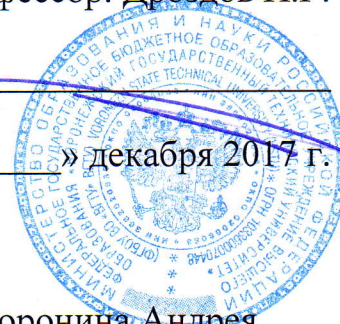


«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям ВГТУ  
д.т.н, профессор. Дроздов И.Г.

« \_\_\_\_\_ » декабря 2017 г.



### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Воронина Андрея Игоревича «Физические основы получения анизотропных твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы модифицированным методом Бриджмена и формирования термоэлементов на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников

Термоэлектрические генераторы, работающие на эффекте Зеебека, обладают такими уникальными достоинствами, как полная автономность, экологичность, высокая надежность и долговечность, достаточно высокие удельные энерго-весовые характеристики. Главный же недостаток термоэлектрических генераторов – их низкая эффективность, как правило, не превышающая ~ 10-12 %. Однако, даже не смотря на столь низкую эффективность, применение термоэлектрических генераторов постоянно растет. Более того, во многих случаях применение термоэлектрических генераторов является фактически безальтернативным (системы энергопитания космических объектов для освоения дальнего космоса, энергоустановки на морских и подводных объектах, различные устройства, удаленные от линий электропередач, например, функционирующие в условиях высокогорья и Крайнего севера и т.д.).

Низкая эффективность термоэлектрических генераторов, в первую очередь, определяется свойствами используемого термоэлектрического материала. Для эффективной термоэлектрической генерации за счет эффекта Зеебека, используемый материал должен обладать оптимальным сочетанием таких физических свойств, как высокая удельная электропроводность, высокое значение термо-ЭДС (или коэффициента Зеебека), низкая теплопроводность. К настоящему времени, только для ограниченного числа материалов удалось добиться удовлетворительного сочетания этих свойств, определяющих их термоэлектрическую добротность и делающих пригодными для коммерческого использования.

Параметры реальных термоэлементов зависят не только от эффективности используемых материалов, но и от физико-химических явлений, происходящих на границе раздела термоэлектрический материал -



контактный слой. При малых длинах ветвей термоэлементов существенную роль в термоэлектрической эффективности играет контактное сопротивление. Увеличение контактного сопротивления термоэлементов, может происходить вследствие диффузии примесей из коммутрующих материалов в пограничный слой термоэлементов. Достижение низкого контактного сопротивления и высокой адгезионной способности коммутационных слоев являются одной из важнейших задач технологии термоэлектрических преобразователей.

В связи с этим тема диссертации Воронина А.И., основной целью которой является выявление физических закономерностей формирования однородной анизотропной структуры при направленной кристаллизации халькогенидов висмута и сурьмы модифицированным методом Бриджмена в плоской полости и приконтактного слоя термоэлемента, устойчивого при температуре эксплуатации, несомненно, является **актуальной**.

В соответствии с поставленной целью диссертантом был решен ряд задач, включающий:

1. Установлены условия кристаллизации для получения поликристаллов с заданной текстурой и химически однородным составом.
2. Выполнено моделирование теплового профиля, формирующего фронт кристаллизации в плоской полости в модифицированном методе Бриджмена.
3. Разработана методика диагностики состава (макро- и микронеоднородности) и текстуры крупнозернистых слитков.
4. Установлено влияние нарушенного приповерхностного слоя на адгезию антидиффузионных слоев.
5. Изучены физико-химические процессы, протекающие в приконтактной области термоэлементов.

На основании большого объема проведенных экспериментальных исследований и их анализа автором получен ряд важных, принципиально **новых результатов**, среди которых наиболее интересными, на наш взгляд, являются следующие:

- Автором установлено, что управление формой фронта кристаллизации при выращивании термоэлектрических материалов на основе твердых растворов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  позволяет максимально использовать анизотропию электрофизических свойств, благодаря возможности формирования специальной текстуры, при которой плоскости спайности ориентируются не только вдоль оси роста, но и параллельно друг другу. Определены параметры кристаллизации, при которых подавляется дендритная кристаллизация, приводящая к микронеоднородности состава пластин n- и p- типа проводимости.

- Показано, что для применяемого в работе модифицированного метода Бриджмена существенным фактором, влияющим на формирование текстуры твердых растворов, является скорость кристаллизации и температурный градиент. Управление этими параметрами позволяет



получить текстуру, которая в значительной степени исключает наличие зерен с взаимоперпендикулярным расположением, что минимизирует термоупругие напряжения в объеме пластины.

- Для контролирования параметров кристаллизации предложен комплекс неразрушающих методов контроля структуры, включающий растровую и электронную микроскопию, рентгеновскую дифрактометрию, позволяющий точно определять текстуру и химическую микронеоднородность.

- Выявлено, что при электроэрозионной резке в результате термопластических деформаций может происходить рекристаллизация нарушенного слоя, в результате которой образуются зерна с неблагоприятной для высоких значений адгезии контактных слоев ориентировкой.

- На основе анализа причин отказа термоэлектрических модулей в результате разрушения термоэлементов *n*-типа проводимости показано, что при  $T > 170$  °C за счет поверхностной диффузии олова из припоя по незащищенной поверхности термоэлемента происходит образование легкоплавкой эвтектики BiSn, которая проникает в глубь материала по нарушенному слою, образованному в процессе электроэрозионной резки.

Отметим, что полученные в работе результаты представляются **достоверными**, а выводы и основные положения, выносимые на защиту - **обоснованными**, что, в частности, обеспечивается использованием современных методов исследования структуры и свойств материалов (сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, и наноиндентирование, метод Хармана для измерения термоэлектрических свойств), воспроизводимостью при повторении экспериментов и их согласованием с основными физическими закономерностями, известными в области выполнения работы, а также с результатами, представленными в научной литературе.

Диссертация включает в себя введение, четыре главы, заключение, список литературы, который состоит из 125 наименований и 1 приложения. Текст изложен на 171 странице машинописного текста и включает 78 рисунков и 16 таблиц.

*Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.*

Изложенные в диссертации результаты достаточно хорошо обоснованы и прошли *апробацию* на 9 международных и всероссийских конференциях. На основе проведенных исследований опубликовано двадцать научных работ, в том числе **одиннадцать** - в изданиях, *рекомендованных ВАК РФ*.

Основные результаты диссертационной работы основываются на исследованиях, выполненных лично или при непосредственном личном участии автора. Вклад в получение экспериментальных результатов заключается в проведении работ по кристаллизации, отжигу, электроэрозионной резки, нанесении металлизации, измерении электрофизических и механических свойств и других технологических операций. Автором в процессе работы предложены методы повышения



эффективности получения объемных термоэлектрических материалов, в частности, способ удаления нарушенного приповерхностного слоя.

**Практическое значение** результатов работы определяется тем, что в работе установлены режимы кристаллизации в плоской полости однородных анизотропных поликристаллических пластин и физико-химические причины, вызывающие разрушение приконтактной области термоэлементов в процессе эксплуатации, предложен комплекс неразрушающих методов оценки однородности состава и текстуры крупнозернистых поликристаллических слитков халькогенидов висмута и сурьмы.

Установленные в работе закономерности могут быть востребованы такими научными и производственными коллективами, как в ООО НПО «Кристалл» (г. Москва), ООО «Криотерм» (г. С.-Петербург), ФТИ РАН им. Иоффе, (г. С.-Петербург), Воронежский государственный технический университет, Корпорация НПО "Риф" (г. Воронеж) и др. Отдельные результаты работы могут быть использованы в учебном процессе, например, в курсе «Технология материалов электронной техники», читаемом студентам направления «Техническая физика».

Вместе с тем, диссертация не лишена **недостатков**, некоторые из которых отмечены ниже:

1. Положения, выносимые на защиту, сформулированы неудачно, поскольку не отражают формулировку установленных в работе физических закономерностей, а перечисляют результаты работы в общем виде.

2. При анализе изменения термоэлектрических свойств образцов *n* и *p*-типа проводимости от скорости кристаллизации, желательно было бы рассмотреть влияние условий кристаллизации на концентрацию носителей заряда. Эти данные можно было бы получить из результатов исследования эффекта Холла.

3. Термоэлектрические свойства материалов *n* и *p*-типа проводимости, полученные при разных скоростях кристаллизации, измерены при комнатной температуре, а для практического применения необходимы температурные зависимости термоэлектрических свойств, которые автор не приводит.

4. В тексте диссертации имеются также отступления от общепринятых правил оформления:

- некоторые подразделы оторваны от основного содержания работы (с. 27, 103, 129);

- после многих формул отсутствуют знаки препинания (например, 29. 30. 31 и др.);

- отдельные литературные источники, используемые в работе, оформлены без названия издательства (например, 122);

- в работе имеются отдельные опечатки (например, с. 40, 48, 58 и др.) и неудачные выражения (например, на с. 78).



Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы. Результаты диссертации имеют высокую научную значимость, поскольку работа направлена на решение одной из важных задач современной физики полупроводников – разработке устройств прямого преобразования тепловой энергии в электрическую.

**Заключение.** Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную для науки и практических применений тему. Новые научные результаты, полученные диссертантом в работе, имеют существенное значение для науки и практики в области физики полупроводников. Представленные выводы обоснованы. Диссертационная работа Воронина Андрея Игоревича соответствует шифру специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников» (пункты 1,2 и 4) и критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» Постановления Правительства Российской Федерации № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертационная работа была заслушана и обсуждена на заседании кафедры «Физика твердого тела» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» 29 ноября 2017 г. (протокол № 7). Присутствовало на заседании: 9 человек. Результаты голосования за проект отзыва: «за» - 9 человек, «против» - 0 человек, «воздержались» - 0 человек.

Зав. кафедрой «Физика твердого тела» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», заслуженный работник высшей школы, д.ф.-м.н., профессор



Калинин Юрий Егорович

Служебный адрес и телефон: 394026, г. Воронеж, Московский проспект, 14 (ауд. 225); [kalinin48@mail.ru](mailto:kalinin48@mail.ru); телефон: +7 (473) 246-66-47.

