

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Кузнецова Юрия Михайловича
«Особенности синтеза и электрофизические свойства высокотемпературных
термоэлектрических материалов на основе нанопорошков Ge-Si и Mn-Si»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 1.3.11. – «Физика полупроводников»

Термоэлектрические генераторы, работающие на эффекте Зеебека, обладают такими уникальными достоинствами, как полная автономность, экологичность, высокая надежность и долговечность, достаточно высокие удельные энерго-весовые характеристики. Главный же недостаток термоэлектрических генераторов – их низкая эффективность, как правило, не превышающая ~ 10-12 %. Однако, даже не смотря на столь низкую эффективность, применение термоэлектрических генераторов постоянно растет. Более того, во многих случаях применение термоэлектрических генераторов является фактически безальтернативным (системы энергопитания космических объектов для освоения дальнего космоса, энергоустановки на морских и подводных объектах, различные устройства, удаленные от линий электропередач, например, функционирующие в условиях высокогорья и Крайнего севера и т.д.).

Низкая эффективность термоэлектрических генераторов, в первую очередь, определяется свойствами используемого термоэлектрического материала. Для эффективной термоэлектрической генерации за счет эффекта Зеебека, используемый материал должен обладать оптимальным сочетанием таких физических свойств, как высокая удельная электропроводность, высокое значение термо-ЭДС (или коэффициента Зеебека), низкая теплопроводность. К настоящему времени, только для ограниченного числа материалов удалось добиться удовлетворительного сочетания этих свойств, определяющих их термоэлектрическую добротность и делающих пригодными для коммерческого использования. Ключевой проблемой в достижении высокого коэффициента термоэлектрической добротности (ZT) является высокий коэффициент теплопроводности природных материалов. В первую очередь, речь идет о высокотемпературных материалах, наиболее востребованных для масштабного практического применения. Современные тенденции связаны с изучением термоэлектрических характеристик материалов, синтезированных спеканием нанопорошков. Подобные материалы ввиду особенностей своего кристаллического строения и наличия огромного количества структурных дефектов обладают пониженным значением коэффициента теплопроводности, что в совокупности с сохранением других термоэлектрических коэффициентов позволяет повысить ZT . Наиболее

перспективным способом синтеза является технология электроимпульсного плазменного спекания, описание возможностей которой в настоящее время ещё не завершено.

В связи с вышесказанным тема диссертации Кузнецова Ю.М., **целью** которой является расширение существующих представлений о синтезе термоэлектрических материалов на основе нанопорошков Ge-Si и Mn-Si в установке электроимпульсного плазменного спекания, а также исследование термоэлектрических характеристик полученных структур, несомненно, **актуальна**.

Наиболее важными результатами работы, имеющими несомненную научную ценность, являются следующие:

1. Впервые выполнен расчёт из первых принципов термоэлектрических характеристик полупроводниковых твёрдых растворов Ge_xSi_{1-x} с $0 \leq x \leq 0,3$. На основании выполненных расчётов установлены основные параметры твёрдого раствора германий-кремний, оказывающие ключевое влияние на термоэлектрические характеристики. Подбор этих параметров позволяет прогнозировать термоэлектрические параметры материала различного уровня легирования и состава.

2. Впервые исследованы физические процессы, протекающие в ходе синтеза твёрдого раствора германий-кремний из порошков, не содержащих предварительно сформированную фазу Ge_xSi_{1-x} , при получении на установке электроимпульсного плазменного спекания. Установлено, что формирование твёрдого раствора происходит за счёт твердофазной взаимной диффузии кремния и германия.

3. Впервые исследованы физические процессы, протекающие в ходе синтеза высшего силицида марганца из порошков, не содержащих предварительно сформированную фазу силицидов марганца, при получении на установке электроимпульсного плазменного спекания. Установлено, что формирование соединения происходит за счёт реактивной диффузии с последующей твердофазной химической реакцией.

4. Впервые показана возможность легирования твёрдого раствора германий-кремний донорной примесью из твердофазного источника фосфида кремния в процессе синтеза на установке электроимпульсного плазменного спекания. Показано, что предельный уровень легирования соответствует равновесной растворимости фосфора в GeSi.

В работе получен еще ряд новых научных результатов.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные в работе результаты легирования твёрдого раствора германий-кремний донорной примесью из твердофазного источника фосфида кремния позволяют существенно упростить работу с исходными компонентами для спекания, а модификация способа формирования двухфазного

твёрдого раствора германий-кремний методом спекания порошков, позволяет исключить ряд операций из технологического процесса, без ухудшения термоэлектрических характеристик.

Описанный в работе способ получения высшего силицида марганца на установке электроимпульсного плазменного спекания позволил реализовать термоэлектрические параметры, сопоставимые с мировыми аналогами.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертации обеспечивается использованием широкого арсенала современных методов исследования, проверенного аналитического оборудования, средств теоретического анализа. Представленные в работе результаты исследования хорошо согласуются между собой и результатам, полученных другими авторами.

В качестве **замечаний** можно отметить следующие:

1. Цель работы сформулирована неудачно, поскольку «изучение физических процессов, протекающих в ходе синтеза высокотемпературных термоэлектрических преобразователей энергии на основе кремния,» скорее представляет процесс достижения поставленной цели, нежели саму цель исследований, которая заключается в установлении тех или иных закономерностей.

2. Приведённая автором модель размола Ge и Si указывает на условия, необходимые для получения механоактивационного синтеза твёрдого раствора Ge_xSi_{1-x} в процессе размола. Однако в работе эти режимы не были реализованы на практике, что не позволяет оценить, насколько достоверными являются рассчитанные параметры размола.

3. Для термоэлектрических материалов в высокотемпературной области характерно снижение удельного электрического сопротивления, связанного с увеличением вклада собственной проводимости, что и продемонстрировано в работе в экспериментальных графиках на рисунке 45б. Как правило, это сопровождается некоторым увеличением коэффициента теплопроводности, связанным с повышением вклада электронной составляющей, однако в соответствующих графиках на рисунке 45г значение коэффициента теплопроводности в высокотемпературной области выходит на плато и не увеличивается с ростом температуры. Следовало бы объяснить отсутствие роста λ , связанного со вкладом электронной составляющей коэффициента теплопроводности.

4. Из текста диссертации неясно, какова была цель выбора дисилицида хрома в качестве объекта исследования. Этот материал имеет максимум ZT при более низких по сравнению с силицидом марганца температурах, а наибольшая величина ZT не превышает 0,3. Таким образом, необходимость рассмотрения именно этого материала в работе требует дополнительного обоснования в процессе защиты работы.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Рассматривая диссертационную работу Кузнецова Ю.М. в целом, следует отметить, что она является законченной научно-исследовательской работой, обладающей актуальностью, новизной, научной и практической значимостью. Основные результаты работы достаточно подробно опубликованы в виде научных статей в ведущих российских и зарубежных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, среди которых можно отметить статьи в Физика и техника полупроводников, RSC Advances, Физика твёрдого тела, AIP Advances, Журнал технической физики.

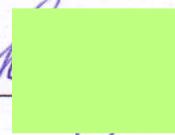
Содержание диссертации с необходимой полнотой отражено в автореферате.

Заключение:

Диссертация Кузнецова Ю.М. «Особенности синтеза и электрофизические свойства высокотемпературных термоэлектрических материалов на основе нанопорошков Ge-Si и Mn-Si» выполнена на высоком научном уровне, соответствует паспорту специальности и отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Соискатель Кузнецов Юрий Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук
(01.04.07. Физика конденсированного состояния),
профессор кафедры твердотельной электроники,
факультета Радиотехники и электроники,
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

 Калинин Юрий Егорович

28 марта 2023 г.

Адрес: Россия

Тел.: +7(473)

E-mail: kalin

С обработкой персональных данных согласен.

Подпись профессора кафедры твердотельной электроники Факультета радиотехники и электроники ВГТУ Ю.Е. Калинина удостоверяю:

Ученый секретарь



В.П. Трофимов