

На правах рукописи



**ЮРЬЕВ Владислав Александрович**

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  И  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$**

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Научный руководитель **Калинин Юрий Егорович**, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Иванов Олег Николаевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», кафедра материаловедения и нанотехнологий, профессор

**Турищев Сергей Юрьевич**, доктор физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», кафедра общей физики, заведующий кафедрой

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита состоится «1» апреля 2025г. в 14<sup>00</sup> часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета 24.2.286.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», по адресу: г. Воронеж, Московский просп., 14, ауд. 216.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» и на сайте <https://cchgeu.ru/>

Автореферат разослан «24» января 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Стогней  
Олег Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность

Охлаждение особо нагруженных элементов в микроэлектронике играет ключевую роль при проектировании и производстве теплонагруженных электронных плат. Основным устройством для сброса тепла служат радиаторы, но в местах, где их применение технологически невозможно, используют термоэлектрические модули охлаждения (ТЭМО). Само преобразование электрической энергии в тепловую происходит на спаях ветвей, изготовленных из твердых растворов теллурида висмута и сурьмы, а также селенида висмута.

Тем не менее, эксплуатация термоэлектрических преобразователей ограничена из-за низкой безразмерной добротности  $ZT$  самого материала:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T, \quad (1)$$

где  $S$  – коэффициент Зеебека, В/К;  $\sigma$  – электропроводность См/м;  $\lambda$  – теплопроводность Вт/м·К;  $T$  – температура, К.

Из данной формулы следует, что чем выше электропроводность и коэффициент Зеебека, а теплопроводность ниже, тем больше и добротность.

В последние десятилетия продолжают активные разработки различных стратегий повышения термоэлектрической добротности материалов путем увеличения коэффициента мощности ( $S^2\sigma$ ) и снижения теплопроводности. Однако, сложная взаимосвязь между этими термоэлектрическими параметрами затрудняет повышение конечного значения  $ZT$ . Поэтому бесчисленные усилия направлены на улучшение значения  $ZT$  и снижения теплопроводности путем уравнивания этих взаимозависимых термоэлектрических параметров.

Для использования ТЭМО в микроэлектронике максимум добротности термоэлектрического материала должен быть вблизи интервала температуры 300-380 К, а сам материал должен обладать высоким пределом прочности, представляющего фундаментальную характеристику, которая определяет потенциал практического использования материала. Основные механические свойства (пластичность и прочность) металлов и полупроводников определяются взаимодействием точечных дефектов и прежде всего примесных атомов с дислокациями и границами зерен. Так, в результате такого взаимодействия с дислокациями атомы примеси группируются вблизи них, образуя так называемые атмосферы Коттрелла, и определяют механические свойства материала. Пересыщение материала деформационными вакансиями может существенно влиять на характеристики оборванных дислокационных границ, формирующихся в процессе аккомодационной пластической деформации в окрестности стыковых дисклинаций. Термическая обработка дислокационного материала с примесями обычно сопровождается рассеиванием атмосфер Коттрелла, снижением предела прочности и увеличением пластичности материала.

Отметим, что в металлических поликристаллических материалах доминирующим механизмом взаимодействия дислокации с точечными дефектами является упругое взаимодействие. В полупроводниковых сплавах помимо упругого взаимодействия добавляется электрическое (кулоновское). Поскольку термическая обработка дислокационных металлов с примесями как правило сопровождается снижением предела прочности, исследование влияния термообработки на механические свойства полупроводников p- и r-типа позволит определить доминирующий вклад взаимодействия дислокаций с точечными дефектами, что представляет задачу фундаментального научного характера. Таким образом, установление закономерностей влияния условий получения на физические и механические свойства термоэлектрических материалов является **актуальной научной проблемой**.

**Цель работы:** установить основные закономерности влияния условий получения и последующей термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ .

В соответствии с поставленной целью сформулированы следующие **основные задачи**:

1) отработать опытно-промышленную технологию получения низкотемпературных твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  методом экструзии;

2) изучить влияние условий получения на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ ;

3) сравнить термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученных методом экструзии, с твердыми растворами, полученными другими методами;

4) установить основные механизмы влияния термической обработки на термоэлектрические свойства, предел прочности и пластичность твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ ;

5) оценить возможность применения экструзионной технологии в получении низкотемпературных термоэлектрических материалов.

#### **Научная новизна работы**

1. Установлено, что термическая обработка в вакууме при температуре  $T=573$  К в течение 24 часов экструдированных сплавов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости, способствует переходу атомов Bi из антиструктурных позиций в междоузлия, который в свою очередь влияет на концентрацию основных носителей заряда. Результатом уменьшения концентрации дырок в сплаве  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости и увеличения концентрации электронов в сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости, стал рост безразмерной термоэлектрической добротности  $(ZT)_{\text{max}}$  с 1.0 до 1.05 для сплава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и с 0,9 до 0,968 для сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ .

2. Проведен анализ влияния термической обработки в вакууме на подвижность носителей заряда и фоновую составляющую теплопроводности экструдированных сплавов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-

типа проводимости. Установлено, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к росту подвижности носителей заряда и фоновой составляющей теплопроводности в сплаве  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  р-типа и снижению данных параметров в сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа. Выяснено, что наблюдаемые закономерности связаны со снижением рассеяния носителей заряда и фононов на границах зерен в следствие роста кристаллических зерен, а также и с изменением электрон-фононного взаимодействия при изменении концентрации носителей заряда.

3. Показано, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к снижению предела прочности с 150 МПа до 130 МПа, появлению площадки текучести для  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  р-типа, а для  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа -росту предела прочности исследуемого сплава с 150 МПа до 164 МПа и снижению пластичности. Наблюдаемые изменения связываются с изменением концентрации заряженных ионов примеси при их электрическом (кулоновском) взаимодействии с дислокациями.

### **Практическая значимость**

1. Методом экструзии получены образцы твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  р-типа проводимости,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости и исследовано влияние термической обработки на механическую прочность и термоэлектрические параметры синтезированных материалов.

2. Отработаны режимы термической обработки экструдированных сплавов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , снижающих электрическую проводимость и теплопроводность материала, но повышающих коэффициент Зеебека для сплава р-типа и увеличению удельной электрической проводимости и теплопроводности, но к снижению коэффициента Зеебека для n-типа, приводящих к росту безразмерной термоэлектрической добротности ZT.

3. Показана возможность применения экструзионной технологии в промышленном получении низкотемпературных термоэлектрических материалов.

### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Экструдированные образцы твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  обладают более высоким пределом прочности в сравнении с прессованным и полученным зонной перекристаллизацией, что связывается с более мелкозернистой структурой, приводящей к снижению подвижности дислокаций.

2. Термообработка экструдированных твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  при  $T = 573$  К в течение 24 ч. приводит к снижению концентрации дырок с  $3,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  до  $1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для п/п р-типа и увеличению концентрации электронов с  $1,53 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  до  $1,82 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для п/п n-типа, что связывается с переходом атомов Bi из антиструктурных позиций в междоузлия.

3. Изменение электрон-фононного взаимодействия и снижение площади межзеренных границ в процессе термической обработки при  $T = 573$  К в течение 24 ч. приводят к росту подвижности дырок и фоновой составляющей

теплопроводности в экструдированных твердых растворах  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , а также снижению подвижности электронов и фононной составляющей теплопроводности в экструдированных твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ .

4. Термическая обработка экструдированных твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к снижению предела прочности с 150 МПа до 130 МПа и появлению площадки текучести для п/п р-типа и росту предела прочности исследуемого сплава с 150 МПа до 164 МПа и снижению пластичности для п/п п-типа, что связывается с изменением концентрации заряженных ионов при их электрическом (кулоновском) взаимодействии с заряженными дислокациями.

5. Термическая обработка экструдированных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к росту безразмерной термоэлектрической добротности  $(ZT)_{\max}$  с 1.0 до 1.05 для сплава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и с 0,9 до 0,968 для сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , в следствие уменьшения электрической проводимости и теплопроводности, но увеличения коэффициента Зеебека в материале р-типа проводимости и увеличения электрической проводимости и теплопроводности, но уменьшения коэффициента Зеебека в материале п-типа проводимости.

#### **Достоверность**

Достоверность полученных результатов исследований определяется применением современных апробированных научно обоснованных методов и методик исследования, использованием современного исследовательского оборудования, привлечением взаимодополняющих методов исследования и статистической обработки результатов измерений, широкой апробацией результатов работы.

**Апробация работы.** Основные результаты научно-квалификационной работы были доложены и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: II Международная научно-практическая конференция «Альтернативная и интеллектуальная энергетика (г. Воронеж, 16-18 сентября 2020 г.); XVIII Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения – 2023 (ISCTA-2023), г. Санкт-Петербург, 11 – 14 сентября 2023; 61 Отчетная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2021); 62 Отчетная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2022); 63 Отчетная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2023); 64 Отчетная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2024).

#### **Личный вклад автора**

Обсуждение полученных результатов и подготовка работ к печати проводились при участии доктора физико-математических наук, профессора Калинина Юрия Егоровича.

В работах, опубликованных в соавторстве, лично автором проведена отработка технологии экструзии твердых растворов низкотемпературного диапазона, проведение термической обработки, исследование термоэлектрических свойств в диапазоне температур, исследование механической прочности и пластичности, участие в обсуждении результатов и оформление их в виде научных публикаций.

#### **Связь работы с научными программами и проектами**

В основу диссертации положены результаты исследований по следующим научно-исследовательским программам и проектам:

- проект «Твердотельные гетерогенные среды конструкционного и функционального назначения» в рамках базовой части государственного задания (проект № FZGM-2023-0006);

- проект «Термоэлектрические свойства новых гетерогенных систем на основе оксидов и теллуридов металлов» грант № 19-48-360010 Российского фонда фундаментальных исследований (2019-2022 гг.).

#### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 - в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников из 130 наименований. Основная часть работы изложена на 112 страницах, содержит 40 рисунков и 5 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования, описаны основные результаты и положения, выносимые на защиту, обосновывается достоверность полученных результатов, приводятся апробация работы, количество публикаций и структура работы.

**В первой главе** выполнен обзор литературных данных по теме диссертации, представлены краткие сведения о термоэлектрических эффектах и материалах, способах повышения добротности, дефектах кристаллической решетки, а также методах получения и механических свойствах термоэлектриков.

**Во второй главе** описаны способ получения и подготовки образцов для исследований, методика экструзии, а также методы исследования структуры, плотности образцов, фазового состава, морфологии поверхности, эффекта Холла, механических, электро- и теплофизических свойств образцов.

Фазовый состав и субструктуру пленок исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (Bruker D2 Phaser), растровой электронной микроскопии (РЭМ) (TESCAN MIRA 3), исследование элементного состава проводили методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДР-МА) для РЭМ, испытания на сжатие проводили на установке Instron 5982,

измерение теплопроводности проводилось методом лазерной вспышки на приборе Netzsch LFA 467, исследование электропроводности и коэффициента Зеебека образцов проводилось четырехзондовым методом и методом горячего зонда на приборе Netzsch SBA458.

**Третья глава** посвящена исследованию структуры и элементного состава образцов термоэлектрических материалов р- и n-типа проводимости, полученных зонной перекристаллизацией, горячим прессованием и экструзией (рис.1). РФА выявил полное соответствие фазового состава экструдированных твердых растворов (рис. 1).

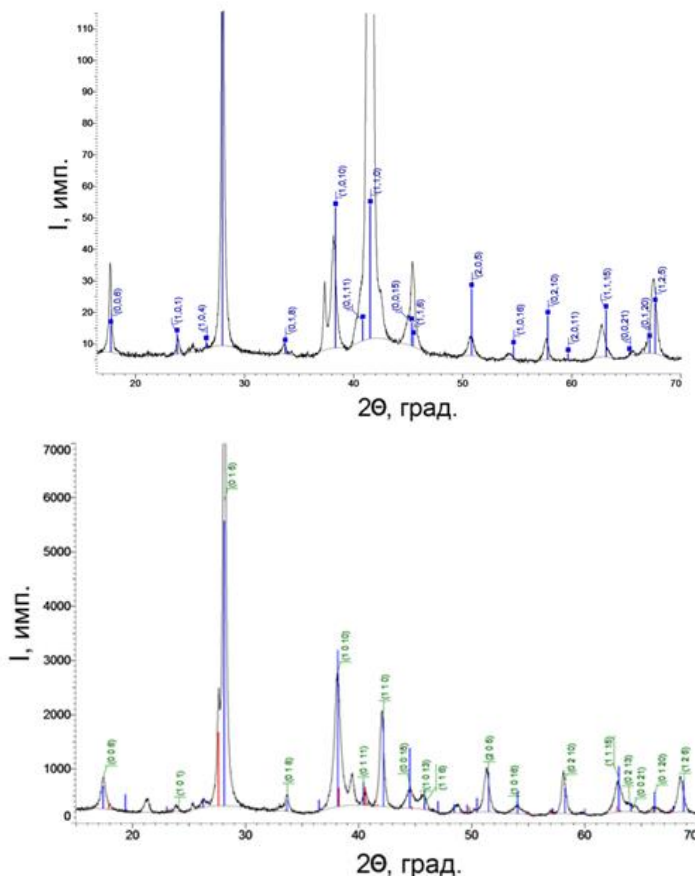


Рисунок 1 -Картини рентгеновской дифракции экспериментальных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  б) полученных методом экструзии ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ )

РЭМ исследования показали, что экструзионные образцы обладали мелкозернистой направленной текстурой в сравнении с горячепрессованными и зонно-выращенными. Термическая обработка при 573 К в течение 24 часов



не приводит к существенным изменениям структуры. Установлено, что значения плотности и микротвердости для горячепрессованных и зонно-выращенных образцов меньше экструдированных (табл.1).

Таблица 1 - Значение плотности и микротвердости образцов полученных по разным технологиям

Материал	Метод получения	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвердость по Викерсу, МПа
Bi <sub>0,5</sub> Sb <sub>1,5</sub> Te <sub>3</sub>	Экструзия	6,5	520
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2,5</sub> Se <sub>0,5</sub>		7,4	605
Bi <sub>0,5</sub> Sb <sub>1,5</sub> Te <sub>3</sub>	Горячее прессование	6,1	503
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2,5</sub> Se <sub>0,5</sub>	Зонная плавка	7,2	550

**В четвертой главе** обсуждаются результаты исследования и сравнения термоэлектрических и механических параметров твердых растворов на основе Bi-Sb-Te и Bi-Te-Se, полученных по методикам горячего прессования, зонной перекристаллизации и экструзии.

В первом разделе для термоэлектрика р-типа проводимости, полученного методами экструзии и горячим прессованием, показано, что экструдированные образцы, обладающие более мелкокристаллической структурой, имеют более низкий коэффициент теплопроводности (Рис. 2а) и более высокую термоэлектрическую добротность (Рис. 2б).

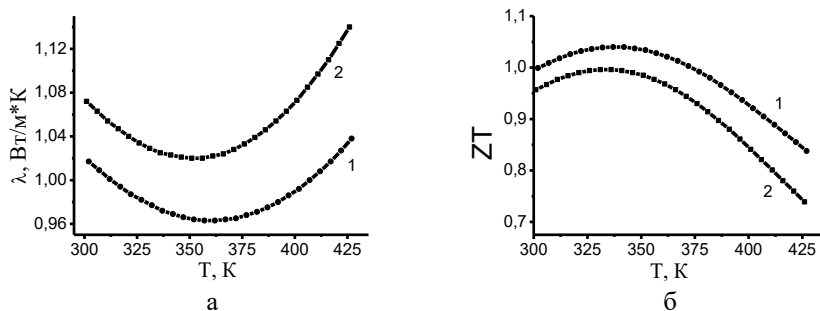


Рисунок 2 - Температурные зависимости теплопроводности (а) и безразмерной термоэлектрической добротности (б) образцов Bi<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>3</sub>, полученных горячим прессованием (кривая 2) и экструзией (кривая 1).

Во втором разделе показано, что экструдированные образцы обладают пониженными значениями электрической проводимости и коэффициента Зеебека, в отличие от зонно-выращенного. Выявлено снижение коэффициента теплопроводности, вследствие более мелкокристаллической структуры, получаемой в процессе экструзии (Рис. 3а). Не смотря на низкие показатели электрической проводимости и коэффициента Зеебека, экструдированные

образцы не сильно уступают по характеристикам добротности  $ZT$  зонно-выращенному (Рис. 3б).

В последнем разделе проведен сравнительный анализ механических свойств термоэлектрических материалов. На рис. 4а представлены кривые  $\sigma$ - $\varepsilon$  при комнатной температуре образцов термоэлектрического твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных экструзией (кривая 2), и горячим прессованием (кривая 1), а на рис. 4б для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1) и экструзией (кривая 2). Разрушение образцов, полученных экструзией, хрупкое и наступает при деформации порядка 2 % (кривые 2). Для образцов, полученных как горячим прессованием, так и зонной перекристаллизацией, разрушение наступает после заметной пластической деформации.

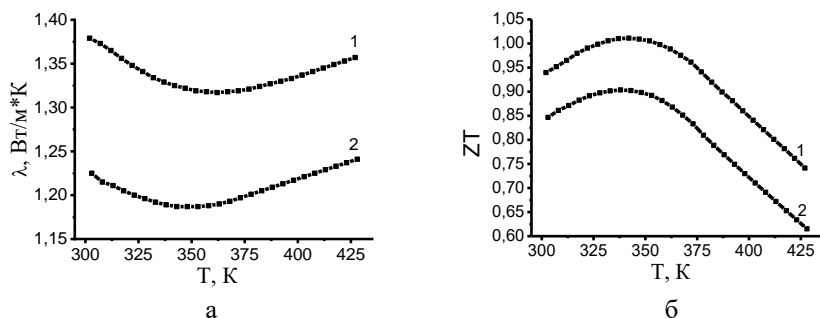


Рисунок 3 - Температурные зависимости теплопроводности (а) и безразмерной термоэлектрической добротности (б) образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1) и экструзией (кривая 2)

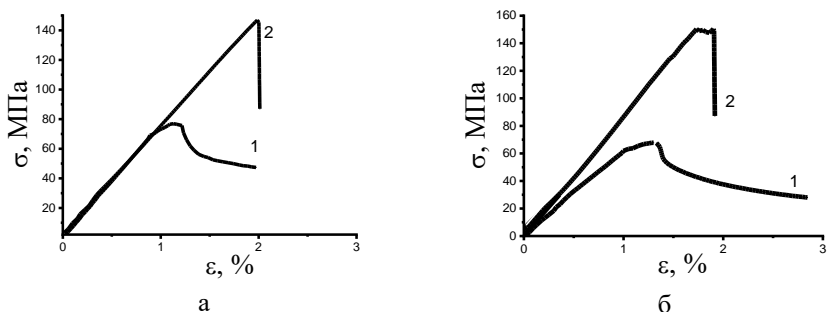


Рисунок 4 - Кривые  $\sigma$ - $\varepsilon$  образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (а)  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  (б), полученных экструзией (кривая 2), зонной перекристаллизацией (кривая 1) и горячим прессованием (кривая 1)

При синтезе термоэлектрического материала методами горячего прессования и зонной перекристаллизации обычно плотность дислокаций находится в пределах  $10^3$ - $10^5 \text{ см}^{-2}$ , а в термоэлектриках, полученных методом экс-

трузии, – в пределах  $10^6$ - $10^8$  см<sup>-2</sup>. Наблюдаемые зависимости  $\sigma$ – $\epsilon$  для термоэлектрических материалов, полученных методами зонной перекристаллизацией и горячим прессованием (кривые 1 на рис. 4) принципиально отличаются от кривых деформации металлов. Для многих металлов за пределом текучести обычно кривая деформации параллельна оси деформации, то есть пластическая деформация протекает без упрочнения: для продолжения деформации не требуется повышать внешние напряжения. В случае исследуемых сплавов полупроводников ( $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ ) после предела текучести следует так называемое деформационное упрочнение, величина которого определяется углом наклона кривой деформации к оси абсцисс.

Второй особенностью кривых деформации исследованных сплавов от зависимостей  $\sigma$ – $\epsilon$  металлических материалов заключается в одной стадии пластического упрочнения, в то время как для последних наблюдается три стадии: легкого скольжения, быстрого линейного упрочнения и деформационного отдыха. Третьей особенностью кривых деформации сплавов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученных методами зонной перекристаллизацией и горячим прессованием (кривые 1 на рис. 4), является резкое снижение напряжения после предела прочности и плавное снижение  $\sigma$  при дальнейшем росте деформации. Такое снижение напряжения связывается с откреплением подвижных дислокаций от стопоров. Формируемая в процессе пластической деформации мелкокристаллическая структура позволяет повысить предел прочности для термоэлектрических образцов, полученных экструзией, почти в два раза как для образцов n-типа проводимости, так и для образцов p-типа проводимости.

**Пятая глава** посвящена исследованию влияния термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов p- и n-типа проводимости, полученных методом экструзии.

В первом разделе установлено, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 ч. приводит к снижению электрической проводимости во всем исследованном температурном интервале (Рис. 5 кривая 2).

Снижение электрической проводимости термообработанного образца в исследованном интервале температур связано с уменьшением концентрации носителей заряда. Экспериментальное подтверждение снижения концентрации носителей заряда были выполнены путем измерения эффекта Холла. Для экструдированного образца  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  термообработка приводит к снижению концентрации носителей заряда с  $3,0 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> для исходного состояния до  $1,8 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> для термообработанного.

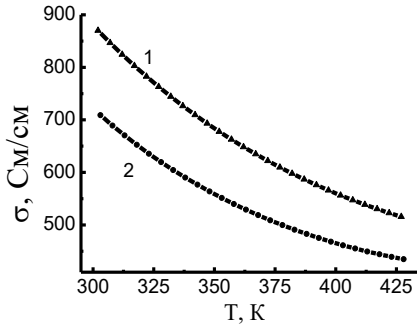


Рисунок - 5 Температурные зависимости электрической проводимости экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

антиструктурных мест в междоузлия, что сопровождается снижением концентрации дырок вследствие их компенсации электронами от межузельного висмута.

Известно, что теплопроводность состоит из двух составляющих – электронной  $\lambda_e$  и фоновой  $\lambda_p$ . Электронную составляющую и проводимость связывает закон Видемана-Франца, который для вырожденного состояния принимает вид:

$$\lambda_e = L \cdot T \cdot \sigma, \quad (1)$$

тогда фоновая составляющая определяется по формуле:

$$\lambda_p = \lambda - \lambda_e. \quad (2)$$

На рис. 6 представлены температурные зависимости изменения фоновой составляющей теплопроводности, рассчитанные по выше приведенным формулам.

Фоновая составляющей теплопроводности, рассчитанная по формуле (2), термообработанного экструдированного материала во всем исследованном интервале температур остается выше, чем у исходного (рис. 6а). Снижение общей теплопроводности для термообработанного образца в области низких температур связано со снижением электронной составляющей теплопроводности, вследствие снижения концентрации основных носителей (дырок), которое обусловлено их компенсацией электронами от висмута, перешедшего от антиструктурных дефектов в междоузлия. Причиной же роста теплопроводности для термообработанного образца в области более высоких температур является увеличение фоновой составляющей теплопроводности.

По литературным данным известно, что Вi в соединении  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , так же, как и Sb в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  образуют антиструктурный тип дефектов, располагаясь в позиции атомов Te. При образовании твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  с увеличением содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  антиструктурные дефекты Вi постепенно заменяются такими же дефектами Sb. Поскольку размер атомов Вi ( $r \sim 2,13 \text{ \AA}$ ) превышает размер атомов Te ( $r \sim 2,11 \text{ \AA}$ ), в деформированном экструзией твердом растворе  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  термообработка приводит к перераспределению антиструктурных дефектов, при которой Вi постепенно переходит из

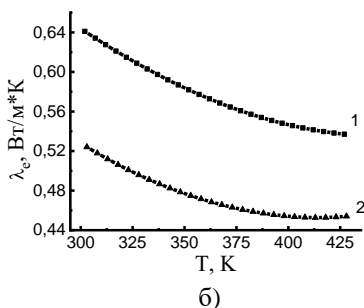
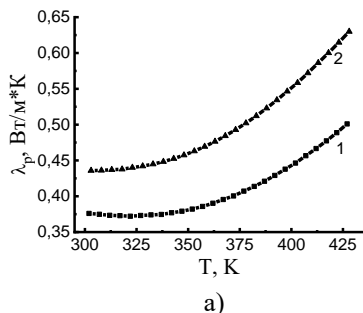


Рисунок 6 - Температурные зависимости фоновой (а) и электронной составляющей теплопроводности (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$  исследуемого термоэлектрика  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  р-типа проводимости представлены на рис. 7. Термоэлектрическая добротность полученного после термической обработки термоэлектрика (кривая 2) возрастает в области комнатных температур и снижается при повышении температуры выше 343 К по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1).

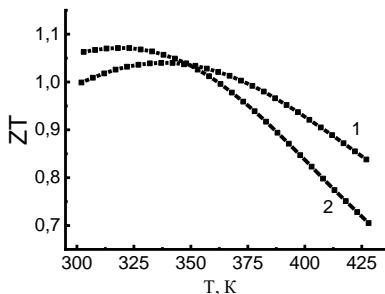


Рисунок - 7 Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2).

обработанного образца в исследованном интервале температур связано с увеличением концентрации носителей заряда (измерения эффекта Холла показали, что для экструдированного образца  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  термообработка приводит к повышению концентрации носителей заряда с  $1.53 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для исходного состояния до  $1.82 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для термообработанного).

В следующем разделе установлено, что термообработка материала n-типа проводимости, в отличие от р-типа, приводит к росту электрической проводимости и теплопроводности, и к снижению коэффициента Зеебека (рис. 8). Температурная зависимость электрической проводимости для образца термоэлектрика  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученного экструзией, уменьшается с ростом температуры (рис. 8 а, кривая 1). Термическая обработка приводит к повышению электрической проводимости во всем исследованном температурном интервале (кривая 2). Повышение электрической проводимости термо-

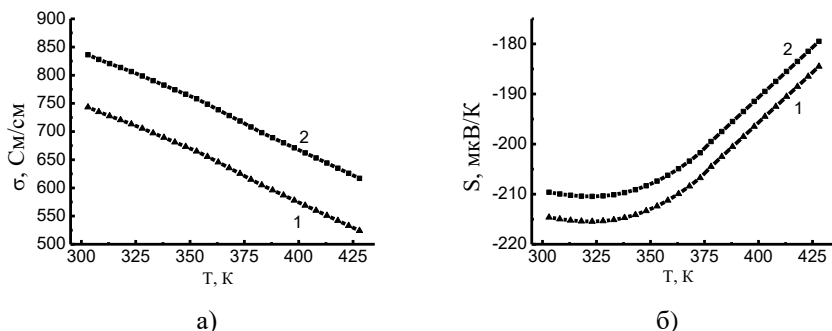
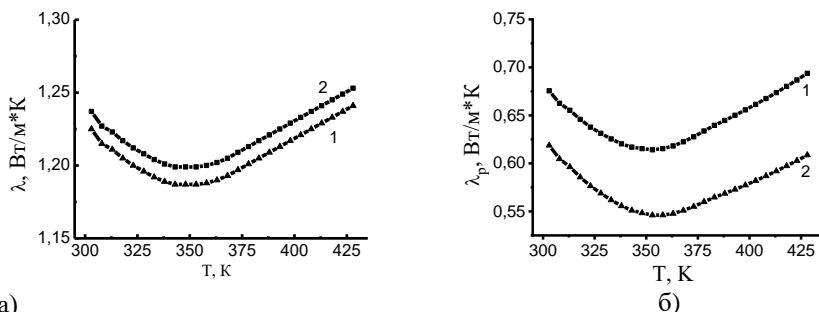


Рисунок 8 - Температурные зависимости электрической проводимости (а) и коэффициента Зеебека (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2).

В деформированном экструзией твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  термообработка также приводит к переходу  $\text{Bi}$  из антиструктурных мест в междоузлия, поскольку размер атомов  $\text{Bi}$  ( $r \sim 2,13 \text{ \AA}$ ) превышает размер атомов  $\text{Se}$  ( $r \sim 1,91 \text{ \AA}$ ), что и сопровождается ростом концентрации электронов.

На температурной зависимости коэффициента Зеебека для образца термоэлектрика  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученного экструзией, наблюдается максимум при  $T \sim 325 \text{ К}$ , высота которого понижается, а положение практически не изменяется после термической (кривая 2 на рис. 8б). Такая закономерность падения термоэдс, также связана с перераспределением неравновесных антиструктурных дефектов, то есть переходу висмута в междоузлия, приводящая к повышению концентрации носителей заряда.

На температурной зависимости коэффициента теплопроводности твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученного экструзией, до (кривая 1 на рис. 9а) и после термической обработки при  $T = 573 \text{ К}$  в течение 24 ч. (кривая 2) наблюдается минимум при  $T \sim 350 \text{ К}$ , значение которого несколько повышается, а положение практически не изменяется после термической обработки. Полученный результат свидетельствует о небольшом увеличении электронной составляющей, приводящем к увеличению теплопроводности.



а) Рисунок 9 - Температурные зависимости общей(а) и решеточной теплопроводности (б) экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

Фонная составляющей теплопроводности, рассчитанная по формуле (2), экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  до (кривая 1 на рис. 9б) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2) также изменяется от температуры по кривой с минимумом. Необычное изменение фоновой составляющей после термообработки, когда для полупроводника р-типа последняя растет, а для полупроводника n-типа – падает, обсудим ниже.

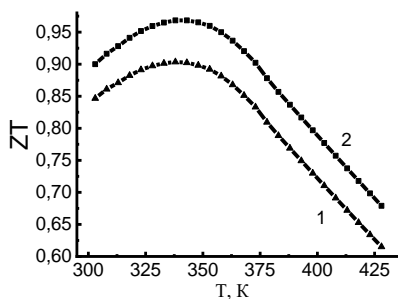


Рисунок 10 - Температурные зависимости термоэлектрической добротности ZT экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности ZT исследуемого термоэлектрика  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  представлены на рис. 10.

В следующем разделе рассмотрены результаты влияния термической обработки на подвижность носителей заряда и фоновую составляющую теплопроводности. Анализ температурной зависимости подвижности показал, что она подчиняется степенному закону  $\mu \sim T^n$ , показатель степени которой изменяется в пределах от  $-1,27$  до  $-1,32$ .

Анализ температурных зависимостей подвижности показал увеличение подвижности после термообработки для сплава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  по сравнению с исходным образцом после экструзии и уменьшение подвижности после термообработки для сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  по сравнению с исходным образцом после экструзии. Поскольку в процессе термической обработки меняется концен-

трация носителей заряда в исследуемых сплавах, то изменение подвижностей электронов и дырок также связывается с изменением электрон-фононного взаимодействия и уменьшением рассеяния на границах зерен в результате их роста. Термообработка экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  сопровождается снижением концентрации носителей заряда и ростом кристаллических зерен, что ведет к росту подвижности носителей заряда по сравнению с исходным образцом после экструзии как за счет ослабления электрон-фононного взаимодействия, так и за счет снижения рассеяния носителей на границах зерен.

В сплаве же  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  термообработка приводит к увеличению концентрации носителей заряда и росту размера кристаллических зерен, подвижность носителей заряда падает по сравнению с исходным образцом после экструзии за счет усиления электрон-фононного взаимодействия, и растет за счет снижения рассеяния носителей на границах зерен. В результате общее уменьшение подвижности не такое заметное, как увеличение для сплава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

Поскольку подвижность носителей заряда непосредственно связана с фононной составляющей теплопроводности, то последняя для исследуемых сплавов изменяется в процессе термической обработки аналогично подвижности носителей заряда: растет для сплава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  по сравнению с исходным образцом после экструзии и уменьшается после термообработки для сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  по сравнению с исходным образцом после экструзии.

Похожее изменение фононной составляющей теплопроводности с изменением подвижности говорит о том, что основными механизмами рассеяния фононов в исследуемом диапазоне температур являются рассеяние на свободных носителях заряда за счет фонон-электронного взаимодействия и на границах зерен. Поскольку термообработка экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  сопровождается снижением концентрации носителей заряда и ростом кристаллических зерен, фононная составляющая теплопроводности растет (кривая 2 на рис. 6 а) по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1 на рис. 6 а) как за счет ослабления рассеяния на свободных носителях заряда, так и за счет снижения рассеяния носителей на границах зерен.

В сплаве же  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  термообработка при температуре 573 К в течение 24 ч. приводит к увеличению концентрации носителей заряда и росту размера кристаллических зерен, фононная составляющая теплопроводности падает (кривая 2 на рис. 8 б) по сравнению с исходным образцом после экструзии (кривая 1 на рис. 8 б) за счет усиления рассеяния на основных носителях заряда, и растет за счет снижения рассеяния носителей на границах зерен.

В последнем разделе пятой главы проведен анализ полученных данных о проведенных испытаниях на сжатие экструдированных термоэлектрических сплавов до и после термообработки. На рис. 11 представлены диаграммы сжатия в координатах напряжение ( $\sigma$ ) – деформация ( $\varepsilon$ ) образцов термо-



электрических твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  (б) до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2).

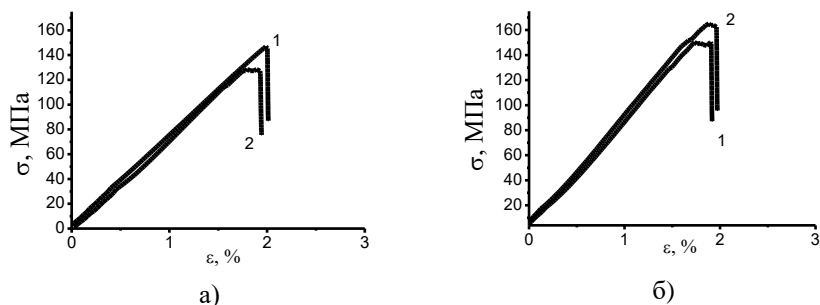


Рисунок 11 – Кривые  $\sigma$ – $\epsilon$  экструдированных образцов:  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  (б) до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч. (кривая 2)

Пластическая деформация металлов и сплавов происходит в основном за счет движения дислокаций, а упрочнение определяется их взаимодействием друг с другом и с остальными дефектами кристаллической решетки (границы зерна, двойники, примесные атомы и т.д.). В металлических поликристаллических материалах доминирующим механизмом взаимодействия дислокации с примесными атомами является упругое взаимодействие. В исследуемых полупроводниковых сплавах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$   $n$ -типа и  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости, помимо упругого взаимодействия добавляется электрическое (кулоновское). Поскольку термическая обработка в сплавах разной проводимости по-разному влияет на механические свойства, предполагается, что доминирующим типом взаимодействия дислокаций с точечными дефектами в исследуемых термоэлектриках является электрическое (кулоновское). Оборванные связи дислокаций при этом действуют как ловушки для носителей заряда. В исследуемом сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$   $n$ -типа эти связи захватывают электроны и тем самым создают кулоновское взаимодействие между дислокацией и положительно заряженными ионами примеси. Термообработка такого сплава приводит к росту концентрации свободных носителей заряда, о чем свидетельствуют результаты исследования эффекта Холла, а, следовательно, и к росту положительно заряженных ионов примеси. Подвижность дислокаций при этом снижается, что и приводит к росту предела прочности (Рис. 11 б).

В исследуемом сплаве  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости оборванные связи дислокаций захватывают дырки и тем самым создают кулоновское взаимодействие между дислокацией и отрицательно заряженными ионами примеси. Термообработка такого сплава приводит к снижению концентрации свободных носителей заряда, а, следовательно, и к снижению концентрации отрицательно заряженных ионов примеси. Подвижность дислокаций при

этом растет, что и приводит к снижению предела прочности и повышению пластичности материала (Рис. 11 а).

В **заключении** приведены основные результаты работы.

1. Синтезированы объемные твердые растворы  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости методами горячего прессования и экструзии, а также  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости методами зонной перекристаллизации и экструзии. Установлено, что метод экструзии в сравнении с методами зонной перекристаллизации и горячего прессования позволяет получить более мелкозернистую структуру с заданной ориентацией вдоль оси экструзии. Процесс интенсивной пластической деформации почти не влияет на процентное содержание отдельных химических элементов в термоэлектрических сплавах. Термическая обработка при 573 К в течение 24 часов экструдированных образцов не приводит к существенным изменениям структуры и не нарушает общую текстуру деформации, созданную в процессе пластической деформации.

2. Исследованы термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости, полученных горячим прессованием и экструзией, а также  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости полученных зонной перекристаллизацией и экструзией. Показано, что метод экструзии термоэлектрических материалов является наиболее приоритетным к применению в производстве в сравнении с зонной перекристаллизацией и горячим прессованием. Экструдированные материалы обладают наиболее высокими показателями предела прочности. Пластическая деформация позволяет добиться мелкозернистой, напряженной текстуры, что благоприятно влияет на термоэлектрические параметры и в частности, снижает теплопроводность вследствие рассеяния фононов на границах зерен.

3. Исследовано влияние термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 часов на термоэлектрические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости, полученных экструзией. Показано положительное влияние термической обработки на термоэлектрические параметры твердых растворов на основе Bi-Te-Se и Bi-Sb-Te. Термообработка твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости приводит к снижению электрической проводимости, концентрации носителей заряда, а также теплопроводности сплава p-типа, что приводит к суммарному росту термоэлектрической добротности  $ZT$  с 0,99 до 1,063. В твердом растворе n-типа проводимости термическая обработка приводит к увеличению проводимости и концентрации носителей заряда, но снижению теплопроводности, что также приводит к увеличению термоэлектрической добротности. В результате для твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-типа проводимости при температуре 343 К наблюдается рост максимальной термоэлектрической добротности  $ZT$  с 0,9 до 0,968.

4. Проведен анализ влияния термической обработки в вакууме на подвижность носителей заряда и фононную составляющую теплопроводности экструдированных сплавов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  n-

типа проводимости. Установлено, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к росту подвижности носителей заряда и фоновой составляющей теплопроводности в сплаве  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  р-типа и снижению данных параметров в сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа. Наблюдаемые закономерности связываются со снижением рассеяния носителей заряда и фононов на границах зерен в следствие роста кристаллических зерен, а также и с изменением электрон-фононного взаимодействия при изменении концентрации носителей заряда.

5. Исследовано влияние термической обработки при  $T=573$  К в течение 24 часов на механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  р-типа и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  n-типа проводимости, полученных экструзией. Установлено, что термическая обработка при  $T=573$  К в течение 24 часов приводит к снижению предела прочности с 150 МПа до 130 МПа и появлению площадки текучести для п/п р-типа и росту предела прочности исследуемого сплава с 150 МПа до 164 МПа и снижению пластичности для п/п n-типа. Наблюдаемые изменения связываются с изменением концентрации заряженных ионов приреси при их электрическом (кулоновском) взаимодействии с дислокациями.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

*Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. Белоногов Е.К., Гребенников А.А., Дыбов В.А., Костюченко А.В., Кушев С.Б., Сафонов И.А., Сериков Д.В., **Юрьев В.А.** Влияние фотонной обработки на структуру и субструктуру термоэлектрического материала  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  // Перспективные материалы. 2019. № 12. С. 31-38.
2. Belonogov E.K., Grebennikov A.A., Dybov V.A., Kostyuchenko A.V., Kushchev S.B., Serikov D.V., **Yuryev V.A.**, Safonov I.A Effect of photon treatment on structure and substructure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thermoelectric material // Inorganic Materials: Applied Research. 2020. Т. 11. № 2. С. 338-342.
3. Grebennikov A.A., Bocharov A.I., Makagonov V.A., Kalyadin O.V., **Yur'yev V.A.**, Korolev K.G. Improving the characteristics of thermoelectric generator batteries based on bismuth telluride by optimizing the parameters of hot pressing n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  // Сборнике: IOP conference series: materials science and engineering. The II "International Theoretical and Practical Conference on Alternative and Smart Energy". Voronezh, 2021. С. 12008.
4. **Юрьев В. А.**, Чуйко А.Г., Калинин Ю.Е., Гребенников А.А., Каширин М.А. Влияние термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  р-типа проводимости, полученного методом экструзии // Физика и техника полупроводников, 2024, том 58, вып. 2. С. 63-67.

*Статьи и материалы конференций*

5. **Юрьев В.А.**, Калинин Ю.Е. Зависимость микротвердости и плотности термоэлектрического материала n-типа проводимости от угла образующей конуса фильеры, полученного методом экструзии // Химия, физика и механика материалов. 2023. № 3 (38). С. 104-112.
6. **Юрьев В. А.**, Чуйко А.Г., Гребенников А.А., Калинин Ю.Е. Влияние термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  р-типа проводимости, полученного методом экструзии // Тезисы докладов

XVIII Межгосударственной конференции «Термоэлектрики и их применения – 2023 (ISCTA-2023), г. Санкт-Петербург, 11 – 14 сентября 2023. С. 85.

7. **Юрьев В.А.**, Дежина О.А., Жилова О.В. Повышение термоэлектрической добротности материала  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  путем термообработки в окислительной среде // В сборнике: Альтернативная и интеллектуальная энергетика: материалы II Международной научно-практической конференции (г. Воронеж, 16-18 сентября 2020 г.). С. 173-174.

8. **Юрьев В.А.**, Чуйко А.Г., Бородкин А.П., Гребенников А.А. Влияние отжига на термоэлектрический материал р-типа проводимости, полученный методом экструзии // Тезисы докладов 63 Научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. Воронеж, 2023. С.9.

9. Лопатин А.Ю., **Юрьев В.А.**, Гребенников А.А., Бочаров А.И., Бавыкин В.В. Влияние режимов кристаллизации на распределение элементов в теллуриде висмута n-типа // Материалы 61 Научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ. Воронеж, 2021. С.28-29.

10. Лопатин А.Ю., **Юрьев В.А.**, Гребенников А.А., Бочаров А.И., Бавыкин В.В. Влияние режимов прессования на термоэлектрические свойства теллурида висмута n-типа // Материалы 61 Научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ. Воронеж, 2021. С.51-52.

11. **Юрьев В. А.**, Калинин Ю. Е., Гребенников А.А. Механические свойства твердого раствора на основе теллурида и селенида висмута, полученного методом экструзии // Материалы 64 Научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ. Воронеж. 2024. С. 4.

Подписано в печать 11.12.2024г.

Формат А5. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж экз. Заказ № .

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»  
Отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ 394006 Воронеж, ул. 20-летия  
Октября, 84