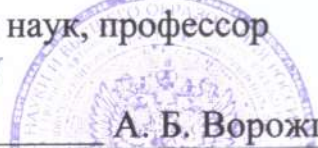


УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и инновационной деятельности Национального исследовательского Томского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор



А. Б. Ворожцов

«01» июля 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Яковлевой Галины Евгеньевны

« Исследование влияния замещений в катионной и анионной подрешетках на термоэлектрические свойства диселенида вольфрама»,
представленную на соискание
ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Яковлевой Галины Евгеньевны посвящена исследованию термоэлектрических свойств ранее не изученных твердых растворов замещения $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$. Основной проблемой термоэлектричества является низкий коэффициент преобразования тепловой энергии в электрическую, поэтому поиск и изучение новых термоэлектрических материалов, а также способов увеличения термоэлектрической добротности материалов, являются очень актуальными. Автор уделяет особенное внимание изучению роли совместного замещения W на Nb в катионной подрешетке и замещения Se на S в анионной подрешетке в формировании термоэлектрических свойств данных соединений. В настоящее время термоэлектрические свойства слоистых дихалькогенидов переходных металлов уже достаточно хорошо изучены. Установлено, что данные полупроводники (WSe_2) обладают низкой концентрацией носителей заряда и, как следствие, низким параметром добротности. В литературном обзоре диссертационной работы приведены все работы, в которых разработаны различные методы увеличения термоэлектрической эффективности данного соединения, но в них не дается объяснения происходящим изменениям в электронной структуре соединений.

15325-459
ИНХ СО РАН
07.23.07.19

Кроме того, в диссертационной работе впервые предлагается такой метод, как одновременное замещение в катионной (W на Nb) и анионной подрешетках (Se на S) в диселениде вольфрама.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из списка сокращений, введения, четырех глав (литературный обзор, описание синтеза и методов исследования, экспериментальная часть, посвященная поиску оптимальной концентрации легирующих элементов, и экспериментальная часть, в которой описываются результаты проведенных измерений и дается интерпретация полученных данных), заключения, основных результатов и выводов, благодарностей, списка литературы. Она изложена на 111 страницах, включая 10 таблиц и 82 рисунка.

Во **введении** описывается актуальность области исследования, формируются цель и задачи диссертационной работы, описывается научная новизна работы и практическая значимость.

В **первой главе** представлен очень подробный литературный обзор работ, посвященных изучению основных параметров термоэлектрических материалов. Поскольку объектом исследования диссертационной работы является диселенид вольфрама, его структура, основные свойства и возможные пути изменения термоэлектрических свойств диселенида вольфрама, найденные по результатам других работ, также приведены в данной главе. Наконец, здесь же описаны современные тенденции развития областей применения термоэлектрических генераторов, и доказана необходимость исследования новых термоэлектрических материалов.

Вторая глава описывает методы получения образцов и методики исследования электронных транспортных свойств соединений $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$. Стоит отметить, что для получения достоверных данных автором были проведены эксперименты в ведущих лабораториях мира в области термоэлектричества на современном стандартизированном оборудовании и проведено сопоставление результатов измерений, полученных на разных установках и разными методами.

Третья глава представляет собой поисковую работу, связанную с выбором и определением концентрации легирующих элементов. При этом проведен очень большой объем измерений, по результатам которых выбрана серия образцов для установления влияния замещений на свойства соединений.

В **четвертой главе** автором предложена эмпирическая модель для описания происходящих изменений в свойствах соединений при замещениях в катионной

и анионной подрешетках. Поскольку твердые растворы замещения $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ были впервые исследованы, то представленные данные являются наиболее важным результатом данной диссертационной работы. Кроме того, установлена зависимость между микроструктурой образцов и термоэлектрическими свойствами соединений при изменении содержания серы в анионной подрешетке. Все это сопоставляется с изменениями, происходящими с термоэлектрическими характеристиками соединений. В результате автором рассчитан фактор добротности соединений и проведено сопоставление полученных результатов с результатами других работ. Показано, что метод двойных замещений, используемый в данной работе, имеет наилучший показатель добротности среди других методов, описанных в литературе.

Научная новизна диссертационной работы состоит в системном исследовании серии образцов $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ с последующим анализом и предложением физической модели, позволяющей объяснить влияние замещений в катионной и анионной подрешетках на термоэлектрические свойства соединений. Для данных соединений обнаружено наличие сложной валентной зоны с основным и дополнительным экстремумами, разделенными энергетическим зазором. Показано, что величиной этой щели можно управлять с помощью замещений в анионной подрешетке. Однако, на концентрацию основных носителей заряда замещение в анионной подрешетке (Se на S) практически не влияет. С другой стороны, увеличение концентрации серы приводит к росту размера зерна, влияя на подвижность основных носителей заряда и теплопроводность. Таким образом, совместное замещение в соединениях $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ по-разному влияет на параметры S , σ и k , позволяя повысить термоэлектрическую добротность материала.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку для исследования использовалось оборудование ведущих лабораторий мира, что позволило сопоставить полученные данные с подобными результатами других исследователей и убедиться в их точности. Результаты работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах и были представлены в докладах на 12 конференциях.

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в разработке нового метода увеличения термоэлектрической эффективности диселенидов вольфрама - метода двойных замещений, который имеет наилучший показатель добротности по сравнению с другими, уже используемыми методами. Синтез поликристаллических образцов с двойными

замещениями и исследование их термоэлектрических свойств могут применяться в производстве благодаря простоте процесса синтеза. Данный подход может быть применен и к другим материалам.

Замечания по диссертационной работе:

1. И диссертация, и автореферат оформлены несколько небрежно – в работе содержится много опечаток и неудачных выражений, например, на стр. 95 диссертации вместо выражения «разложение атомов халькогена» следовало бы написать «разложение соединения с испарением атомов халькогена», на стр. 71 используется не очень распространенное выражение «масса плотности состояний» вместо «эффективной массы носителей тока». Не совсем понятно, что хотел сказать автор выражением «слоистые материалы привлекают внимание благодаря возможному переходу к двумерному материалу», поскольку слоистые материалы уже являются квазидвумерными. На рисунках 79, 80 написано «концентрация Те», а размерности единиц отсутствуют – в данном случае следовало бы указать процентное и доленое содержание теллура. Также в тексте ничего не написано о том, откуда взяты таблицы 2 и 3. В автореферате на стр. 4 в разделе «Степень разработанности темы исследования» в трех предложениях подряд («Поэтому, первоочередный вопрос связан с поиском оптимального легирующего элемента и его концентрации. А также поиск путей увеличения термоэлектрической эффективности диселенида вольфрама. На основании литературного обзора найдено несколько экспериментальных исследований, посвященных данному соединению») автор сперва нарушает правила пунктуации, затем оставляет незаконченным предложение и, наконец, утверждает, что экспериментальные исследования можно найти на основании литературного обзора, а не в результате анализа научной литературы, посвященной исследуемой проблеме.

2. Поскольку работа имеет в своей основе большое количество экспериментальных результатов, точность измерения является важным параметром. Несмотря на то, что точность измерения для каждого метода указана в тексте диссертации, желательно приводить погрешность измерения на самих графиках.

3. Литературный обзор диссертации занимает треть объема всей диссертации, при этом некоторые части этого обзора излишне подробны и хорошо известны в литературе, прежде всего по методикам измерений. Раздел «Современное состояние развития в области термоэлектричества и применения ТЭГ» (8 стр.) также можно было бы очень значительно урезать.

Несмотря на приведенные выше замечания и вопросы к автору данного исследования, полученные в работе результаты, несомненно, обладают новизной и открывают новые возможности для исследования и использования данных соединений в других областях. Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Диссертация Яковлевой Г. Е. «Исследование влияния замещений в катионной и анионной подрешетках на термоэлектрические свойства диселенида вольфрама» является самостоятельной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему. Содержание диссертации соответствует п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – Физическая химия. Работ обладает всеми квалификационными признаками, требуемыми для кандидатской диссертации.

Полученные Яковлевой Г. Е. результаты могут быть использованы в научных коллективах, исследующих термоэлектрические и электронные транспортные свойства новых материалов, например, в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН (Новосибирск), Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН, Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Федеральном исследовательском центре «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН», Национальном исследовательском Томском государственном университете (в том числе в Сибирском физико-техническом институте имени академика В. Д. Кузнецова).

Таким образом, данная диссертационная работа по своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики отвечает требованиям пп. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (с изменениями от 01.10.2018), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Галина Евгеньевна Яковлева, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на семинаре лаборатории новых материалов и перспективных технологий Сибирского физико-технического института имени

академика В. Д. Кузнецова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» 28 июня 2019 г., протокол № 06-4-2019.

Отзыв на диссертацию Яковлевой Г. Е. «Исследование влияния замещений в катионной и анионной подрешетках на термоэлектрические свойства диселенида вольфрама» составила

старший научный сотрудник лаборатории
новых материалов и перспективных технологий
Сибирского физико-технического института
имени академика В. Д. Кузнецова
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский государственный университет»
(634050, Томск, пр. Ленина, 36;
(3822) 52-98-52; rector@tsu.ru; www.tsu.ru),
доктор физико-математических наук
(01.04.07 – Физика конденсированного состояния)



Мельникова Наталия Васильевна
Телефон: +79138501202

28.06.2019