

ОТЗЫВ

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

Актуальность темы

Разработка материалов с уникальными свойствами благодаря размерным эффектам является одной из наиболее актуальных задач в области физики полупроводников. Многочисленные работы направлены на получение наноструктурированных материалов с заданными характеристиками. Эта проблема особенно важна для термоэлектричества, поскольку с середины прошлого века до сих пор не удаётся существенно повысить эффективность используемых материалов. Таким образом, диссертационная работа С.В. Новикова актуальна и находится в русле современных исследований в области термоэлектрического преобразования энергии.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения и 4-х глав. Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, а также приведены результаты, выносимые на защиту.

Основная цель работы - исследование влияния нанокристаллизации на термоэлектрические свойства полупроводниковых соединений на основе силицидов хрома и марганца.

Первая глава является литературным обзором. В ней подробно описаны современные виды наноструктурированных материалов и методы их получения. Приводятся параметры исследуемых материалов: силицидов хрома и марганца.

Во второй главе диссертации описаны метод получения образцов и методика измерения электронных свойств. Приведено описание измерительной установки для *in-situ* измерений термоэдс и удельного сопротивления в диапазоне температур 100-1300 К.

Для изучения и сравнительного анализа термоэлектрических свойств одного и того же материала в аморфном, нанокристаллическом и поликристаллическом состояниях, применялся многостадийный термический отжиг. Уникальность данного подхода заключалась в том, что все три фазы получались последовательно на одном и том же образце. В работе были исследованы образцы различных составов $\text{Cr}_{0.11}\text{Si}_{0.89}$, $\text{Cr}_{0.13}\text{Si}_{0.87}$, $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$, $\text{Cr}_{0.24}\text{Si}_{0.76}$, $\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$, $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$, $\text{Cr}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$. В случае системы Mn-Si изучались плёнки $\text{MnSi}_{2.2}$, нелегированные и легированные 2% хрома.

В третьей главе подробно описан ход структурных изменений образцов в ходе термического отжига. Было показано, что при температуре около 420 К происходят процессы, не фиксируемые методами структурного анализа. При температурах выше 550 К плёнки всех составов кристаллизуются с образованием нанокристаллов с размерами 10-20 нм, причем температура кристаллизации зависит от количества избыточного кремния. На основании анализа и сопоставления температурных зависимостей удельного сопротивления и термоэдс на разных стадиях отжига при фиксированной температуре и при постоянном нагреве, был сделан вывод о существовании перколяционного кластера.

В четвертой главе представлены результаты анализа температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента термоэдс аморфных и нанокристаллических образцов. В диссертации С.В. Новикова экспериментально показано, что благодаря росту коэффициента термоэдс плёнок разных составов до 180 мкВ/К, фактор мощности в нанокристаллическом состоянии силицидов хрома и марганца превышает фактор мощности в поликристаллических силицидах того же состава.

С целью выяснения влияния подложки и толщины образцов на транспортные свойства тонких плёнок, в диссертационной работе Новикова С.В. были изучены образцы разных толщин на разных подложках. Показано, что толщина плёнки и материал подложки существенно не влияют на термоэдс и удельное сопротивление. Некоторые отличия наблюдаются на плёнках с толщиной 21 нм. Автор связывает эти отличия с размерными эффектами.

Основные научные результаты, полученные автором и их новизна

Наиболее существенными новыми результатами, на мой взгляд, являются следующие:

1. Впервые изучены температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс тонких плёнок $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$, где $x=0.65-0.89$ и $\text{MnSi}_{2.2}$, $\text{MnSi}_{2.2}+2\%\text{Cr}$ последовательно в аморфном, нанокристаллическом и поликристаллическом состоянии на одном и том же образце.

2. Определены зависимости температуры кристаллизации силицидов хрома от составов исходных аморфных фаз и области стабильности аморфной и нанокристаллической фазы для различных составов.

3. Экспериментально обнаружено повышение термоэдс и термоэлектрического фактора мощности в нанокристаллических силицидах хрома и марганца по сравнению с соответствующими поликристаллическими соединениями. Показано, что оно может быть связано с селективным рассеянием носителей заряда (дырок) на межкристаллитных барьерах.

Научная и практическая значимость работы

В работе получен новый богатый экспериментальный материал по свойствам термоэдс и удельного сопротивления плёнок силицидов Cr и Mn в аморфном и

нанокристаллическом состояниях. Полученные научные результаты могут быть использованы для развития теории полупроводниковых термоэлектрических материалов.

Обнаруженное автором увеличение термоэлектрической мощности в ряде составов плёнок имеет важное практическое значение и может быть использовано при разработке плёночных термоэлектрических преобразователей.

Степень достоверности результатов и обоснованность научных положений и выводов

Достоверность научных результатов обеспечивается использованием традиционных методик измерений и поверкой на эталонных образцах. Кроме того, полученные данные для образцов в поликристаллическом состоянии согласуются с имеющимися литературными данными. Представленные в работе результаты докладывались на международных и российских конференциях. Сделанные выводы не противоречат современным представлениям физики полупроводников. Научные положения представляются достаточно обоснованными.

Недостатки и замечания

1. В диссертации не приведены оценки погрешности измерений и точности полученных значений удельного сопротивления и коэффициента термоэдс.

2. Справедливость формулы (4.4) на странице 121 для коэффициента термоэдс вызывает сомнение, поскольку вклад в рассеяние носителей тока на барьерах на границах нанокристаллитов обычно учитывается во времени релаксации.

3. Ценность научных выводов заметно возросла, если бы автором были выполнены измерения коэффициента Холла, что позволило бы оценить концентрацию носителей заряда в плёнках с разной структурой и сделать количественные оценки кинетических коэффициентов.

Сделанные замечания не ставят под сомнение основные результаты и выводы диссертации и не снижают общую положительную оценку работы в целом.

Об оформлении диссертации

Диссертационная работа С.В. Новикова хорошо оформлена, рисунки снабжены цветными графиками. В работе встречается небольшое количество опечаток и опечаток, например, в соотношении между коэффициентом Пельтье пары материалов и в выражении для теплопроводности на стр. 25 пропущен знак "минус", а в подписи к рисунку 1.8 пропущен нижний индекс.

Оценка работы

Оценивая работу в целом, считаю, что диссертация Новикова Сергея Валерьевича «Термоэлектрические свойства нанокристаллических силицидов хрома и марганца» является актуальной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на высоком экспериментальном и научном уровне. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно и правильно отражают содержание диссертации и ее основные результаты.

Диссертационная работа отвечает требованиям Положения о присуждении учёных степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, а её автор Новиков Сергей Валерьевич заслуживает присвоения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - Физика полупроводников.

Доктор физико-математических наук,
профессор, профессор Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет»,
лауреат государственной премии
Российской Федерации



[Handwritten signature]

Немов С.А.

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Телефон: +7(812) 552-7639
E-mail: Nemov_S@mail.ru

24 марта 2014 г.

Подпись *С.А. Немова*

работавшего в должности *профессора*

ФГБОУ ВПО "СПбГПУ" заверяю

специалист по кадровой работе *[Handwritten signature]*

24.03.2014г.