

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

И.В. Бычков

«28» мая 2024 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет» на диссертационную работу Хассана Мохамеда Асрана Мохамеда на тему «Термоэлектрические свойства двойных сплавов Гейслера» представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

Разработка высокоэффективных термоэлектрических материалов является одним из наиболее перспективных направлений обеспечения электрической энергией удаленных потребителей и повышение эффективности технологических процессов получения и преобразования энергии. Сплавы Гейслера считаются перспективными материалами для решения этих задач благодаря их выдающимся электрическим характеристикам. Однако высокая теплопроводность к данным сплавов негативно влияет на термоэлектрическую эффективность, которая обратно пропорциональна к. Поэтому поиск научных и технологических подходов, направленных на снижение теплопроводности сплавов Гейслера при сохранении их высокой электрической проводимости представляет собой важную задачу. Одной из идей в этом направлении является предложенная недавно концепция так называемых двойных сплавов Гейслера, теплопроводность которых существенно ниже по сравнению с «классическим» сплавами Гейслера. Таким образом, диссертационное исследование Хассана Мохамеда Асрана Мохамеда, основной целью которого

являлось получение двойных сплавов Гейслера $M_2FeNiSb_2$ ($M = Hf, Ti$) методом спиннингования расплава и изучение их термоэлектрических свойств при замещении атомов Hf на Ti и атомов Sb на In является **актуальной**, как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения.

Для этой цели соискателем был выполнен большой объем экспериментальных работ по синтезу и исследованию структурных, транспортных, гальваномагнитных и тепловых свойств исследуемых материалов. Исследование включает синтез образцов системы $M_2FeNiSb_2$ ($M = Hf, Ti$), их структурный анализ, оценку влияния добавления Ti на характеристики сплавов $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$, и анализ влияния метода синтеза (механохимический синтез и спиннингование расплава) на свойства сплавов $Hf_{1.75}Ti_{0.25}FeNiSb_{2-y}In_y$. В ходе диссертационного исследования были задействованы современные методы получения и аттестации материалов.

На основе выполненных экспериментов и анализа их результатов, соискателем получен ряд новых научных результатов, среди которых можно отметить следующие:

1. Показано, что двойные сплавы Гейслера $M_2FeNiSb_2$ ($M = Hf, Ti$), полученные методом спиннингования расплава с последующим искровым плазменным спеканием, обладают более низкой теплопроводностью, что было отнесено к большему числу точечных дефектов в этих материалах. Частичное замещение Hf на Ti приводит к увеличению коэффициента Зеебека S и улучшению электропроводности σ , что значительно повышает фактор мощности $P = S^2\sigma$.
2. Обнаружено, что образцы, полученные методом механического помола, имеют существенно меньшую теплопроводность, чем образцы, полученные методом спиннингования расплава. Для сплава $Hf_{1.75}Ti_{0.25}FeNiSb_{1.9}In_{0.1}$ снижение теплопроводности привело к увеличению термоэлектрической эффективности на 35% в образце,

синтезированном методом механического помола, по сравнению с образцом, полученным методом спинингования расплава.

Объем диссертационной работы 100 страниц, включая 39 рисунков и 7 таблиц, а также библиографию из 118 источников. Структура работы включает введение, пять глав, заключение и список использованной литературы.

Во введении автор обосновывает актуальность темы диссертационного исследования, определяет цель и задачи работы, формулирует научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 приведен обзор научной литературы по диссертационной теме, включая краткое изложение основных термоэлектрических явлений и свойств. Отмечается выбор двойных сплавов Гейслера в качестве объектов исследования и проведен анализ литературных данных об их термоэлектрических свойствах.

В главе 2 представлена информация о методах получения образцов и исследования их микроструктуры и термоэлектрических свойств.

Глава 3 содержит результаты экспериментов по исследованию термоэлектрических свойств двойных сплавов Гейслера $M_2FeNiSb_2$. Установлено, что оба сплава являются полупроводниками p-типа. Также выявлено, что теплопроводность решетки ($\kappa_{реш}$) соединений $Hf_2FeNiSb_2$ и $Ti_2FeNiSb_2$ при комнатной температуре составляет соответственно $5,78 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $7,93 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что примерно в три раза меньше, чем у $TiCoSb$ ($18,7 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

Глава 4 посвящена экспериментальному изучению микроструктуры и термоэлектрических свойств двойных сплавов Гейслера с номинальными составами $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$ ($x = 0; 0,15, 0,25$ и $0,4$). Добавление Ti существенно повысило электропроводность образцов $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$, а также привело к значительному снижению решеточной теплопроводности по сравнению с $TiCoSb$. Максимальное значение термоэлектрической добротности для

образцов $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$, равное 0,28 (при 800 К), достигнуто для состава $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_2$.

В пятой главе представлены результаты экспериментов, направленных на изучение влияния метода синтеза на термоэлектрические свойства двойных сплавов Гейслера системы $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$ (где $y = 0,05$ и $0,1$). Данные сплавы были получены двумя способами: путем спиннингования расплава и механического помола с последующим спеканием под действием горячего пресса. Применение метода механического помола привело к образованию значительного количества дефектов, которые в итоге сыграли ключевую роль в оптимизации электрических и тепловых свойств материалов. Автор исследования показал, что использование метода механического помола позволило уменьшить теплопроводность решетки за счет снижения плотности и увеличения пористости материала по сравнению с процессом спиннингования расплава. Максимальное значение коэффициента термоэлектрической добротности (0,38) было достигнуто при температуре 870 К для соединения $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$, полученного методом механического помола.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы подтверждены применением современных методов исследования и согласованием полученных результатов с литературными данными. Автореферат диссертации полностью отражает содержание и структуру диссертации, а также полученные в работе результаты.

Полученные в работе результаты изучения влияния легирования и метода получения на термоэлектрические свойства двойных сплавов Гейслера могут быть востребованы научными и производственными коллективами, специализирующимися на разработке и производстве термоэлектрических материалов: Воронежский государственный технический университет, ИМЕТ имени А.А. Байкова РАН (г. Москва), ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург), Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена (г. Санкт-Петербург), Санкт-Петербургский политехнический

университет Петра Великого, ООО «Криотерм» (г. Санкт-Петербург), НПО «Кристалл» (г. Москва), НПО "Риф" (г. Воронеж), ООО «АДВ-Инжиниринг» (г. Москва).

Однако, работа не лишена недостатков, по которым можно сделать следующие **замечания**:

- Литературный обзор по двойным сплавам Гейслера и по их термоэлектрическим свойствам является неполным. На данный момент уже имеется достаточно большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ, посвященных изучению двойных сплавов Гейслера.

- В связи с малой термоэлектрической добротностью исследуемых двойных сплавов Гейслера даже при высоких температурах в работе не сформулирована четко их практическая значимость.

- Уменьшение решеточной теплопроводности в соединениях системы $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$ изначально было связано с уменьшением размеров зерен. Однако дальнейшее исследование воздействия пористости на теплопроводность образцов (см. таблицу 4.3) привело автора к выводу, что «...основное влияние на теплопроводность оказывает именно пористость». Таким образом, какой механизм в итоге преобладает?

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Хассана М.А.М. Представленные в диссертации результаты и выводы прошли апробацию на четырех международных конференциях. На основе проведенных исследований опубликовано две статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus.

Заключение

Диссертационная работа Хассана М.А.М. «Термоэлектрические свойства двойных сплавов Гейслера» представляет завершенное исследование, выполненное на актуальную тему. Представленные в работе результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы.

Диссертационная работа Хассана М.А.М. «Термоэлектрические свойства двойных сплавов Гейслера» соответствует требованиям ВАК РФ «Положение о порядке присуждения ученых степеней» (ред. от 26.09.2022), а ее автор, Хассан Мохамед Асран Мохамед, заслуживает присуждение ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Хассан М.А.М. рассмотрены и одобрены на заседании кафедры физики конденсированного состояния физического факультета Челябинского государственного университета «28» мая 2024 года, протокол № 9.

Доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой физики
конденсированного состояния ФГБОУ ВО
«Челябинский государственный университет»

В.Д. Бучельников

Данные о ведущей организации:

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»; 454001,
Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129; (351) 799-71-01; odou@csu.ru; www.csu.ru

Подпись Бучельникова В.Д. заверяю.

Нач. отдела кадров ФГБОУ ВО

«Челябинский государственный университет»



Н.А. Зудова