

«УТВЕРЖДАЮ»
проректор по научной работе
А.И. Бирюков
«05» сентября 2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет» на диссертационную работу Чернышовой Евгении Валерьевны на тему «Термоэлектрические свойства скуттерудитов р-типа, полученных методом механохимического синтеза» представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. - Физика полупроводников

Актуальность работы

Актуальность перехода на возобновляемые источники энергии и необходимость повышения общей энергоэффективности обуславливают растущий интерес к технологиям утилизации тепловых потерь. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ), работающие без движущихся частей и выбросов, идеально соответствуют этим задачам. Однако их широкое применение сдерживается недостаточной эффективностью, связанной с ограниченными возможностями традиционных материалов. В этом контексте особое внимание привлекают скуттерудиты – соединения, демонстрирующие выдающиеся термоэлектрические свойства в среднетемпературном диапазоне (400-900 K) и рассматриваемые в качестве ключевых материалов для нового поколения радиоизотопных генераторов.

Несмотря на высокий потенциал, существующие методы синтеза скуттерудитов (многосуточный отжиг в ампулах с последующим размолом) являются ограничением к их промышленному применению. Эти процессы энергоемки и зачастую приводят к образованию вторичных фаз, ухудшающих конечные свойства материала. Хотя в последние годы предпринимались попытки сократить время синтеза, проблема получения однофазных образцов за короткое время синтеза оставалась нерешенной.

Диссертационное исследование Е.В. Чернышовой направлено на изучение термоэлектрических свойств скуттерудитов р-типа, синтезированных методами порошковой металлургии. В работе впервые продемонстрирована возможность сверхбыстрого (всего 30 минут) получения однофазного однозаполненного скуттерудита $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ с помощью механохимического синтеза. Установлена корреляция между режимом спекания, фазовой чистотой и функциональными характеристиками (электрофизические параметры, теплофизические параметры, механические свойства). Полученные результаты подтверждают, что предлагаемая методика не только радикально ускоряет производство, но и позволяет достичь высоких термоэлектрических показателей, что вносит значительный вклад в развитие ресурсоэффективных технологий для зеленой энергетики.

Содержание работы

Диссертация изложена на 130 страницах и состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 228 наименований. Работа иллюстрирована 8 таблицами и 42 рисунками.

Введение диссертации содержит обоснование актуальности выбранной темы, формулировку цели и конкретных задач научного изыскания. В данном разделе также раскрываются научная новизна и практическая ценность проведенного исследования, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обширный аналитический обзор современных научных представлений в области термоэлектричества. В ней систематизированы физические основы термоэлектрических явлений, принципы работы и устройство термоэлектрических генераторов, а также проведен критический анализ современных и перспективных термоэлектрических материалов. Детальное внимание уделено скуттерудитам р-типа, их свойствам (структурным, механическим, магнитным) и существующим методам синтеза, среди которых особо выделен механохимический подход. Обзор основывается на фундаментальных и актуальных работах зарубежных и отечественных авторов.

Вторая глава носит методический характер и подробно описывает весь комплекс примененных экспериментальных и теоретических методов. Детализированы схемы механохимического синтеза и искрового плазменного спекания для получения как одно-, так и двухзаполненных скуттерудитов. Приведены методы структурного и элементного анализа, исследования электрофизических и теплофизических свойств, а

также описаны подходы к проведению первопринципных расчетов и изучению механических и магнитных характеристик.

В третьей главе представлены результаты комплексного исследования однозаполненных скуттерудитов, включая их синтез, характеристику термоэлектрических, механических и магнитных свойств. Важным элементом исследования являются проведенные первопринципные расчеты (DFT) электронной структуры, которые выявили влияние замещения железа на кобальт на зонную структуру и транспортные свойства материалов. Показано, что такое замещение приводит к модификации зонной структуры и снижению эффективной массы носителей заряда. Глава содержит детальный анализ влияния параметров синтеза и условий спекания на фазовый состав, микроструктуру и функциональные характеристики материалов, устанавливая корреляцию между морфологией материала и его термоэлектрическими показателями.

Четвертая глава посвящена изучению двухзаполненных скуттерудитов, полученных по оригинальной методике, сочетающей механохимическую активацию и реакционное искровое плазменное спекание. Проанализирована связь между фазовым составом, условиями синтеза и транспортными свойствами. Проведен сравнительный анализ с однозаполненными аналогами, выявлены преимущества и особенности полученных материалов.

В заключении кратко и структурированно изложены основные научные результаты и выводы работы, подчеркивающие ее новизну и практическую значимость. Отмечены перспективы промышленного внедрения разработанной технологии для создания новых термоэлектрических материалов с заданными свойствами.

Достоверность результатов обеспечена современным методическим подходом, статистической значимостью экспериментальных данных (погрешность измерений $\leq 5\%$) и согласованностью экспериментальных данных с результатами DFT-расчетов.

На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных были сформулированы следующие научные результаты

1. Разработан метод сверхбыстрого механохимического синтеза однофазных порошков скуттерудитов р-типа состава $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Yb}$) с временем синтеза ≤ 60 минут, что на порядок меньше по сравнению с традиционными методами. Установлены оптимальные параметры синтеза:

скорость вращения планетарного диска 694 об/мин, соотношение масса шаров : масса порошка = 40:1.

2. Впервые предложен метод реакционного искрового плазменного спекания (РИПС) для получения двухзаполненных скуттерудитов состава $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$, позволяющий минимизировать декомпозицию целевой фазы за счет управления экзотермическими реакциями в твердой фазе при температуре 823 К.
3. Установлены количественные закономерности влияния вторичных фаз ((Fe,Co)Sb₂ и Sb) на функциональные свойства. Обнаружено, что умеренное содержание вторичных фаз повышает трещиностойкость композитов за счет отклонения фронта трещин. Показано, что избыточная концентрация вторичных фаз (>20 мас.%) снижает электрофизические характеристики вследствие рекомбинации носителей заряда на межфазных границах.
4. Методами теории функционала плотности установлено, что замещение железа на кобальт в скуттерудитах $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ приводит к:
 - снижению эффективной массы носителей заряда с 4,0 m_e до 3,6 m_e ;
 - уменьшению ширины запрещенной зоны;
 - модификации зонной структуры с формированием дополнительных параболических зон вблизи уровня Ферми.
5. Экспериментально доказано рекордное снижение решеточной теплопроводности до 1,88 Вт/(м·К) при 300 К для образцов, синтезированных механохимическим методом, что обусловлено рассеянием фононов на точечных дефектах, возникших в процессе высокоэнергетического помола.

Замечания по диссертационной работе

Работа Е.В. Чернышовой не лишена **недостатков**. В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. В пункте «Личный вклад автора» в тексте автореферата и диссертации стоило указать вклад всех соавторов, участвующих в подготовке и измерении материалов, а также в разделах, связанных с теоретическими расчетами.
2. В работе используется англицизм "раттлер" (от англ. "rattle" – дребезжать). В соответствии с требованиями к языку научных работ в России, следовало рассмотреть возможность замены данного термина на соответствующий

русскоязычный эквивалент. В современной литературе для описания такого рода атомов используется термин "атом с низкой энергией колебаний".

3. В настоящей работе применяется приближение псевдопотенциалов в рамках обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) вместе с учетом спиновой поляризации. Данный метод является широко распространенным и адекватным для моделирования большинства термоэлектрических материалов. Однако использование элементов редкоземельной группы (РЗМ), обладающих частично заполненными 4f-орбиталями, существенно усложняет задачу, поскольку стандартные псевдопотенциалы GGA не обеспечивают корректной локализации 4f-электронов. Это может приводить к значительным систематическим ошибкам в расчетах электронной структуры и, как следствие, в оценках термоэлектрических свойств. Несмотря на то, что в главе «Методология» автор частично упоминает о возможном применении полно-потенциальных методов, не проведен сравнительный анализ результатов, полученных этими методами, с данными, полученными в рамках используемого приближения. Включение такого анализа могло бы значительно повысить достоверность и надежность представленных выводов, особенно применительно к соединениям на базе редкоземельных элементов.
4. В работе отсутствуют расчеты и анализ решеточной теплопроводности исследуемых материалов, что является существенным упущением при комплексной оценке термоэлектрических характеристик. Вместо этого стабильность химического состава рассматривается исключительно с помощью энергии образования, что позволяет судить лишь о термодинамической устойчивости, но не дает информации о динамических процессах теплопереноса и распространения фононов. Для полного понимания теплового транспорта и оптимизации материала с целью повышения термоэлектрической эффективности необходимо проведение молекулярно-динамических симуляций, расчетов фононного спектра или применение методов Болцмановского транспорта в решетке, которые позволили бы количественно оценить вклад решеточной теплопроводности и выявить пути ее снижения.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Е.В. Чернышовой.

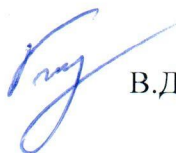
Представленные в диссертации результаты и выводы прошли апробацию на 6 научных конференциях. На основе проведенных исследований опубликовано три статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus.

Заключение

Диссертационная работа Чернышовой Е.В. «Термоэлектрические свойства скуттерудитов р-типа, полученных методом механохимического синтеза» соответствует требованиям ВАК РФ «Положение о порядке присуждения ученых степеней» (ред. от 26.09.2022), а ее автор Чернышова Евгения Валерьевна, заслуживает присуждение ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Чернышовой Е.В. рассмотрены и одобрены на заседании кафедры физики конденсированного состояния физического факультета Челябинского государственного университета «1» сентября 2025 года, протокол № 1.

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. Капириных, 129; (351) 799-71-01; odou@csu.ru; www.csu.ru

Подпись Бучельникова В.Д. заверяю


ВЕДУЩИЙ СПЕЦИАЛИСТ
ОТДЕЛА КАДРОВ
АКУТИНА В.И.

