

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
НИУ «МИЭТ»

профессор, д.т.н. С.А. Гаврилов



« 26 » мая 2022 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Элхули Абделмонеима Ибрагима Мансуба
«Термоэлектрические свойства сплавов Гейслера на основе FeVSb»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.11 - физика полупроводников

Актуальность темы диссертации

Диссертация Элхули Абделмонеима Ибрагима Мансуба посвящена исследованию влияния различных примесей на термоэлектрические свойства сплавов Гейслера FeVSb.

Ежегодно возрастающая потребность в энергетических носителях вынуждает тратить все больше ресурсов на поиск новых источников электроэнергии. К достоинствам термоэлектрических генераторов энергии и охлаждающих устройств относятся: отсутствие подвижных частей (преобразование происходит в самом термоэлектрическом веществе) и необходимости технического обслуживания, возможность изготовления термоэлектрических преобразователей микро/нано размеров, а соответственно, и их интеграции в электронные устройства (работоспособность не зависит от пространственного положения и гравитации). Полупроводниковые материалы на основе сплавов Гейслера в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные для практических применений. Совокупность данных о влиянии легирования переходными металлами на структурные, электрические, тепловые и гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера на основе FeVSb необходима для оптимизации химического состава и параметров синтеза для достижения практически значимых значений термоэлектрической добротности. В связи с этим, работа Элхули А.И.М., направленная на изучение таких явлений, является актуальной и значимой, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Результаты исследований могут быть использованы при разработке перспективных материалов с заданными свойствами на основе полупроводниковых сплавов Гейслера и родственных соединений.

Основные результаты диссертации и их новизна

1. Исследованы термоэлектрические и гальваномагнитные свойства следующих поликристаллических образцов (в интервале температур до 600 K):
 - легированных гафнием сплавов $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$;
 - легированных титаном сплавов $\text{Fe}(\text{V}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$;

- легированных ниобием сплавов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$.

2. Обнаружено, что

- замещение ванадия переходными химическими элементами приводит к увеличению степени рассеяния фононов, что позволяет значительно понизить теплопроводность исходного соединения;
- использование интенсивного механического помола при получении сплавов на основе FeVSb приводит к значительному увеличению электропроводности за счет увеличения концентрации основных носителей заряда;
- термоэлектрическая добротность zT исходного FeVSb возрастает на ~43 % при комплексном легировании переходными химическими элементами.

3. В рамках однозонной изотропной модели рассчитаны зависимости параметра рассеяния носителей заряда от температуры.

Публикации и апробация

Материалы диссертации докладывались на всероссийских и международных научных конференциях и опубликованы в 5 журнальных статьях, рекомендованных ВАК Российской Федерации, и индексируемых библиографическими базами данных Web of Science и Scopus (из них 4 статьи опубликованы в журналах, входящих в первый квартиль).

Достоверность полученных результатов

Основные результаты и выводы диссертации являются достоверными и обоснованными. Это подтверждается как широким охватом объектов, так и комплексным характером их исследования с применением современных экспериментальных методов изучения структуры и свойств веществ. Результаты исследований являются воспроизводимыми и хорошо согласуются с данными теоретических и экспериментальных исследований, полученных другими авторами.

Практическая значимость

Практическая значимость работы обусловлена тем, что в ней получены результаты по влиянию различных примесей на электрофизические параметры термоэлектрических материалов на основе сплавов Гейслера FeVSb. Совокупность данных о влиянии легирования титаном, гафнием и ниобием на структурные, транспортные, тепловые и гальваномагнитные свойства этих материалов необходима для оптимизации химического состава и технологического процесса изготовления термоэлектрических материалов на основе сплавов Гейслера. В работе показано, что примеси Ti, Hf и Nb приводят к существенному понижению теплопроводности исследованных материалов, а также позволяют увеличить термоэлектрическую добротность. Результаты исследований могут быть использованы при разработке перспективных материалов с заданными свойствами на базе полупроводниковых сплавов Гейслера и родственных соединений.

Содержание работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, включает список цитированной литературы из 108 ссылок. Объем диссертации составляет 127 страниц, включая 67 рисунков и 9 таблиц.

Во **Введении** рассматривается актуальность исследований, цели, задачи и научная новизна работы, положения, выносимые на защиту и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертационной работы. Приводится описание основных термоэлектрических эффектов (эффект Пельтье, эффект Зеебека и эффект Томпсона). Обобщены данные о свойствах современных термоэлектрических материалов. Особое внимание уделено структурным свойствам сплавов Гейслера и влиянию структурного упорядочения и структурных дефектов на термоэлектрические свойства этих сплавов. Описываются фазовая диаграмма тройной системы Fe-V-Sb и структурные свойства этих соединений.

В **главе 2** рассматриваются методика измерений и образцы. Описаны экспериментальные установки для синтеза образцов методом дуговой и индукционной плавки, а также метод спинингования из расплава. Приводится описание оборудования для получения порошков методом механического помола (планетарные мельницы) и их консолидации методом искрового плазменного спекания, и экспериментальные методики для исследования структурных свойств. Особое внимание уделено описанию установок для измерений температурных зависимостей теплопроводности, коэффициента Зеебека и электрического сопротивления в широком интервале температур и особенностям температурных измерений термоэлектрических параметров.

В **главе 3** представлены результаты экспериментальных исследований структурных и термоэлектрических свойств сплавов Гейслера на основе $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$). Приводятся результаты рентгеноструктурного анализа и измерений термоэлектрических свойств всех указанных образцов. Установлено, что все исследуемые образцы содержали фазу Гейслера в качестве основной. Электропроводность всех образцов уменьшается с повышением температуры, демонстрируя металлический тип проводимости. Коэффициент Зеебека нелегированного FeVSb имеет отрицательные значения, указывая проводимость n -типа. Показано, что значения коэффициента Зеебека S для легированных гафнием сплавов $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ становятся положительными, что объясняется тем фактом, что в Hf на внешнем электронном уровне находится на один электрон меньше, чем в V.

Глава 4 посвящена изучению влияния легирования титаном на термоэлектрические свойства $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$). Рентгеноструктурные исследования показали, что во всех сплавах основной фазой является фаза Гейслера, соответствующая кристаллической структуре типа MgAgAs. Было обнаружено, что период решетки увеличивается при увеличении концентрации легирующего элемента Ti, что согласуется с законом Вегарда.

Далее приводятся данные экспериментальных измерений температурных зависимостей электрической проводимости, теплопроводности и коэффициента Зеебека. Показано, что электропроводность всех образцов значительно уменьшается с повышением температуры, демонстрируя металлический тип проводимости до ~ 600 К, а затем возрастает при дальнейшем нагреве, что связано с переходом в область собственной проводимости. При увеличении содержания Ti коэффициент Зеебека в сплавах $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ увеличивается. Теплопроводность образцов уменьшается при увеличении содержания титана. Подобное уменьшение общей теплопроводности для образцов, легированных Hf и Ti, подтверждает влияние точечных дефектов на рассеяние фононов.

На основании температурных зависимостей электрического сопротивления, теплопроводности и коэффициента Зеебека проведен расчет безразмерной величины термоэлектрической добротности ZT . Максимальное значение zT составило $(0,35 \pm 0,04)$ при $T \sim 600$ К для нелегированного титаном образца $\text{FeV}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{Sb}$.

Глава 5 посвящена изучению влияния легирования ниобием на термоэлектрические свойства $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0; 0,15; 0,25; 0,40$). Исследуемые образцы были синтезированными двумя методами: механическим помолом (МП) и высокоэнергетическим механическим помолом (ВМП). Рентгеноструктурные исследования показали, что все образцы, за исключением состава с $x = 0,40$, который содержит незначительное количество примесной фазы, являются однофазными. Параметр решетки увеличивается с увеличением концентрации Nb, что обусловлено большим атомным радиусом Nb по сравнению с V.

Измерения термоэлектрических свойств показали, что свойства поликристаллических сплавов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$, полученных в режимах МП и ВМП, существенно отличаются друг от друга. Измерения транспортных свойств показали, что вначале электропроводность уменьшается с повышением температуры, демонстрируя металлический тип проводимости, а потом возрастает при более высоких температурах, что обусловлено переходом в область собственной проводимости. Результаты измерений коэффициента Зеебека S показали, что исследуемые образцы демонстрируют проводимость p -типа. Абсолютные значения S при $T \sim 800$ К увеличиваются с увеличением содержания Nb для образцов, полученных в режиме механического помола (МП), и уменьшаются для образцов, полученных в режиме высокоэнергетического механического помола (ВМП). Далее приводятся экспериментальные данные измерений полной теплопроводности k и результаты расчетов решеточной части теплопроводности k_L и ее изменение при легировании ниобием. Экспериментально измеренная теплопроводность образцов уменьшается при легировании ниобием. Расчеты показали, что легирование ниобием приводит к уменьшению решеточной компоненты теплопроводности k_L .

Проведен расчет термоэлектрической добротности образцов, выполненный на основе полученных данных. Показано, что значения ZT всех образцов значительно увеличиваются с повышением температуры. Максимальное значение $ZT \sim 0,44$ было получено при 725 К для образца с $x = 0,4$ (МП).

Изложение экспериментальных данных и построение диссертации находится на хорошем уровне. Все представленные в диссертационной работе экспериментальные данные проанализированы в рамках существующих теоретических моделей с учетом особенностей исследованных твердых растворов.

Полученные в диссертационной работе результаты обладают научной новизной и практической значимостью. Результаты исследований могут быть положены в основу получения материалов с заданными свойствами на основе полупроводниковых сплавов Гейслера, которые являются одними из перспективных термоэлектрических материалов генераторного назначения. Результаты работы, представленной в диссертации, могут быть востребованы в Институте физики твердого тела РАН (Черноголовка), ОАО «Гиредмет», Физико-техническом институте им. Иоффе (г. Санкт-Петербург), Институте СВЧ полупроводниковой электроники РАН, Физическом институте РАН, Институте общей физики РАН, Институте физики полупроводников (г. Новосибирск), Институте физики

металлов УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (Черноголовка).

При ознакомлении с диссертацией возникли следующие замечания:

- в литературном обзоре автор уделил недостаточное внимание описанию термоэлектрических свойств исходного соединения FeVSb;
- в работе не указано, какова была точность определения концентрации легирующей примеси в исследуемых образцах;
- текст диссертации содержит ряд ошибок, орфографических и стилистических неточностей.

Сделанные замечания не влияют на выводы работы и не снижают общую высокую оценку диссертацию. Диссертация изложена хорошим научным языком и представляет собой оригинальное законченное исследование. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на ряде международных конференций и опубликованы в 5 статьях в журналах, индексируемых в базах цитирования Scopus и Web of Science, причем 4 из них опубликованы в журналах первого квартиля.

Положения, вынесенные на защиту, полностью доказаны результатами работы. Выводы диссертационной работы хорошо обоснованы. Диссертационная работа Элхули Абделмонеима Ибрагима Мансуба «Термоэлектрические свойства сплавов Гейслера на основе FeVSb» соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС»», а её автор – Элхули Абделмонеим Ибрагим Мансуб заслуживает присуждения искомой степени по специальности 1.3.11 - Физика полупроводников

Доклад Элхули А.И.М. по диссертационной работе заслушан и обсужден на заседании Ученого совета института Перспективных материалов и технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» протокол № 9 от «25» мая 2022 г.

Профессор института Перспективных
материалов и технологий, д.т.н.



Ю.И. Штерн

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

Почтовый адрес: 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1.

Телефон: +7 (499) 734-02-42

E-mail: netadm@miec.ru

Официальный сайт: <https://www.miet.ru/>