

# УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Физико-технический  
институт им. А. Ф. Иоффе Российской



академии наук, д.ф.-м.н.

П.Н. Брунков

«5» 05 2022 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Смердова Ростислава Сергеевича на тему: «Повышение разрешающей способности и снижение порога детектирования систем электронно-зондовой спектроскопии за счет разработки и применения низкопороговых автоэмиссионных катодов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий.

### 1. Актуальность темы диссертации

Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью решения задачи совершенствования систем электронно-зондовой микроскопии за счет повышения плотности тока при обеспечении стабильной работы катодов. Ранее, на смену источникам носителей заряда на базе проволок из торированного вольфрама пришли катоды из гексаборида лантана, а затем полевые эмиссионные катоды, в которых

отзыв

вх. № 9-123 от 12.06.2022  
авус

плотность тока на несколько порядков выше. Это позволило перейти к количественному анализу в локальных областях с размерами несколько нанометров. Если в рентгеноспектральном микроанализе размер определяется областью рассеяния электронов и при типичных ускоряющих напряжениях 20-30 кВ составляет единицы микрометров, при повышении плотности потока электронов и достижении технического параметра стабильности по энергии стало возможным использовать характеристические потери энергии электронов. При этом электроны, испытывающие неупругие потери, практически не изменяют направление траектории. Это позволяет, используя высокую степень фокусирования электронного пучка исследовать составы нановыделений даже на границе зерен. Анализ состава карбидных фаз на интерфейсе зерен чрезвычайно важно для металловедения. Использование низкопороговых полевых катодов уже сейчас позволяет получить токи в макроскопических полях при значениях напряженности порядка  $1 - 40 \text{ В}\cdot\text{мкм}^{-1}$ , гораздо более низких, чем те, для которых обычно наблюдается холодная полевая эмиссия ( $5 \text{ В}\cdot\text{нм}^{-1}$ ). Таким образом, исследования в области разработки, анализа и оптимизации низкопороговых полевых катодов актуальны с фундаментальной и прикладной точек зрения для последующего применения в качестве источников электронов в системах электронно-зондовой микроскопии. Пленки на основе углерода могут быть использованы в качестве таких катодов, их потенциал широко обсуждался в литературе.

## **2. Научная новизна диссертации**

Научная новизна диссертации заключается в разработке прототипов полевых катодов на основе явления низкопороговой эмиссии, позволяющих решать технологическую задачу увеличения разрешающей способности электронно-зондовых систем за счет плотности тока эмиссии и сужения энергетического спектра электронов при обеспечении стабильной работы для пороговых значений напряженности поля на 3 порядка ниже, чем в существующих устройствах. На основе результатов исследования эмиссионных характеристик реализованных прототипов полевых катодов автором предложена новая физическая модель эффекта

низкопороговой эмиссии из углеродных материалов с дефектами кристаллической структуры (в том числе аморфных).

**3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций**, представленных в диссертации, подтверждается результатами исследований, проведенных с использованием актуальных методов экспериментального, теоретического и расчетного анализа. Обоснованность полученных результатов обусловлена хорошим согласием расчетных и экспериментальных результатов, а также проведенным сравнением полученных данных с результатами исследований российских и зарубежных научных групп в условиях, где это было возможно и целесообразно.

Проведенные исследования и полученные результаты соответствуют поставленным цели и задачам работы. Выносимые на защиту положения, выводы и рекомендации, сформулированные в работе, апробированы на 25 конференциях, в том числе 19 международных и 6 всероссийских.

#### **4. Научные результаты, их ценность**

В отличие от многих экспериментальных работ, где основным недостатком являются упрощенные трактовки вопросов низкопороговой эмиссии без знания моделей, исходя из предположений о периодической (кристаллической) структуре, в которых не учитываются эффекты образования двухэлектронных состояний, отсутствуют представления об отрицательной корреляционной энергии, нет пиннинга уровня Ферми, эффектов памяти при перераспределении электронной плотности в условиях мягких потенциалов и возникновения квантоворазмерных областей вокруг самоорганизованных диполей, предложенная в диссертации модель с использованием теории Андерсона по формированию двухзарядовых локализованных состояний с отрицательной энергией Хаббарда позволяет связать регистрируемые сигналы автоэлектронной эмиссии с происходящими в материале процессами.

Сформированная в работе физическая модель эмиссии, несмотря на ряд недостатков, в том числе сложность анализа эмиссионных характеристик композиционных материалов, позволяет утверждать, что эффект низкопороговой эмиссии является общим для широкого ряда углеродных материалов с различными отклонениями от непрерывной бездефектной решетки монокристалла, а также для аморфных структур.

Результаты проведенных исследований структуры, свойств и характеристик разработанных прототипов низкопороговых полевых катодов, а также выполненный теоретический, расчетный и экспериментальный анализ целесообразности их применения для увеличения разрешающей способности и снижения порога детектирования следовых концентраций химических элементов систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов могут быть использованы при создании новых приборов и систем, позволяющих решать задачи диагностики материалов и структур наnanoуровне.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 16 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук\* (далее – Перечень ВАК), в 14 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus); получено 1 свидетельство о государственной регистрации программного обеспечения для ЭВМ.

## **5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации**

- Методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и растровой электронной микроскопии проведен анализ структуры и морфологии поверхности материалов, использованных для создания низкопороговых полевых катодов на базе пористого кремния; на основании результатов анализа предложенная модель эффекта низкопороговой эмиссии электронов из композиционных структур позволяет на физическом уровне описывать процесс выхода электронов из целого ряда материалов

с дефектами (в том числе, аморфных).

- Выполненный с использованием модели квантового ограничения анализ спектров комбинационного рассеяния композиционных материалов, использованных для создания низкопорогового катода, позволяет связать модификацию кристаллической структуры кремниевой матрицы в процессе функционализации с эффектом деформации, сопровождающимся образованием нанокристаллитов в структуре материала в результате осаждения наночастиц в порах на поверхности матрицы.

- Разработана физическая модель связи регистрируемых сигналов и параметров эффекта низкопороговой эмиссии из углеродных материалов с дефектами кристаллической структуры, положенного в основу при создании низкопороговых полевых катодов.

- Для систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов показана возможность увеличения энергетической и временной разрешающей способности, а также снижения порога детектирования минимальных атомных долей химических элементов в следовых количествах на 20 %, 17 % и 9 % соответственно за счет применения разработанных низкопороговых катодов в качестве источников электронов.

- Разработана методика анализа эмиссионных характеристик низкопороговых катодов с использованием графических структур типа Фаулера-Нордгейма.

## **6. Рекомендации по использованию результатов работы**

Результаты исследований и выводы, приведенные в диссертации, рекомендуется использовать при создании новых и совершенствовании существующих систем электронно-зондового микроанализа, в том числе для проведений исследований микро- и наноструктурированных поверхностей методом спектроскопии характеристических потерь энергии неупруго рассеянных электронов (EELS). Результаты работы Р.С. Смердова применены в УНЛ «Наноматериалы» СПбГЭТУ «ЛЭТИ» (акт производственной экспертизы от 11.06.2019) и на предприятии ООО «Интро-Микро» ассоциации Сколково (акт о внедрении

результатов диссертационного исследования от 31.01.2022), что свидетельствует о высокой практической ценности полученных результатов.

## **7. Замечания и вопросы по работе**

- Наблюдается достаточно широкий разброс характеристик автоэмиссионных катодов для разных циклов измерения (таблицы 4.4 и 4.5). Что вызывает такое отклонение? Насколько велик разброс свойств между разными образцами?
- Из текста диссертации неясно, как именно результат легирования  $C_{60}$  серебром способствовал улучшению характеристик эмиссии по сравнению с нефункционализированным пористым кремнием с соответствующим аспектным соотношением, а также функционализированным нелегированным  $C_{60}$  пористым кремнием.
- Предложенная автором модель эффекта низкопороговой эмиссии с использованием отрицательной корреляционной энергии не позволяет учитывать ряд характеристик полевых эмиссионных систем, в том числе эффект влияния десорбированных газов на свойства анода и катода, гипотетическое влияние вторичной эмиссии с анода на эмиссионные кривые, необратимые изменения в работе эмиттера, а также корреляцию между составом нейтральных летучих продуктов и электронного тока на анод – эффекты, рассмотренные в рамках Идеальной платформы эмиссии и методики исследования многоострийных полевых эмиттеров большой площади ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.
- При проведении оптимизации эмиссионных характеристик и создании модели связи параметров прототипа низкопорогового катода с физическими явлениями, происходящими в нем, автору следовало уделить больше внимания анализу влияния количества функционализирующего агента ( $Ag$ -допированного  $C_{60}$ ).
- Из текста диссертации не до конца ясно, что автор подразумевает под квантовыми кластерами серебра.

## **8. Заключение по диссертации**

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки, ценности диссертационной работы и значимости выполненных автором исследований. В

диссертационной работе Смердова Ростислава Сергеевича решены актуальные научно-технические задачи. Результаты работы обладают научной новизной и практической ценностью. Материал диссертационной работы изложен на научном языке, разделы работы логически взаимосвязаны.

Диссертационная работа Смердова Ростислава Сергеевича является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основе выполненных автором исследований изложены научно обоснованные решения задач, имеющих практическое значение для разработки новых и совершенствования характеристик существующих эмиссионных систем.

Диссертация «Повышение разрешающей способности и снижение порога детектирования систем электронно-зондовой спектроскопии за счет разработки и применения низкопороговых автоэмиссионных катодов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор **Смердов Ростислав Сергеевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий.

Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации **Смердова Ростислава Сергеевича** обсужден и утвержден на научном семинаре лаборатории Физико-химических свойств полупроводников ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Протокол № 2/04 от 28 апреля 2022 г.)

Доктор технических наук, профессор,  
заведующий лабораторией физико-  
химических свойств полупроводников  
ФГБУН Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе



Теруков Евгений Иванович

Секретарь заседания

Доктор физ.-мат наук

Старший научный сотрудник ФГБУН Физико-технический

Институт им. А.Ф. Иоффе



Анкудинов Александр Витальевич

**Сведения о ведущей организации:**

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический  
институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук

Почтовый адрес: 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

Официальный сайт в сети Интернет: [www.ioffe.ru](http://www.ioffe.ru)

e-mail: [post@mail.ioffe.ru](mailto:post@mail.ioffe.ru)

Телефон: 812 247 22 45