

ОТЗЫВ

официального оппонента Волковой Яны Юрьевны на диссертационную работу Коробейникова Игоря Витальевича «Термоэлектрические явления в твердых растворах Si-Ge и $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ при высоком давлении», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников.

Исследование термоэлектрических свойств материалов при высоких давлениях является сложной и интересной задачей современной физики. Это связано с тем, что при воздействии давления происходит изменение структуры материалов и их электрических, оптических и магнитных свойств.

Изучение полупроводниковых твердых растворов и термоэлектрических материалов представляет фундаментальный интерес, но также имеет широкое прикладное значение. Твердые растворы на основе теллурида висмута широко применяются в термоэлектрических генераторах для прямого преобразования энергии, термостатах и других устройствах. Условия эксплуатации этих материалов предполагают строгие требования к их механической прочности, а также способствуют поиску методов для расширения диапазона рабочих температур. Поэтому максимальное исследование возможностей этих материалов, обеспечивающих их применение в различных областях науки и технологий, является важной и перспективной задачей.

В связи с этим диссертационная работа И. В. Коробейникова, посвященная исследованию влияния высокого давления на термоэлектрические и электронные свойства кремния, германия, их твердых растворов и твердых растворов на основе теллурида висмута с использованием современных экспериментальных методик, без сомнения, является **актуальной**.

Исследования структуры образцов при высоких давлениях проводились методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света. Измерения термоэлектрических свойств проведены на современной и уникальной установке, принцип работы которой заключается в использовании эффекта Зеебека. Экспериментальная методика позволяет определять тип носителей заряда на основе данных о знаке и величине термоЭДС (при учете устройства установки и схемы подключения).

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

1. показано, что при высоких давлениях и комнатной температуре металлоподобные фазы кремния и германия обладают проводимостью p-типа;
2. обнаружено, что при давлении порядка 1 ГПа в твердых растворах Si-Ge происходит смена знака термоЭДС;
3. установлено повышение термоэлектрического фактора мощности многокомпонентных твердых растворов;
4. разработана модель термоэлектрического модуля и исследована возможность управления величиной приложенного давления его рабочими характеристиками;

5. на основе рентгеноструктурных данных установлены давления фазовых структурных переходов образца $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.25})_2\text{Te}_3$ 9,5 и 18 ГПа соответственно.

Теоретическая и практическая значимость результатов заключается в установлении возможности использования давления для диагностики состояния полупроводниковых материалов и улучшения их термоэлектрических характеристик; проведенные термоэлектрические исследования при высоких давлениях и полученные на их основе данные могут быть полезны для создания новых термоэлектрических устройств.

Диссертационная работа включает введение, пять глав, основные выводы и список литературы, включающий 302 источника. Объем диссертации составляет 170 страниц, включая 49 рисунков и 3 таблицы.

Во введении обозначена актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены кристаллические и электронные структуры при нормальных условиях, а также структурные фазовые переходы под давлением в исследуемых полупроводниковых материалах. Приводятся результаты *Ab initio* методов расчета зонной структуры различных кристаллических фаз кремния, существующих в исследуемом диапазоне давлений.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования их структурных, оптических и термоэлектрических свойств.

В третьей главе рассмотрены результаты термоэлектрических исследований германия и кремния в широком диапазоне давлений. По барическим зависимостям коэффициента Зеебека установлено, что при давлении выше 1 ГПа увеличивается вклад дырок в проводимость в исходной полупроводниковой фазе германия.

В четвертой главе по данным измерения электросопротивления и термоЭДС образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при давлении до 15 ГПа обнаружено образование нескольких фаз при циклическом увеличении и уменьшении приложенного давления. При исследовании спектров комбинационного рассеяния света установлена связь между изменениями колебательных спектров и транспортных свойств исследуемых материалов.

В пятой главе представлены результаты структурных, оптических и термоэлектрических исследований образцов Bi_2Te_3 и твердых многокомпонентных растворов на его основе $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ в диапазоне давлений до 25 ГПа. В образцах Bi_2Te_3 обнаружены особенности на барических зависимостях термоЭДС, при этом установлено, что характер этих зависимостей определяется исходной концентрацией носителей заряда.

Для образцов $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ было показано, что фактор термоэлектрической мощности PF (для некоторых составов образцов) может увеличиваться при определённых величинах приложенных давлений, что может давать возможность для их практического применения.

По результатам барических исследований структурных и оптических характеристик в образцах Bi_2Te_3 и $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.25})_2\text{Te}_3$ обнаружены аномалии при

давлениях, соответствующих максимумам термоэлектрических параметров, что подтверждает связь между изменениями кристаллической структуры и физических свойств. В материале $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.25})_2\text{Te}_3$ при давлениях выше 9,5 и 18 ГПа соответственно обнаружены два фазовых перехода в моноклинные фазы с симметрией $C2/m$ и $C2/c$.

Сформулированные выводы свидетельствуют о достижении автором поставленных задач, направленных на развитие современных представлений об особенностях влияния высокого давления на структурные, оптические, термоэлектрические и электронные свойства исследуемых полупроводниковых материалов.

Вопросы, возникшие при изучении работы:

1. Как оценивали величины давлений при исследовании термоэлектрических характеристик материалов? Как контролировали давление при циклических нагружениях и разгрузках камер с образцом?
2. Насколько точно согласуются шкалы оценивания давлений по фазовым переходам известных материалов (NaCl , ZnS , GaP и др.) и сдвигам люминесцентной линии рубина?
3. Учитывали ли фактор времени нахождения образца под нагрузкой, скорость ввода давления (релаксация свойств материала под давлением) при проведении исследований?
4. Не связаны ли особенности на зависимостях термоЭДС исследуемых образцов при давлениях 1-2 ГПа со сдвиговой деформацией материала среды, передающей давление? Насколько распределение механических напряжений в использованных камерах высокого давления близко к гидростатическому? При каких давлениях деформация CaCO_3 становится пластической?
5. Как оценивали коэффициент Зеебека? Какова его погрешность?

Исходя из вышесказанного, можно сделать заключение, что диссертационное исследование выполнено на высоком уровне, подтверждением этого является широкий спектр использованных современных экспериментальных методик. Результаты работы опубликованы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, входящих в международные базы данных WoS и Scopus и представлены на престижных российских и зарубежных конференциях.

Соответствие паспорту специальности. Диссертация соответствует формуле специальности 01.04.10 - Физика полупроводников: «...экспериментальные и теоретические исследования физических свойств полупроводниковых материалов и композитных структур на их основе, а также происходящих в них физических явлений, разработку и исследование технологических процессов получения полупроводниковых материалов и композитных структур на их основе, создание оригинальных полупроводниковых приборов и интегральных устройств»; области исследований:


1. Структурные и морфологические свойства полупроводниковых материалов и композитных структур на их основе.

2. Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах.
3. Разработка физических принципов работы и создание приборов на базе полупроводниковых материалов и композиционных полупроводниковых структур.

Диссертационная работа И. В. Коробейникова представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, отвечающее требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Автор диссертации Игорь Витальевич Коробейников заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников.

Официальный оппонент,
кандидат физико-математических наук, доцент
кафедры физики конденсированного состояния
и наноразмерных систем Института естественных
наук и математики Уральского федерального
университета имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина



Яна Юрьевна Волкова

«22» ноября 2021 г.

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»
Телефон: +7 (343) 389-95-64,
e-mail: yana.volkova@urfu.ru,

Подпись Волковой Яны Юрьевны заверяю

Директор Института естественных
наук и математики Уральского федерального
университета имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина


Сергей Алексеевич Рогожин