



### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» на диссертационную работу **Кузнецова Юрия Михайловича** на тему «**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».

#### **Актуальность темы выполненной работы**

В настоящее время термоэлектрическое преобразование энергии используется в промышленности и энергетике с мощностями, охватывающими одиннадцать порядков – от микроватт до сотен киловатт. Термоэлектрические генераторы незаменимы в дальнем космосе, широко используются как источники электроэнергии для катодной защиты трубопроводов от коррозии, востребованы в возобновляемых источниках энергии. Но наиболее перспективной областью применения термоэлектрических генераторов в настоящее время является преобразование в электроэнергию отработанного тепла от агрегатов автомобилей и других транспортных средств, а также электростанций и промышленных установок. Кроме генерации электроэнергии термоэлектричество также достаточно широко используется для охлаждения. К неоспоримым преимуществам термоэлектрического метода охлаждения относятся: как угодно, малые габариты охладителя, большой ресурс работы, долговечность, отсутствие движущихся частей, произвольная ориентация в пространстве, простота управления, технологическая гибкость конструкции и возможность органичного совмещения охладителя с функциональным элементом.

Основной проблемой в решении задач термоэлектрической генерации электроэнергии, а также термоэлектрического охлаждения, является поиск соответствующих термоэлектрических материалов. Основная проблема, мешающая широкому распространению использования термоэлектрических генераторов, состоит в том, что эффективность ZT (индикатор КПД) доступных в настоящее время генераторных термоэлектрических

материалов относительно низка. У лучших коммерчески доступных термоэлектрических материалов  $ZT$  не превышает единицу.

Поэтому разработка технологии получения эффективных термоэлектрических материалов является в настоящее время актуальной задачей.

### **Новизна исследования и полученных результатов диссертационных исследований автора**

Выполненная автором работа представляет собой систематическое исследование, направленное на изучение физических процессов, протекающих в ходе синтеза высокоэффективных высокотемпературных термоэлектрических преобразователей энергии на основе кремния и влияния этих процессов на термоэлектрические свойства.

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.

Исследованы физические процессы, протекающие в ходе синтеза твёрдого раствора германий-кремний из порошков. Установлено, что формирование твёрдого раствора происходит за счёт твердофазной взаимной диффузии кремния и германия.

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.

Показана возможность легирования твёрдого раствора германий-кремний донорной примесью из твердофазного источника фосфида кремния в процессе синтеза на установке электроимпульсного плазменного спекания.

### **Практическая значимость полученных результатов диссертационных исследований автора**

Практическая значимость полученных результатов обусловлена тем, что в работе предложен новый способ легирования твёрдого раствора германий-кремний донорной примесью из твердофазного источника фосфида кремния, позволяющего существенно упростить работу с исходными компонентами. Предложена модификация способа формирования двухфазного твёрдого раствора германий-кремний методом спекания порошков, которая заключается в исключении ряда операций из технологического процесса, без ухудшения термоэлектрических характеристик. Полученные параметры  $ZT$  при этом сопоставимы с известными мировыми аналогами. Описан способ получения высшего силицида марганца методом электроимпульсного плазменного спекания, термоэлектрические

параметры которого также сопоставимы с мировыми аналогами. Показана возможность использования такого материала в качестве мишени для формирования нанометровых термоэлектрических плёнок на диэлектрических подложках методом импульсного лазерного осаждения. Описан способ получения дисилицида хрома на установке электроимпульсного плазменного спекания.

### **Публикации, отражающие основное содержание диссертации**

Материалы диссертации представлены на российских и международных конференциях различного уровня и достаточно полно отражены в публикациях автора. Основные научные результаты диссертации изложены в 10 статьях, опубликованных в журналах из списка, рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией, и индексируемых библиографическими базами данных Web of Science и Scopus. В ходе исследований автором было получено 3 патента по теме диссертации.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность результатов определяется корректной постановкой задачи, применением современных экспериментальных и теоретических подходов. Научные положения, интерпретация экспериментальных данных и выводы диссертационной работы непротиворечивы и согласуются с данными теоретических и экспериментальных исследований по теме работы, полученных другими авторами. В частности, достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного сертифицированного оборудования и аттестованных методик исследования свойств материалов.

### **Общая оценка диссертационной работы**

Диссертационная работа содержит все необходимые разделы, отражающие проведенные исследования, и состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации работы составляет 206 страниц, включает в себя 66 рисунков. Список использованной литературы состоит из 230 источников.

**Во введении** автор обосновывает актуальность исследования термоэлектрического материала на основе кремния, формулирует цель и задачи исследования, научную новизну, практическую значимость, положения, выносимые на защиту, а также, делает краткое описание структуры и объема работы.

**В Главе 1** приводится обзор литературы по теме диссертационной работы. Приводятся теоретические квантово-механические модели описания термоэлектрического эффекта. Рассмотрены основные структурные факторы, влияющие на величину эффективности термоэлектрического преобразования. Приводятся известные подходы к повышению термоэлектрической эффективности ZT. Дано описание термоэлектрических свойств твёрдого раствора германий-кремний и силицидов марганца и хрома. По результатам проведенного анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

**Глава 2** посвящена описанию методов получения и исследования термоэлектрического материала. Приведено описание технологии синтеза твёрдого раствора германий-кремний, силицида марганца и дисилицида хрома. Приведено описание методик исследования термоэлектрических и транспортных характеристик полупроводниковых образцов.

В **Главе 3** диссертации проведено исследование физических процессов, протекающих при спекании твёрдого раствора германий-кремний методом горячего прессования в установке искрового плазменного спекания. Разработаны математические модели, описывающие процессы размола порошка и его последующее спекание. Приведена модель диффузии, описывающая механизмы формирования из несвязанных частиц Ge-Si твёрдого раствора  $Ge_xSi_{1-x}$  в процессе синтеза на установке электроимпульсного плазменного спекания. Результаты моделирования позволили подобрать состав твёрдого раствора германий-кремний и концентрацию легирующей примеси.

Экспериментально показано, что синтез твёрдого раствора германий-кремний из порошков несвязанных частиц Ge и Si приводит к формированию двухфазной системы. Предполагается, что образование второй фазы происходит за счёт перехода в жидкое состояние части материала. Показано, что наличие второй фазы не ухудшает термоэлектрических свойств материала. Описанная в работе технология позволяет синтезировать термоэлектрические материалы на основе GeSi с высокими значениями ZT.

В **Главе 4** изложены результаты анализа синтеза и термоэлектрических свойств высшего силицида марганца и дисилицида хрома. Показано, что в основе формирования соединений силицидов марганца и хрома лежит твердофазная химическая реакция. Исследованы особенности карт спекания при синтезе этих соединений методом горячего прессования в установке электроимпульсного лазерного спекания. Показано, что относительное содержание фазы моносилицида марганца оказывает сильное влияние на термоэлектрические характеристики материала, полученного спеканием. Достигнуты высокие значения термоэлектрической эффективности высшего силицида марганца.

В **Заключении** приводятся основные выводы и результаты работы.

Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание.

Полученные в диссертационной работе результаты обладают научной новизной и практической значимостью. Результаты исследований могут быть положены в основу технологического процесса получения материалов с заданными свойствами на основе кремния. Результаты работы, представленной в диссертации, могут быть востребованы в АО «Гиредмет» (г. Москва), ФГУП «РФЯЦ - ВНИИЭФ» (г. Саров), Физико-техническом институте им. Иоффе (г. Санкт-Петербург), Институте физики твердого тела РАН (г. Черноголовка).

#### **Замечания по диссертационной работе**

- 1) Автор работы в главе 1 на стр. 29 отмечает, что «наиболее критичным требованием,

предъявляемым к высокотемпературным термоэлектрическим материалам, является отсутствие собственной проводимости». Однако температурные зависимости термоэлектрических параметров исследуемых образцов Si-Ge, показывают, что переход к собственной проводимости наступает при температурах ~ 650 °С. Учитывая, что эти материалы обычно используются в термоэлектрических генераторах, работающих при температурах 900-1000 °С, возможно стоило бы использовать в работе твердые растворы Si-Ge с большей шириной запрещенной зоны или более высоким уровнем легирования.

2) В работе не приведена информация о температурном коэффициенте изменения ширины запрещенной зоны исследуемых материалов. Исходя из рабочего диапазона температур исследуемых материалов, этот параметр может оказывать сильное влияние на их электрофизические параметры.

3) Из текста диссертации не ясен выбор для исследования в качестве среднетемпературного термоэлектрического материала  $\text{CrSi}_2$ . Данный материал обладает низким значением термоэлектрической эффективности  $ZT$ , и среди силицидов более привлекательными для исследования являются твердые растворы Mg-Sn-Si.

4) В разделе 2 не представлены данные о погрешностях измерений электрофизических параметров. Параметр  $ZT$  в работе не измеряется напрямую, а рассчитывается по формуле

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T, \text{ поэтому погрешность определения } ZT \text{ может быть достаточно весомой.}$$

5) В разделе 3.3.3.1, посвященном исследованию усадки различных порошков, непонятен выбор  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{InSb}$  в качестве материалов для сравнения.

6) В работе термостабильность получаемых образцов оценивалось по значениям термоэлектрических параметров при повторном измерении. Однако, учитывая высокий рабочий диапазон температур и наличие метастабильных фаз у исследуемых соединений, количество циклов «нагрев-охлаждение» возможно, стоило увеличить, для получения более достоверных данных.

7) В работе материалы силицида марганца и хрома рассматривались как возможная замена твердых растворов Si-Ge p-типа проводимости. Однако сравнение термоэлектрической эффективности полученных в данной работе силицидов марганца и хрома с известными свойствами p-SiGe проведено не было.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности выполненных исследований и не влияют на общую положительную оценку представленной диссертационной работы.

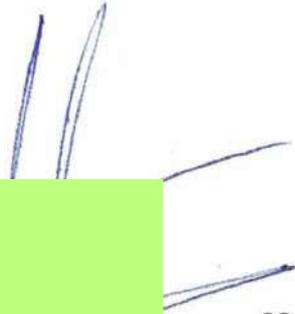
### **Заключение**

Диссертационная работа Кузнецова Юрия Михайловича на тему «Особенности синтеза и электрофизические свойства высокотемпературных термоэлектрических материалов на основе нанопорошков Ge-Si и Mn-Si» является завершенным научным исследованием,

выполненным по актуальной тематике на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Выводы и заключения, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны. Содержание автореферата хорошо отражает основные положения диссертации, полученные результаты опубликованы в печати. Диссертационная работа соответствует специальности и отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор, Кузнецов Юрий Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников».

Диссертация обсуждена на заседании кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСИС», Протокол № 08-22/23 от 16 марта 2023 года. Отзыв составлен профессором кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков, доктором физико-математических наук Пархоменко Юрием Николаевичем.

Пархоменко Юрий Николаевич  
доктор физ.-мат. наук  
профессор кафедры МПид НИТУ «МИСИС»  
119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1  
тел.: +7 (495) 638-45-45  
e-mail: parkhomenko.in@misis.ru



Ю.Н. Пархоменко  
17 " марта 2023 г.

Оганов Артем Ромаевич,  
Профессор, доктор физ.-мат. наук  
Заведующий кафедрой МПид НИТУ «МИСИС»  
119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1  
тел.: +7 (495) 638-45-46  
e-mail: oganov.ar@misis.ru



А.Р. Оганов  
1 " 17 " марта 2023 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»  
119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1  
тел.: +7 (495) 955-00-32  
e-mail: kancela@misis.ru