тадқиқ қилиш орқали аниқланган натижалар Россия технологиялар университети (РТУ) “Электрон системалар ва технологиялар” лабораториясида Si,  $SiO_2$  ва слюда тагликларда нанокристаллик юпқа  $Mn_4Si_7$  плёнкаларини ҳосил қилишда қўлланилган (21.01.2021 йилдаги РТУ № АР-25/65 сонли маълумотномаси). Аниқланган магнетрон чанглатишнинг оптимал режимларидан фойдаланиш юқори айлантириш коэффициентига эга бўлган наноструктурланган термоэлектрик  $Mn_4Si_7$  плёнкаларини олиш имконини берди;

слюда ва ситалл тагликлар юзасида  $Mn_4Si_7$  плёнкаларини ўстириш ишлаб чиқилган импульсли лазер нурланиш технологияси, уларни термоэлектрик хоссаларини ўрганиш методикаси ва аниқланган МОС плёнкаларини ҳосил бўлиш механизмлари ОТ-А3-56 рақамли “Олий марганец силициди пардаси асосида инфрақизил нурни термоэлектрик ўзгартириш ва иссиқлик нурини ўта эффектив холда совутилмай қайд этувчи приёмниклар яратиш” амалий лойиҳасини бажаришда қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 09.12.2020 йилдаги № 89-03-5149 сонли маълумотномаси). Олинган илмий натижалардан фойдаланиш ўта текис, тоза, сифатли юпқа юқори термоэлектрик параметрларга эга бўлган ва ҳар-хил ташқи таъсирларга чидамли ишчи характеристикаларга эга  $Mn_4Si_7$  плёнкаларини ўстиришга имкон берди, шунингдек плёнкаларнинг термоэлектрик эффективлигига ва фойдали иш коэффициентига таъсир қилувчи асосий факторларни аниқлаш имконини берди;

Mn атомларини Si га диффузия усули билан ва ҳажмли МОСни магнетрон чанглатиш усули билан, кремний ва диэлектрик тагликларда (слюда, ситалл) ишлаб чиқилган юпқа  $Mn_4Si_7$  термоэлектрик плёнкаларини ҳосил қилиш янги технологияси ОТ-Ф2-53 рақамли “ $A^3B^5$  ва  $A^2B^6$  плёнкаларнинг сирти ва сирт ости соҳаларида ҳосил қилинган икки қатламли наноўлчамли тизимларнинг квант ўлчамли эффектлари ва электрон хоссалари” фундаментал лойиҳасини бажаришда қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 09.12.2020 йилдаги №89-03-5162 сонли маълумотномаси). Олинган илмий натижалардан фойдаланиш  $A^3B^5$  ва  $A^2B^6$  плёнкаларнинг сирти ва сирт ости соҳаларида наноўлчамли структуралар ҳосил бўлишини ва кичик энергияли ионлар имплантация ва кейинги термик қиздиришдан сўнг  $A^3B^5$ ,  $A^2B^6$  плёнкаларнинг фотосезгирлигини ошишини тушунтириш имконини берди.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Тадқиқот натижалари 15 та халқаро ва 9 та Республика илмий-амалий конференцияларида муҳокама қилинди.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация материаллари асосида 25 та илмий ишлар, шулардан 2 та дастурий таъминот гувоҳномаси, 1 та патент ва 6 та мақола чоп этилди, шундан 4 таси диссертацияларнинг асосий илмий натижаларини нашр этиш учун Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан тавсия этилган журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузулиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, 64 расм ва 5 жадвалдан иборат. Диссертация матни 113 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида илмий тадқиқот ишининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, ишнинг ўрганилганлик даражаси, диссертация ишининг мақсад ва вазифалари келтирилган, объект ва предметлари тавсифланган, тадқиқотнинг илмий янгилиги кўрсатилган, натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти келтирилган. Республика фан ва технологиялар ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар, диссертация ҳажми ва тузулиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Биринчи боб “**Адабиётлар таҳлили**” га бағишланган. Унда турли усуллар билан олинган, кремний асосидаги металл-силицидди плёнкаларнинг тузулиши ва хусусиятларини ўрганишга бағишланган илмий тадқиқотлар қисқача адабий шарҳидан ташкил топган. Анъанавий электр генераторлари ва музлатгичларга нисбатан бир қатор афзалликларга эга бўлган қаттиқ ҳолатли термоэлектр ўзгартиргичларга катта эътибор қаратилмоқда: оддий дизайни, ҳаракатланувчи қисмларининг йўқлиги, овозсиз ишлаши, юқори ишончлилиги, самарадорликни йўқотмаслик имконияти ва х.к. хоссалари. Ушбу бобда турли материалларнинг термоэлектрик хусусиятлари таҳлил қилинган. Сўнги йилларда қаттиқ фазали реакция натижасида олинган кремнийда МОС плёнкаларининг термоэлектрик хусусиятларини ўрганишга, марганец билан кремнийнинг диффузион қиздириш ва магнетрон чанглатиш усулларига алоҳида эътибор қаратилмоқда. Термоэлектрик материалларнинг самарадорлигига таъсир қилувчи асосий параметрлар аниқланган. Материалларнинг термоэлектрик хусусиятларини яхшилаш усулларидан бири уларни наноструктурлаш эканлиги аниқланди. Бобнинг охирида келиб чиқадиган хулосалар берилган, тадқиқот мақсадлари ва вазифалари қўйилган.

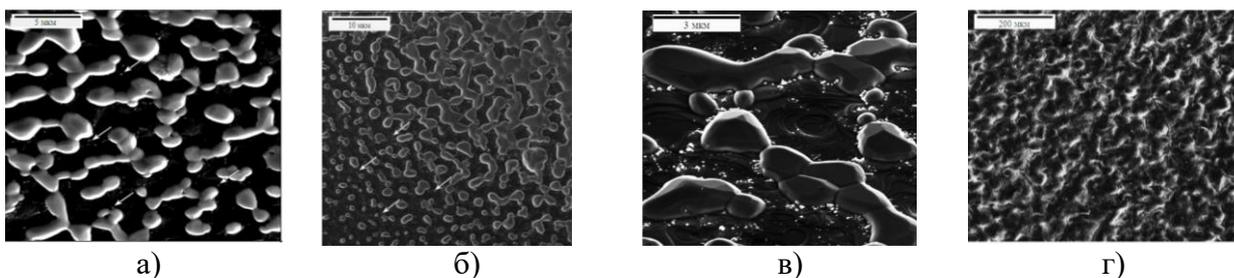
Иккинчи боб “**Тадқиқот материаллари ва усуллари**” яратилган ва ишлатилган экспериментал қурилмаларнинг тавсифига, МОС плёнкаларга ишлов бериш ва тадқиқ қилиш услубларига бағишланган. МОС плёнкасини ҳосил қилиш учун вакуумли реактор ва юқори сифатли юпқа қопламаларни магнетронли ўстириш учун модификацияланган УВН-75Р1 магнетрон чанглатиш қурилмаси ишлатилган. Ушбу бобда МОС плёнкасини шакллантириш технологияси тасвирланган, плёнкаларнинг транспорт хусусиятларини ўлчаш усуллари, солиштирма қаршилигини ўлчаш, термоЭЮКсини ўлчаш ва МОС плёнкаларини магнетронли чанглатиш усули

тавсифланган. Ушбу бобда композицияни ўрганиш учун ишлатиладиган - аналитик электрон микроскопия усуллари энерго-дисперсив рентген спектроскопияси, кристал тузилишини ўрганиш учун қайтган электронлар дифракцияси ва термоэлектрик материаллар морфологиясини ўрганиш учун расторли электрон микроскопия, юқори аниқликдаги электрон микроскопи ҳақида қисқача маълумот берилган.

Учинчи боб “**Диэлектрик (слюда, ситаллда) тагликлардаги марганец олий силициди плёнкаларининг электрон микроскопия усули ёрдамида тузилишини ўрганиш**” деб номланади. Боб ҳар хил тагликларда ва киздириш майдонида ўстирилган марганец олий силициди плёнкаларининг тузилишини ўрганишга бағишланган.

Намуналарнинг морфологияси, микроструктураси ва кимёвий таркибини растрли электрон микроскопия ва энергодисперсион рентген спектроскопия усуллари билан Quanta 200 3D ( FEI, Голландия ) микроскопида иккиламчи ва қайтган электронлар режимида 5 дан 30 кВ гача бўлган тезлаштирувчи кучланишда ўрганилди. МОС плёнкаси ўсишининг кетма-кет босқичларида намуна юзасининг электрон микроскопик тасвирлари 1-расмда келтирилган. 1040°C ҳароратда марганец билан кремнийнинг ўзаро таъсирлашиш давомида 20-50 нм ўлчамдаги марганец силицидининг кичик оролчалари ҳосил бўлишини кўриш мумкин (1 а, б-расм). Кейинчалик бу оролчалар катталашиб (1 мкм гача), овал шаклга ёки кристалл шаклга эга бўлиб, монокристаллик тузилишига ўтади.

Кремний тагликдаги катта ороллар ораларида “кратерлар” кузатилади (2-расм). Бундан ташқари катта ороллар ораларида аниқ чегарага эга бўлмаган кичик оролчалар ҳам кузатилади. Марганецни киргизиш вақтининг ортиши билан ороллар бутунлай бирлашади ва яхлит МОС плёнкаси ҳосил бўлади (1в-расм). Ўсишнинг турли босқичларида юқори марганец силициди плёнкалари юзасининг олинган электрон микроскопик тасвирлари оролларнинг ҳосил бўлиши Волмер-Вебер механизми бўйича содир бўлишини кўрсатди. Олинган экспериментал натижалар асосида плёнка ҳосил бўлишининг қуйидаги механизмини таклиф қиламиз. Марганец атомлари буғ-газ фазасидан тагликга ўтириб, кремний атомлари билан ўзаро таъсирлашади, марганец силицидининг зародишлари ва кичик оролларини ҳосил қилади. Кейинчалик кичик ороллар катталашиб молекулаларнинг таглик бўйлаб кўчиши туфайли ўсиб боради ва катта оролларни ҳосил қилади. Кремний ва  $Mn_4Si_7$  молекулалари ҳосил бўладиган оролларга диффузион ўтиши натижасида тагликнинг баъзи жойларида поғонали кратерлар пайдо бўлиб, катталашади ва яхлит МОС плёнкасини ҳосил қилади (1 в-расм). МОС бўлаклари дифракцион тасвирни тахлили, уларнинг текисликлар орасидаги масофаси ва тескари панжара векторлари орасидаги бурчаклари бизга маълум бўлган МОС плёнкасининг параметрлари билан солиштирганимизда, олинган плёнкаларимиз элементар ячейка доимийлари  $a=0,552$  нм,  $c=1,751$  нм тенг бўлган ( $P\bar{4}c2$ ) тетрагонал тузилишга эга бўлганлиги аниқланди (1-жадвал).



1-расм. МОС плёнкаси шаклланишининг турли боскичларида юзанинг электрон микроскопик тасвирлари: а - марганец силицидининг бўлаклари ва майда ороллари ҳосил бўлиши (стрелкалар билан белгиланган), б - ороллarning бирлашиши ва катталашishi, в – ороллар ва уларнинг ўсиши. г – плёнка ҳосил бўлиши.

Scios FEI икки нурли растрли электрон микроскопида қиздирилмаган ва қиздирилган плёнкаларнинг морфологиясини ўрганиш шуни кўрсатдики, қиздирилмаган плёнкалар юзаси пуфакчалар билан қопланган. Термик қиздиришдан кейин пуфакчалар тораяди ва плёнкаларнинг тузилиши зичлаша бошлайди. Биз МОС пленкаларнинг 6 тасини (аниқроғи қиздирилмаган ва қиздирилган 3 жуфтини) ўргандик.

**1-жадвал**

**Новотний фазасининг марганец олий силицидлари учун тетрагонал фаза параметрлари**

Фаза	Композиция	a, nm	c, nm	Фаза группаси
Mn <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	1,750	0,5525	1,7463	$P\bar{4}c2$
Mn <sub>11</sub> Si <sub>19</sub>	1,727	0,5518	4,8136	$P\bar{4}n2$
Mn <sub>15</sub> Si <sub>26</sub>	1,733	0,5525	6,5550	$I\bar{4}2d$
Mn <sub>27</sub> Si <sub>47</sub>	1,741	0,5530	11,7940	$P\bar{4}n2$

**2 –жадвал**

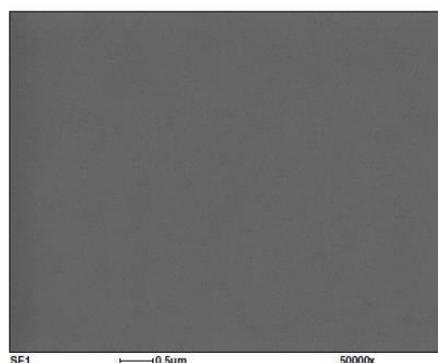
**Намуналарнинг классификацияси**

Намунанинг белгиси	A	A1	B	B1	C	C1
Таглик	Слюда	Слюда	Слюда	Слюда	Ситалл	Ситалл
Қиздирилганлиги	-	+	-	+	-	+
Структура	аморф	кристалл	аморф	кристалл	аморф	кристалл

**3-жадвал**

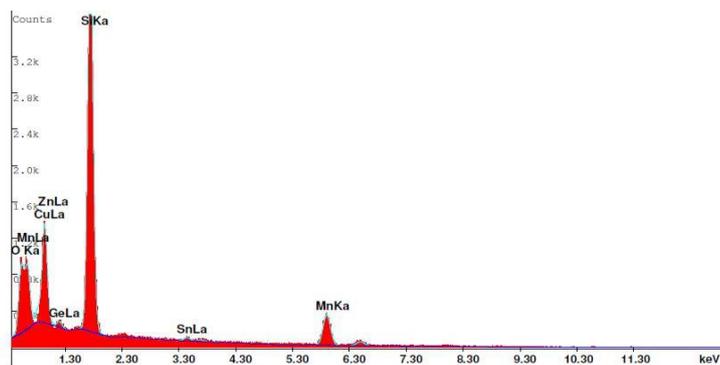
**Намунанинг элемент таркиби**

EDS Микдорий натижалар		
Элемент	оғирлик %	ат. %
СК	3,95	11,66
ОК	4,48	9,93
CuL	16,87	9,42
ZnL	0,00	0,00
GeL	1,3	0,50
SiK	35,0	44,31
SnL	2,10	0,63
MnK	36,49	23,56

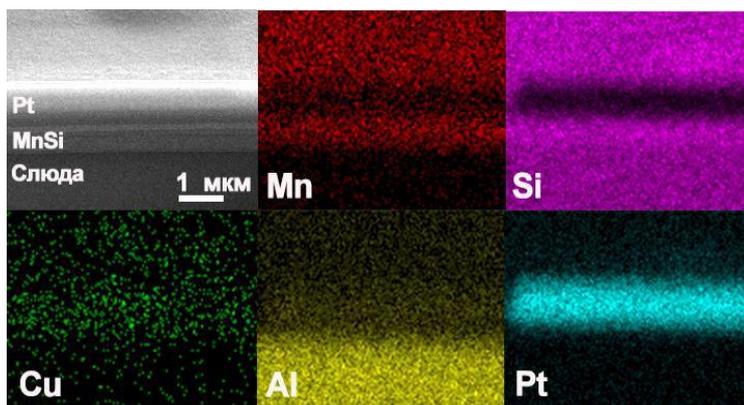


2-расм. Элементли тахлил қилиш учун намунанинг ихтиёрый юзасининг РЭМ тасвири

Намуналарнинг элемент таркиби энергодисперсион рентген спектроскопия усули билан ўрганилди (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). 2 ва 3-расмларда қиздирилмаган А намунанинг РЭМ тасвиридан ва нурланишнинг энергетик спектридан аниқланган сифатли ва миқдори таркиби кўрсатилган. Тажриба Quanta 200 3D микроскопида ўтказилган. 3-жадвалда А намунада мавжуд бўлган элементларнинг миқдори фойизда кўрсатилган. 3-расмдан кўриниб турибдики оғирлик ва атом фойиз бўйича намунада энг кўп марганец ва кремний бор,



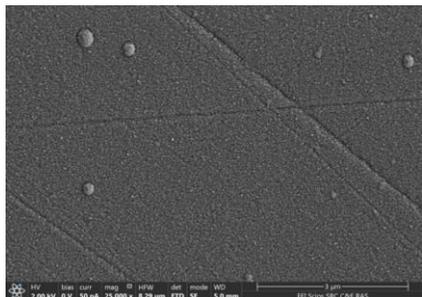
3-расм. А намунанинг рентген спектри



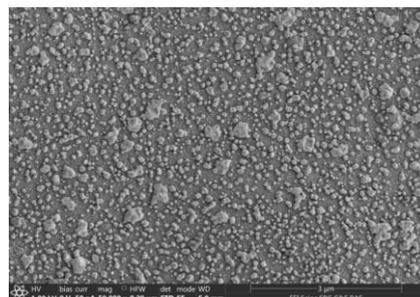
4-расм. Намуналарнинг элементлар таркиби картаси

мис улардан камроқ миқдорда. Миснинг намуна таркибида борлиги унинг латунли таглик таркибида бўлиб чанглаганлиги билан тушунтирса бўлади. Углерод ва кислород энг кам миқдорда мавжудлиги жадвалдан кўриниб турибди. Лекин магнетрон чанглатиш усули билан олинган плёнка таркибида С ва  $O_2$  атомлари бўлиши мумкин эмас. Демак бу плёнка юзасига ўтирган атроф муҳит атомлари бўлиши мумкин. Олово ва германийнинг миқдори асбобнинг хатолиги даражасида бўлган. Элементларнинг чуқурлик бўйича тақсимотини ўрганиш учун юзанинг фрагменти олинди. Танланган фрагмент 52 градусда жойлашган намуна юзасидир. Унинг устига платина ўтказиб намунанинг ички структурасини ўрганиш учун платина чегарасидан кўндаланг кесма олинган. Шуларнинг ёрдамида намунанинг чуқурлиги бўйича элементлар тақсимланишининг тасвири олинди (4-расм). Расмдан кўриниб турибдики А намуна таркибида юзадан паст йуналишда қуйидагилар жойлашган: марганецнинг олий силициди, платина, хажмда МОС ва энг пасида алюмосиликат (слюда) жойлашган. С намунанинг РЭМ тасвиридан кўриниб турибдики (5-расм), қиздиришдан олдин плёнканинг юзаси, майда майда тўпланмалар ва ариқчалар мавжудлигига қарамасдан, намунанинг зичлиги юқори бўлиб плёнка қўлланиш учун катта истиқболга эга. Қиздириш натижасида плёнкада пуфаклар ҳосил бўлиб қайнай бошлайди, сўнгра пуфакчалар ёрилиб, кратерлар ҳосил қилади, уларнинг

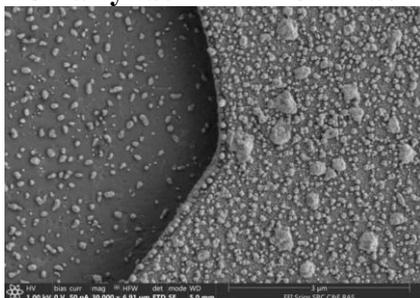
пастки қисмида тагликни кўриш мумкин. Кейинги расмларда юқорида қайд этирган фрагментларнинг РЭМ тасвирлари келтирилган: С1 плёнканинг юзаси (6-расм), кратер чегаралари (7-расм), таглик сирти (8-расм).



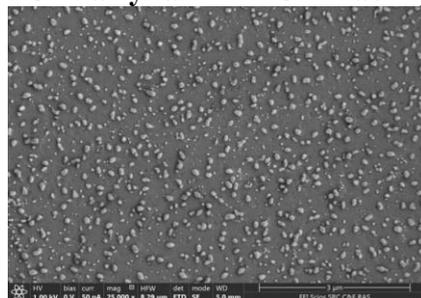
5-расм. Қиздирилишдан олдинги С намунасининг РЭМ тасвири



6-расм. Қиздирилгандан кейин С1 намунасининг РЭМ тасвири



7-расм. С1 намунасининг РЭМ тасвири. Плёнка ва таглик чегараси



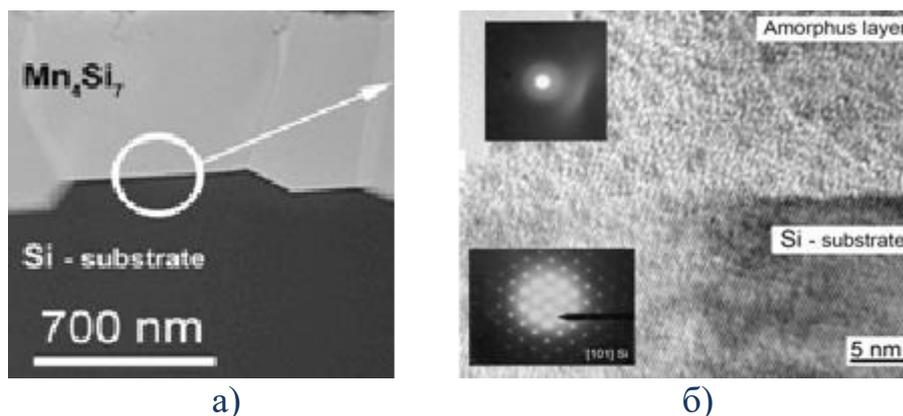
8-расм. С1 намунасининг РЭМ тасвири. Таглик юзаси

Ионларни фокусилаш усули ёрдамида плёнка чуқурлик бўйича текшириб кўрилди. Натижада плёнка қатламли тузилишга эга эканлиги аниқланди. Плёнкани қатламли ўсганлиги магнетрон чанглантиш бир неча босқичда олиб борилганлиги билан изоҳланади.

Тўртинчи бобда “**Магнетронли чанглантиш натижасида олинган  $Mn_4Si_7$  плёнкаларининг транспорт хусусиятлари**”  $Mn_4Si_7$ -Si<Mn>- $Mn_4Si_7$  ва  $Mn_4Si_7$ -Si<Mn>-М гетероструктураларида фото-сезувчанлик хусусиятларини ҳосил бўлишига Si таркибидаги мавжуд бўлган нуқсонларнинг таъсири экспериментал тадқиқотлар натижалари келтирилган.

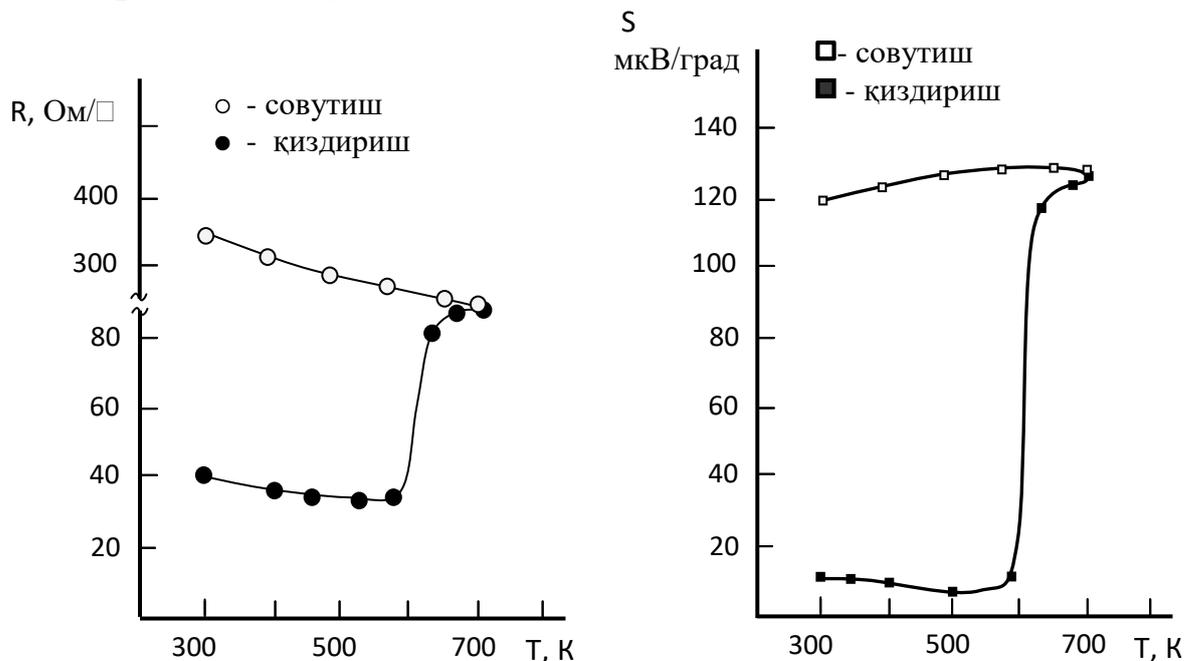
Фотоэлектрик ҳодисаларнинг намоён бўлиши ёки бўлмаслиги сабабларини аниқлаш учун МОС ва Si<Mn> орасидаги чегаранинг структуравий таркиби, (а) ва (б) намуналаридаги гетероструктуралар учун ўрганилинди. Ушбу масалани ечиш учун яхлит КДБ -10 кремнийдан диаметри 76 мм ва қалинлиги 2 мм пластинкалар тайёрланди. Яхлит кремнийни пластинкаларга кесиш икки усул билан амалга оширилди: 1) пластинкалар ташқи юзаси кесадиган олмос диск билан тайёрланди; (а - намуналар); 2) пластинкалар ички юзаси кесадиган олмос диск билан тайёрланди (б – намуналар). Ҳамма намуналар *p*-тип ўтказувчанликга эга бўлиб, 300 К температурада  $(1-1,5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  каваклар концентрациясига ва  $400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  га тенг бўлган ҳаракатчанликга эга. (а) намуналарни электрон микроскопик ўрганиш шуни кўрсатдики, МОС ва Si<Mn> орасидаги ўтиш қатлам аморф кремний бўлиб қалинлиги  $\leq 20 \text{ нм}$  бўлади (9-расм). Ушбу ўтиш қатламидан сўнг текис легирланган Si<Mn> нинг ҳажми жойлашади.

МОС плёнкасини шакллантириш механизми қуйидагича. Mn атомларининг буғ фазасидан суюқ эритма ҳолатига келиши ва Si атомларининг чегаравий юзаларидан ички томонга диффузион кириб бориши жараёнида, шу жумладан Si нинг аморф қуйма қатламида эритма ҳажми ўсиб боради ва қаттиқлашади. Қаттиқлашганда марганец олий силициди  $Mn_4Si_7$  ҳосил бўлади. Кремнийни марганец билан диффузион легирлаш жараёнида кристалл юзалардаги бузилган қатламлари Mn атомларини кремнийнинг ҳажмига киришини стимуллайди, адсорбция, эриш ва диффузиясини осонлаштиради, шунингдек  $\leq 20$  нм қалинликда МОС ва Si<Mn> чегарасида аморф плёнкасини ҳосил бўлишига олиб келади.



9-расм. Электрон-микроскопик тасвирлар: а) МОС плёнкаси ва кремний таглик чегаралари, б) кремний таглик ва аморф қатлам чегаралари

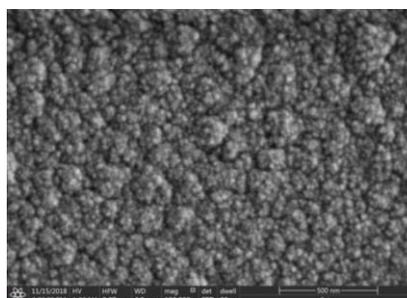
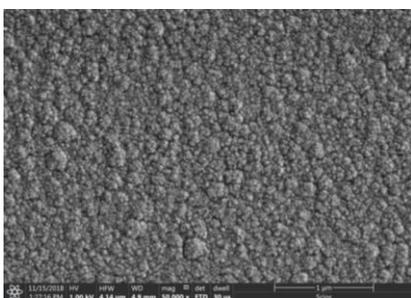
Аморф ўтиш қатламининг мавжудлиги намунага ташқи кучланиш берилганда ток ташувчиларни ионланишига олиб келади ва фотоэлектрик ҳодисаларни намоён бўлишига сабаб бўлади.



10-расм. МОС плёнкасининг қаршилиги (R) ва термоЭЮК (S) нинг ҳароратга боғлиқлиги

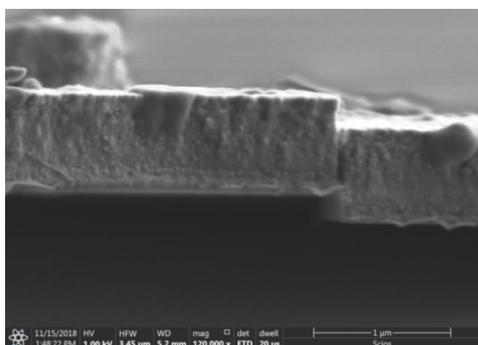
Магнетрон чанглатиш усули билан ҳосил қилинган ҳажмий  $Mn_4Si_7$  атмосфера ҳавосида қиздириш давомида плёнка транспорт хусусиятларининг ўзгариши ўрганилди. Иссиқлик таъсирида плёнкаларнинг термоЭЮКси (S) ва электр қаршилиги (R) ўлчанди. Олинган натижалар 10-расмда келтирилган, расмдан кўришиб турибдики, қиздириш ҳарорати 600 К га етганда, плёнканинг термоЭЮК ва қаршилиги кескин ортади. Бизнинг фикримизча, плёнканинг термоЭЮКси ва қаршилигининг бундай ўсиши аморф матрицада электр изоляцияланган кластерлар ҳосил бўлишининг бошланиши билан боғлиқ бўлиши мумкин.

Нанокластерлар (НК) яримўтказгич материал  $Mn_4Si_7$  бўлганлиги сабабли, аморф матрица ичида ушбу фазани ажратиб турадиган НК-аморф фаза чегарасида заряд ташувчилар учун энергетик тўсиқлари мавжуд бўлади деб тахмин қилиш мумкин, шу сабабли плёнканинг қаршилиги ортади.

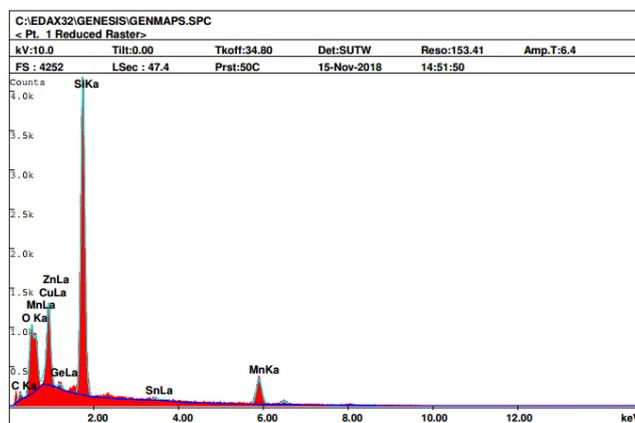


**11-расм. Слюда тагликда МОС қопламасининг морфологияси**

11-расмда слюда таглигида ҳосил қилинган МОС плёнкаси тузилишининг микрофотографиялари (турли ўлчамларда) кўрсатилган. Кўришиб турибдики, МОС плёнкасининг юзаси майда донали бир хил тузилишга эга, бу эса ҳосил бўлган плёнканинг етарлича силлиқлигини кўрсатади. Слюда таглигидаги МОС плёнкасининг РЭМ тасвири (12-расм) плёнкада қатлам ва чегара мавжудлигини билдиради, плёнка қалинлиги ~ 0,7 мкм. Энергодисперсион рентген спектроскопияси ёрдамида аниқланган плёнканинг элементар таркиби 13-расмда келтирилган. Кўришиб турибдики, плёнканинг таркиби  $Mn_4Si_7$  га мос келади.



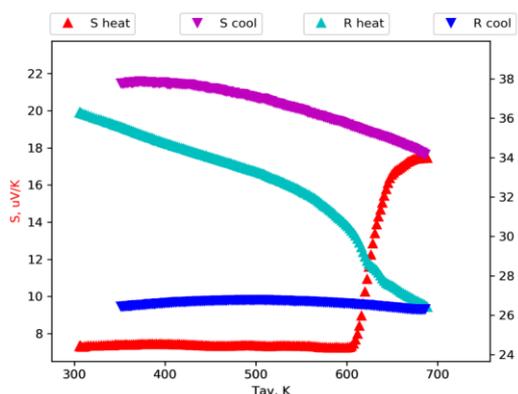
**12-расм. МОС қоплама чегарасининг морфологияси. Қатламнинг қалинлиги 0,7 микронни ташкил қилади**



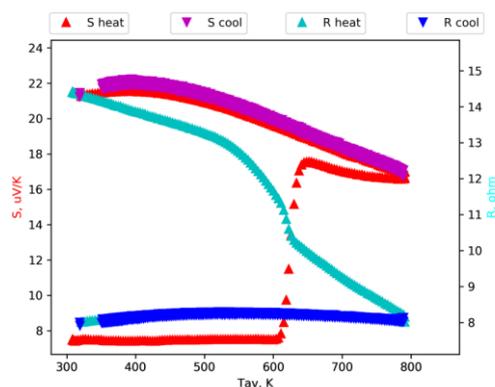
**13-расм. МОС қопламасининг элементли таркиби**

14 ва 15-расмларда қиздириш ва совутиш жараёнида (қиздирилмаган ва 400°С да 20 минут қиздирилган) қопламанинг термоЭЮК ва қаршилигини температурага боғлиқлиги кўрсатилган. Кўриниб турибдики, 600-620 К қиздириш температурасидан бошлаб, S ва R нинг кескин ортиши кузатилади. Ушбу температурада марганец силицид аморф плёнка таркибида наноструктуралар ҳосил бўлиши бошланади ва плёнканинг тартибланиш даражаси ортади.

Ушбу ўзгаришлар структуравий таҳлил усуллари билан аниқланмайди, лекин материалларнинг транспорт хусусиятлари температурага боғлиқлигида аниқ кўринади. Ушбу ўзгаришлар кўрсатилган температурада аморф фазада структуравий релаксация содир бўлиши билан изоҳланади. Бу тизимнинг тартибсизлигини камайтиради. Эҳтимол, нанокристалли ҳолат таркибида нанокристаллитлар мавжуд бўлган аморф матрицадир.



**14-расм. МОС қопламаларнинг қиздиришдан олдинги термоэлектрик параметрларининг температурага боғлиқлиги**



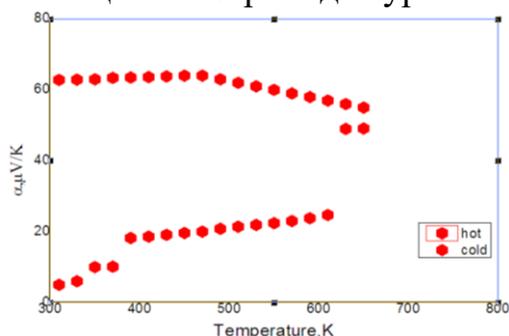
**15-расм. МОС қопламаларнинг қиздиришдан кейинги термоэлектрик параметрларининг температурага боғлиқлиги**

Холл доимийсини ўлчаш натижасида аниқландики олинган МОС плёнкалари ковакли ўтказувчанликга эга бўлиб улардаги ток ташувчилар концентрацияси  $5 \cdot 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ва ҳаракатчанлиги  $\mu = 0,6-2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  га тенг.

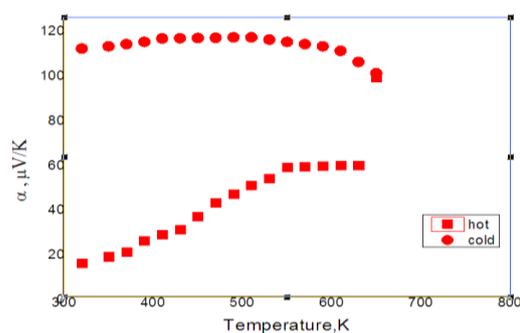
Энг катта айлантириш коэффициентига слюда тагликда ўстирилган МОС плёнкалар эга бўлади, чунки слюда кичик солиштирма иссиқлик ўтказувчанликка эга ( $\lambda = 0,14 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ ).  $\text{SiO}_2$  тагликда ўстирилган плёнкалар кичик айлантириш коэффициентига эга лекин уларнинг тез ишлаш қобилияти юқори даражада бўлади. Слюда ва ситалл тагликларда ўстирилган плёнкалар юқори сезгирликга эга бўлиб ИҚ диапазонидаги иссиқлик нурланишни қабул қилгичларда ишлатилиши мумкин. МОС плёнкаларнинг термоэлектрик параметрлари хажмий монокристалл МОС ларда 1,5 – 2 марта катта бўлади. Биз олган МОС плёнкалар қуйидаги характеристикаларга эга: спектрал сезгирлик диапазони 0,2 дан 200 мкм; айлантириш коэффициенти  $\lambda=10,6 \text{ мкм}$  тўлқин узунликда  $S=500-2000 \text{ мкВ/Вт}$ , термоэюк коэффициенти  $\alpha \approx 300 \text{ мкВ/К}$ ; тез ишлаш қобилияти  $\tau \leq 10^{-6} \text{ с}$ ; элементнинг электр қаршилиги 200 Омдан ошмайди.

Ушбу ишда  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  нинг юпқа МОС плёнкалари илк бор импульсли лазерда чанглатиш йўли билан ҳосил қилинган. Қалинлиги  $d=0,5 \text{ мкм}$  бўлган

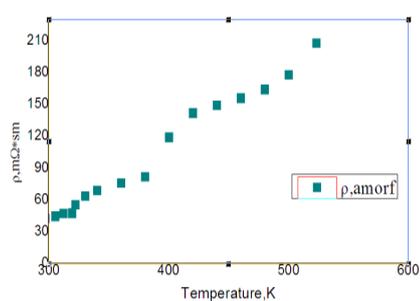
МОС плёнкасининг термоЭЮК си, ( $\alpha$ ) ҳароратга боғлиқлиги 16-расм ва 20 минут  $400^\circ\text{C}$  да қиздирилган плёнканинг термоЭЮК си ( $\alpha$ ) ҳароратга боғлиқлиги 17-расмда кўрсатилган.



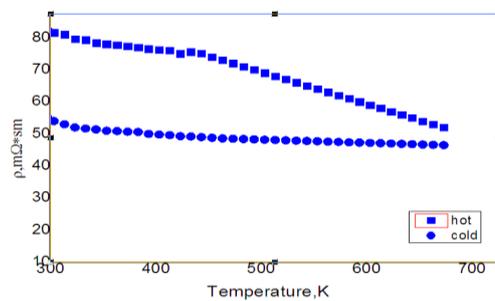
16-расм.  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  тағлигида қиздиришдан олдин қалинлиги  $d=0,5$   $\mu\text{m}$  бўлган МОС плёнкасининг термоЭЮК ( $\alpha$ ) нинг ҳароратга боғлиқлиги



17-расм. Қалинлиги  $d=0,5$   $\mu\text{m}$  бўлган МОС плёнкасининг термоЭЮК ( $\alpha$ ) нинг ҳароратига боғлиқлиги,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  тағлигида 20 минут давомида  $400^\circ\text{C}$  да қиздирилгандан сўнг олинган тасвири



18-расм. Қалинлиги  $d = 0,5$   $\mu\text{m}$  бўлган МОС плёнкасининг  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  тағлигида қиздиришдан олдин солиштирма қаршилигининг ( $\rho$ ) ҳароратга боғлиқлиги



19-расм. 20 минут давомида  $400^\circ\text{C}$  да қиздиргандан кейин  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  тағлигида қалинлиги  $d = 0,5$   $\mu\text{m}$  бўлган МОС плёнкасининг солиштирма қаршилик ( $\rho$ ) нинг ҳароратга боғлиқлиги

Кўриниб турибдики, қиздирилгандан сўнг, МОС плёнкасининг  $\alpha$  си деярли икки барабар ортади ва  $120$   $\mu\text{V/K}$  га етади. Бу эҳтимол, плёнканинг зичлиги ортиши ва нанокристалли қўшимчалар ҳосил бўлишига боғлиқ бўлиши мумкин. Ушбу тахмин, қиздиришдан олдинги қийматларга нисбатан  $400^\circ\text{C}$  да (18-расм) қиздиришдан кейин солиштирма қаршиликнинг ( $\rho$ ) кескин ортиши билан тасдиқланади (19-расм).

Иловада муаллиф томонидан яратилган юпқа функционал қопламаларни ион-ассистентли магнетронли ўтқизиш методикаси келтирилган.

## ХУЛОСА

Магнетрон чанглатиш усули билан ҳосил қилинган юпқа наноструктурланган  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  плёнкаларининг микроструктурасини ва ҳосил бўлиш механизмларини комплекс тадқиқ қилиш ва уларнинг термоэлектрик хоссаларини ўрганиш бўйича олинган натижалар асосида қуйидаги хулосалар шакиллантирилди:

1.  $\text{Mn}$  нинг  $\text{Si}$  да диффузия усули ва ҳажмли МОСни магнетрон чанглатиш усули билан, кремний ва диэлектрик тағлиқларда (слюда, ситалл)

юпка  $Mn_4Si_7$  термоэлектрик плёнкаларини ҳосил қилиш технологияси ишлаб чиқилган;

2. Кремнийни марганец билан диффузион легирлаш жараёнида кристалл сиртидаги бузилган қатламлар Mn атомларининг кириб келишини стимуллашиши, марганецни адсорбция, эриши ва диффузион тарқалишини осонлаштириши, шунингдек МОС ва  $Si\langle Mn \rangle$  орасида қалинлиги  $\leq 20$  нм бўлган аморф қатлам ҳосил бўлиши аниқланди. Аморф ўтиш қатламларининг мавжудлиги намунага ташқи кучланиш берилганда ток ташувчиларнинг ионланишига ва фотоэлектрик ҳодисаларни намоён бўлишига олиб келиши аниқланди;

3. Mn атомларининг буғ фазасидан суюқ эритма ҳолатига кириб бориши ва Si атомларининг чегара ҳудудларидан, шу жумладан Si нинг аморф қуйма қатлампидан диффузион кириб бориши жараёнида эритма ҳажми ўсиб, кристалланиши кўрсатилган. Кристаллашганда марганец олий силициди  $Mn_4Si_7$  плёнкаси ҳосил бўлиши аниқланди;

4. 600 К қиздириш температурасида кузатилган МОС плёнкасининг термоЭЮКси ва қаршилигининг кескин ортиши, аморф матрицада электр изоляцияланган кластерлар ҳосил бўлишининг бошланиши билан тушунтирилди. Плёнка қаршилигининг ортганлиги НК-аморф фаза чегарасида заряд ташувчилар учун энергетик тўсиқлар ҳосил бўлиши билан боғланади. Температуранинг 750 К га кўтарилишида плёнканинг қаршилиги ортишининг секинлашиши кластерлар улушининг ортиши билан тушунтирилди;

5.  $T > 1100$  К температурада МОС плёнкаларини қиздириш аморф плёнка - поликристалл фазавий ўтишига олиб келади, плёнканинг қаршилиги камаяди, бу эса кристаллараро чегаралар сонининг ва ток ташувчиларни чегараларда сочилишини камайиши билан боғлиқ бўлиши аниқланди;

6. МОС плёнка аморф ҳолатдан нанокристалл ҳолатига ўтганда унинг термоЭЮКси ортиши аниқланди. ТермоЭЮКнинг ортиши нанокластерлар чегараларида заряд ташувчиларнинг селектив сочилиши билан боғланди. Нанокристалл ҳолатдан поликристалл ҳолатга ўтганда плёнканинг термоЭЮК камайиши аниқланди;

7. Айланадиган дискда ўстирилган вакуум қопламаларининг қалинлигини 1,2% хатолик билан аниқлайдиган дастур ишлаб чиқилди;

8. Спектрал сезгирлик диапазоли 0,2 дан 200 мкм; айлантириш коэффициенти  $\lambda = 10,6$  мкм тўлқин узунлигида  $S=500-2000$  мкВ/Вт, термоЭЮК коэффициенти  $\alpha \approx 300$  мкВ/К; тез ишлаш қобилияти  $\tau \leq 10^{-6}$  с; элементнинг электр қаршилиги 200 Омдан ошмайдиган характеристикаларга эга МОС плёнкалари олинди;

9. Импульсли лазер ёрдамида слюда ва ситалл юзасида  $Mn_4Si_7$  плёнкалар илк бор олинди ва уларнинг термоэлектрик хоссалари ўрганилди. Импульсли лазер ёрдамида юқори сифатга эга бўлган, силлиқ юзали плёнкаларни ҳосил қилиш мумкинлиги кўрсатилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
ДОКТОРА НАУК DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 ПРИ ИНСТИТУТЕ  
ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ АН РУз**

---

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. И. КАРИМОВА**

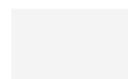
**ИГАМОВ БАХРОМ ДЖУРАЕВИЧ**

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК  $Mn_4Si_7$   
ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ**

**01.04.04 – Физическая электроника**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ  
ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент – 2021**



**Тема диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2020.3.PhD/FM199.**

Диссертация выполнена в Ташкентском государственном техническом университете им. И.Каримова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета (<http://iplt.uz/>) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)).

**Научный руководитель:** **Рисбаев Абдурашит Сарбаевич**  
доктор физико-математических наук, профессор.

**Официальные оппоненты:** **Исаханов Зайнобиддин Абилпайзиевич**  
доктор физико-математических наук, с.н.с.

**Кутлиев Учкун Отобоевич**  
доктор физико-математических наук, профессор.

**Ведущая организация:** **Самаркандский государственный университет**

Защита диссертации состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 при Институте ионно-плазменных и лазерных технологий по адресу: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули 33. Тел./Факс: (+99871) 262-32-54, e-mail: [info@iplt.uz](mailto:info@iplt.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института ионно-плазменных и лазерных технологий (зарегистрирован за № \_\_), по адресу: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули 33. Тел: (+99871) 262-31-69.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.  
(протокол реестра №\_\_ от «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.).

**Х.Б. Ашуров**  
Председатель Научного совета по  
присуждению ученых степеней,  
д.т.н., профессор

**И.Д. Ядгаров**  
Ученый секретарь Научного совета  
по присуждению ученых степеней,  
д.ф.-м.н., с.н.с.

**Б.Е. Умирзаков**  
Председатель Научного семинара  
при Научном совете по присуждению  
ученых степеней, д.ф.-м.н.,  
профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время большое внимание уделяется проблеме сбережения энергоресурсов, поэтому возрастает интерес к материалам (силициды металлов, высший силицид марганца (VSM)), обладающим термоэлектрическими свойствами. Пленки и кристаллы VSM важны для практических приложений в микро- и нанoeлектронике, оптоэлектронике, микросенсорике, а также для создания термогенераторов, термобатарей и других термоэлементов на их основе. 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.

На данный момент, по мнению ведущих ученых мира, одним из наиболее перспективных путей повышения эффективности термоэлектрических преобразователей считается создание наноструктурированных материалов. Наноструктурирование открывает новые возможности для модификации транспортных свойств материалов за счет управляемого изменения их структуры.

Настоящее время в республике большая часть электроэнергии вырабатывается за счёт сжигания углеводородных природных ресурсов и гидроэнергетики. Однако, учитывая, что больше 300 дней в году в республике являются солнечными, в последние годы большое внимание обращается на использование альтернативных источников энергии. Это подтверждается нормативными документами, в частности, Постановлением Президента «Об ускоренных мерах по повышению энергоэффективности отраслей экономики и социальной сферы, внедрению энергосберегающих технологий и развитию возобновляемых источников энергии»<sup>3</sup>. В связи с вышесказанным создание новых пленочных материалов с нанокристаллами и исследование их термоэлектрических и транспортных свойств является одной из **актуальных проблем альтернативной энергетики и физической электроники.**

Данная диссертационная работа в определенном степени соответствует задачам, предусмотренным в Указе Президента Республики Узбекистан №УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года<sup>4</sup>, №ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в Республике за последние годы в данной сфере.

---

<sup>3</sup>Указ Президента Республики Узбекистан №ПП-4422 «Об ускоренных мерах по повышению энергоэффективности отраслей экономики и социальной сферы, внедрению энергосберегающих технологий и развитию возобновляемых источников энергии» от 22 августа 2019 года.

<sup>4</sup>Указ Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики.** Диссертация выполнена в рамках приоритетных направлений развития науки и технологий Республики Узбекистан III. «Энергетика, энерго- ресурсосбережение, транспорт, машино- и приборостроение; развитие современной электроники, микроэлектроники, фотоники, электронного приборостроения» и ПФИ-2 «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

**Степень изученности проблемы.** В настоящее время мировыми научными центрами достаточно подробно исследованы структура и термоэлектрические свойства различных полупроводниковых материалов, а также пути улучшения их термоэлектрических характеристик. Наиболее известные исследовательские работы в данной области проводятся зарубежными учеными: Tianguo Deng, Takumo Sato, W.S.Yang (Япония), J.Vuller, V. Rech, J. Shringer (Германия), Б.М. Гольман, В.К. Зайцев, А.Т. Бурков, В.Л. Дубов, А.Е. Шупенев (Россия), а также учеными нашей страны: М.С. Саидов, Б.М.Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, Н.А. Матчанов, А.М. Касымахунова, Т.С. Камиров.

Учеными Японии и Европы Tianguo Deng, Takumo Sato, J.Vuller, V. Rech и др. методами моделирования гетероструктуры p-BaSi<sub>2</sub>/ n-Si для солнечных элементов показано, что эффективность системы на основе дисилицида бария может достигать 9,9%. Проведена оценка влияния плотности состояний зонного хвоста и параметров локализованных уровней энергий на ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, коэффициент заполнения и КПД. А.Т.Бурковым и С.В.Новиковым методом магнетронного распыления получены пленки CrSi<sub>2</sub>. Обнаруженный при термическом прогреве резкий рост термоэлектрической эффективности объясняется с началом процесса наноструктурирования пленки CrSi<sub>2</sub>. Однако сведения о наноструктурировании пленки ВСМ в литературе практически отсутствуют.

Учеными Узбекистана, в частности Т.С.Камировым и др. были рассмотрены два режима получения пленок: в стационарных и в квазистационарных условиях. Формирование в квазистационарных условиях приводит к образованию островковой пленки. Показано, что изменение условий синтеза ведет к изменению морфологии пленок, образованию включений второй фазы, уменьшению доли зерен с преимущественной ориентацией. Однако до сих пор не разработана технология магнетронного распыления для получения пленок ВСМ различной толщины, не исследованы элементный и химический состав, кристаллическая и фазовая структура, электрофизические и термоэлектрические свойства ВСМ пленок.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.** Работа выполнена в Ташкентском государственном техническом университете им. Ислама Каримова в рамках проекта научных исследований ТГТУ Ф – 2-31 «Исследование структуры и физических свойств наноразмерных пленок силицидов металлов и разработка

термочувствительных структур» (2012-2016) и научного плана кафедры «Общая физика» на 2018-2021 гг. «Модификация электронной, кристаллической структуры и свойств материалов различной природы (металл, полупроводник, диэлектрик) имплантацией ионов с низкой энергией, большой дозой и последующим термическим, ИК и лазерным отжигом».

**Целью исследования** являлось установление особенностей структурного роста пленок высшего силицида марганца  $Mn_4Si_7$  при магнетронном распылении мишени из ВСМ, полученного методом реактивной диффузии марганца из парогазовой фазы и из монокристалла ВСМ выращенного методом Бриджмена.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

провести сравнительный анализ микроструктуры пленок ВСМ сформированных при магнетронном распылении мишеней, полученных двумя способами: методом реактивной диффузии марганца из парогазовой фазы в монокристаллическую подложку кремния в реакторе при непрерывной откачке и при магнетронном распылении монокристалла ВСМ выращенного методом Бриджмена;

разработать технологию получения пленок ВСМ на различных подложках: кремнии, слюде и ситалле. Определить оптимальные режимы распыления магнетронных мишеней и осаждения пленок  $Mn_4Si_7$  с нанокристаллитами, обладающих высокой термоэлектрической эффективностью;

установить химический, фазовый состав и кристаллическую структуру нанокластерных включений в пленках ВСМ, полученных из разных магнетронных мишеней;

исследовать морфологию поверхности, кристаллическую структуру и элементный состав пленок ВСМ на диэлектрических (на слюде, на ситалле) подложках методами электронной микроскопии и дифракции отраженных электронов;

исследовать термоэлектрические свойства (температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс) пленок ВСМ, полученных различными способами;

разработать технологию формирования тонких пленок (покрытий)  $Mn_4Si_7$  на слюде методом импульсного лазерного осаждения с контролем толщины растущей пленки.

**Объектами исследования** были тонкие пленки высшего силицида марганца  $Mn_4Si_7$ , полученные магнетронным распылением на кремнии и диэлектрических подложках.

**Предметом исследования** являются процессы формирования тонких пленок высшего силицида марганца, морфология, структура и свойства пленок (покрытий).

**Методы исследований.** В работе использовались следующие методы: электронографический анализ, растровая электронная микроскопия, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия, метод дифракции обратно рассеянных электронов, просвечивающая электронная микроскопия, измерение удельного сопротивления и термоэдс.

**Научная новизна** исследования заключается в следующем:

впервые установлено, что в процессе взаимодействия марганца с кремнием при температуре 1040°C формируются мелкие островки силицида марганца размером 20–50 нм, которые сливаются в более крупные (размером до 1 мкм) островки, имеющие кристаллическую огранку и с увеличением времени осаждения марганца происходит полное их слияние и формирование сплошной пленки ВСМ;

определена причина возникновения многочисленных пузырей на поверхности пленки при магнетронном напылении, которая объясняется наличием загрязнений на исходной поверхности подложки. В результате вокруг каждого подобного фрагмента образуется купол, сжимающийся после отжига;

установлено, что в процессе диффузионного легирования Si марганцем нарушенные слои на поверхности кристаллов стимулируют входение атомов Mn, облегчают адсорбцию, растворение и диффузию в объем Si, а также способствуют образованию аморфного слоя толщиной  $\leq 20$  нм на границе раздела ВСМ - Si<Mn>, который способствует протеканию ударной ионизации носителей тока при приложении внешнего напряжения и проявлению фотоэлектрических явлений;

впервые показано, что в процессе поступления атомов Mn из паровой фазы в жидкий расплав и диффузионного входения атомов Si из приграничных областей, в том числе, из аморфного объемного слоя Si происходит рост объема расплава и его кристаллизация. В процессе кристаллизации образуется высший силицид марганца  $Mn_4Si_7$ ;

обнаруженный при температуре отжига 600 К резкий рост термоэдс и сопротивления ВСМ пленки, объясняется с началом формирования электрически изолированных кластеров в аморфной матрице. На границе НК-аморфная фаза появляются энергетические барьеры для носителей заряда из-за чего происходит увеличение сопротивления пленки. Показано, что повышение температуры до 750 К приводит к увеличению доли кластеров и рост сопротивления замедляется;

установлено, что термоэдс пленки ВСМ при переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое увеличивается, что связано с селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокластеров. При переходе из нанокристаллического в поликристаллическое состояние термоэдс уменьшается;

впервые методом импульсного лазерного осаждения в высоком вакууме получены пленки высшего силицида марганца  $Mn_4Si_7$  с высокой степенью однородности и чистоты и исследованы их термоэлектрические свойства.

**Практические результаты исследований** заключаются в следующем:

разработанная методика получения на диэлектрических подложках пленок  $Mn_4Si_7$  с нанокристаллами используется при изготовлении термобатарей, неселективных эффективных приемников теплового излучения и термоэлектрических преобразователей ИК излучения;

результаты исследования термоэлектрических свойств пленок  $Mn_4Si_7$ , полученных магнетронным распылением могут быть использованы при формировании тонких пленок  $Mn_4Si_7$  с нанокристаллическими включениями на подложках Si,  $SiO_2$  и слюды;

разработанный способ получения декоративных покрытий использован для получения покрытий с топологическим рисунком на поверхности различных материалов;

разработанная программа расчета толщины и равномерности вакуумных покрытий, может быть использована для оценки толщины и равномерности тонких пленок независимо от способа осаждения пленок.

**Достоверность результатов исследований** обеспечивается использованием современных методов исследования тонких пленок с высоким разрешением, проведением экспериментов в условиях высокого вакуума, хорошим соответствием отдельных результатов с результатами других авторов.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость: полученные результаты исследований позволяют определить механизмы формирования тонких пленок ВСМ  $Mn_4Si_7$  при магнетронном напылении на кремниевые и диэлектрические подложки, в том числе пленок с нановключениями и способствуют развитию теории образования пленочных соединений с высокими значениями термоэлектрических параметров.

Практическая значимость: разработанные программы расчета толщины и равномерности вакуумных покрытий на неподвижных и вращающихся подложках позволяют оценить толщину и равномерность пленок и покрытий, осажденных в вакууме с погрешностью не более 1,2 %.

Разработанная технология напыления многокомпонентных тонкопленочных покрытий с помощью импульсного лазерного излучения позволяет получать термоэлектрические и фотоэлектрические пленки особой чистоты и высокого качества, которые могут служить в качестве базовых элементов термогенераторов, приемников светового и теплового излучения, термо- и фотопреобразователей.

По результатам получения вакуумных покрытий, включающей нанесение на поверхность диэлектрической подложки слоя тугоплавкого металла магнетронным распылением, разработанный «Способ получения декоративных покрытий» использован для нанесения декоративных покрытий из изолированных областей с соотношением ширины к длине 1:100 (патент на полезную модель № FAP 01554 от 28.10.2020).

**Внедрение результатов исследования.** На основе результатов исследований изменения элементного состава, морфологии поверхности, толщины пленки и кристаллической структуры в процессе формирования пленок  $Mn_4Si_7$  на кремнии, слюде и ситалле при магнетронном распылении мишени из ВСМ:

результаты исследования термоэлектрических свойств пленок  $Mn_4Si_7$ , полученных магнетронным распылением использованы в лаборатории «Электронные системы и технологии» Российского технологического университета (РТУ) при формировании тонких пленок  $Mn_4Si_7$  с нанокристаллическими включениями на подложках Si,  $SiO_2$  и слюды; (Справка РТУ № АР-25 / 65 от 21.01.2021). Использование установленных оптимальных режимов магнетронного осаждения позволило получить наноструктурированные термоэлектрические пленки  $Mn_4Si_7$  с достаточно высоким коэффициентом преобразования;

разработанная технология осаждения пленок  $Mn_4Si_7$  на слюде и ситалле методом импульсного лазерного облучения, методика исследования их термоэлектрических свойств и установленные механизмы образования пленок ВСМ использованы при выполнении прикладного проекта ОТ-А3-56 «Разработка неохлаждаемых высокоэффективных приемников теплового излучения и термоэлектрических преобразователей инфракрасного излучения на основе пленок высшего силицида марганца» (Справка №89-03-5149 Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 09.12.2020). Применение разработанной технологии импульсного лазерного осаждения позволило: получить гладкие пленки  $Mn_4Si_7$  с высокими термоэлектрическими параметрами и устойчивыми к различным внешним воздействиям рабочими характеристиками и установить основные факторы, влияющие на термоэлектрическую эффективность и КПД пленок высшего силицида марганца;

разработанная технология получения термоэлектрических пленок  $Mn_4Si_7$  методом диффузии Mn в Si и методом магнетронного распыления объемного ВСМ на кремнии и диэлектрических подложках (слюда, ситалл) использована при выполнении фундаментального проекта ОТ-Ф2-53 «Квантово-размерные эффекты и электронные свойства двухслойных наноразмерных структур на поверхности и в приповерхностной области пленок  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ » (Справка № 89-03-5162 Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 09.12.2020). Установленные физические механизмы в процессе ионно-плазменного осаждения силицидных пленок на Si позволили объяснить образование наноразмерных структур на поверхности и в приповерхностной области пленок  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  и установить причину улучшения фоточувствительности пленок  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ , наблюдаемую при имплантации низкоэнергетических ионов и последующем термическом отжиге.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования были обсуждены на 15 международных и 9 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По материалам диссертации опубликованы 25 научных трудов, получены 2 свидетельства на программный продукт и 1 патент на полезную модель, 6 статей, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертационных работ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Текст диссертации изложен на 113 страницах, включая 64 рисунка и 5 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность проблемы, описана степень её изученности, приводится связь исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, показана научная новизна результатов, приводятся научная и практическая значимость полученных результатов, приведены краткие сведения о внедрении результатов и апробации работы, а также об объеме и структуре диссертации.

Первая глава «**Обзор литературы**» посвящена краткому литературному обзору работ по исследованию структуры и свойств пленок силицидов металлов на кремнии, полученных различными способами. Большое внимание обращено исследованию твердотельных термоэлектрических преобразователей, которые имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами и холодильниками: простота конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Проанализированы термоэлектрические свойства различных материалов. Особое внимание уделено исследованию термоэлектрических свойств пленок высшего силицида марганца (ВСМ) на кремнии, полученных твердофазной реакцией, диффузионным легированием кремния марганцем и магнетронным распылением. Определены основные параметры, влияющие на эффективность термоэлектрических материалов. Установлено, что одним из путей улучшения термоэлектрических характеристик материалов является наноструктурирование. В конце главы приведены выводы из обзора и поставлены задачи исследований. Исходя из проведенного анализа, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава «**Материалы и методы исследования**» посвящена описанию созданных и использованных экспериментальных установок, методики обработки и исследований ВСМ. Для получения ВСМ использованы вакуумный реактор и установка магнетронного распыления УВН-75Р1, модифицированная для ионно-ассистированного магнетронного

нанесения тонких функциональных покрытий высокого качества. В главе описана технология формирования пленки ВСМ, приводятся методики измерения термоэлектрических свойств пленок, измерения удельного сопротивления, измерения термоэдс и методика формирования пленок ВСМ магнетронным распылением. Кратко описаны методы аналитической электронной микроскопии, использованные в работе для исследования состава - энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, кристаллической структуры - дифракция обратнорассеянных электронов и морфологии термоэлектрических материалов - просвечивающая растровая электронная микроскопия, высокоразрешающая электронная микроскопия.

Третья глава **«Исследование структуры пленок высшего силицида марганца на диэлектрических (на слюде, на ситалле) подложках методами электронной микроскопии»** посвящена исследованию структуры пленок высшего силицида марганца (ВСМ), выращенных на различных подложках до и после отжига.

Морфологию, микроструктуру и химический состав образцов исследовали РЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (ЭДС) на микроскопе Quanta 200 3D (FEI, Голландия) при ускоряющем напряжении от 5 до 30 кВ в режимах вторичных и обратно рассеянных электронов. ЭМ-изображения поверхности образцов на последовательных стадиях зарождения и роста пленки ВСМ приведены на рис.1. Видно, что в процессе взаимодействия марганца с кремнием при температуре 1040°C формируются мелкие островки силицида марганца размером 20–50 нм (рис.1 а, б). Такие островки в дальнейшем сливаются в более крупные (размером до 1 мкм) рис. 1 в, имеющие округлую форму с кристаллической огранкой, свидетельствующую об их монокристаллической структуре.

Между крупными островками в кремниевой подложке образуются ступенчатые кратеры (рис.1 в). Также наблюдаются мелкие неограниченные островки. При увеличении времени осаждения марганца происходит полное слияние островков и формирование сплошной пленки ВСМ (рис.1 г). Полученные электронно-микроскопические изображения поверхности пленок высшего силицида марганца на различных стадиях роста свидетельствуют о том, что формирование островков происходит по механизму Вольмера-Вебера. На основе полученных экспериментальных результатов предлагается следующий механизм образования пленки. Атомы марганца, осаждаясь из парогазовой фазы на подложку, взаимодействуют с атомами кремния и образуют зародыши и мелкие островки силицида марганца. Далее мелкие островки разрастаются за счет миграции молекул по подложке и образуют более крупные островки.

В результате диффузии атомов кремния и молекул  $Mn_4Si_7$  к формирующимся островкам в некоторых местах подложки возникают ступенчатые кратеры, которые разрастаясь, образуют сплошную пленку ВСМ (рис.1, г). Расшифровка серии дифракционных картин от зерен ВСМ, сопоставление межплоскостных расстояний и углов между векторами

обратной решетки с данными для известных фаз ВСМ показали, что полученные пленки имеют тетрагональную структуру (пр. гр.  $P\bar{4}c2$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.552$  нм,  $c = 1.751$  нм (табл.1).

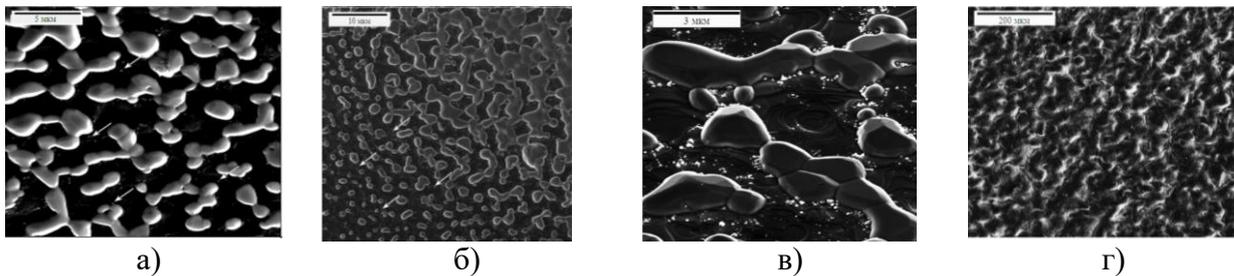


Рисунок 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности на разных стадиях формирования пленки ВСМ: а – формирование зародышей и мелких островков силицида марганца, б – слияние островков, в – укрупнение островков, г – сплошная пленка

Таблица 1

**Параметры тетрагональных фаз высших силицидов марганца фазы Новотного**

Фаза	Композиция	a, nm	c, nm	Фазовая группа
$Mn_4Si_7$	1,750	0,5525	1,7463	$P\bar{4}c2$
$Mn_{11}Si_{19}$	1,727	0,5518	4,8136	$P\bar{4}n2$
$Mn_{15}Si_{26}$	1,733	0,5525	6,5550	$I\bar{4}2d$
$Mn_{27}Si_{47}$	1,741	0,5530	11,7940	$P\bar{4}n2$

Таблица 2

**Классификация образцов**

Обозначение образца	A	A1	B	B1	C	C1
Подложка	Слюда	Слюда	Слюда	Слюда	Ситалл	Ситалл
Наличие отжига	-	+	-	+	-	+
Структура	аморфная	кристалл	аморфная	кристалл	аморфная	кристалл

**Таблица 3**  
**Элементный состав образца**

EDS количество		
Элемент	вес. %	ат. %
СК	3,95	11,66
ОК	4,48	9,93
CuL	16,87	9,42
ZnL	0,00	0,00
GeL	1,03	0,50
SiK	35,08	44,31
SnL	2,10	0,63
MnK	36,49	23,56

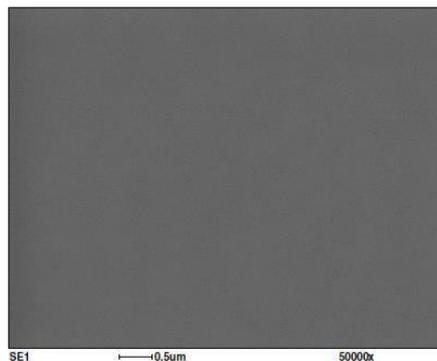


Рисунок 2. РЭМ изображение произвольного участка образца для элементного анализа

Исследованиями морфологии пленок до и после отжига, проведенными на растровом электронном двулучевом микроскопе Scios FEI, показано, что поверхность пленок до отжига покрыта пузырями. Установлено, что после проведения термического отжига пузыри сужаются и структура пленок уплотняется. Были исследованы 6 образцов пленки на основе высшего силицида марганца, точнее три пары образцов, в каждой из которых присутствует пленка с отжигом и без отжига (табл. 2).

Элементный анализ проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

РЭМ изображение и энергетический спектр излучения, с помощью которого можно сделать вывод о качественном и количественном составе образца А (до отжига) приведены на рис 2 и 3. Эксперимент был проведен на микроскопе Quanta 2003D.

В таблице 3 указаны элементы, процентное содержание которых представляет интерес. Как видно из рис.3, больше всего как по весовым, так и атомным процентам в составе пленки содержится марганец и кремний. Далее идет медь. Наличие ее в составе, да еще и в таком количестве связано с распылением меди из латунной основы, на которую припаивались кристаллы. Следом за ней присутствует углерод и кислород.

Метод получения полностью исключает наличие органических вкраплений в структуру, а значит, что оба этих элемента находятся на поверхности (можно сказать это и есть загрязнения, случайно попавшие на пленку, так как условия хранения и экспериментов не подразумевают стерильность). Содержание олова и германия близко к погрешности метода.

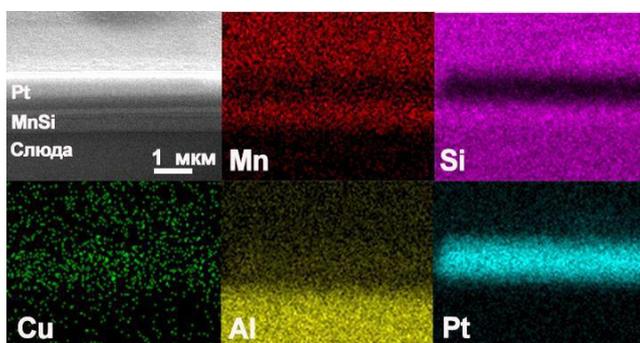


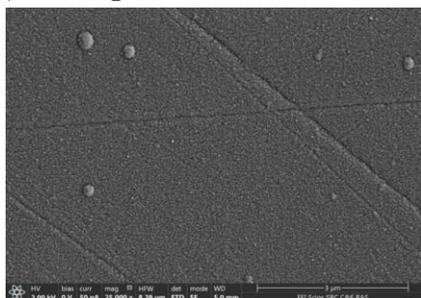
Рисунок 3. Полученный рентгеновский спектр

Рисунок 4. Карта элементного состава образца

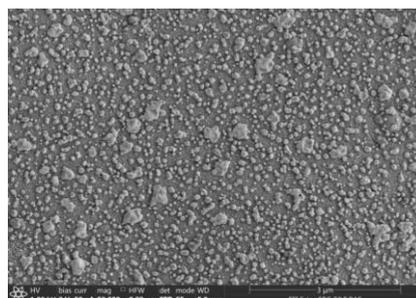
Для снятия распределения элементов по глубине выбирался фрагмент, который необходимо исследовать. Выбранный фрагмент представляет собой поверхность образца под углом 52 градуса. На нее нанесена платина, а прямо перед ней сделан срез, чтобы был непосредственный доступ к внутренней структуре. На срезе четко прослеживаются слои сверху вниз: поверхность высшего силицида марганца,

платина, далее уже в толще высший силицид марганца и внизу алюмосиликат (слюда) (рис.4).

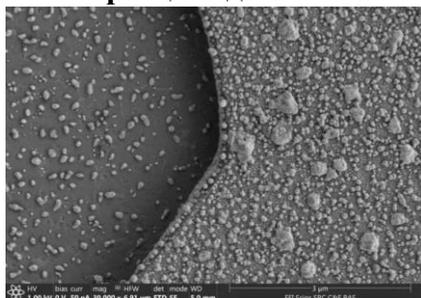
Из РЭМ изображения (рис.5) следует, что поверхность пленки до отжига, за исключением небольших сгустков вещества и борозд, выглядит наиболее плотной и перспективной среди всех образцов. В результате отжига пленка местами начинает пузыриться и вскипать, затем пузыри лопаются, образуя кратеры, на дне которых можно наблюдать подложку. Ниже приведены РЭМ изображения: поверхности пленки (рис.6), границы кратера (рис.7), поверхности подложки (рис.8).



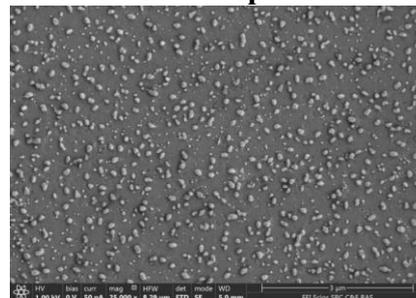
**Рисунок 5. РЭМ-изображение образца С до отжига**



**Рисунок 6. РЭМ-изображение образца С1 после отжига. Поверхность пленки**



**Рисунок 7. РЭМ-изображение образца С1. Граница пленки и подложки**



**Рисунок 8. РЭМ-изображение образца С1. Поверхность подложки**

Методом фокусированного ионного пучка получен срез пленки, который показал слоистость структуры пленок, что объясняется проведением магнетронного напыления в несколько стадий.

В четвертой главе «Транспортные свойства пленок  $Mn_4Si_7$ , полученных магнетронным напылением» приводятся результаты экспериментальных исследований влияния структурных дефектов в Si на формирование фоточувствительных свойств в гетероструктурах  $Mn_4Si_7$ -Si<Mn>- $Mn_4Si_7$  и  $Mn_4Si_7$ -Si<Mn>-M.

Для выяснения причины проявления или отсутствия фотоэлектрических явлений были проведены структурные исследования границы раздела ВСМ и Si<Mn> для гетероструктур из образцов (а) и (б) партий. Для решения поставленной задачи были изготовлены партии образцов, вырезанных из слитков кремния КДБ-10 диаметром 76 мм и толщиной пластин 2 мм. Резка слитков кремния на пластины производилась двумя методами: 1) резка алмазным диском с внешней режущей кромкой (а - партия образцов); 2) резка диском с внутренней режущей кромкой, армированной алмазным порошком (б-партия образцов). Все партии образцов имели р-тип

проводимости с концентрацией свободных дырок при 300К, равной  $(1 - 1,5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

Электронно-микроскопические исследования образцов партии (а) показали, что толщина переходной области между ВСМ и Si<Mn> составляет  $\leq 20 \text{ нм}$  (рис.9) и представляет собой прослойку аморфного кремния. После этого переходного слоя располагается равномерно легированный объём Si<Mn>.

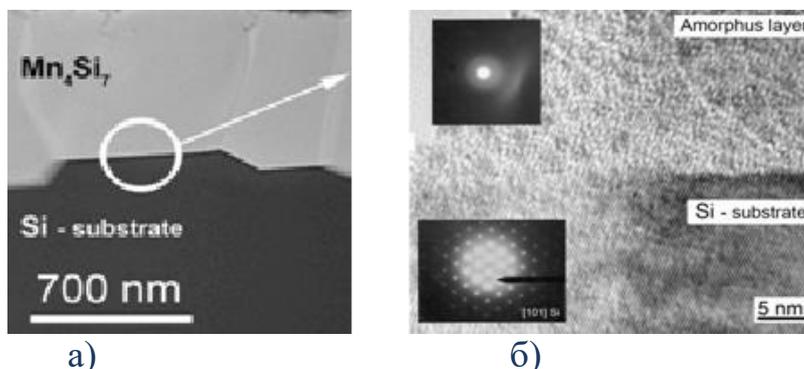


Рисунок 9. Электронно-микроскопические изображения: а) границы плёнки ВСМ - кремниевая подложка, б) границы кремниевой подложки и аморфного слоя

Механизм образования пленки ВСМ представляется следующим образом. В процессе поступления атомов Mn из паровой фазы в жидкий расплав и диффузионного вхождения атомов Si из приграничных областей, в том числе, из аморфного объемного слоя Si происходит рост объёма раствора-расплава и его кристаллизация.

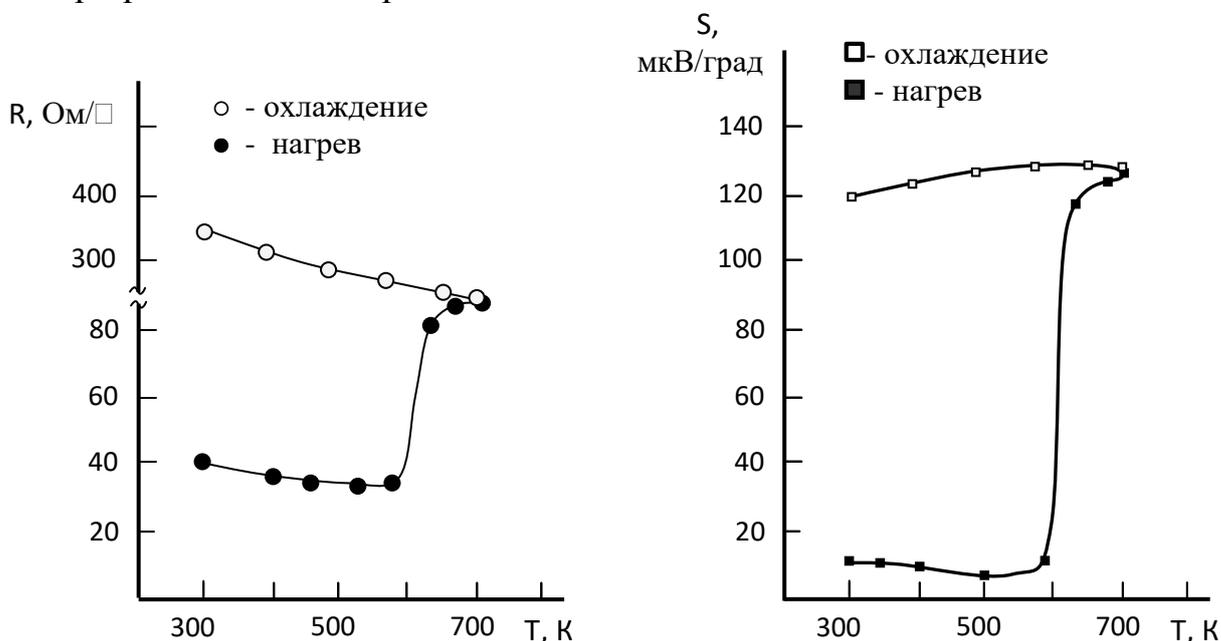
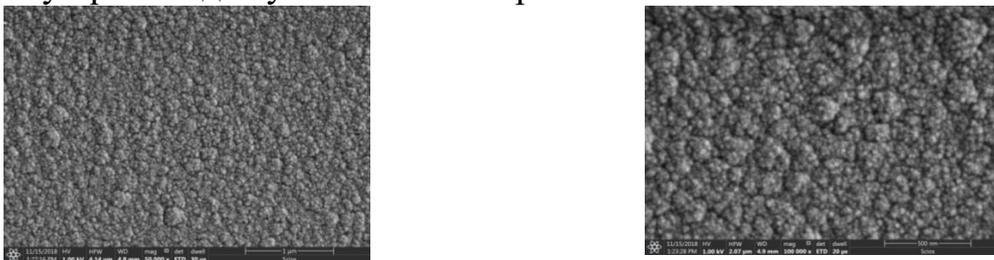


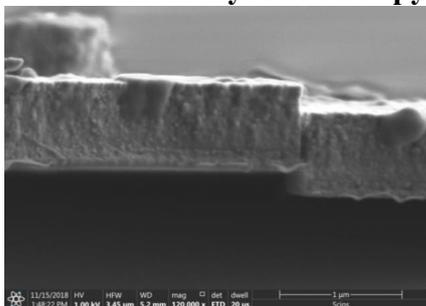
Рисунок 10. Температурные зависимости сопротивления (R) и термоЭДС (S) пленки ВСМ

В процессе кристаллизации образуется высший силицид марганца  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ . Установлено, что в процессе диффузионного легирования кремния марганцем нарушенные слои на поверхности кристаллов стимулируют вхождение атомов Mn, облегчают адсорбцию, растворение и диффузию Mn в

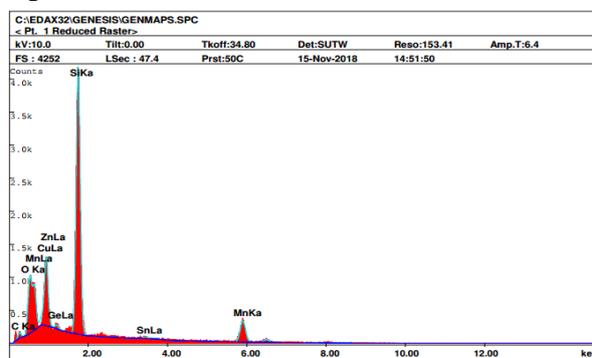
объем Si, а также способствуют образованию аморфного слоя толщиной  $\leq 20$  нм на границе раздела ВСМ и Si<Mn>. Наличие аморфного переходного слоя на границе раздела ВСМ и Si<Mn> способствует протеканию ударной ионизации носителей тока при приложении внешнего напряжения и проявлению фотоэлектрических явлений. В процессе отжига в атмосфере воздуха исследовались изменения транспортных свойств пленок, полученных магнетронным распылением объемного  $Mn_4Si_7$ . В ходе термического воздействия проводились измерения термоэдс (S) и электросопротивления (R) пленок. Полученные результаты приведены на рис.10. Из рис.10 следует, что при достижении температуры отжига 600 К наблюдается резкий рост термоэдс и сопротивления. Такой рост термоэдс и сопротивления пленки мы полагаем связанным с началом формирования электрически изолированных кластеров в аморфной матрице. Так как нанокластеры (НК) являются полупроводниковым соединением  $Mn_4Si_7$ , можно предположить, что на границе НК-аморфная фаза существуют энергетические барьеры для носителей заряда, которые изолируют эту фазу внутри аморфной матрицы, поэтому происходит увеличение сопротивления пленки.



**Рисунок 11. Структура покрытия ВСМ на слюдяной подложке**



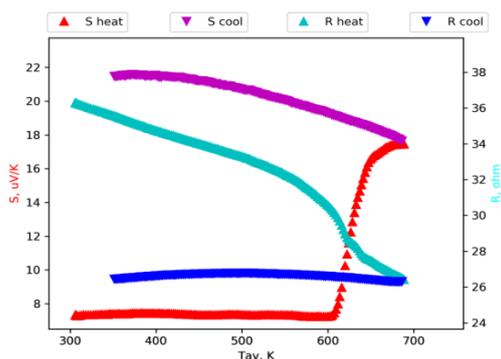
**Рисунок 12. Морфология скола покрытия ВСМ. Толщина осажденного покрытия 0,7 мкм**



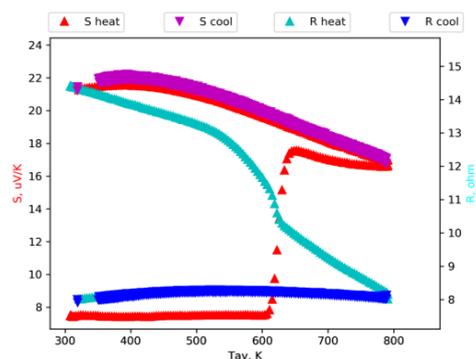
**Рисунок 13. Элементный состав вакуумного покрытия ВСМ**

На рис.11 приведены микрофотографии (в разном масштабе) структуры пленки ВСМ, осажденной на слюдяной подложке. Видно, что поверхность ВСМ пленки имеет мелкозернистую однородную структуру, что свидетельствует о достаточной гладкости полученной пленки. ПРЭМ изображение скола пленки ВСМ на слюдяной подложке (рис.12) свидетельствует о слоистости пленки и наличие границы раздела. Толщина пленки составляет  $\sim 0,7$  мкм. Элементный состав пленки, определенный с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии приведен на рис.13. Видно, что состав пленки соответствует  $Mn_4Si_7$ . На рис.14 и 15 приведены температурные зависимости исследованного покрытия без отжига

и после отжига при 400<sup>0</sup>С в течении 20 мин., при нагреве и остывании. Видно, что, начиная с температуры прогрева 600-620 К наблюдается резкий рост S и R. По-видимому, при данных температурах происходит изменение ближнего порядка в структуре аморфной пленки силицида марганца. Данные изменения не фиксируются методами структурного анализа, но хорошо видны на температурных зависимостях транспортных свойств материалов. Эти изменения объясняются тем, что при указанной температуре происходит структурная релаксация в аморфной фазе. Беспорядок системы при этом уменьшается. Возможно, что нанокристаллическое состояние представляет собой аморфную матрицу с заключенными в неё нанокристаллитами.



**Рисунок 14. Термоэлектрические зависимости исследованных покрытий без отжига**



**Рисунок 15. Термоэлектрические зависимости исследованных покрытий после отжига при T=400<sup>0</sup>С**

Измерениями постоянной Холла показано, что пленки ВСМ имеют дырочную проводимость, высокую концентрацию носителей  $5 \cdot 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и малую подвижность  $\mu = 0,6 - 2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

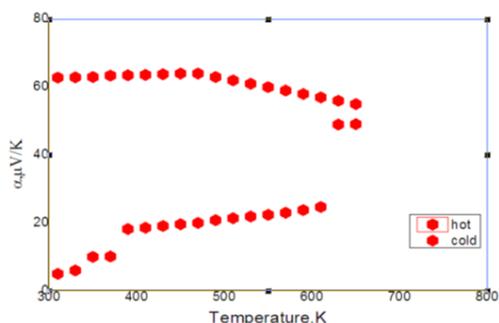
Наибольшим коэффициентом преобразования обладали пленки ВСМ, выращенные на подложке из слюды, что объясняется низкой удельной теплопроводностью слюды  $\lambda = 0,14 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ .

Пленки на SiO<sub>2</sub> имели меньший коэффициент преобразования, т.к. у них  $\lambda = 10 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ . ВСМ пленки на SiO<sub>2</sub> обладают высоким быстродействием, а пленки на слюде и ситалле имеют высокую чувствительность и могут быть использованы в приемниках теплового излучения ИК диапазона. Термоэлектрические параметры плёнок ВСМ превосходят в 1,5 - 2 раза соответствующие параметры массивного монокристалла ВСМ.

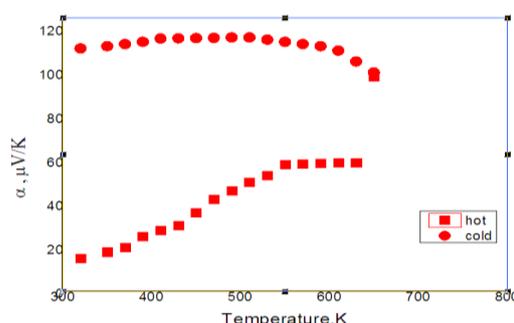
Полученные плёнки ВСМ имеют следующие характеристики: диапазон спектральной чувствительности от 0,2 до 200 мкм; коэффициент преобразования  $S = 500 - 2000 \text{ мкВ/Вт}$  при длине излучения  $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$ ; коэффициент термоэдс  $\alpha \approx 300 \text{ мкВ/К}$ ; быстродействие  $\tau \leq 10^{-6} \text{ с}$ ; электрическое сопротивление элемента не более 200 Ом.

В работе впервые с использованием импульсного лазерного распыления объемного ВСМ получены тонкие пленки Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>. Температурные зависимости термоэдс ( $\alpha$ ) пленки ВСМ толщиной d=0,5 мкм, снятые без отжига и после отжига при 400<sup>0</sup>С в течении 20 мин., приведены на рис.16 и 17. Видно, что после отжига  $\alpha$  пленки ВСМ возрастает почти в 2 раза и

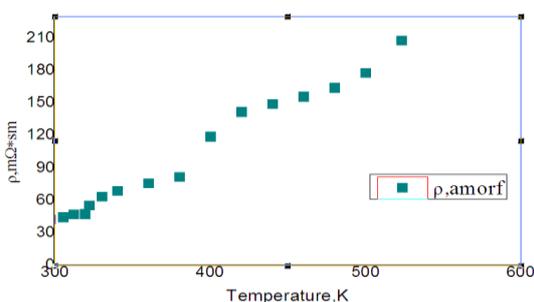
достигает 120 мкВ/К. Вероятно, это связано с существенным уплотнением и образованием нанокристаллических включений. Подтверждением данного предположения является резкое возрастание удельного сопротивления ( $\rho$ ) после отжига при 400<sup>0</sup>С (рис. 18) по сравнению с значениями до отжига (рис. 19).



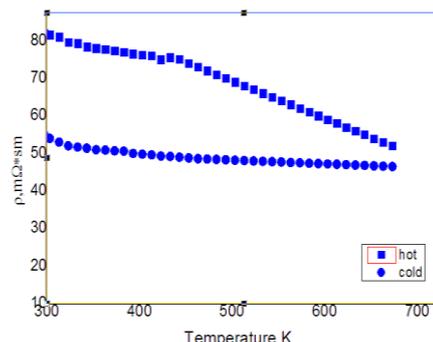
**Рисунок 16.** Температурные зависимости термоэдс ( $\alpha$ ) пленки ВСМ толщиной  $d=0.5$  мкм, полученной на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложке без отжига



**Рисунок 17.** Температурные зависимости термоэдс ( $\alpha$ ) пленки ВСМ толщиной  $d=0.5$  мкм, полученной на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложке после отжига при 400<sup>0</sup> С в течении 20 мин



**Рисунок 18.** Температурные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) пленки ВСМ толщиной  $d=0.5$  мкм, полученной на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложке без отжига



**Рисунок 19.** Температурные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) пленки ВСМ толщиной  $d=0.5$  мкм, полученной на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложке после отжига при 400<sup>0</sup>С в течении 20 мин

В приложении описана разработанная автором методика ионно-ассистированного магнетронного нанесения тонких функциональных покрытий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов комплексного исследования микроскопической структуры и механизмов формирования тонких наноструктурированных пленок  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  методом магнетронного распыления и изучения их термоэлектрических свойств сделаны следующие выводы:

1. Отработана технология получения термоэлектрических пленок  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  методом диффузии Mn в Si и методом магнетронного распыления объемного ВСМ на кремнии и диэлектрических подложках (слюда, ситалл);
2. Установлено, что в процессе диффузионного легирования кремния

марганцем нарушенные слои на поверхности кристаллов стимулируют вхождение атомов Mn, облегчают адсорбцию, растворение и диффузию Mn в объем Si, а также способствуют образованию аморфного слоя толщиной  $\leq 20$  нм на границе раздела ВСМ и Si<Mn>. Наличие аморфного переходного слоя способствует протеканию ударной ионизации носителей тока при приложении внешнего напряжения и ответственно за проявление фотоэлектрических явлений;

3. Показано, что в процессе поступления атомов Mn из паровой фазы в жидкий раствор-расплав и диффузионного вхождения атомов Si из приграничных областей, в том числе, из аморфного объемного слоя Si происходит рост объёма раствора-расплава и его кристаллизация. В процессе кристаллизации образуется высший силицид марганца  $Mn_4Si_7$ ;

4. Обнаруженный при температуре отжига 600 К резкий рост термоэдс и сопротивления ВСМ пленки, объясняется с началом формирования электрически изолированных кластеров в аморфной матрице. На границе НК-аморфная фаза существуют энергетические барьеры для носителей заряда и поэтому происходит увеличение сопротивления пленки. Наблюдаемое замедление роста сопротивления при повышении температуры до 750 К объясняется увеличением доли кластеров в составе пленки;

5. Показано, что отжиг плёнок ВСМ при  $T > 1100$  К приводит к фазовому переходу аморфная пленка – поликристалл, что ведет к уменьшению сопротивления, которое связано с уменьшением количества межкристаллических границ, а следовательно, и рассеяния носителей заряда на этих границах;

6. Установлено, что термоэдс пленки ВСМ при переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое увеличивается, что связано с селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокластеров. При переходе из нанокристаллического в поликристаллическое состояние термоэдс уменьшается;

7. Разработана программа расчета толщины вакуумных покрытий, осаждаемых на вращающийся диск, позволяющая оценить толщину осаждаемых в вакууме на вращающийся диск пленок с погрешностью не более 1,2 %, что необходимо для создания основы для получения термоэлектрических батарей;

8. Установлено, что полученные плёнки ВСМ имеют следующие характеристики: диапазон спектральной чувствительности - от 0,2 до 200 мкм; коэффициент преобразования  $S=500-2000$  мкВ/Вт при длине излучения  $\lambda=10,6$  мкм; коэффициент термоэдс  $\alpha \approx 300$  мкВ/К; быстродействие  $\tau \leq 10^{-6}$  с; электрическое сопротивление элемента не более 200 Ом;

9. Впервые методом импульсного лазерного осаждения получены пленки  $Mn_4Si_7$  на слюде и ситалле и исследованы их термоэлектрические свойства. Показано, что данный метод позволяет получить совершенные пленки ВСМ с гладкой поверхностью.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 AWARD OF  
SCIENTIFIC DEGREES AT THE INSTITUTE OF ION-PLASMA AND  
LASER TECHNOLOGIES**

---

**TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY NAMED AFTER  
I. KARIMOV**

**IGAMOV BAKHROM DJURAEVICH**

**THERMOELECTRIC PROPERTIES OF  $Mn_4Si_7$  FILMS OBTAINED BY  
MAGNETRON SPUTTERING**

**01.04.04 – Physical electronics**

**ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)  
ON PHYSICAL-MATHEMATICAL SCIENCES**

**TASHKENT-2021**

The subject of doctor of philosophy dissertation is registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number № B2020.3.PhD/FM199.

Dissertation has been prepared at the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (rasume)) has been posted on the website of the Scientific Council (<http://iplt.uz/>) and on Information-education portal «ZiyoNet» ([www.ziyo.net](http://www.ziyo.net)).

**Scientific consultant:**

**Rysbaev Abdurashit Sarbaevich**

doctor of physical and mathematical sciences, professor.

**Official opponents:**

**Isakhanov Zaynobiddin Abilpayziyevich**

doctor of physical and mathematical sciences, senior researcher.

**Kutliev Uchkun Otoboyevich**

doctor of physical and mathematical sciences, professor.

**Leading organization:**

**Samarkand state university**

The defense will take place on "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2021 at \_\_\_\_\_ at the meeting of the Scientific Council number DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 at the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (Address: 100125, Uzbekistan. Tashkent city, 33, Durmon yuli str., Phone: (+99871) 262-32-54, e-mail: [info@iplt.uz](mailto:info@iplt.uz)).

The doctoral dissertation is can be looked through in the Information-Resource Centre of Ion-Plasma and Laser Technologies (is registered № \_\_\_), (Address: 100125, Uzbekistan. Tashkent city, 33, Durmon yuli str. Phone: (+99871) 262-31-69.

The abstract of the dissertation is sent out on "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2021.  
(Mailing report №\_\_\_ on "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2021).

**Kh.B. Ashurov**

Chairman of the Scientific Council on award of scientific degrees, Doctor of Technical Sciences, professor

**I.D. Yadgarov**

Scientific secretary of Scientific Council on award of scientific degrees, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher

**B.E. Umirzakov**

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council on award of scientific degrees, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of the reaserch work.** At present, much attention is paid to the problem of saving energy resources; therefore, interest in materials with thermoelectric properties is growing. Among such materials, the highest manganese silicide  $\text{MnSi}_{1.75}$  (HMS) is one of the most promising, since its thermoelectric efficiency reaches 0.4 in the temperature range 20-800°C. The main advantages of HMS are the environmental friendliness of the initial components and the low production cost.

**The objects of the research work** are thin films of the highest manganese silicide  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  obtained by magnetron sputtering on silicon and dielectric substrates.

**Scientific novelty of the research work** consists of the following results:

for the first time it was found that in the process of interaction of manganese with silicon at a temperature of 1040 °C, small islands of manganese silicide with a size of 20-50 nm are formed, and later they merge into larger (up to 1  $\mu\text{m}$ ) with a crystal facet. Small uncut islets are formed between large islands. With an increase in the time of manganese deposition, the islands completely merge and a continuous HSR film is formed;

the reason for the appearance of numerous bubbles on the surface of the film during magnetron sputtering is determined, which is explained by the presence of contaminants on the original surface of the substrate. As a result, a dome is formed around each such fragment, which shrinks after annealing;

it was found that in the process of diffusion doping of Si with manganese, damaged layers on the crystal surface stimulate the entry of Mn atoms, facilitate adsorption, dissolution, and diffusion into the bulk of Si, and also contribute to the formation of an amorphous layer with a thickness of  $\leq 20$  nm at the interface between HMS and Si  $\langle\text{Mn}\rangle$ . It is shown that the presence of an amorphous layer promotes impact ionization of current carriers when an external voltage is applied and the manifestation of photoelectric phenomena;

it was shown for the first time that in the process of the entry of Mn atoms from the vapor phase into the liquid melt and the diffusion entry of Si atoms from the boundary regions, including from the amorphous bulk Si layer, the volume of the melt grows and crystallizes. In the process of crystallization, the higher manganese silicide  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  is formed;

a sharp increase in the thermoelectric power and resistance of the HMS film observed at an annealing temperature of 600 K is explained by the onset of the formation of electrically isolated clusters in the amorphous matrix. At the boundary of the NC-amorphous phase, energy barriers appear for charge carriers, which leads to an increase in the resistance of the film. It is shown that an increase in temperature to 750 K leads to an increase in the proportion of clusters and the growth of resistance slows down;

it was found that the thermoelectric power of the HMS film increases during the transition from the amorphous state to the nanocrystalline state, which is associated with the selective scattering of charge carriers at the boundaries of

nanoclusters. When passing from the nanocrystalline to the polycrystalline state, the thermoelectric power decreases;

for the first time, films of higher manganese silicide  $Mn_4Si_7$  with a high degree of homogeneity and purity were obtained by the method of pulsed laser deposition in high vacuum, and their thermoelectric properties were investigated.

**Implementation of the research results.** Based on the results of studies of changes in the elemental composition, surface morphology, film thickness, and crystal structure during the formation of  $Mn_4Si_7$  films on silicon, mica, and siall during magnetron sputtering of a higher manganese silicide target:

the results of studying the thermoelectric properties of  $Mn_4Si_7$  films obtained by magnetron sputtering are used in the Electronic Systems and Technologies laboratory of Russian Technological University in the formation of thin  $Mn_4Si_7$  films with nanocrystalline inclusions on Si,  $SiO_2$  and mica substrates; (Reference RTU No. AP-25/65 dated 21.01.2021). The use of optimal modes of magnetron deposition made it possible to obtain nanostructured thermoelectric films  $Mn_4Si_7$  with a sufficiently high conversion coefficient;

the developed technology for the deposition of  $Mn_4Si_7$  films on mica and siall by the method of pulsed laser irradiation, the method for studying their thermoelectric properties and the established mechanisms of formation of HSR films were used in the implementation of the applied project OT-A3-56 "Development of uncooled highly efficient detectors of thermal radiation and thermoelectric converters of infrared radiation based on films higher manganese silicide "(Reference No. 89-03-5149 of the Ministry of HSSE of the Republic of Uzbekistan dated 09.12.2020). As a result, the use of pulsed laser deposition technology made it possible: to obtain smooth  $Mn_4Si_7$  films with high thermoelectric parameters and performance characteristics resistant to various external influences and to establish the main factors affecting the thermoelectric efficiency and efficiency of films of higher manganese silicide;

the developed technology for producing thermoelectric  $Mn_4Si_7$  films by the method of diffusion of Mn in Si and by the method of magnetron sputtering of bulk HSS on silicon and dielectric substrates (mica, siall) was used in the implementation of the fundamental project OT-F2-53 "Quantum-dimensional effects and electronic properties of two-layer nanoscale structures on the surface and in the near-surface area of films  $A^3B^5$  and  $A^2B^6$ " (Reference No. 89-03-5162 of the Ministry of HSSE of the Republic of Uzbekistan dated 09.12.2020). The established physical mechanisms in the process of ion-plasma deposition of silicide films on Si made it possible to explain the formation of nanoscale structures on the surface and in the near-surface region of the  $A^3B^5$  and  $A^2B^6$  films and to establish the reason for the improvement in the photosensitivity of the  $A^3B^5$  and  $A^2B^6$  films observed upon implantation of low-energy  $Ba^+$  ions and subsequent thermal annealing.

**The outline of the thesis.** The dissertation work consists of introduction, five chapters, conclusion, list of published scientific works and a list of references. It presented on 113 pages of typewritten text, including 65 figures and 5 tables.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙЎАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED SCIENTIFIC WORKS**

**I часть (I бўлим, part I)**

1. T.S.Kamilov, A.S.Rysbaev, V.V.Klechkovskaya, A.S.Orekhov, B.D.Igamov, I.R.Bekpulatov. The Influence of Structural Defects in Silicon on the Formation of Photosensitive  $Mn_4Si_7-Si(Mn)-Mn_4Si_7$  and  $Mn_4Si_7-Si(Mn)-M$  Heterostructures. // Applied Solar Energy, 2019, Vol. 55, № 6, pp. 380-384. (Springer, IF:2).
2. A.S.Rysbaev, I.R.Bekpulatov, B.D.Igamov, Sh.X.Juraev, A.A.Rysbaev. Change of electrophysical properties of the Si(111) and Si(100) surface in the process of ion implantation and next annealing. // Eurasian journal of physics and functional materials, 2019, № 3(3), pp. 254-259. (01.00.00).
3. Т.С.Камилов, А.С.Рысбаев, А.И.Камардин, А.Т.Бурков, С.В.Новиков, В.В.Клечковская, А.С.Орехов, Б.Д.Игамов, И.Р.Бекпулатов. Получение тонких пленок ВСМ методом магнетронного распыления. // Узбекский физический журнал, 2019 г, № 3, том 21, с. 153-158. (01.00.00, № 5).
4. А.С.Рысбаев, М.Т.Нормуродов, И.Р.Бекпулатов, А.М.Рахимов, Б.Д.Игамов. О поверхностных структурных превращениях наблюдаемых в Si(111) и Si(100) в процессе формирования силицидных пленок. // Узбекский физический журнал. 2018г, № 3, том 20, с.165-172. (01.00.00, № 5).
5. Т.Д.Раджабов, А.И.Камардин, А.М.Назаров, Б.Д.Игамов, М.М.Хасанов. Оценка распределения толщины вакуумных покрытий при напылении из различных устройств. // Вестник ТашГТУ, 2019 г, № 2, том 107, с.40-47. (05.00.00, № 16).
6. А.С.Рысбаев, И.Р.Бекпулатов, Б.Д.Игамов. Об образовании пленок силицидов металлов ( Li, Na, K, Cs, Rb, Ba ) при ионной имплантации в Si и последующем термическом отжиге.//Вестник ТашГТУ, 2017 г, № 3, том 100, с.3-10. (05.00.00, № 16).
7. А.И. Камардин, В.Г. Лисицын, Б.Д.Игамов, В.А.Ким. Способ получения декоративных покрытий./ Патент на полезную модель, №FAP 01554, от 28.10.2020 г. (01.00.00).
8. А.И.Камардин, Б.Д.Игамов, В.А.Ким. Программа расчета толщины и равномерности вакуумных покрытий.// Свидетельство № DGU 06743, от 22.07.2019 г. (01.00.00).
9. Т.Б.Усманов, А.И.Камардин, Б.Д.Игамов, В.А.Ким. Программа расчета толщины вакуумных покрытий, осаждаемых на вращающийся диск.// Свидетельство № DGU 07935, от 19.03.2020 г. (01.00.00).

**II часть (II бўлим, part II)**

10. Т.С.Камилов, В.В.Клечковская, А.С.Орехов, А.С.Рысбаев, Б.Д.Игамов. Влияние структурных дефектов в Si на формирование

- фоточувствительных свойств в гетероструктурах  $Mn_4Si_7-Si\langle Mn \rangle-Mn_4Si_7$  и  $Mn_4Si_7-Si\langle Mn \rangle-M$ . //Тезисы XLVIII Международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Москва. 2018г, с.141.
11. Т.С.Комилов, В.В.Клечковская, А.С.Рысбаев, Ж.Б.Хужаниязов, Б.Д.Игамов. Получение наноплёнок силицидов Ва и щелочных металлов низкоэнергетической ионной имплантацией в Si(111) и Si(100). //Тезисы VII-Всероссийской конференции по наноматериалам “Нано-2020”, с.126-12.
  12. А.И. Камардин, Б.Д.Игамов, Т.С.Камилов, Т.Д.Раджабов. Ионно-плазменное нанесение покрытий силицида марганца для термодатчиков. //Труды XXIV Международной конференции ВИП-2019, г. Москва, Россия, с.231-234.
  13. Р.Х.Сайдахмедов, А.И.Камардин, Б.Д.Игамов. Распределение толщины покрытий при вакуумном осаждении различных устройств. //Сборник материалов Всероссийской молодежной научной конференции, Саратов-2018 г., с.314-322.
  14. Т.С.Камилов, А.С.Рысбаев, А.И.Камардин, А.Т.Бурков, И.Р.Бекпулатов, Б.Д.Игамов. Получение тонких пленок ВСМ методом магнетронного распыления.// Тезисы VII- международной конференции. Ташкент, 2018 г., с.39.
  15. Т.С.Камилов, А.С.Рысбаев, И.Р.Бекпулатов, Б.Д.Игамов, В.В.Клечковская, А.С.Орехов. Роль переходного слоя, формируемого на границе раздела  $Mn_4Si_7 - Si\langle Mn \rangle$  на фотоэлектрические свойства гетероструктур  $Mn_4Si_7-Si\langle Mn \rangle-Mn_4Si_7$  и  $Mn_4Si_7-Si\langle Mn \rangle-M$ .//Тезисы VII- международной конференции. Ташкент, 2018 г, с.51.
  16. Б.Д.Игамов, Б.Ф.Мирзамуродов, А.И.Камардин, В.Г.Лисицын. Блок измерения дозы ионного облучения поверхности материалов.//Тезисы VII- международной конференции. Ташкент, 2018 г, с.178.
  17. Б.Д.Игамов, А.И.Камардин, В.Г.Лисицын. Нанесение вакуумных проводящих покрытий на полимерные материалы. //Тезисы VII- международной конференции. Ташкент, 2018 г., с.179.
  18. Б.Д.Игамов, Р.А.Хайдаров, А.И.Камардин, В.Г.Лисицын. Формирование чувствительных элементов датчиков влажности с использованием вакуумных покрытий. //Тезисы VII- международной конференции. Ташкент, 2018 г., с.176.
  19. Т.С.Камилов, А.С.Рысбаев, В.В.Клечковская, А.С.Орехов, А.И.Камардин, Б.Д.Игамов. О роли дефектов в кремнии на формирование фоточувствительных гетероструктур  $Mn_4Si_7-Si\langle Mn \rangle-Mn_4Si_7$  и  $Mn_4Si_7-Si\langle Mn \rangle-M$ . //Тезисы VI- международной конференции. Фергана, 2018 г, с.195-199.
  20. А.С.Рысбаев, В.В.Клечковская, Ш.Х.Джураев, Т.С.Камилов, Ж.Б.Хужаниязов, Б.Д.Игамов. Исследование электрофизических свойств тонких пленок ВСМ, полученных методом магнетронного

- распыления.//Тезисы Республиканской конференции «Современные Проблемы Физики Полупроводников, 2019г, с.154-156.
21. Б.Д.Игамов, А.И.Камардин, М.И.Ходойбердиева, Б.Б.Исмаилов. Термоэлектрические свойства нанокристаллических покрытий силицида марганца.// Тезисы Республиканской конференции по физической электронике и фотонике, 2019 г, с.165.
  22. Б.Д.Игамов, А.И.Камардин, В.А.Ким, С.У.Иргашев, Б.Б.Исмаилов. Ионно-ассистированное магнетронное нанесение тонких функциональных покрытий. //Тезисы Республиканской конференции по физической электронике и фотонике, 2019 г, с.28.
  23. Р.Х.Сайдахмедов, Т.С.Камилов, А.И.Камардин, Б.Д.Игамов. Применение наноконпозиционных вакуумных покрытий из силицидов в качестве термочувствительных материалов.// Тезисы Республиканской научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные и наноконпозиционные материалы» 2019 г, с.27-29.
  24. Р.Х.Сайдахмедов, А.И.Камардин, Б.Д.Игамов. Вакуумное нанесение и исследование нанопокровтий из металлов и сплавов. //Тезисы Республиканской научно-технической конференции. 2018 г, с.289-290.
  25. Т.С.Камилов, Ж.Б.Хужаниязов, Ш.Х.Жураев, Б.Э.Хайриддинов, Б.Д.Игамов, С.Т.Абраева, З.Р.Сайдахмедова, Б.В.Ибрагимова. Поликристаллические неселективные приёмники излучения на основе плёнок высшего силицида марганца.// Тезисы Республиканской научно-практической конференции. Термез, 2018 г, с.16-19.

Бичими 60x84<sup>1/16</sup>. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.  
Шартли босма тобоғи: 4. Адади 100 нусха. Буюртма № 100.  
Гувоҳнома № \_\_\_\_\_  
“\_\_\_\_\_” босмаҳонасида чоп этилган.  
Босмаҳона манзили: \_\_\_\_\_

