

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.435.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ЮГО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 16.03.2023 г. № 2

О присуждении Жежу Марине, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Термоэлектрические свойства композитов на основе теллурида висмута с ферромагнитными включениями» по специальности 1.3.11. Физика полупроводников принята к защите 22.12.2022 года, протокол №7 диссертационным советом 24.2.435.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Юго-Западный государственный университет», Минобрнауки России, адрес: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012 года.

Соискатель, Жежу Марина 1993 года рождения. Гражданка Российской Федерации. В 2016 году поступила в Белгородский государственный национальный исследовательский университет, который окончила в 2018 году по направлению подготовки 04.04.01 «Химия». С 1 сентября 2018 года по 31 августа 2022 года обучалась в очной бюджетной аспирантуре Белгородского государственного национального исследовательского университета по направлению подготовки 03.06.01 «Физика и астрономия», программа подготовки «Физика конденсированного состояния». В настоящее время работает инженером лаборатории термоэлектрических материалов и структур федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет».

Диссертационная работа выполнена на кафедре теоретической и экспериментальной физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – Иванов Олег Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры материаловедения и нанотехнологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет».

Официальные оппоненты:

1. Кожемякин Геннадий Николаевич, доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории космического материаловедения института кристаллографии РАН - филиала федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский

центр «Кристаллография и фотоника» РАН»;

2. Мишук Сергей Васильевич, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры информатики, информационных технологий и защиты информации института естественных математических и технических наук федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Липецкий государственный педагогический университет имени П.П. Семенова-Тян-Шанского»

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург в своем положительном отзыве, утвержденном заместителем директора ФТИ им. Иоффе 22.02.2023 г. доктором физико-математических наук, профессором Брунковым Павлом Николаевичем, подписанном доктором физико-математических наук, главным научным сотрудником лаборатории физики термоэлементов Бурковым А.Т., кандидатом физико-математических наук, научным сотрудником лаборатории физики термоэлементов Новиковым С.В., кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником лаборатории физики термоэлементов Ивановым Ю.В. указала, что диссертационная работа Жежу Марины «Термоэлектрические свойства композитов на основе теллурида висмута с ферромагнитными включениями» является научно-квалификационной работой и представляет собой самостоятельное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком научном уровне. Работа удовлетворяет критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, которые установлены пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842, а ее автор Жежу Марина заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

Соискатель имеет 6 опубликованных работ в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 11 материалов и тезисов конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Иванов О.Н. Особенности микроструктуры металлокерамического композита на основе матрицы из термоэлектрического теллурида висмута и ферромагнитного наполнителя / Иванов О.Н., Япрынцеv М.Н., Васильев А.Е., Жежу М., Новиков В.Ю., Даньшина Е.П. // Стекло и керамика. – 2021. – № 11. – С. 23-29.

2. Иванов О.Н. Термоэлектрические свойства металлокерамического композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Gd}$ / Иванов О.Н., Япрынцеv М.Н., Васильев А.Е., Жежу М. В., Ховайло В. В. // Стекло и керамика. – 2022. – № 5. – С. 31-37.

3. Yaprintsev M. Enhanced thermoelectric efficiency of the bulk composites consisting of “ Bi_2Te_3 matrix” and “filler Ni@NiTe_2 inclusions” / M. Yaprintsev, A.Vasil'ev, O. Ivanov, M. Zhezhu, E.Yaprintseva, V. Novikov // Scripta Materialia. – 2021. – Vol. 194. – P. 113710(1)-113710(4).

4. Zhezhu M. Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and thermoelectric properties of the cermet composites consisting of

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ matrix and $\text{Co}@Co\text{Te}_2$ inclusions / M. Zhezhu, A. E. Vasil'ev, M. N. Yaprntsev, O. N. Ivanov, V. Novikov // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – Vol.305. – P 122696(1)-122696(9).

5. Yaprntsev M. Forming the locally-gradient $\text{Ni}@Ni\text{Te}_2$ domains from initial Ni inclusions embedded into thermoelectric Bi_2Te_3 matrix / M. Yaprntsev, A. Vasil'ev, O. Ivanov, M. Zhezhu, E. Yaprntseva, V. Novikov // Materials Letters. – 2021. – Vol. 290. – P. 129437(1)-129437(4).

6. Ivanov O. Features of microstructure and thermoelectric properties of the cermet composites based on grained Bi_2Te_3 matrix with locally-gradient $\text{Ni}@Ni\text{Te}_2$ inclusions / O. Ivanov, M. Yaprntsev, A. Vasil'ev, M. Zhezhu, V. Novikov // Chinese Journal of Physics. – 2022. – Vol. 77. – P. 24–35.

На диссертацию и автореферат поступили 6 отзывов от:

1. кандидата физико-математических наук Ераносяна Мкртчича Александровича, руководителя инновационного центра нанонауки и технологий института химической физики национальной академии наук им. А.Б. Налбандяна Республики Армения, отзыв положительный. Имеется замечание: в автореферате приведен анализ термоэлектрических свойств композитов только одной системы – $\text{Bi}_2\text{Te}_{3+x}\text{Ni}$. Представляется целесообразным изучить и сравнить эти свойства для разрабатываемых композитов всех систем. Сравнительный анализ термоэлектрических свойств композитов с наполнителем различных типов позволил бы автору сделать аргументацию предлагаемых механизмов влияния наполнителя на термоэлектрические свойства более убедительной и обоснованной.

2. кандидата технических наук Ивановой Лидии Дмитриевны, ведущего научного сотрудника ИМЕТ РАН, отзыв положительный. Имеются следующие замечания: Марина Жежу частично проанализировала термоэлектрические свойства композита Bi_2Te_3 с Ni, для которого при содержании 0,5 масс. % Ni, получено почти двукратное увеличение термоэлектрической добротности при 400 К (от 0.3 до 0.67), однако, это может быть связано не только с действием легирования, но и с обеднением матрицы теллуrom. Кроме того, при искровом плазменном спекании возможно нарушение слоистой структуры зерен, их края становятся округлыми, что также может влиять на термоэлектрические свойства. Интересно было бы в дальнейшем продолжить исследования термоэлектрических свойств твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ легированного Co. Согласно данным работы [Zhezhu, M. Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and thermoelectric properties of the cermet composites consisting of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ matrix and $\text{Co}@Co\text{Te}_2$ inclusions / M. Zhezhu, A. E. Vasil'ev, M. N. Yaprntsev, O. N. Ivanov, V. Novikov // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – Vol.305. – P 122696(1)-122696(9)] этот материал имеет довольно высокую термоэлектрическую добротность при комнатной температуре.

3. доктора физико-математических наук Калинина Юрия Егоровича, профессора кафедры твердотельной электроники ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», отзыв положительный. Имеются следующие замечания: во-первых, включения в исследованных в работе композитах имеют микронный размер, т.е. композиты являются

микрокомпозитами. Переход к наноразмерным включениям (к нанокомпозитам) позволил бы значительно усилить размерные эффекты в транспортных свойствах композитов, также дающие существенный вклад в их термоэлектрическую добротность. Во-вторых, при изучении влияния температуры спекания на микроструктуру композита системы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}+\text{Co}$ было бы целесообразным изучить ожидаемые изменения концентрации электронов так как диффузия Co вглубь матрицы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ должна сопровождаться легирующим эффектом.

4. доктора физико-математических наук Федорова Виктора Александровича, заслуженного деятеля науки РФ, профессора кафедры теоретической и экспериментальной физики «Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина», отзыв положительный. Имеется следующее замечание: из текста автореферата не понятно по каким критериям определялась температура спекания и влияет ли ее изменение на качество композитов и их структурное состояние.

5. доктора физико-математических наук Немова Сергея Александровича, лауреата Государственной премии РФ, профессора высшей школы физики и технологий материалов института машиностроения, материалов и транспорта «Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого», отзыв положительный. Имеются следующие замечания: (1) Для оценки коэффициентов диффузии атомов наполнителя в матрице композитов использовало изображения типичных включений определенного размера, полученные с помощью растровой электронной микроскопии. Однако размеры различных включений не являются одинаковыми, а распределены в некотором интервале. Как в этом случае выбирали типичные включения? (2) Из результатов работы следует, что рассеяние электронов на магнитных моментах ферромагнитных включений может оказывать заметное влияние на коэффициент Зеебека композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Ni}$. Логично предположить, что такое рассеяние будет также давать свой вклад и в холловскую подвижность электронов. Обнаружение такого вклада сделало бы вывод автора о существовании магнитного рассеяния электронов более убедительным. Однако влияние наполнителя на холловскую подвижность электронов в работе не проанализировано. (3) Из текста автореферата следует, что исследованные в диссертационной работе образцы представляли собой существенно неоднородные материалы, однако для анализа физических свойств автор использует формулы, справедливые для однородных кристаллов. Подобный подход целесообразно было бы обосновать.

6. доктора физико-математических наук Ховайло Владимира Васильевича, профессора кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»», отзыв положительный. По автореферату диссертации замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обуславливается их авторитетностью и компетентностью в области получения и исследования свойств термоэлектрических материалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая научная идея, заключающаяся в формировании в термоэлектрических композитах на основе теллурида висмута с ферромагнитным наполнителем, специфической микроструктуры, представленной локально-градиентными включениями наполнителя типа «ядро-оболочка», хаотически распределенными в термоэлектрической матрице; особенности микроструктуры композитов позволяют реализовать специфические физические механизмы влияния на термоэлектрические свойства композитов;

доказано наличие закономерностей влияния температуры спекания и содержания наполнителя на особенности внутренней структуры локально-градиентных включений типа «ядро-оболочка» термоэлектрических композитов на основе теллурида висмута с ферромагнитным наполнителем;

предложен оригинальный подход для анализа влияния концентрации ферромагнитного наполнителя на внутреннюю структуру локально-градиентных включений типа «ядро-оболочка» в композите системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Ni}$, основанный на представлении о локальном перегреве включений в процессе искрового плазменного спекания электрически-неоднородных полупроводниковых материалов;

введен термин «локально-градиентные включения», характеризующий особенности распределения элементного состава включений типа «ядро-оболочка», формирующихся в процессе высокотемпературного диффузионного перераспределения атомов материалов матрицы и наполнителя в процессе искрового плазменного спекания термоэлектрических композитов на основе теллурида висмута с ферромагнитным наполнителем.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изложены доказательства формирования локально-градиентных включений наполнителя типа «ядро-оболочка», состоящих из металлического «ядра» и «оболочки» теллурида металла в термоэлектрических композитах систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Ni}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Fe}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9}+\text{Co}$;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс базовых методов исследования, включающий рентгенофазовый анализ, растровую электронную микроскопию, метод дифракции обратно рассеянных электронов, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, четырех-зондовый метод измерения удельного электрического сопротивления, дифференциальный метод измерения коэффициента Зеебека, метод лазерной вспышки для определения полной теплопроводности, исследование эффекта Холла для определения концентрации основных носителей тока, позволяющий идентифицировать особенности и закономерности формирования микроструктуры и термоэлектрических свойств термоэлектрических композитов на основе теллурида висмута и ферромагнитного наполнителя;

изучены связи между особенностями протекания импульсного электрического тока в процессе искрового плазменного спекания электрически-неоднородного композита системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3+x\text{Ni}$, приводящего к локальному перегреву включений наполнителя, и закономерностями изменения внутренней структуры включений в образцах композита с различным содержанием наполнителя;

раскрыты механизмы влияния особенностей внутренней структуры включений наполнителя типа «ядро-оболочка» на термоэлектрические свойства композита системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Ni}$: (1) изменение концентрации электронов проводимости за счет локального градиентного легирования материала матрицы атомами наполнителя и (2) рассеяние электронов на магнитных моментах атомов «ядер» включений, действующего дополнительно к механизму рассеяния электронов на акустических фоновых.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что:

разработана технология получения термоэлектрических композитов с ферромагнитным наполнителем, основанная на использовании метода искрового плазменного спекания исходных порошков материалов матрицы и наполнителя;

определены перспективы практического использования термоэлектрических композитов с ферромагнитными включениями в термоэлектрических электрогенераторных устройствах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены на сертифицированном оборудовании: рентгеновский порошковый дифрактометр Rigaku Smartlab, растровый электронный микроскоп Quanta 600 с системой микроанализа EDAX TRIDENT XM 4, состоящей из энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения Octane Elect Plus фирмы EDAX и детектора обратно рассеянных электронов (BSED, back scattering electrons detector), установка для измерения термоэлектрических характеристик ZEM-3, установка для измерения теплопроводности TC-1200H, установка для изучения эффекта Холла Cryogen Free, с его надлежащей калибровкой, с воспроизводимостью получаемых результатов в различных условиях;

установлено обоснованное качественное, количественное совпадение полученных данных с теоретическими моделями и опытными результатами других авторов;

использованы современные стандартные аппаратные и программные средства сбора, обработки экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в проведении основного объема экспериментальных исследований, включая синтез исходных порошков матрицы и наполнителя с последующим получением из них композитов различных систем методом искрового плазменного спекания, подготовку образцов для исследований и проведение исследований микроструктуры, фазового и элементного состава и термоэлектрических свойств образцов, обработке и анализе результатов исследования, подготовке материалов для

статей и докладов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: необходимость более подробного анализа влияния неоднородностей структуры на термоэлектрические свойства разрабатываемых композитов, отсутствие анализа влияния размера частиц исходных порошков материалов матрицы и наполнителя на микроструктуру и свойства разрабатываемых композитов, необходимость указания погрешностей используемых методов исследования структуры и свойств композитов.

Соискатель ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию выбора состава термоэлектрических композитов с ферромагнитными включениями, способов их получения и использованных методов аттестации и исследования микроструктуры и свойств композитов.

На заседании 16.03.2023 г. диссертационный совет принял решение: за успешное решение важной научной задачи, направленной на разработку термоэлектрических композитов на основе теллурида висмута с ферромагнитными наполнителями и установление особенностей, закономерностей и механизмов формирования микроструктуры и термоэлектрических свойств композитов, имеющей значение для развития физики полупроводников и термоэлектрического материаловедения, присудить Жежу Марине ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них – 7 докторов наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников, участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 15, против присуждения ученой степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета
24.2.435.01

Кузьменко Александр Павлович

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.435.01

Кочура Алексей Вячеславович

«16» марта 2023 года

