

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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

Использование высокопроизводительной технологии экструзии при производстве термоэлектрических материалов позволяет получить достаточно текстурированные термоэлектрические материалы с низким сопротивлением зернограницных контактов и высокой механической прочностью. Термоэлектрическая эффективность такого материала выше, чем у горячепрессованного и ненамного (2 - 8%) ниже направленно кристаллизованного. Материалы, полученные экструзией, имеют структурную разориентацию зерен, снижающую термоэлектрическую эффективность. Частично снижение термоэлектрической эффективности компенсируется снижением теплопроводности из-за рассеяния фононов на дефектах. Эффективным методом повышения термоэлектрической добротности является термическая обработка, которая, однако, может негативно сказаться на механической прочности. Учитывая вышесказанное, **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 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$, несомненно, является **актуальной**.

К основным результатам, полученным автором, и имеющим научную значимость, следует отнести:

1. 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. 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 мелкозернистой структурой, приводящей к снижению подвижности дислокаций.

2. 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. Показано, что соответствующая термообработка экструдированных твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ 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 p-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.

3. 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 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 фоновой составляющей теплопроводности в экструдированных твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$.

4. Исследовано влияние термической обработки на механические 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. Установлено, что 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 со 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, 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 $(ZT)_{\text{max}}$ 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 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$, как результат 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 n-типа проводимости.

Практическая значимость:

- Методом экструзии получены экспериментальные 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 термоэлектрическую добротность сформированных 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 р-типа и увеличению удельной электрической проводимости и теплопроводности, но к снижению коэффициента Зеебека для n-типа, приводящих к росту безразмерной термоэлектрической добротности ZT .

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

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертации обеспечивается применением современных методов для

аттестации исследуемых образцов (сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром, рентгенофазовый анализ, методики измерения эффекта Холла, электропроводности, теплопроводности, термоэдс, микротвердости и др.) и подтверждается воспроизводимостью результатов и статистической обработки результатов измерений. Обсуждение полученных результатов опирается на надежно установленные закономерности. Все выводы работы сделаны на современном научном уровне и соответствуют содержанию разделов диссертации.

Изложенные в диссертации результаты обоснованы и прошли апробацию на конференциях международного и национального уровня. 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 конференциях. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

По диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1. Недостаточно обоснованным видится выбор составов твердых растворов, изученных в работе. Например, информация, приведенная на странице 22 работы касающаяся оптимальности легирования твердых растворов $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_{3+x}$ p-типа и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ n-типа и значений термоэлектрической эффективности лишь отчасти дает обоснование составам, исследованным в проведенных экспериментах. В то же время на страницах 49-50 приводятся данные об актуальных прочностных свойствах состава $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$.

2. В работе, в частности в главе 3, не приводится детального обсуждения, например на основе количественных данных, по оценке зернистости, степени текстурированности в целом изученных материалов твердых растворов, подтверждающего сделанные выводы о механических свойствах.

3. В результате анализа влияния термической обработки в вакууме на 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 автор установил, что термическая обработка при $T=573$ К в течение 24 часов

приводит к росту фононной составляющей теплопроводности в сплаве $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа и ее снижению в сплаве $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ n-типа. Наблюдаемые закономерности автор связывает со снижением рассеяния фононов на границах зерен в следствие роста кристаллических зерен, а также и с изменением электрон-фононного взаимодействия при изменении концентрации носителей заряда. Если рост кристаллических зерен в работе подтвержден экспериментально, то для подтверждения влияния термической обработки на электрон-фононное взаимодействие желательно было провести исследования спектра оптического поглощения в ИК-области.

4. При обсуждении результатов механических испытаний материалов, полученных по разным технологиям, автор вводит понятие коэффициента упрочнения, однако численные значения данного параметра и влияния на него условий синтеза не приводит.

5. Механические свойства и изменение предела прочности исследованных термоэлектриков при термической обработке автор связывает с захватом оборванными связями дислокаций носителей зарядов и их кулоновским взаимодействием с заряженными ионами примеси. Данная механизм вполне возможен, но для точного его подтверждения желательно исследовать изменение плотности дислокаций при термообработке, для чего желательно было изучить микроструктуру до и после термообработки.

6. Работа содержит технические неточности, ошибки, опечатки и небрежностей. Так качество приводимых данных рентгеновской дифракции (изображений, например рисунок 3.1 и др.) не позволяет в полной мере оценить информацию о структуре изученных твердых растворов.

Однако, сделанные замечания носят уточняющий, технический или рекомендательный характер к работе, которая выполнена на высоком научном уровне и оставляет хорошее впечатление после ее изучения.

Заключение по диссертационной работе. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, которая по актуальности поставленных задач, научной новизне, теоретической и

практической значимости, достоверности полученных результатов, степени обоснованности выводов и рекомендаций, а также по объёму выполненных исследований и уровню работ, опубликованных в открытой печати, полностью соответствует квалификационным требованиям п. 9 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года (со всеми последующими изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой общей физики Воронежского государственного университета, доктор физико-математических наук, доцент

Турищев Сергей Юрьевич

12.03.2025 г.

Научная специальность:

01.04.10 – Физика полупроводников

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет».

Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1.

Тел.: +7 (473) 240-66-53

E-mail: tsu@phys.vsu.ru

