

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Юрьева Владислава Александровича

«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

Не смотря на довольно низкую эффективность, термоэлектрические устройства – термоэлектрические генераторы, преобразующие тепловую энергию в электрическую за счет эффекта Зеебека, и термоэлектрические охладители, преобразующие электрическую энергию в тепловую за счет эффекта Пельтье – находят коммерческое применение в нескольких специфических, но важных, отраслях техники, более того, в некоторых отраслях использование таких устройств является безальтернативным. До настоящего времени безальтернативным является использование радиоизотопных термоэлектрических генераторов в системах электропитания бортовой аппаратуры космических аппаратов, предназначенных для исследования дальнего космоса. Помимо использования в космических аппаратах, термоэлектрический способ генерирования электроэнергии применяется и при эксплуатации других энергопотребляющих устройств, также функционирующих в условиях ограниченного или полностью отсутствующего доступа к постоянному электроснабжению (автоматические метеостанции, морские маяки, глубоководная океанографическая аппаратура и т.д.). Наконец, утилизация сбросового тепла и преобразование его в электрическую энергию, например, в автомобильной технике для рекуперации тепловой энергии (утилизация тепла элементов выхлопной системы), также осуществляется с помощью термоэлектрических генераторов.

Термоэлектрическое охлаждение применяется в случаях, когда необходимо охлаждение с небольшой разницей температур или энергетическая эффективность охладителя не является ключевым параметром, а также в случаях, когда использование иных способов охлаждения с помощью радиаторов или компрессорных холодильных установок является невозможным (например, из-за ограниченных габаритов охлаждаемого устройства) или экономически нецелесообразным (когда не требуется большая мощность охлаждения). Достаточно широкое применение термоэлектрическое охлаждение нашло в микроэлектронике, где термоэлектрические модули охлаждения применяются для охлаждения теплонагруженных элементов электронных плат.

Основным недостатком термоэлектрических устройств является низкий коэффициент полезного действия, который, в свою очередь, связан с низкой эффективностью (термоэлектрической добротностью) используемого термоэлектрического материала. Повышение термоэлектрической добротности материалов – самая актуальная проблема термоэлектрического материаловедения и физики конденсированного состояния, на решение которой традиционно направлены основные усилия ученых и инженеров, занимающихся разработкой эффективных термоэлектриков и термоэлектрических устройств. Важным направлением решения этой проблемы является физически обоснованный выбор и оптимизация технологии получения термоэлектрических материалов, предназначенных для создания ветвей электронного и дырочного типа проводимости в термоэлектрических устройствах. Именно правильно выбранная и оптимизированная технология позволяет получить микроструктуру материала, особенности которой создают необходимые физические условия для реализации механизмов, улучшающих термоэлектрические свойства (электропроводность,



теплопроводность, термо-ЭДС). Общим недостатком подавляющего числа исследований, направленных на повышение термоэлектрической добротности материалов, является игнорирование механическими свойствами разрабатываемых материалов. Однако, хотя термоэлектрические свойства и являются основными для термоэлектриков, механические свойства также являются важными свойствами, зачастую определяющими коммерческий потенциал термоэлектрического материала. Неудовлетворительные механические свойства материала, пусть и обладающего превосходными термоэлектрическими характеристиками, не позволят довести такой материал для коммерческого использования.

Исходя из вышесказанного, можно утверждать, что диссертационная работа Юрьева В.А., целью которой являлось установление основных закономерностей влияния условий получения и последующей термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (дырочный полупроводник) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  (электронный полупроводник), является **актуальной**.

Характеризуя актуальность работы Юрьева В.А., также необходимо упомянуть, что работа выполнялась в АО «Корпорация НПО «РИФ» (г. Воронеж), которое является одним из ведущих отечественных предприятий, занимающееся разработкой и промышленным производством термоэлектрических устройств. То есть, можно утверждать, что диссертационное исследование Юрьева В.А. было выполнено в условиях, максимально приближенных к условиям реального промышленного производства, а используемые при выполнении диссертации технологии для получения образцов для исследования, либо уже являются промышленными технологиями, либо разрабатываются или модифицируются таким образом, чтобы соответствовать всем требованиям, предъявляемым к промышленным технологиям. Такая тесная связь исследований, представленных в диссертационной работе Юрьева В.А., с потребностями, особенностями и задачами реального производства обуславливают не только актуальность, но и высокую практическую значимость самой работы, и выгодно отличает ее от других подобных работ, в которых зачастую решаются задачи, хоть интересные для науки, но весьма далекие от реального использования на практике.

**Основным результатом** диссертационной работы Юрьева В.А., определяющим ее научную значимость, является разработка технологии, основанной на экструзии и предназначенной для получения образцов, как дырочного ( $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ), так и электронного типа проводимости ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ ), обладающих необходимым для практического использования в качестве полупроводниковых ветвей термоэлектрических устройств, сочетанием хороших термоэлектрических свойств и механических свойств.

Диссертационная работа Юрьева В.А. 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.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы по теме диссертационного исследования. В обзоре кратко рассмотрены основные термоэлектрические эффекты и особенности структуры и свойств основных низкотемпературных термоэлектрических материалов, проанализированы способы повышения термоэлектрической добротности материалов, дана краткая характеристика основных дефектов структуры в твердых телах, а также приведены необходимые сведения о способах получения материалов, исследуемых в диссертационной работе, и механических свойствах термоэлектриков.



Во Второй главе диссертации приведены сведения о способах получения исследуемых материалов и методах их исследования. Для получения исследуемых образцов использовали экструзию сплавов. Даны сведения о разработанной для проведения экструзии технологической оснастки и технологических параметрах процесса экструзии. В работе были определены особенности кристаллической структуры, фазового состава, элементного состава, микроструктуры, термоэлектрических (электропроводность, теплопроводность, коэффициент Зеебека, тип и концентрация основных носителей тока) и механических (испытания на сжатие и получение кривых «механическое напряжение-деформация») исследуемых образцов. В главе приведены сведения об используемых методах исследования и используемом оборудовании.

В Третьей главе приведены результаты исследованию кристаллической структуры, микроструктуры, и элементного состава и плотности образцов термоэлектрических материалов дырочного ( $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ) и электронного ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ ) типа проводимости, полученных различными способами (горячим прессованием, зонной перекристаллизацией и экструзией). Установлено, что полученные с помощью экструзии образцы имеют более мелкозернистую микроструктуру по сравнению с образцами, полученными другими способами. Образцы являются текстурированными, и ось текстуры совпадает с осью экструзии. Термическая обработка, выполненная при температуре 573 К не оказывает существенного влияния на микроструктуру экструдированных образцов.

Четвертая глава посвящена анализу результатов сравнительного исследования термоэлектрических и механических свойств образцов дырочного полупроводника  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , полученных с горячим прессованием и экструзией, и образцов электронного полупроводника  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученных с помощью зонной перекристаллизации и экструзии. Проанализировано влияние способа получения на термоэлектрические и механические свойства образцов. Экструдированные образцы обоих типов проводимости продемонстрировали лучшие механические свойства по сравнению с образцами, полученными по другим технологиям (горячее прессование для дырочного полупроводника и зонная перекристаллизация для электронного полупроводника). Влияние способа получения на термоэлектрические свойства образцов оказалось более сложным и неоднозначным и зависело от типа образца (электронный или дырочный). Общей особенностью экструдированных образцов обоих типов явилось снижение их теплопроводности, благоприятное для повышения термоэлектрической добротности. Изменение механических свойств и теплопроводности связываются с измельчением зеренной структуры образцов при экструдировании.

В Пятой главе рассмотрены результаты влияния термообработки, выполненной при температуре 573 К в течение 24 часов, на термоэлектрические и механические свойства экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ . Было установлено, что термообработка сопровождается изменением концентрации основных носителей заряда (уменьшением концентрации дырок в образцах  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и увеличением концентрации электронов в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ ), что объясняется с позиций изменения дефектной структуры образцов. Электропроводность образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  в результате термообработки падает, а коэффициент Зеебека и теплопроводность – растут. И напротив, электропроводность образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  в результате термообработки растет, а коэффициент Зеебека и теплопроводность – падают. Результирующее влияние термообработки на термоэлектрические свойства приводит к повышению термоэлектрической добротности экструдированных образцов. Также термообработка приводит к изменению механической прочности образцов. В частности, для термообработанных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  предел прочности уменьшается с 150 до 130 МПа и повышается пластичность, а для термообработанных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  предел прочности



увеличивается с 150 до 164 МПа и снижается пластичность. Изменения механических свойств объясняются на основе представлений об электростатическом взаимодействии ионов примеси с дислокациями.

В Заключении приведены основные результаты работы, и выводы, сделанные на основе анализа результатов.

Среди наиболее значимых научных результатов, представленных в оппонируемой диссертационной работе, можно выделить следующие результаты:

1. Особенности изменения микроструктуры, элементного состава и плотности образцов термоэлектрических материалов дырочного ( $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ) и электронного ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ ) типа проводимости, полученных различными способами (горячим прессованием, зонной перекристаллизацией и экструзией).

2. Результаты сравнительного анализа изменения термоэлектрических и механических свойств образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , полученных с помощью горячего прессования и экструзией, и образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ , полученных с помощью зонной перекристаллизации и экструзии. Экструдированные образцы, как электронного, так и дырочного типа проводимости, демонстрируют низкую теплопроводность, что благоприятствует повышению их термоэлектрической добротности, и повышенную механическую прочность, что важно с точки зрения улучшения эксплуатационных характеристик устройств, созданных на основе разрабатываемых в работе материалов.

3. Результаты исследования и анализа влияния термообработки, выполненной при температуре 573 К в течение 24 часов, на термоэлектрические и механические свойства экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ . Анализ основан на основе представлений об изменении дефектной структуры образцов в процессе обработки. Термообработка приводит к повышению термоэлектрической добротности экструдированных образцов.

Практическая значимость диссертационной работы Юрьева В.А. определяется, прежде всего, тем, что в работе обоснована возможность и перспективность применения основанной на экструзии технологии получения полупроводниковых материалов электронного типа проводимости ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ ) и дырочного типа проводимости ( $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ), предназначенных для создания полупроводниковых ветвей в низкотемпературных термоэлектрических устройствах. Технология позволяет получать материалы, обладающие необходимым для коммерческого использования сочетанием термоэлектрических и механических свойств, и может быть адаптирована к условиям промышленного производства материалов.

Выводы, сделанные по результатам диссертационной работы Юрьева В.А., создают необходимый научный задел для дальнейшего развития физических и технологических подходов к получению термоэлектрических материалов, направленных на формирование в материалах микроструктуры, особенности которой создают необходимые физические условия для реализации механизмов, позволяющих, во-первых, улучшить и оптимизировать термоэлектрические свойства, и во-вторых, поддержать механические свойства на уровне, необходимом для практического использования материалов.

Представленные в оппонируемой диссертационной работе научные результаты и сделанные на их основе выводы, являются обоснованными и достоверными, что обеспечивается использованием современных технологических способов получения и обработки исследуемых материалов, позволяющим получать образцы с воспроизводимыми свойствами, применением апробированных и взаимодополняющих методов исследования микроструктуры и физических свойств образцов, непротиворечивостью полученных экспериментальных результатов



известным физическим механизмам и моделям.

По диссертационной работе Юрьева В.А. можно высказать следующие замечания:

1. При изучении влияния термообработки на термоэлектрические и механические свойства исследованных в работе образцов использован единственный режим обработки (при температуре 573 К в течение 24 часов). Является ли этот режим оптимальным? Почему не были использованы другие режимы? Очевидно, что изменение температуры и длительности обработки позволили бы автору изучить влияние термообработки гораздо более подробно и точно выяснить механизмы влияния.

2. Автор утверждает, что экструдирование приводит к получению более мелкозернистых образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  и  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Наблюдаемое изменение зеренной структуры потом используется для объяснения особенностей термоэлектрических и механических свойств экструдированных образцов. Было бы желательно уйти от качественной оценки изменения зеренной структуры, а оценить средний размер зерна (например, с помощью анализа гистограмм распределения зерен по размерам, построенных с использованием РЭМ-изображений поверхности образцов).

3. Автор утверждает, что экструдированные образцы являются текстурированными. Судя по рис. 3.2 (а), образцы  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , полученные с помощью горячего прессования, также текстурированы. Для количественной характеристики степени текстурирования, наблюдаемого в исследованных образцах, целесообразно было бы оценить фактор Лотгеринга, рассчитываемый из анализа дифрактограмм.

4. Известно, что термоэлектрические свойства текстурированных образцов на основе теллурида висмута существенно отличаются от направления измерения свойств - вдоль или перпендикулярно оси текстуры. Очевидно, что для исследованных в работе образцов ось текстуры определяется направлением приложения давления. В каком направлении были измерены свойства образцов в настоящей работе?

5. Экструдирование материалов на основе теллурида висмута уже применялось, и в литературе есть соответствующие статьи. Было бы необходимо сравнить результаты влияния экструдирования на структуру и свойства образцов, полученные в настоящей работе, с результатами, представленными в литературе.

6. Температурные зависимости термоэлектрических свойств исследуемых образцов, представленные в настоящей работе, являются типичными для соединений на основе теллурида висмута. В частности, коэффициент Зеебека проходит через максимум, а теплопроводность через минимум при температурах в интервале 350-380 К. Эти особенности связаны с наступлением собственной проводимости при высоких температурах. Именно эта причина и вызывает появление этих особенностей. Автор про собственную проводимость не упоминает. Более того, автор определяет фононный вклад в теплопроводность на основе закона Видемана-Франца для всего исследуемого интервала температур. Полученные результаты приведены на рис. 4.3, 4.5 (б), 5.3 (б) и 5.6 (б). На всех представленных зависимостях имеется минимум. Однако, известно, что фононный вклад в теплопроводность должен уменьшаться с ростом температуры по закону  $T^{-1}$ . Появление минимума связано с неправильной обработкой данных (в обработке выше температуры минимума участвуют данные, которые связаны уже с биполярным вкладом в полную теплопроводность, а не с фононным).

7. При изучении влияния способа получения на термоэлектрические свойства исследуемых образцов необходимо было бы определить концентрацию основных носителей тока в образцах, полученных различными способами. Можно предположить, что дефектная структура образцов может зависеть от способа получения. А именно особенности дефектной



структуры и влияют на тип и концентрацию носителей тока.

8. Работа выглядит больше технологической, чем физической, и не все внутренние резервы для увеличения физического содержания в работе использованы. Как пример, автор объясняет изменение электропроводности и коэффициента Зеебека образцов после термообработки как следствие изменения концентрации основных носителей тока. Почему бы не привести формулы для электропроводности и коэффициента Зеебека для вырожденного полупроводника, откуда бы стало совершенно ясно, что именно изменение концентрации носителей тока и может объяснить наблюдаемое изменение электропроводности и коэффициента Зеебека?

Указанные замечания не уменьшают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы Юрьева В.А. в целом.

В диссертационной работе Юрьева В.А. соблюдается принцип соответствия цели и задач исследования, а также задач исследования и полученных научных результатов. Результаты диссертационной работы в полной мере опубликованы в 11 научных работах, из них 4 - в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Также результаты работы были представлены на 6 научных конференциях, из них 2 – международные конференции. Автореферат диссертации содержит все необходимые квалификационные разделы и полностью отражает содержание диссертационной работы.

Учитывая актуальность диссертационного исследования, практическую значимость и научную новизну полученных результатов, а также высокую квалификацию, проявленную соискателем в ходе выполнения диссертационного исследования, можно заключить, что диссертационная работа «Влияние условий получения на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ » удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. и соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (пункты 1 и 6), а ее автор Юрьев Владислав Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент, д.ф.-м., проф.

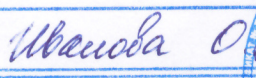
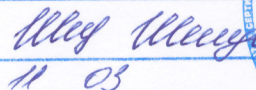
 Иванов О.Н.

Иванов Олег Николаевич, профессор кафедры материаловедения и нанотехнологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), доктор физико-математических (01.04.07 – Физика конденсированного состояния)

Адрес: 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85

Телефон (рабочий): +7(915) 570-83-67

Адрес электронной почты: Ivanov.Oleg@bsuedu.ru

личную подпись удостоверяю Специалист отдела кадрового обеспечения Управления организационного и и кадрового обеспечения «	
	

ОБЩЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

СМИСКОЙ