



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

Политехническая ул., 26, С.-Петербург, 194021

Телефон: (812) 297-2245 Факс: (812) 297-1017

post@mail.ioffe.ru http://www.ioffe.ru

УТВЕРЖДАЮ

Первый зам. директора по научной работе

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки

Физико-технический

институт им. А.Ф. Иоффе

Российской академии наук

д.ф.-м.н. Лебедев С.В.

«05» декабря 2016 г.



О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу

Усенко Андрея Александровича

«Исследование наноструктурных термоэлектрических материалов на

основе твёрдых растворов кремний германия *n*- и *p*-типа»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников»

1. Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Андрея Александровича Усенко посвящена исследованию влияния наноструктурирования на свойства одного из важнейших высокотемпературных термоэлектрических материалов — сплавов кремний-германий. Отличительной особенностью этих сплавов является высокая стабильность и неплохая термоэлектрическая эффективность при температурах от 600 до 1300 К. Благодаря такому

сочетанию, эти сплавы используются в радиоизотопных термоэлектрических генераторах для питания бортовой аппаратуры космических кораблей и посадочных модулей, предназначенных для исследования дальнего космоса. Высокотемпературные термоэлектрические материалы, в частности сплавы кремний-германий, могут найти применения и в наземных термоэлектрических генераторах, интерес к которым в последние годы сильно возрос. Это связано с озабоченностью возможным отрицательным воздействием человеческой деятельности на климат нашей планеты, и стремлением снизить это воздействие путем более эффективного использования энергии ископаемого топлива. Термоэлектрические генераторы рассматриваются как одна из перспективных технологий, позволяющих преобразовать низкопотенциальные тепловые отходы в электричество. В качестве возможных областей применения таких генераторов можно назвать утилизацию отходящего тепла в металлургической промышленности, использование тепла двигателей внутреннего сгорания и т. д. Материалы на основе сплавов кремния и германия позволяют использовать широкий диапазон температур для получения электрической энергии и имеют большой нереализованный потенциал. Важнейшим параметром, от которого в конечном итоге зависит стоимость и конкурентоспособность термоэлектрической генерации электричества, является термоэлектрическая эффективность материалов, из которых изготавливаются активные элементы термоэлектрического генератора - термоэлементы. Сейчас основные усилия в исследованиях в области термоэлектрического преобразования направлены именно на повышение эффективности термоэлектрических материалов. В последние годы в качестве одного из наиболее многообещающих путей существенного повышения термоэлектрической эффективности материалов рассматривается наноструктурирование. Под этим термином понимается создание материалов со структурными неоднородностями размером менее примерно 100 нанометров. Важнейшим классом наноструктурированных материалов

являются нанокристаллические материалы - поликристаллические материалы со средним размером кристаллитов менее 100 нм, и нанокомпозиты - термоэлектрические материалы с наноразмерными включениями. Предполагается, что в таких материалах два основных механизма могут привести к существенному повышению термоэлектрической эффективности:

1. Подавление решеточной теплопроводности за счет рассеяния фононов на структурном беспорядке с масштабом 10 - 100 нм;
2. Увеличение термоэдс благодаря эффективному понижению размерности системы за счет частичной квантовой локализации в наноразмерных зернах, и/или селективного рассеяния носителей на границах нанокристаллитов или наноразмерных включений.

Материалы с нановключениями являются, как правило, двухфазными системами, в которых вторая фаза имеет очень близкие по сравнению с матрицей кристаллографические параметры и кристаллизуется в виде нановключений. В таких системах наблюдается значительное снижение теплопроводности, рост термоэдс, и относительно небольшое падение электропроводности. Нанокристаллические (НК) композиты характеризуются средним размером кристаллического зерна 5-100 нм, и большой плотностью межкристаллических границ. Длина пробега носителей заряда в таких композитах может быть сравнима или меньше, чем размер кристаллитов. Экспериментальные исследования НК материалов показали, что при нанокристаллизации возможно значительное снижение решеточной теплопроводности некоторых термоэлектрических материалов. Несмотря на весьма активные исследования наноструктурированных термоэлектрических материалов, до сих пор остаются нерешенными ряд важных фундаментальных и технологических проблем. К ним относятся механизмы переноса заряда и тепла в условиях, когда транспорт определяется сильным взаимодействием носителей с межфазными и межкристаллитными границами, условия стабильности НК материалов при высоких температурах, методы синтеза объемных НК соединений и композитов. Диссертационная работа Андрея Александровича Усенко направлена на решение этих проблем.

Учитывая фундаментальную роль и большое прикладное значение затрагиваемых проблем, актуальность диссертационной работы А.А. Усенко не вызывает сомнений.

2. Новизна исследований и полученных результатов

Основные результаты диссертации получены впервые. Из наиболее важных результатов, имеющих научную новизну, на наш взгляд следует выделить следующие.

1. Разработана физическая модель, учитывающая основные особенности процесса спекания и позволяющая определить распределения температуры и плотности тока в образце и оснастке. Было проанализировано влияние качества контактов пуансона с пресс-формой на процесс спекания. Были определены оптимальные параметры консолидации порошков SiGe в объёмный материал методом искрового плазменного спекания, позволяющие получать материал с высокой объёмной плотностью и сохранением наноразмерных элементов структуры.

2. Впервые установлено, что образование твёрдого раствора в системе $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ путём механоактивации в планетарных шаровых мельницах возможно за время, не превышающее 2-х часов.

3. Установлено влияние различных режимов механоактивации в планетарной шаровой мельнице на структуру и свойства сплавов системы Si-Ge. Определено количество и влияние примесей, попадающих в образец в процессе механоактивации на функциональные свойства конечного материала.

4. Впервые экспериментально доказано, что наблюдаемые в механоактивированных образцах Si-Ge нановключения SiO_2 являются кристаллическими, а не аморфными, как предполагалось ранее.

5. Впервые исследованы термоэлектрические свойства многофазных наноструктур на основе кремний германия и силицида железа. Показано, что в процессе синтеза FeSi_2 переходит из полупроводниковой β -фазы в

металлическую α -фазу, что негативно сказывается на термоэлектрической добротности этих наноструктур.

3. Степень обоснованности и достоверности положений и выводов, сформулированных в диссертации

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 общепризнанными физическими положениями и результатами имеющихся теоретических и экспериментальных работ, представленных в литературных источниках по теме работы. В частности, достоверность полученных результатов гарантируется использованием современного аттестованного и сертифицированного оборудования, а также использованием аттестованных методик измерения функциональных свойств материалов, таких как четырёхзондовый метод, метод лазерной вспышки и метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Методы сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа позволяют проводить исследования структуры изучаемого материала на высоком уровне. Достоверность теоретических расчетов температурных полей в процессе искрового плазменного спекания определяется постановкой задачи с учетом особенностей экспериментальной установки, выбором хорошо зарекомендовавших себя методов численного расчета (метод конечных элементов) и использованной для расчета программы Comsol Multiphysics. Основные результаты работы прошли апробацию: были опубликованы в известных российских и зарубежных научных изданиях и докладывались на Российских и международных конференциях.

4. Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

В диссертационной работе Усенко Андрея Александровича проведена работа по оптимизации параметров механоактивации в планетарной мельнице, которые позволили снизить время механической обработки, сократив таким образом трудовые затраты на производство материала, а также снизив количество примесей, попадающих в материал с размольных тел и барабанов. Была установлена возможность управления температурными и электрическими полями в процессе спекания материала за счет изменения контактного сопротивления в оснастке между матрицей и пуансоном. Для твёрдых растворов $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ *n*- и *p*-типа получены наноструктурные термоэлектрические материалы. В работе показано, что при скорости нагрева $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержке не более 5 мин при температуре спекания достигающей 1100°C удаётся получить материал с высокой объёмной плотностью 98 – 99 % от кристаллической и сохранить при этом наноразмерные элементы структуры. Продемонстрирована возможность увеличения термоэлектрической добротности наноструктурных твёрдых растворов $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ на 20 – 30 % по сравнению с кристаллическими аналогами, использующимися в промышленности. Подтверждена стабильность функциональных свойств материала после продолжительного воздействия высоких температур, а также после 100 термоциклов в рабочем интервале температур.

5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Построенная модель распределения тепловых и электрических полей в ходе процесса консолидации материала на установке искрового плазменного спекания может быть использована научными группами Национального

исследовательского технологического университета «МИСиС» и другими учреждениями обладающими установками схожей конфигурации для предсказания условий спекания порошковых материалов. Полученные высокие значения термоэлектрической добротности для наноструктурированных сплавов кремний германия *n*- и *p*-типа проводимости могут открыть новые возможности для использования этих сплавов в качестве высокотемпературных термоэлектрических преобразователей для космических применений и утилизации бросового тепла в диапазоне температур от 600°C до 1000°C. Исследуемые наноструктурированные сплавы также могут быть использованы в качестве высокотемпературных ступеней сегментированных и каскадных термоэлектрических генераторов.

6. Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертационным работам

Диссертация Усенко Андрея Александровича «Исследование наноструктурных термоэлектрических материалов на основе твёрдых растворов кремний германия *n*- и *p*-типа» отвечает требованиям «Положения о присуждении учёных степеней». Содержание диссертационной работы отвечает паспорту специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников»

7. Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации

Автореферат отвечает требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», его содержание отражает суть поднятых в диссертации вопросов, полученные результаты и выводы.

8. Замечания по работе

1. В тексте диссертации имеются многочисленные неточности и опечатки. Например:

на с. 24 формула (3) содержит опечатку;

на с. 35 длина свободного пробега указана в Вт/мК;

не понятны рассуждения о работе выхода, приведенные на стр.37;

на с. 59 из текста не понятно удаётся или нет разделить вклады в уширение дифракционных линий;

на с. 89 в подписи к рис. 46, видимо, не верно указан номер образца;

на с. 124 указана длина свободного пробега, но не понятно для носителей какого типа;

номера страниц и пунктов в содержании диссертации не везде соответствуют их положению в тексте.

2. Неполно описаны детали расчётной модели распределения электрических и температурных полей ИПС процессе. В частности, при расчете не учитывались термоэлектрические эффекты и не приведены оценки их возможного влияния на результаты расчета. В граничных условиях учитывается теплообмен только за счет излучения, а конвективный теплообмен не рассматривается, при этом не приводится никаких аргументов, оправдывающих такой подход.

3. Нет оценки погрешности измерения термоэлектрической добротности материала. Определение добротности требует знания об электропроводности, теплопроводности и термоэдс материала во всем рассматриваемом интервале температур. Для определения теплопроводности в диссертационной работе используется метод вспышки, в котором экспериментально определяется температуропроводность. Для определения теплопроводности необходима информация о теплоемкости материала. Согласно рис. 61 (стр. 104) данные о теплоемкости имелись только до 300°С. Для более высоких температур порядка 800°С, где наблюдается максимум ZT , применялась экстраполяция этих низкотемпературных данных. В

диссертации нет информации о процедуре этой экстраполяции и оценки связанных с этой процедурой ошибок в определении теплопроводности и термоэлектрической добротности.

4. Нет описания метода гранулометрического анализа.

5. В Выводах говорится, что «Стабильность полученных материалов подтверждена термоциклированием материала в области температур от 400 – 1000°С, а также длительным отжигом при 1000°С», однако в основном тексте диссертации нет данных о влиянии длительного отжига на свойства материалов.

6. Неоднократно делается вывод о негативном влиянии пористости, но не указан размер пор в образцах и его соотношение с длинами пробега электронов и фононов.

7. В диссертации и автореферате автор приводит сравнение полученных результатов с кристаллическими аналогами подобного состава, однако не приводится сравнение с результатами для наноструктурированных образцов кремний германия, полученных другими авторами.

8. В Главе 1 дается весьма упрощенное наглядное описание термоэлектрических эффектов. Стремление к наглядности иногда заходит слишком далеко, как, например, при описании эффекта Пельтье, который описывается как чисто контактное явление, что неверно. Соотношение Томпсона между коэффициентом термоэдс и коэффициентом Пельтье (формула 9) не должно содержать постоянной Больцмана.

Перечисленные выше замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

9. Заключение

Диссертационная работа Усенко Андрея Александровича является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно на достаточном научном уровне. Проведенные научные исследования можно характеризовать как научно обоснованные и

обеспечивающие решение важных фундаментальных и прикладных задач в области высокотемпературных термоэлектрических преобразователей.

Диссертационная работа содержит достаточное количество экспериментальных данных, пояснения, рисунки, графики, примеры, модельные расчеты, написана технически квалифицированно. По каждой главе диссертации имеются выводы.

Автореферат достаточно полно и правильно отражает содержание диссертации.

Результаты исследования опубликованы в виде 6 статей в ведущих отечественных и международных изданиях, докладывались на конференциях разного уровня.

Диссертация отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, ее автор Усенко Андрей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников.

Отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре лаборатории Физики термоэлементов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН 01 декабря 2016 г. (протокол заседания №12).

Отзыв составил

с.н.с. лаб. Физики термоэлементов

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,

к.ф.-м.н.

Александров С.

Пшеная-Северин Д.А.

Секретарь,

с.н.с, к.ф.-м.н.

Лукьянова Л.Н.

Лукьянова Л.Н.

« 01 » декабря 2016 г.