

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Челябинский
государственный университет»

кандидат химических наук,
доцент

Бирюков А.И.

2026 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет» о диссертации Ханиной Александры Сергеевны «Влияние параметров синтеза, гетеровалентного замещения и вакансий на термоэлектрические свойства слоистых оксиселенидов на основе Bi », представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников

Актуальность исследования

Хорошо известно, что многочисленные достоинства термоэлектрических генераторов, такие, как надежность, экологичность, бесшумность работы, возможность масштабирования, в значительной мере нивелируются их главным недостатком - низким коэффициентом полезного действия, не превышающим, как правило, 10 %. В свою очередь, коэффициент полезного действия термоэлектрических генераторов определяется термоэлектрической добротностью используемого термоэлектрического материала. Для эффективной термоэлектрической генерации, используемый материал должен обладать высокой удельной электропроводностью, высоким значением термо-ЭДС и низкой теплопроводностью. Кроме этого, материал

должен быть устойчив к окислению. Существует ограниченное число материалов, в которых сочетание этих свойств оказывается приемлемым для их практического применения в качестве термоэлектриков. Как правило, это неорганические материалы, многие из которых, несмотря на удовлетворительные термоэлектрические свойства, достаточно дороги, зачастую токсичны и требуют сложных и, опять же, недешевых технологических способов получения. Поэтому перспективным направлением современного термоэлектрического материаловедения является разработка оксидных термоэлектриков, которые как правило дешевые и легко синтезируются.

Таким образом, диссертационная работа Ханиной А.С., посвященная установлению закономерностей влияния параметров синтеза, вакансий и замещений на термоэлектрические свойства оксиселенидов *n*- и *p*-типа является актуальной.

Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 286 наименований. Общий объём работы – 132 страниц, включая 41 рисунок и 6 таблиц.

Введение содержит обоснование актуальности исследования, цель работы, решаемые задачи, научную новизну полученных результатов, их теоретическую и практическую значимость, методологию исследования и положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой содержательный обзор литературы по оксидным термоэлектрическим материалам на основе BiCuSeO и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Подробно рассматриваются различные методы синтеза и обсуждаются термоэлектрические характеристики обеих систем. Особое внимание уделено вопросам подходам к повышению термоэлектрической добротности этих материалов за счет легирования, дефектной инженерии и наноструктурирования.

Глава 2 посвящена экспериментальным методикам, использованным в ходе исследования. Описаны методы получения объемных термоэлектрических материалов на основе BiCuSeO и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Приведено подробное описание методик для анализа микроструктуры, фазового и элементного состава синтезированных образцов, а также методик, используемых для исследования термоэлектрических свойств.

Глава 3 содержит результаты исследования оксиселенидов как *p*-типа, так и *n*-типа проводимости, синтезированных с использованием методов твердофазного синтеза. Представлены результаты исследований серии образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$ ($x = 0, 0.02, 0.06$ и 0.08), в которых наряду с замещением висмута свинцом (Pb_{Bi}) были введены вакансии меди (V_{Cu}), а также результаты исследования влияния содержания Se в образцах $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ на термоэлектрические свойства.

Глава 4 посвящена результатам исследования влияния параметров механохимического синтеза на термоэлектрические свойства оксиселенидов. Показано, что увеличение соотношения массы порошка к массе размольных тел при высокоэнергетическом шаровом размоле приводит к значительному уменьшению среднего размера зерна синтезированных объемных образцов.

В главе 5 обсуждаются экспериментальные данные исследований термоэлектрических характеристик оксиселенидов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$, полученных разными методами, а также влияние вакансий селена V_{Se} на эти свойства. Показано, что образование вакансий селена является ключевым фактором для оптимизации электрических свойств материалов.

В заключении сформулированы **основные результаты работы** и намечены перспективы дальнейших исследований.

Научная новизна

1. Подбор параметров механохимического синтеза, а именно увеличение отношения массы порошка к массе размольных тел, позволяет понизить теплопроводность за счёт уменьшения среднего размера зерна и повысить электропроводность за счёт дополнительных носителей заряда,

возникающих из-за образования вакансий на позициях меди в соединении BiCuSeO.

2. Увеличение концентрации носителей заряда, достигаемое за счет замещение позиции висмута на свинец, (Pb_{Bi}) и введение вакансий на позиции меди (V_{Cu}) приводит к четырёхкратному увеличению термоэлектрического фактора мощности $PF = \alpha^2 \sigma$ в оксиселенидах $Bi_{1-x}Pb_xCu_{1-x}SeO$. Кроме этого, благодаря несущественному росту теплопроводности максимальное значение термоэлектрической добротности $zT = 0.75$ было достигнуто в $Bi_{0.92}Pb_{0.08}Cu_{0.92}SeO$.

3. Впервые проведены комплексные исследования микроструктуры, тепло- и электрофизических свойств оксиселенидов n -типа $Bi_2O_2Se_{1-x}$ ($x = 0, -0.05, 0.05$), что выявило установить доминирующую роль вакансий селена в контроле концентрации и подвижности носителей заряда. Показано, что избыток селена ($x = -0.05$) подавляет образование вакансий за счёт снижения плотности дефектов, тем самым повышая общую теплопроводность. Напротив, дефицит селена ($x = 0.05$) резко увеличивает проводимость за счёт введения дополнительных носителей заряда, что в свою очередь приводит к росту термоэлектрической добротности zT до 0.6.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость заключается в комплексном исследовании микроструктуры, тепло- и электрофизических свойств оксиселенидов BiCuSeO p -типа и Bi_2O_2Se n -типа, что позволило установить доминирующую роль вакансий меди в BiCuSeO и селена в Bi_2O_2Se , а также гетеровалентного замещения на концентрацию и подвижность носителей заряда, которые определяют транспортные свойства этих материалов.

Практическая значимость обусловлена, в первую очередь подбором параметров высокоэнергетического шарового размола, который позволяет синтезировать порошки оксиселенидов n -типа Bi_2O_2Se и p -типа BiCuSeO всего за 25 минут. Эти результаты могут быть использованы при разработке масштабируемых методов получения новых или модифицированию

существующих термоэлектрических материалов с высокой термоэлектрической эффективностью и представляют интерес для организаций и научных учреждений, занимающихся разработкой и комплексным исследованием термоэлектрических материалов (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Воронежский государственный технический университет, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ООО «Криотерм» (г. Санкт-Петербург), НПО «Риф» (г. Воронеж).

Достоверность и надежность результатов

Научные результаты и сделанные на их основе выводы, являются обоснованными и достоверными, что обеспечивается применением технологических способов получения образцов разрабатываемых оксиселенидных материалов с воспроизводимыми свойствами, использованием апробированных и взаимодополняющих методов исследования структуры и свойств образцов, непротиворечивостью полученных результатов известным физическим представлениям и теориям.

Основные результаты диссертационной работы в полной мере отражены в 2 научных работах, опубликованных в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и рекомендованных ВАК РФ, а также представлены на 6 международных научных конференциях.

Автореферат точно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа не лишена недостатков, по которым можно высказать **следующие замечания:**

1. При обсуждении экспериментальных результатов измерений коэффициента Зеебека приводится формула под номером (2) (стр. 100), в которую входит эффективная масса m^* . При этом оценка значений эффективной массы в диссертационной работе не представлена.

2. Судя по рис. 25 (стр. 96), соотношение масс порошка и размольных шаров по-разному влияет на область когерентного рассеяния (ОКР). Так, для недопированного образца BiCuSeO значение ОКР понижается с ростом соотношения масс, а для образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ с $x = 0.125$ наоборот, значение ОКР растёт. Было бы целесообразно обсудить возможные причины такого различия.

3. В случае образцов, легированных барием, происходит формирование однофазного состояния даже при соотношении массы порошка к массе размольных шаров 1:10, в то время как в недопированном BiCuSeO в этом случае наблюдаются примесные фазы Bi_8Se_7 и CuO (рис. 24). Причина этого в диссертационной работе практически не обсуждается.

4. В работе не конкретизировано понятие «высокоэнергетического размола». Чем он отличается от обычного размола?

5. В ряде случаев сравнение полученных экспериментальных данных с данными, опубликованными в литературе, носит фрагментарный характер.

6. Как в диссертационной работе, так и в автореферате присутствуют опечатки и стилистические ошибки.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Ханиной Александры Сергеевны «Влияние параметров синтеза, гетеровалентного замещения и вакансий на термоэлектрические свойства слоистых оксиселенидов на основе Bi » является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи – экспериментальном исследовании микроструктуры, тепло- и электрофизических свойств оксиселенидов BiCuSeO p -типа и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ n -типа, что позволило установить роль вакансий, гетеровалентного замещения, а также параметров синтеза на термоэлектрические свойства этих материалов.

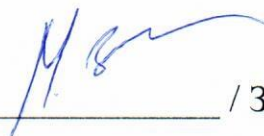
По своей актуальности, научной новизне, объёму и достоверности полученных результатов, практической значимости и уровню апробации диссертация соответствует требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), требованиям п. 2.1 Положения о присуждении учёных степеней в НИТУ МИСИС, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Ханина Александра Сергеевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «ЧелГУ» (протокол № 8 от «15» мая 2026 г.).

Доктор физико-математических наук,
профессор, доцент кафедры физики
конденсированного состояния,

 / Соколовский В.В. /

Доктор физико-математических наук,
доцент, ведущий научный сотрудник
кафедры физики конденсированного
состояния,

 / Загребин М.А. /


Подпись Соколовского В.В., Загребина М.А.
удостоверяю Аннотация
вернувший оригинал