

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Яковлевой Галины Евгеньевны

«Исследование влияния замещений в катионной и анионной подрешетках на термоэлектрические свойства диселенида вольфрама»,

представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия»

Актуальность темы

Преимущества термоэлектрических преобразователей энергии, такие как отсутствие движущихся частей, компактность, способность работать длительное время без обслуживания, используются при создании автономных термоэлектрических генераторов для питания бортовой аппаратуры космических кораблей в дальнем космосе, обеспечения электроэнергией удаленных районов, катодной защиты газопроводов и др. Термоэлектрические генераторы могут помочь в решении ряда экологических и энергетических проблем, таких как повышение эффективности использования органического топлива, утилизация бросового тепла. Для расширения области их применения необходим поиск новых материалов и методов повышения эффективности термоэлектрического преобразования энергии. Актуальность исследования слоистых материалов на основе диселенида вольфрама связана с тем, что в этих материалах можно использовать методы интерколяции атомов-гостей в межслоевое пространство и методы наноструктурирования для управления транспортными свойствами объемных образцов. В перспективе возможен переход к двумерным материалам на основе этих соединений, в которых ряд теоретических оценок предсказывает возможность повышения термоэлектрической эффективности. По сравнению с имеющимися литературными данными, в диссертационной работе не только расширяется исследованный диапазон составов твердых растворов на основе диселенида вольфрама, но и проводится анализ влияния температуры и состава на их транспортные свойства в рамках двузонной модели энергетического спектра.

Краткое содержание работы

Работа состоит из четырех глав и заключения. В первой главе дается обзор основных сведений из области термоэлектричества, приводятся методы оптимизации термоэлектрической эффективности, обсуждается современное состояние в области применения термоэлектрических генераторов. Кроме того, анализируются литературные данные по кристаллической и зонной структурам дихалькогенидов переходных металлов, их транспортные свойства и способы увеличения термоэлектрической эффективности. Во второй главе описывается высокотемпературный ампульный синтез и отжиг образцов

твердых растворов на основе WSe_2 с замещением вольфрама на ниобий, а селена на серу. Описано использование рентгенофазного и энергодисперсионного анализа структуры и состава полученных образцов, исследованы зависимости параметров решетки от состава. Далее, описываются использованные методы измерения транспортных свойств. Описывается оригинальная установка для измерения термоэдс и оценка погрешности измерений путем сравнения с результатами, полученными на других установках и в других научных группах.

В третьей главе исследуются электропроводность и термоэдс селенида вольфрама в зависимости от состава твердого раствора при замещении вольфрама на ниобий, а селена на серу. Показано, что максимальный термоэлектрический фактор мощности достигается в образцах с составом $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$.

В четвертой главе температурные зависимости электропроводности, термоэдс, коэффициента Холла и концентрации дырок интерпретируется в рамках двузонной модели. На основе анализа коэффициента Холла определяются энергетические зазоры между экстремумами зон и отношение подвижностей легких и тяжелых дырок. Также исследуется влияние микроструктуры образцов в зависимости от содержания серы и ее влияние на кинетические коэффициенты. Анализируется влияние состава на величину термоэлектрической эффективности и проводится сравнение с имеющимися литературными данными. Показано, что наибольшая термоэлектрическая эффективность $ZT=0.26$ может быть получена при 650К в образцах с составом $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$, что выше по сравнению со значениями, полученными ранее другими авторами.

Результаты работы и научная новизна

В диссертационной работе впервые в широком диапазоне температур и составов были исследованы материалы на основе диселенида вольфрама. Анализ немонотонной температурной зависимости коэффициента Холла позволил интерпретировать полученные данные в двузонной модели. Впервые было исследовано влияние замещения в анионной подрешетке на параметры зонной структуры и морфологию образца, и их влияние на изменение термоэлектрических свойств. Наконец, была проведена оптимизация состава, позволившая получить значение термоэлектрической эффективности, превышающее полученные ранее в материалах данного типа.

Практическая ценность

Практическая ценность данной работы заключается не только в оптимизации состава материалов на основе WSe_2 , позволившей повысить ZT данных материалов, но и в подробном изучении термоэлектрических свойств и зонной структуры образцов, которые необходимы для дальнейшего развития новых подходов к увеличению его эффективности на основе интеркаляции атомов-гостей в межслойное пространство и использовании двумерных структур.

Достоверность результатов

Достоверность результатов исследования подтверждается применением современных надежных методов характеристики структуры образцов (рентгенофазного анализа, энергедисперсионного анализа). Для исследования транспортных свойств использовали как оригинальные, так и сертифицированные установки. Погрешность измерения контролировалась сравнением результатов измерений одних и тех же образцов на разных установках, а также в других исследовательских группах. Особенно следует отметить, что измерения теплопроводности, дающие наибольшую погрешность при определении термоэлектрической эффективности, проводились методом лазерной вспышки, причем результаты измерений контролировались с использованием стационарного метода на нескольких контрольных образцах. Результаты работы были доложены на 12 международных и Российских конференциях и опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базу данных Web of Science.

Замечания

1. Почему на рис. 9 стрелкой обозначены не прямые переходы, а в подписи говорится о прямых переходах?
2. Формула (25) для относительной величины коэффициента Холла на с.72, по-видимому, содержит опечатку. Поскольку не определена величина R_0 , проверка этого выражения затруднена. Стандартное выражение для коэффициента Холла в двузонной модели приведено в книгах Ю.И.Равич и др. «Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS», М., «Наука», 1968г., с.125, формула (3.38) или Б.М.Аскеров «Электронные явления переноса в полупроводниках», М., «Наука», 1985 г., с.160, формула (15.14).
3. На рис. 57,58,60,61 приведены зависимости «заселенности» зон, однако термин «заселенность» не определяется в тексте. На стр. 72 (первый абзац) сказано, что суммарная концентрация носителей в двух зонах «не изменяется, а перераспределяется между ними». Если предположить, что на указанных рисунках построены зависимости $c_1 = p_1 / (p_1 + p_2)$ и $c_2 = p_2 / (p_1 + p_2)$, возникает вопрос, как построенные величины могут быть больше единицы?
4. Автор не сопоставляет схематическую зонную диаграмму (рис. 7) и результаты первопринципных расчетов (рис. 9, 12). Поэтому интерпретация читателем двузонной модели затруднена — трудно понять, каким областям спектра электронов соответствуют две рассматриваемые дырочные зоны. Например, при интерпретации модели говорится, что рассматриваемые валентные зоны образованы p-состояниями халькогена и d-состояниями металла (с.72, 6-ой абзац). Вычисляется энергетический зазор ΔE_0 между ними, который оказывается равным 0.04-0.08эВ (рис.56). В тоже время из рисунков 9 и 12 видно, что ширина верхней валентной зоны, образованной в основном d-состояниями металла, порядка 1эВ. Энергетическим расстояниям порядка долей эВ соответствуют, скорее, разности энергий максимумов верхней валентной зоны (например, в точках К и Г, рис. 9б).

5. Увеличение теплопроводности при добавлении серы связывается с увеличением размеров зерен в поликристалле. Оценка длины свободного пробега фононов (рис. 74) дает величины меньше 5нм. В тоже время размеры зерен составляют несколько микрометров (см. рис. 75 и 76, а также третий абзац на с.92). Поэтому возникает вопрос, как при таких малых длинах пробега рассеяние фононов на границах зерен может повлиять на теплопроводность?
6. Не ясно, вклад каких носителей в термоэдс выражает формула (33) на с.82, и учитывался ли в расчете вклад в термоэдс обеих зон?

Выводы и заключение по диссертации

Перечисленные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы. Содержание диссертации в достаточной степени доведено до сведения научной общественности в публикациях, докладах на конференциях и семинарах и достаточно полно отражено в автореферате. Диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой. Актуальность, новизна и достоверность полученных результатов соответствуют специальности ВАК 02.00.04 «Физическая химия».

Диссертационная работа Яковлевой Г.Е. «Исследование влияния замещений в катионной и анионной подрешетках на термоэлектрические свойства диселенида вольфрама» соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г. № 842 (ред. от 01.10.2018), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Яковлева Г.Е. – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Согласен на обработку персональных данных.

Пшенай-Северин Дмитрий Александрович,

Кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник лаборатории физики термоэлектриков

ФГБУН Физико-технического института имени А.Ф.Иоффе РАН

18.09.2019

Пшенай-С.

Пшенай-Северин Дмитрий Александрович

194021,г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26;

Тел:+7 (812) 297-2245

e-mail: d.pshenay@mail.ru

Подпись Д.А. Пшенай-Северина удостоверяю

Ученый секретарь Физико-технического института

имени А.Ф.Иоффе РАН

доктор физико-математических наук



Шергин А.П.

Шергин А.П.