

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по науке и инновациям
Национального исследовательского
технологического университета
«МИСИС»




М.Р. Филонов

“07” марта 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Юрьева Владислава Александровича на тему «Влияние условий получения на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ », представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Несмотря на то, что со времени открытия эффекта термоэлектрического охлаждения (эффекта Пельтье) прошло уже 190 лет, его широкое практическое использование началось лишь в последние десятилетия. Одной из причин, вызвавшей повышенный интерес к термоэлектрическому охлаждению, является абсолютная экологическая чистота этого метода преобразования энергии, в отличие от традиционного парокомпрессионного метода. Несмотря на то, что термоэлектрические холодильники не могут конкурировать с существующими механическими холодильниками по цене и эффективности, термоэлектрические охладители используются в ряде специальных приложений, и рынок термоэлектрических модулей растет. Ключевым элементом всех термоэлектрических охладителей являются полупроводниковые материалы, используемые для такого преобразования, к которым предъявляются высокие требования по термоэлектрической добротности и механическим свойствам. В связи с вышесказанным тема диссертации Юрьева В.А., основной целью которой является установление основных закономерностей 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 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ является **актуальной**.

К основным результатам, полученным автором, можно отнести следующие:

- 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 влияет на концентрацию основных носителей заряда, что было отнесено к миграции атомов Bi из антиструктурных позиций в междоузлия. Уменьшение концентрации дырок в сплаве $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа проводимости и увеличение концентрации электронов в сплаве $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n -типа проводимости приводит к росту максимальных значений 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 ~ 0.97 для сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$.

- 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 фононной составляющей теплопроводности в сплаве $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа и снижению данных параметров в сплаве $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n -типа. Предполагается, 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.

- 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 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа, а для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n -типа – к росту предела прочности с 150 МПа до 164 МПа и снижению пластичности. Наблюдаемые изменения было отнесено к изменению концентрации заряженных ионов примеси при их электростатическом (кулоновском) взаимодействии с дислокациями.

Теоретическая значимость заключается в том, что полученные закономерности дополняют знания о механизмах пластической деформации в полупроводниках.

Практическая значимость:

- Методом экструзии получены образцы твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -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.

- 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 *p*-типа. Для сплава *n*-типа данная термическая обработка приводит к увеличению удельной электрической проводимости и теплопроводности, но к снижению коэффициента Зеебека.

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

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертации обеспечивается применением современных методов для аттестации исследуемых образцов (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром, методики измерения теплопроводности, электропроводности, термоэдс, эффекта Холла и др.) и подтверждается воспроизводимостью результатов, их сопоставимостью с результатами работ других авторов. Обсуждение опирается на надёжно установленные факты и закономерности. Все выводы работы соответствуют содержанию разделов диссертации.

Рекомендации по использованию результатов работы

Полученные в диссертации новые знания в области термоэлектрических и механических свойств низкотемпературных термоэлектриков развивают представления о влиянии термической обработки на физические и механические свойства полупроводников и могут быть использованы такими научными и производственными коллективами, как НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (г. Москва), ФТИ им. Иоффе РАН, (г. С.-Петербург), «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (г. Москва), Белгородский государственный национальный исследовательский университет (г. Белгород) и др.

Изложенные в диссертации результаты хорошо обоснованы и прошли апробацию на международных, межгосударственных и внутривузовских конференциях. По теме диссертации автором опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science и рекомендованных ВАК, а также 7 тезисов докладов на международных конференциях. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**:

1. В автореферате отсутствуют ссылки на литературу даже в тех случаях, где они очень необходимы. Например, это касается утверждения о плотности дислокаций в материалах, полученных методом горячего

- прессования и экструзии (стр. 10), описании антиструктурных дефектов Bi («По литературным данным известно...», стр. 12).
2. Рис. 1 автореферата очень плохого качества. Обозначения рефлексов на диффрактограммах невозможно прочитать.
 3. Утверждение, что установка Netzsch LFA 467 «...позволяет проводить измерения теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоемкости различных материалов» (стр. 57) вызывает сомнение.
 4. В таблице 3.1 (стр. 65) представлены данные по микротвердости по Вискеру. Данная методика не описана в Главе 2.
 5. Не понятно, на основе какого анализа рентгеноструктурных данных (рис. 3.1) сделано заключение, что содержание основной фазы (твердый раствор $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$) составляет более 90 %.
 6. Не понятно, на основании какого анализа микрофотографий, представленных на рис. 3.3 и 3.6, сделан вывод о росте кристаллических зерен. Проводился ли анализ распределения зерен по размерам с использованием соответствующих экспериментальных установок или программного обеспечения?
 7. Принимая во внимание, что при $\varepsilon < 1\%$ кривые σ - ε образцов $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ совпадают (рис. 4.7), не понятно, почему модуль упругости образца, полученного экструзией ($E = 76$ ГПа) существенно отличается от модуля упругости образца, полученного горячим прессованием ($E = 65$ ГПа), см. таблицу 4.1.
 8. На стр. 87 утверждается, что температурная зависимость подвижности $\mu(T)$ носителей заряда (рис. 5.8) подчиняется степенному закону $\mu \sim T^{-n}$, где n варьируется от 1.27 до 1.32. Никаких аппроксимационных кривых, подтверждающих это утверждение, на рисунке не представлено.
 9. Несмотря на довольно обширный выбор букв греческого алфавита, в диссертации один и тот же символ используется для обозначения разных свойств (например, σ обозначает и электрическую проводимость и механические напряжения, λ обозначает и теплопроводность, и константу электрон-фононного взаимодействия).
 10. Просматривается небрежность в оформлении списка литературы, где работа Zhang et al., Nat. Phys. 5 (2009) 438 по топологическим изоляторам на основе халькогенидов висмута и сурьмы приводится 4 раза (см. ссылки [17], [19], [22] и [122]).
 11. Как в автореферате, так и в диссертации очень часто встречаются опечатки.

Заключение по диссертационной работе

Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, которая по актуальности поставленных задач, научной новизне и практической значимости, а также по количеству работ, опубликованных в открытой печати, соответствует квалификационным требованиям п. 9 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (со всеми последующими изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, а её автор, Юрьев Владислав Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Отзыв был рассмотрен и одобрен на заседании кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС) 03.03.2025 года, протокол № 11. Присутствовали на заседании: 11 человек. Результаты голосования: "за" – 11 человек, "против" – нет, "воздержались" – нет.

Заведующий кафедрой
функциональных наносистем
и высокотемпературных материалов
НИТУ МИСИС,
к.т.н., доцент



Кузнецов Денис Валерьевич

Контактная информация:

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, стр. 1

E-mail: fnshtm@misis.ru

Телефон: +7 495 955-00-49.