

## Отзыв

официального оппонента на диссертацию Сотникова Александра Вадимовича  
«Синтез соединений  $(Gd_xDy_{1-x})_{3-n}S_4$  и  $(Gd_xDy_{1-x})_z(NbS_2)_m$ , их кристаллическая и  
реальная структуры и термоэлектрические свойства», представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.01 – неорганическая химия

В современном материаловедении продолжают достаточно интенсивные поиски новых эффективных преобразователей тепла в электрическую энергию, на базе термоэлектрического и термовольтаического эффектов. Прежде всего, это стимулируется быстрым развитием химии и физики в материаловедении, связанном с энергетикой будущего. Значительные мировые запасы тепловых ресурсов, техногенные потери тепла и увеличение спроса на потребление электроэнергии стимулируют разработку сложных композитных материалов для оптимизации их свойств. Разработка подобных материалов поможет в перспективе решить вопросы, связанные с предотвращением нарастающего энергетического кризиса. Кроме того, утилизация большого количества тепла, теряемого в многочисленных заводских процессах и автомобилях, поможет предотвратить возможные глобальные климатические изменения. В последнее время ведется активная работа по оптимизации функциональных свойств уже известных термоэлектрических материалов. Есть надежда, что в ближайшем будущем подобные устройства смогут выиграть конкуренцию по эффективности и стоимости у традиционных электромеханических преобразователей энергии, тем более что уже сейчас КПД преобразователя на основе термовольтаического эффекта достигает 36%.

Эффективность термоэлектрического устройства определяется зависимостью  $ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{\kappa_{общ}}$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $\kappa_{общ}$  – общая теплопроводность. Пока сложно однозначно утверждать, какой из подходов повышения параметра  $ZT$  окажется более успешным для создания эффективных термоэлектрических материалов: максимальное уменьшение теплопроводности материалов или увеличение их электропроводности, так как эти параметры связаны взаимно обратно по самой природе передачи тепла и носителей зарядов. По-видимому, наиболее эффективным было бы объединение обоих подходов, за счет усложнения химического состава и микроструктуры материала. Развернувшийся активный поиск эффективных термоэлектрических материалов и уже достигнутые значения  $ZT \sim 2$  для среднетемпературных областей 200-400 °С их эксплуатации не оставляют сомнений в том, что уже в ближайшее время термоэлектрические устройства будут доведены по КПД до уровня электромеханических устройств, что позволит расширить их использование в разнообразных технических областях, связанных с энергетикой.

Несмотря на наметившийся прогресс в повышении добротности термоэлектрических материалов, необходимо отметить, что известный на сегодня ряд термоэлектриков практически не приемлем для работы при температурах выше 700 °С из-за ограниченной химической устойчивости материалов. Кроме того, этот набор материалов в основном ограничен полупроводниками дырочного типа проводимости. Однако в реальном приборостроении термоэлектрические устройства изготавливаются из полупроводниковых элементов  $p$ - и  $n$ -типа, желательного близких по основному химическому составу. Используемые сплавы термоэлектрических материалов  $n$ -типа на основе твердого раствора кремний-германия являются фактически безальтернативными материалами на сегодняшний день для устранения этих ограничений. С другой стороны, они требуют использования стратегических материалов микроэлектроники – кремния и германия. Сульфиды РЗЭ, в частности и со структурой типа  $Th_3P_4$ , а также твердые растворы на их основе по термостойкости являются конкурентами твердых

растворов  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ . Таким образом, в связи с изложенным, поиск новых высокотемпературных термоэлектрических материалов с повышенной величиной добротности является весьма актуальной задачей, которая существенно продвинута в части понимания природы термоэлектрических свойств керамических материалов в диссертационной работе А.В. Сотникова.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в том, что впервые использовано сочетание золь-гель метода для получения промежуточных реагентов оксидов РЗЭ с однородным на молекулярном уровне распределением Gd и Dy в твердых растворах оксидов РЗЭ после отжига при 973К и последующего твердофазного сульфидирования их при 1273К газообразными продуктами разложения роданида аммония ( $\text{CS}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Исследование кинетики сульфидирования оксидов РЗЭ показало, что константы скоростей топомических реакций образования полуторных сульфидов Gd и Dy практически равны: константы скорости образования полуторных сульфидов  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  равны  $(4.29 \pm 0.30) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  и  $(2.05 \pm 0.11) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  (при  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), кажущиеся энергии активации  $56.51 \pm 3.23 \text{ кДж/моль}$  и  $70.14 \pm 3.64 \text{ кДж/моль}$  и предэкспоненты констант скоростей реакций  $(122.77 \pm 2.39) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$  и  $(148.75 \pm 5.21) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$  соответственно, в отличие от этих величин для сульфидов La и Y. Полученные результаты были использованы для оценки оптимальных режимов синтеза твердых растворов  $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{L,n}]_4\text{S}_4 \equiv \gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x})\text{S}_{1.5-y}$  при  $x = 0.0 \div 0.4, 1.0$  с однородным распределением Gd и Dy: – система Gd–O–S: фаза  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $t = 8 \text{ ч}$  ( $800^\circ\text{C}$ ), фаза  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ ,  $t = 4.5 \text{ ч}$  ( $\geq 973^\circ\text{C}$ ); – система Dy–O–S: фаза  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $t = 9 \text{ ч}$  ( $800^\circ\text{C}$ ), фаза  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $t = 5 \text{ ч}$  ( $\geq 1020^\circ\text{C}$ ). Высокая однородность распределения основных элементов Gd, Dy и S в твердых растворах была подтверждена энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (картографией) шлифов образцов.

В работе использован эффективный алгоритм характеристики образцов высокой степени чистоты по химическому и структурному составам и по реальной структуре, характеризующийся набором физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света и спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения, магнитная восприимчивость по методу Фарадея, а также сканирующая электронная микроскопия и просвечивающая микроскопия высокого разрешения.

Показано, что структурно-равновесная вакансионная система соединений  $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{L,n}]_4\text{S}_4$  и система деформационных центров, связанных с наноструктурой керамических образцов, оказывают определяющее влияние на теплофизические свойства материала. Полученное значение термоэлектрической добротности для твердого раствора состава  $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$  при  $T = 770\text{K}$  составляет  $ZT = 0.23$ , что превышает величины  $ZT$  для аналогичных по нестехиометрии монокристаллов. Впервые установлено, что параметр  $ZT$  очень чувствителен к составу твердого раствора ( $\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}$ ) в слоистых соединениях с несоизмеримой структурой  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$ . Использование твердых растворов сульфидов Gd и Dy в этих соединениях увеличивает ТЭ добротность  $ZT$  по сравнению с соединениями  $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$  и  $(\text{DyS})_{1.220}\text{NbS}_2$ .

**Практическая значимость** работы заключается в том, что полученные результаты комплексных исследований синтезированных материалов на основе сульфидов РЗЭ в широком интервале температур (300–873К) могут быть использованы для разработки ТЭ материалов и других химических соединений, и твердых растворов на их основе. Совокупность полученных экспериментальных данных позволила обосновать значимую роль реальной структуры материала в повышении их ТЭ добротности.

Оформление работы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Корректно изложены актуальность, цель, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту и личный вклад

соискателя. Полно и ясно сформулированы основные результаты работы и выводы. Текст диссертационной работы изложен на 147 страницах. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка литературы из 205 наименований, содержит 59 рисунков и 18 таблиц, а также список сокращений.

Во введении отмечена актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, отражены научная новизна, практическая значимость, а также изложены положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор посвящен термоэлектрическим материалам на основе сульфидов РЗЭ и переходных металлов, а также твердых растворов на их основе. Подробно рассмотрены основные представления о термоэлектрических устройствах, приведено достаточно полное описание возможных подходов к повышению параметра термоэлектрической добротности  $ZT$ . Отдельное внимание в главе 1, автор уделил анализу изменения параметра  $ZT$  при варьировании таких величин как концентрация, эффективная масса и подвижность носителей заряда, теплоемкость и длина свободного пробега фононов. На основании этого анализа сделано заключение о возможности достижения более высоких величин  $ZT$  для  $\gamma$ - $\text{GdS}_{1.5}$ . Далее приводится обоснование выбора в качестве объектов исследования твердых растворов полупроводников сульфидов РЗЭ  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}\text{S}_4$ , а также несоизмеримых слоистых соединений  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$  с точки зрения их эффективности в области термоэлектричества. В заключении литературного обзора описаны методы синтеза сульфидов РЗЭ и их твердых растворов, а также несоизмеримых слоистых соединений и приводится обоснование выбора оптимальных методик осуществления синтеза и характеристики необходимых материалов. На основании проведенного анализа литературы формулируются актуальность темы и задачи данной диссертации.

В экспериментальной части достаточно информативно приводится описание методик получения конкретных объектов исследования диссертационной работы. Указывается набор методов для физико-химической характеристики исходных реагентов и синтезированных соединений.

Среди наиболее значимых результатов можно выделить следующие:

- Изучена кинетика сульфидирования оксидов РЗЭ газообразными продуктами разложения роданида аммония. Определены оптимальные условия сульфидирования оксидов РЗЭ по температуре и времени проведения синтеза для получения высокооднородных по распределению элементов твердых растворов сульфидов РЗЭ и переходных металлов.

- Исследована природа влияния изменения реальной структуры керамических образцов на теплофизические свойства полупроводников сульфидов гадолиния. Автор провел оценку концентрации деформационных центров, структурно-равновесных вакансий и проанализировал влияние этих дефектов на теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность материалов  $\gamma$ - $\text{GdS}_{1.5}$ . Кроме того, показано, что вклад микропор и не спеченных микровключений не оказывает существенного влияния на рассеяние тепла. Теплопроводность поликристаллического полупроводникового сульфида состава  $\gamma$ - $\text{GdS}_{1.479}$  составляет 0.74 Вт/(м·К) при  $T = 773\text{K}$ , что существенно ниже, чем для известных монокристаллов.

- Показано, что введение ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в полупроводниковый сульфид гадолиния создает дополнительные нарушения ближнего порядка решетки, что в конечном итоге приводит к уменьшению теплопроводности практически без изменения электрон-транспортных свойств. Полученные экспериментальные зависимости термоэлектрических параметров от состава  $\gamma$ - $\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$  изменяются немонотонно с резким изменением величин  $T\Theta$  параметров ( $\kappa_{\text{общ}}$  и  $\rho$ ) для соединения  $\gamma$ - $\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$  с сохранением аномалий в

интервале температур 300-770К. Аномальные изменения связаны с изменением микроструктуры керамики при  $x_{Gd} = 0.2$ . Полученное значение добротности  $ZT$  для соединения  $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$  при  $T = 770\text{K}$  составляет 0.23 и может быть увеличено за счет уменьшения концентрации структурно-равновесных катионных вакансий.

- Установлено, что использование твердых растворов  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})$  в соединениях  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$  при  $x = 0.2-0.5$  увеличивает термоэлектрическую добротность  $ZT$  до 0.13 при  $T = 873\text{K}$ . Характер температурного изменения этой величины указывает на возможность её увеличения относительно эффективности известного соединения  $(\text{LaS})_{1.140}\text{NbS}_2$  при более высоких температурах. Повышение величины добротности  $ZT$  коррелирует с понижением степени кристалличности (уменьшением области когерентного рассеяния рентгеновского пучка в РФА) керамических образцов.

Полученные результаты полностью соответствуют цели и задачам, поставленным автором в диссертации.

### **В ходе чтения диссертации возникли следующие замечания:**

1. Не приводится описания того, как контролировали содержание кислорода в продуктах синтеза.

2. В литературном обзоре на странице 24, формула (5) написано следующее выражение: «Известно, что для полупроводников коэффициент Зеебека рассчитывается по формуле». Следует уточнить, что приведенная формула применима для металлов и вырожденных полупроводников. Для полупроводников коэффициент Зеебека следует рассчитывать по формуле Писаренко.

3. На странице 93 текста диссертации, рисунок 44а (и странице 17 автореферата, рисунок 8а) приведены зависимости коэффициента Зеебека от состава соединения  $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$  при  $T=300\text{K}$  и  $860\text{K}$ . Автор указывает, что при  $x = 0.2$  коэффициент Зеебека имеет наибольшее значение, однако это не так. В действительности получено наименьшее значение этого параметра ( $-290\text{ мкВ/К}$  и  $-380\text{ мкВ/К}$  при соответствующих температурах) для указанного соединения. Однако представляется, что это техническая ошибка, допущенная при корректировке текста, поскольку при последующем расчете термоэлектрической добротности  $ZT$  по уравнению (1) использованы корректно измеренные величины коэффициента Зеебека, электропроводности и коэффициента теплопроводности в соответствии с рисунками 44а,б,в, что дало корректные значения термоэлектрической добротности, которые представлены на рисунке 44г.

4. В списке цитированной литературы ссылки № 25 и 170 – это одна и та же статья, только один раз на русском, а другой – на английском языке.

5. На стр.74 рис.28в перепутаны порядки величин на оси ординат.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертации.

Автореферат адекватно отражает результаты диссертации. По результатам диссертации опубликовано 5 статей в ведущих российских и международных журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Все публикации входят в международную базу научного цитирования Web of Science. Кроме того, опубликовано 7 тезисов докладов в материалах конференций различного уровня. Опубликованные результаты достаточно полно отражают содержание диссертации, ее основных научных результатов и выводов.

Диссертация соответствует п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия. По новизне, значимости для науки и объему полученных результатов, диссертация А.В. Сотникова является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года и предъявляемым требованиям ВАК, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,

Доктор технических наук,

Главный научный сотрудник,

заведующий лабораторией Физики редкоземельных полупроводников

Физико-технического института

им. А.Ф. Иоффе РАН

Каминский Владимир Васильевич

27.02.2019

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

194021, г. Санкт-Петербург,

ул. Политехническая, д. 26;

моб.тел.:+79219619511;

E-mail: [vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru](mailto:vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru)

Подпись Каминского В.В. заверяю

Ученый секретарь ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

Доктор физико-математических наук

А.П. Шергин

