

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»

Диссертационная работа Кузнецова Ю.М. посвящена исследованию особенностей синтеза высокотемпературных термоэлектрических материалов на основе кремния в установке электроимпульсного плазменного спекания. Термоэлектрические преобразователи энергии востребованы во многих отраслях промышленности, где актуальной является задача преобразования бросового тепла в электрическую энергию. Практической проблемой на пути массового применения термоэлектрических генераторов является низкое значение их КПД, что существенно повышает себестоимость производства энергии. Если при низких температурах (до 700 К) уже синтезированы высокоэффективные термоэлектрические преобразователи энергии на основе теллурида висмута, то в область средних и высоких температур поиск материалов ведётся до настоящего времени. Наиболее перспективными представляются материалы на основе кремния, рассмотренные в диссертационной работе – твёрдый раствор германий-кремний, а также силициды переходных металлов, такие как высший силицид марганца и дисилицид хрома. Основным фактором, ограничивающим КПД, является высокий коэффициент теплопроводности указанных материалов. В связи с этим большое распространение в последние годы получили методы синтеза, обеспечивающие снижение этого параметра, например, за счёт формирования наноразмерной поликристаллической структуры. В частности, значительное распространение получили методы спекания нанопорошков, в том числе метод электроимпульсного плазменного спекания, рассматриваемый в настоящей работе. В связи с вышеизложенным тематика диссертационной работы Кузнецова Ю.М. безусловно является актуальной.

Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы, а также одного приложения. Объем диссертации работы составляет 206 страниц, одно приложение на 6 страницах и включает в себя 66 рисунков. Список использованной литературы состоит из 230 источников.

Введение содержит пункты: актуальность, цели и задачи, новизна и значимость работы, личный вклад автора, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме кандидатской диссертации. Приведено квантово-механическое описание механизмов возникновения

термоэлектрических явлений в твёрдых телах. Рассматриваются современные представления относительно термоэлектрического эффекта в металлах и полупроводниках. Отдельное внимание уделено способам описания коэффициента термоэлектрической добротности (ZT) термоэлектрического генератора и согласованию термоэлектрических ветвей. Анализируются пути и подходы к способам повышения термоэлектрической эффективности полупроводниковых материалов, в частности, наноструктурирование. В заключительной части литературного обзора приведены данные о термоэлектрических свойствах твёрдых растворов германий-кремний, а также высшего силицида марганца и дисилицида хрома.

Во второй главе диссертации приводится описание синтеза и методик исследования термоэлектрических свойств наноструктурированных твёрдых растворов германий-кремний и соединений кремний-марганец и кремний-хром. Синтез термоэлектрических материалов осуществлялся на установке электроимпульсного плазменного спекания из порошков субмикронного размера. Для исследований термоэлектрических характеристик были использованы стандартные методики, которые были реализованы автором самостоятельно на базе установки ВУП-4.

В третьей главе диссертации приводится описание особенностей синтеза твёрдого раствора германий-кремний в установке электроимпульсного плазменного спекания. Начало главы посвящено подробному анализу подготовки смеси порошков, в частности приводится описание параметров размолла. Наибольший интерес представляет модифицированная модель размолла, описывающая процесс измельчения материала в планетарных мельницах. Входными параметрами модели являются геометрические и физические параметры мельницы, что позволяет обобщить и адаптировать модель на другие виды планетарных мельниц. В работе также рассматриваются фундаментальные причины возникновения механосинтеза в процессе размолла порошка германий-кремний. В рамках рассмотрения процесса синтеза твёрдых растворов германий-кремний приводится описанная методом молекулярной-динамики модель взаимной диффузии атомов германий и кремния, в результате которой формируется искомый твёрдый раствор. В продолжение рассмотрения приведён анализ карт спекания и исследованы стадии спекания с описанием условий формирования твёрдого раствора. Приведённые выводы подкрепляются исследованиями методом рентгеновской дифракции, а также эдс-анализа в растровом электронном микроскопе. Показано, что в процессе синтеза происходит формирование двухфазного материала, фазами которого является твёрдый раствор германий-кремний разного состава. Установлено, что наличие второй фазы не ухудшает термоэлектрических свойств материала. Показана принципиальная возможность легирования твёрдого раствора фосфором из источника нетоксичного нелетучего фосфида кремния путём добавления источника примеси

в исходную смесь порошков. В заключении третьей главы приведено сопоставление термоэлектрических характеристик полученных материалов с наилучшими мировыми данными, опубликованными в открытых литературных источниках.

В четвёртой главе приведено описание синтеза высшего силицида марганца и дисилицида хрома в установке электроимпульсного плазменного спекания. В первой части главы аналогично главе 3 рассмотрен процесс размола порошков в шаровой мельнице. Также выполнен анализ карт спекания. Показано, что в основе формирования соединений силицидов марганца и хрома из смеси несвязанных порошков Si и Mn (Cr) лежит твердофазная химическая реакция, которая протекает при сравнительно низких температурах (значительно ниже температур плавления). Определены температурные диапазоны, в которых осуществляется формирование высшего силицида марганца и дисилицида хрома. Установлено сильное влияние концентрации фазы моносилицида марганца на термоэлектрические характеристики материала, полученного спеканием. Отмечено положительное влияние высокотемпературной выдержки материала на термоэлектрические характеристики, что связывается с дополнительным припеканием частиц друг к другу и сопутствующим повышением механической прочности. Получены режимы спекания, обеспечивающие формирование высшего силицида марганца с высокими значениями коэффициента термоэлектрической добротности ZT.

В Заключении приводятся основные выводы и результаты работы.

Приложение к диссертационной работе содержит подробное описание первопринципного расчёта термоэлектрических характеристик твёрдого раствора германий-кремний.

Наиболее важными результатами работы являются следующие:

1. Впервые проведены исследования этапов спекания твёрдого раствора германий-кремний в установке электроимпульсного плазменного спекания из порошков, не содержащих предварительно сформированной фазы заданного состава. Показано формирование двухфазного твёрдого раствора. Установлено, что термоэлектрические характеристики подобных материалов не уступают однофазным аналогам.

2. Путём сопоставления первопринципного расчёта и экспериментальных исследований показана возможность формирования высокоэффективных термоэлектрических материалов на основе твёрдых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с $0,1 \leq x \leq 0,3$. Таким образом показана возможность отклонения при синтезе от «стандартного» состава твёрдого раствора $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$ без снижения термоэлектрической эффективности.

3. 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 при температурах, значительно ниже точки плавления материалов.

4. Рассмотрена возможность эффективного легирования твёрдого раствора германий-кремний донорной примесью до концентраций на уровне 1 ат. % из твердофазного источника фосфида кремния в процессе синтеза на установке электроимпульсного плазменного спекания.

Достоверность приведенных в диссертации экспериментальных данных определена применением современного оборудования, а также анализом повторных измерений. Представленные в работе результаты обладают практической ценностью. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, имеющих в диссертации Кузнецова Ю.М., не вызывает сомнений. Их новизна, научная и практическая ценность подтверждаются публикациями соискателя в рецензируемых научных журналах, среди которых можно отметить статьи в Физика и техника полупроводников, RSC Advances, Физика твёрдого тела, AIP Advances, Журнал технической физики.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний:

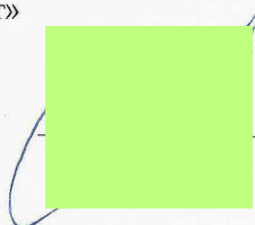
- 1) В гл.3 при описании термоэлектрических характеристик твёрдого раствора Ge_xSi_{1-x} , синтезированного в рамках работы, автор проводит сравнительный анализ полученных им результатов с результатами работы, в которой исследован наноструктурированный кремний-германий. Аналогичный анализ мог бы быть выполнен и для высшего силицида марганца, рассмотренного в главе 4, но автор ограничивается лишь сравнением полученных результатов с мировыми аналогами.
- 2) В гл.4 никак не обосновывается выбор режима высокотемпературной выдержки при синтезе высших силицидов марганца. Очень часто в технологическом процессе достаточно пяти- или десятиминутной выдержки. Почему автор выбрал режим выдержки в течение 20 минут неясно.
- 3) Объём диссертации довольно большой (212 страниц с Приложением).
- 4) В диссертации встречается небольшое число опечаток и неточностей. Например. На рисунке 26 (стр.105) иностранные обозначения размерностей единиц измерения, и в качестве десятичного разделителя используется точка.
- 5) В разделе 2 не приведены погрешности измерений плотности, удельного электросопротивления, термо-ЭДС и теплопроводности.

Заключение:

Сделанные замечания не уменьшают ценности диссертации. Диссертационная работа Кузнецова Ю.М. «Особенности синтеза и электрофизические свойства высокотемпературных термоэлектрических материалов на основе нанопорошков Ge-Si и Mn-Si» соответствует специальности и отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Результаты исследований изложены в рецензируемых российских и иностранных журналах, а также в материалах конференций. У автора диссертации имеются патенты по теме диссертационного исследования, что свидетельствует о достоверности и практической значимости достигнутых результатов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Кузнецов Юрий Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников».

Официальный оппонент:

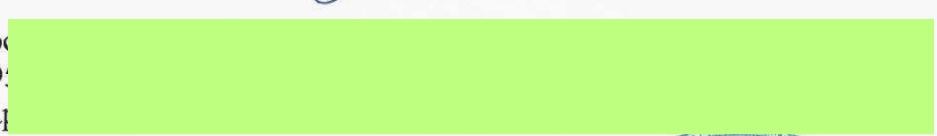
кандидат физико-математических наук
(01.04.07. Физика конденсированного состояния),
доцент кафедры материаловедения и нанотехнологий,
института инженерных и цифровых технологий,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Белгородский государственный национальный
исследовательский университет»



Япрынцев Максим Николаевич

31 марта 2023 г.

Адрес: Рос
Тел.: +7(9
E-mail: уа



Личную подпись
удостоверяю
Ведущий специалист
по кадрам
департамента управления
персоналом

