

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Новикова Сергея Валерьевича «Термоэлектрические свойства нанокристаллических силицидов хрома и марганца», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - Физика полупроводников.

### Актуальность темы

Термоэлектрические материалы в настоящее время находят все более широкое применение в преобразователях тепловой энергии в электрическую. Увеличению областей использования термоэлектрических генераторов и охладителей препятствует низкая эффективность материалов, из которых они изготавливаются. Поэтому работы, в которых проводят исследования путей повышения термоэлектрической добротности, были, есть и будут актуальными.

Одним из наиболее перспективных путей увеличения эффективности термоэлектрических преобразователей, как показывают исследования последних лет, является создание наноструктурированных материалов, в которых размерные эффекты существенно изменяют их свойства. Данная работа посвящена созданию и исследованию наноструктурированных силицидов хрома и марганца.

### Общая характеристика работы

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи работы. Приведены результаты, выносимые на защиту.

В первой главе дан литературный обзор, в котором описаны имеющиеся данные о структурных и термоэлектрических свойствах силицида хрома и силицида марганца. Отмечены особенности аморфного и нанокристаллического состояния и способы их получения. Совокупность рассмотренных данных позволила обосновать выбор материала для исследования.

Во второй главе описаны способы получения образцов и методика измерений. В работе представлен большой объем экспериментальных исследований. В качестве объекта исследования, были выбраны пленки силицидов хрома и марганца, они легко кристаллизуются, образуя нанокристаллическое состояние. Для получения аморфных тонкопленочных образцов с толщинами 21-500 нм применялся метод магнетронного распыления материала заданного состава.

Использование нескольких стадий термического отжига пленок позволило провести измерения проводимости и термоэдс в аморфном,

нанокристаллическом (НК) и поликристаллическом (ПК) состояниях последовательно на одном и том же образце. Это исключало возможность воздействия сторонних факторов на пленку и позволяло более достоверно установить вклад нанокристаллического состояния в термоэлектрические свойства. Исследования были проведены на следующих составах:  $\text{Cr}_{0.11}\text{Si}_{0.89}$ ,  $\text{Cr}_{0.13}\text{Si}_{0.87}$ ,  $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ ,  $\text{Cr}_{0.24}\text{Si}_{0.76}$ ,  $\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$ ,  $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ ,  $\text{Cr}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$ ,  $\text{MnSi}_2$ . Измерения удельного сопротивления и термоэдс позволили в реальном времени следить за кинетикой перехода материала из аморфного в нанокристаллическое и поликристаллическое состояние.

В третьей главе результаты, полученные в этих экспериментах, сопоставлялись со структурными данными. Для идентификации аморфного состояния использовались методы дифракционного анализа. Стабильность аморфного состояния оценивалось по температурным зависимостям удельного сопротивления и термоэдс.

Работая в рамках хорошо апробированных разноплановых экспериментальных методик, диссертантом сделаны выводы о физике наблюдаемых явлений. Сопоставление данных дифракционного анализа с термоэдс и проводимостью, которые имели резкие скачки при температуре выше 550 К, позволили автору сделать заключение о появлении нанокристаллической фазы в исследуемых материалах. Данный вывод подтверждается снимками пленки на электронном и на атомно-силовом микроскопах. Проведенное автором разностороннее исследование убедительно показывает наличие нанокристаллической фазы, как наиболее интересного состояния полученного в данных материалах.

В четвертой главе анализируются результаты проводимости и термоэдс силицидов хрома и марганца на пленках толщиной от 21 нм до 208 нм, на окисленной кремниевой, стеклянной и керамической подложках. Показано, что транспортные свойства пленок не зависят от типа подложки. Удельное сопротивление аморфной фазы плёнок определяется не концентрацией, а подвижностью носителей и близко по величине проводимости некоторых жидких металлов. Термоэдс на аморфных плёнках не более 30 мкВ/К.

Начало кристаллизации сопровождается резким скачком удельного сопротивления и термоэдс на температурных зависимостях. Показано, что транспортные свойства композитов из аморфной и кристаллической фазы определяются рассеянием носителей заряда аморфной матрицы на границах нанокристаллов. В частности, термоэдс достигает значения для различных составов, от 100 до 180 мкВ/К. Подобный рост термоэдс приводит к значительному увеличению фактора мощности.

## Основные результаты и их новизна

1. Впервые изучены термоэлектрические свойства тонких плёнок  $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ , где  $x=0.65-0.89$  и  $\text{MnSi}_{2.2}$ ,  $\text{MnSi}_{2.2}+2\%\text{Cr}$  в трёх состояниях: аморфном, нанокристаллическом, поликристаллическом. При этом все состояния были последовательно получены на одном и том же образце.
2. Впервые определены зависимости температуры кристаллизации силицидов хрома от составов исходных аморфных фаз.
3. Показано, что аморфная структура силицидов хрома и марганца претерпевает изменения на межатомном уровне при температуре выше 400 К.
4. Впервые экспериментально доказано повышение термоэлектрического фактора мощности в нанокристаллических силицидах хрома и марганца по сравнению с соответствующими поликристаллическими соединениями.
5. Впервые показано, что повышение термоэлектрической эффективности в нанокристаллических силицидах хрома и марганца связано с селективным рассеянием носителей заряда (дырок) на межкристаллитных барьерах.
6. Определены области стабильности аморфной и нанокристаллической фазы для различных составов.

**Научная и практическая значимость** работы состоит в том, что экспериментально доказано влияние нанокристаллизации на термоэлектрические свойства силицидов хрома и марганца. Получена важная информация о параметрах кристаллизации и структурных изменениях в ходе наносинтеза аморфных образцов разных составов. Важнейшим результатом работы является экспериментальное подтверждение повышения термоэлектрической эффективности материалов благодаря наноструктурированию. Определены области стабильности аморфной и нанокристаллической фаз силицидов хрома и марганца.

Данные об особенностях транспортных свойств и их связи со структурным состоянием материалов вносят вклад в развитие существующих представлений о кинетике кристаллизации аморфных силицидов. Собранные данные можно использовать для прогнозирования транспортных свойств, как аналогичных нанокристаллических материалов, так и наноструктурированных объёмных материалов. Результаты работы можно использовать для оценки возможности применения наноструктурирования в качестве метода для улучшения свойств термоэлектрических материалов. Полученные данные о термоэлектрических свойствах силицидов хрома и марганца в разных состояниях могут быть использованы при разработке тонкопленочных термоэлектрических преобразователей. В силу вышесказанного диссертационная работа представляет несомненный научный и практический интерес.

### **Достоверность результатов и обоснованность выводов**

научных результатов обеспечивается использованием стандартных методик измерений и поверкой на эталонных образцах. Кроме того, полученные данные для образцов в поликристаллическом состоянии хорошо согласуются с известными в литературе.

Сделанные выводы не противоречат современным представлениям физики полупроводников.

Основные результаты работы опубликованы в реферируемых отечественных и зарубежных научных изданиях и прошли апробацию на Всероссийских, Международных и региональных научных конференциях, докладывались на семинарах в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и РГПУ им. А.И. Герцена.

### **Замечания по диссертационной работе**

По содержанию диссертации могут быть сделаны следующие замечания:

1. На стр. 96 сделан вывод, что самой быстрой скоростью нуклеации обладают составы с избытком кремния. Но в табл. 3.1 на этой же странице для состава  $\text{Cr}_{0,13}\text{Si}_{0,87}$  скорость нуклеации  $a = 1,18$ , но из той же табл. для состава  $\text{Cr}_{0,15}\text{Si}_{0,85}$ , в котором кремния меньше, скорость нуклеации больше:  $a = 1,35$ .

2. Почему сильно разные коэффициенты линейного расширения пленок и подложек, на которые они были нанесены табл. 4.1 не сказывались на транспортных свойствах рассматриваемых образцов с толщинами более 40 нм, что доказывается в разделе 4.3. Отличие свойств пленок толщиной менее 40 нм связывается с проявлением размерных эффектов, а не с деформациями. Можно предположить некоторую пластичность данных материалов?

3. Пленки, нанесенные на керамические поверхности могли иметь толщину много большую, чем представлено в работе, так как шероховатости подложки могут составлять глубину в несколько микрон и выше.

4. Сделанные в работе выводы могли быть ещё убедительнее и дать более объемную информацию при наличии измерений концентрации носителей. Что не позволило автору проделать эти измерения, основанные на стандартных и хорошо апробированных методах?

Сделанные замечания не снижают значимости основных результатов диссертации и не уменьшают положительную оценку работы в целом.

## Об оформлении диссертации

Диссертационная работа аккуратно оформлена, иллюстрирована цветными графиками, что облегчает их понимание. Содержит, небольшое количество опечаток и дефектов компьютерного набора так, например, на стр. 66 в формуле пропущено обозначение температуры.

## Оценка работы

Оценивая работу в целом, можно сказать, что диссертация Новикова С.В. является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно на высоком экспериментальном и научном уровне. В диссертации достаточно подробно изучены структурные и транспортные свойства силицидов хрома и марганца.

Полученные автором экспериментальные результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы. Автореферат и опубликованные статьи полно и правильно отражают содержание диссертации, и её основные положения и выводы.

Таким образом, по объему, научно-практическому значению, достоверности и новизне полученных научных результатов, диссертационная работа Новикова Сергея Валерьевича «Термоэлектрические свойства нанокристаллических силицидов хрома и марганца» отвечает требованиям. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Новиков Сергей Валерьевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - Физика полупроводников.

Доктор физ.-мат. наук, профессор,  
зав. каф. физики Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный  
университет технологии и дизайна»

Иванов К.Г.

191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18  
Телефон: +7(812) 315-15-56  
E-mail: [Kivanov@mail.ru](mailto:Kivanov@mail.ru)

12 марта 2014 г.



Иванов К.Г.

Артеменко Е.А.