

В диссертационный совет 24.2.435.01  
при Юго-Западном государственном  
университете

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу *Жежу Марины «Термоэлектрические свойства композитов на основе теллурида висмута с ферромагнитными включениями»*, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

### 1. Актуальность темы диссертационной работы

Применение термоэлектрических преобразователей энергии является одним из динамично развивающихся направлений экологически чистых или зеленых технологий. В этой связи особенно востребованы термоэлектрические материалы с наибольшей эффективностью для средних температур 300 – 500 К. Известные термоэлектрические материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы достигли предельных значений термоэлектрической добротности и дальнейшее повышение свойств могут быть обеспечены поиском возможности их повышения. Разработка термоэлектрических материалов как композиционных с ферромагнитными наполнителями благодаря дополнительным специфическим физическим эффектам может способствовать повышению термоэлектрической добротности. Особый интерес для повышения эффективности представляют термоэлектрические наноструктурированные материалы. Диссертационная работа Жежу Марины посвящена области исследований для совершенствования термоэлектрических материалов и, несомненно, является актуальной для современной науки, что подтверждается выполнением работы в соответствии с грантом, Программой по разработке перспективных материалов и госзаданием Минобрнауки России.

### Новизна исследования, результатов, выводов и рекомендаций, сделанных в работе

В процессе выполнения диссертационной работы автором были проведены экспериментальные исследования синтеза порошков на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с магнитоактивными включениями:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Ni}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Fe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9}+\text{Co}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Gd}$ . Для получения объемных образцов заданного

состава диссертант применил метод искрового плазменного спекания с предварительным измельчением в шаровой мельнице, что позволило сформировать структуру с включениями «ядро-оболочка». Установлено изменение внутренней структуры включений в композите  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9+0,33}$  масс. % Со при изменении температуры искрового плазменного спекания, которая обусловлена увеличением коэффициента диффузии Со. Определено увеличение содержания наполнителя в образцах композита  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+x\text{Ni}$  с  $x=0, 0,5, 0,85, 1,25$  и  $1,5$  масс. % за счет протекания импульсного тока через неоднородную среду при искровом спекании. Установлена зависимость концентрации электронов проводимости при увеличении содержания наполнителя в композите системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Ni}$  за счет увеличения концентрации легирующей примеси Ni и уменьшения доли «ядер Ni» во включениях.

## **2. Практическая значимость результатов работы для науки и производства**

Полученные Мариной Жежку новые сведения о разработке термоэлектрических композитов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с ферромагнитными включениями, изучении влияния их электрофизических и термоэлектрических свойств от условий получения во взаимосвязи с микроструктурой могут быть использованы для создания перспективных термоэлектрических материалов с высокой термоэлектрической добротностью.

## **3. Общая характеристика работы**

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, состоящей из трех глав, основных результатов и выводов. Общий объем диссертации – 154 страницы, включая 65 рисунков, 3 таблицы и библиографию, содержащую 190 наименований.

В **введении** диссертант обосновывает актуальность работы, её научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Также изложены методология и методы исследования, степень разработанности темы исследований, цели работы, основные задачи. Приводится личный вклад автора, данные по апробации работы, а также соответствие содержания работы паспорту специальности 1.3.11 Физика полупроводников.

В **первой главе** представлен литературный анализ, включающий сведения об основных термоэлектрических явлениях, особенности структуры и свойств композитов, термоэлектрические композиты, физические механизмы улучшения термоэлектрических свойств микро- и нанокомпозитов, термоэлектрические композиты с магнитоактивным наполнителем.

**Во второй главе** описаны методы получения образцов для исследований, включая синтез химическими методами исходных порошков матрицы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и ферромагнитных наполнителей, измельчение и перемешивание полученных порошков в шаровой мельнице с последующим искровым плазменным спеканием. В данной главе также описаны принцип работы оборудования для получения образцов, методы исследования фазового и элементного состава, кристаллической структуры с соответствующим оборудованием, определения плотности образцов, а также методы исследования термоэлектрических свойств и концентрации носителей заряда эффектом Холла. Термоэлектрические свойства были измерены автором в области температур 300–500 К.

**В третьей главе** представлены результаты изучения микроструктуры систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Ni}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Fe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9}+\text{Co}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Gd}$ . Полученный порошок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , состоял из гексагональных пластин толщиной ~100 нм. Порошок Ni представлял собой агломераты размером до 250 нм, а Fe – сферические частицы размером до 3 мкм. В результате искрового плазменного спекания были получены композиты на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , микроструктура которых имела включения Ni и Fe. Основная часть композита имела поликристаллическую структуру  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с размерами кристаллитов до 1 мкм, а распределенные в ней включения Ni и Fe достигали нескольких микрометров. Установлена различная ориентация кристаллитов вдоль и перпендикулярно направлению приложенного давления при искровом плазменном спекании. Показано с применением метода обратно рассеянных электронов, что включения имеют структуру «ядро-оболочка». Установлено изменение фазового состава композитов в процессе искрового плазменного спекания. Предложены механизмы формирования наполнителей «ядро-оболочка» за счет высокотемпературного диффузионного перераспределения компонентов матрицы и наполнителя, а также твердофазной реакции с образованием химических соединений ферромагнитных наполнителей с теллуром  $\text{NiTe}_2$ ,  $\text{CoTe}_2$ ,  $\text{FeTe}_2$ . Включения композита  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Gd}$  состоят только из Gd.

**В четвертой главе** описаны результаты изучения влияния наполнителя на микроструктуру и термоэлектрические свойства композита  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+x\text{Ni}$  при изменении состава наполнителя Ni от 0.5 до 1.5 масс.%. Установлено увеличение плотности и размеров наполнителя с увеличением его содержания в композите. Отмечено, что увеличение содержания Ni способствует преобразованию включений от большого «ядра» и тонкой «оболочки» до преобладающей «оболочки». Описано влияние наночастиц Ni на степень текстурирования материала. Обнаружено влияние увеличение содержания наполнителя Ni до 0.85 масс.% на увеличение концентрации электронов в данном композите. Установлено увеличение термоэлектрической добротности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+x\text{Ni}$  в сравнении с полученным идентичным способом

термоэлектрическом материале  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  за счет уменьшения удельного электросопротивления и теплопроводности при незначительном повышении термо-ЭДС.

В основных результатах и выводах работы приведены новые полученные результаты диссертационной работы.

#### 4. Основные замечания и вопросы по работе

1. В разделе 2 не приведены погрешности измерений плотности, удельного электросопротивления, термо-ЭДС и теплопроводности.

2. В теллуриде висмута и сплавах на его основе при высокотемпературных обработках происходит изменение содержания компонентов, что связано с испарением теллура. В свою очередь, изменение элементного состава приводит к формированию таких точечных дефектов, как вакансии и антиструктурные дефекты, которые также могут оказывать влияние на термоэлектрические свойства. Как учитывалось возможное влияние изменения содержания компонентов на полученные в работе результаты?

3. Кристаллическая структура теллурида висмута и сплавов на его основе является слоистой. Вследствие этого коэффициенты диффузии являются анизотропными и зависят от того, происходит ли диффузия вдоль или поперек слоев. Как учитывалась эта анизотропия при оценке коэффициентов диффузии атомов включений в матрице композитов?

4. В тексте диссертации приведены некоторые малопонятные и устаревшие термины.

С. 30 «*n*-тип  $\text{Bi}_{2-y}\text{Se}_y$  уступает по производительности  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  *p*-типа».

С. 59 и др. «зеренная структура». Термин «зерно» как характеристика мелких кристаллов в поликристаллическом металле применяется в металловедении. В полупроводниковом материаловедении, к которому относится работа, принято называть в поликристаллических материалах мелкие кристаллы кристаллитами.

С. 70 и др. Результаты картирования элементов Te, Bi и Fe, распределенных по «поверхности композита»  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+0,5$  масс. % Fe. Вероятно, диссертант имел ввиду, что наблюдали распределение элементов на отрезанной поверхности образца, которую предварительношлифовали, полировали и травили. Эта подготовленная часть образца характеризует распределение компонентов в его объеме.

5. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (далее – Положение), с учетом соответствия формуле специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников».

Указанные недостатки не снижают общей значимости диссертационной работы Жежу Марины «Термоэлектрические свойства композитов на основе теллурида висмута с ферромагнитными включениями», которая представляет собой завершенное научное исследования на актуальную тему.

Диссертационная работа Жежу Марины в соответствии с п. 9 раздела II Положения содержит решение научной задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значения для обоснованного поиска новых термоэлектрических материалов с высокими значениями добротности с учетом изучения микроструктуры полученных композитов, экспериментального измерения электрофизических параметров и термоэлектрических свойств, а также развития методов их получения для твердотельных преобразователей энергии.

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты, ее структура и содержание соответствует заявленной цели исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования. Основные научные результаты диссертации прошли апробацию и были представлены на российских и международных конференциях, опубликованы в 6 международных журналах с высоким импакт-фактором, которые относятся к квартилям Q1, Q2 и Q3 (Scripta Materialia, Journal of Solid State Chemistry, Materials Letters, Chinese Journal of Physics, Glass and Ceramics). Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации. Актуальность и новизна диссертации подтверждена поддержкой научными грантами РФФИ, программой «Приоритет 2030» и Государственным заданием Минобрнауки РФ.

В заключении стоит отметить, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертационная работа «Термоэлектрические свойства композитов на основе теллурида висмута с ферромагнитными включениями» полностью отвечает требованиям раздела II Положения, а по формуле и области исследования соответствует специальности 1.3.11 Физика полупроводников. Специальность 1.3.11 Физика полупроводников включает в себя физические основы методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур пониженной, примеси и дефекты в полупроводниках и композитных структурах, электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах, а именно:

- разработаны условия получения методом искрового плазменного спекания термоэлектрических композитов с ферромагнитными наполнителями  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Ni}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Fe}$ ,  $\text{Bi}_{2,1}\text{Se}_{0,9}+\text{Co}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Gd}$ ;
- установлено формирование в композите ферромагнитных включений

«ядро-оболочка» с твердофазным синтезом соединений с Тe, являющихся оболочкой включений.

– предложены физические механизмы воздействия ферромагнитных включений на изменения термоэлектрических и электрофизических свойств в полученных композитах.

В связи с вышеизложенным, считаю, что диссертационная работа на тему «Термоэлектрические свойства композитов на основе теллурида висмута с ферромагнитными включениями», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 Физика полупроводников в полной мере соответствует всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с Положением, а ее автор Жежу Марина заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 Физика полупроводников.

Официальный оппонент *Жежу* Геннадий Николаевич Кожемякин  
Доктор технических наук,  
научная специальность 05.27.06 *17.02.2023г.*  
Технология, оборудование и  
производство электронной техники,  
профессор, ведущий научный  
сотрудник Лаборатории  
Космического материаловедения ИК  
РАН – филиала ФГУ «Федеральный  
научно-исследовательский центр  
«Кристаллография и Фотоника»  
РАН».

Почтовый адрес:

Лаборатория Космического материаловедения ИК РАН, Филиал ФГУ  
«Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и  
Фотоника» РАН»

248640, г. Калуга, улица Академическая, д. 8.

Тел. ++7-910-705-19-17

E-mail: [genakozhemyakin@mail.ru](mailto:genakozhemyakin@mail.ru)

Подпись д.т.н., профессора Кожемякина Г.Н. заверяю:



Руководитель Лаборатории Космического материаловедения ИК РАН  
филиала ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, к.ф.-м.н.

*Супельняк*

Супельняк С.И.