

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Полевика Алексея Олеговича на тему:
«Сложные сульфиды меди со структурой колюзита и оуэнсита как
перспективные термоэлектрические материалы»
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия**

Диссертация Полевика Алексея Олеговича посвящена направленному синтезу железо-содержащих синтетических аналогов минералов колюзита и оуэнсита и выявлению взаимосвязей между их составом, кристаллической и электронной структурами и термоэлектрическими свойствами. В работе впервые детально исследована возможность замещения меди на железо в колюзите и варьирования катионного состава в оуэнсите. Подобное воздействие на состав медь-сульфидных термоэлектриков показало свою эффективность в системах на основе минералов халькопирита и тетраэдрита. Продемонстрированная автором возможность оптимизации функциональных характеристик для термоэлектриков, состоящих из низкотоксичных и относительно дешевых элементов, обосновывает несомненную **актуальность** и практическую важность темы данной работы.

Научная новизна диссертации Полевика А.О. заключается в разработке и оптимизации методов синтеза новых твердых растворов на основе минералов колюзита и оуэнсита, для которых впервые определены локальная и протяженная кристаллические структуры, а также измерены термоэлектрические и магнитные свойства. В частности, для соединений на основе минералов колюзита $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{As}_2\text{S}_{32}$ ($A = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и оуэнсита $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ определены границы областей гомогенности твердых растворов и установлены особенности протяженной кристаллической структуры, выявлены особенности электронного переноса между зарядовыми состояниями атомов, изучены транспортные свойства в среднетемпературном ($T = 300 \div 700 \text{ K}$) и низкотемпературном ($T = 77 \div 323 \text{ K}$) диапазонах температур (соответственно, для соединений на основе колюзита и оуэнсита). Автором впервые выполнены оценки

термоэлектрической добротности, позволяющие прогнозировать практическое применение исследуемых материалов.

Полученные в работе соединения охарактеризованы методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, локального рентгеноспектрального анализа, мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn , рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Методики анализа кристаллической и электронной структуры дополнены исследованиями статической намагниченности, удельной проводимости, коэффициента термоэдс и теплоемкости. Применение совокупности различных методов обеспечило высокую **достоверность** полученных результатов, а также позволило соискателю сформулировать **обоснованные положения**, выносимые на защиту. В результате обобщения полученных результатов в работе определены перспективные направления разработки термоэлектрических материалов для среднетемпературного диапазона на основе сложных сульфидов меди со структурой колюзита и оуэнсита.

Текст диссертации А.О. Полевика изложен на 136 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 129 наименований, благодарностей и приложения, в которое вынесена часть оригинальных данных. Основная часть диссертации содержит 72 рисунка и 29 таблиц, в приложении автор дополнительно приводит 5 таблиц и 5 рисунков.

Во введении приведено обоснование выбранной темы исследований и её актуальности, определены цели и задачи диссертационной работы, представлены сведения о научной новизне и практической значимости работы. В этой части перечислены положения, выносимые на защиту, а также детально прописан личный вклад автора. В первой главе (Литературный обзор) рассмотрены традиционные термоэлектрические материалы на основе теллуридов висмута и свинца, некоторые соединения на основе простых и сложных сульфидов меди, а также подробно обсуждены сведения о существующих синтетических аналогах на основе минералов колюзита и

оуэнсита, методиках их синтеза и термоэлектрических свойствах. На основе критического обзора литературы соискателем грамотно сформулирована постановка задачи. В главе 2 (Экспериментальная часть) подробно описаны методики синтеза и физико-химические методы анализа, примененные А.О. Полевином для решения научных задач в рамках диссертации. Основные оригинальные результаты для соединений на основе колюзита и оуэнсита изложены в третьей главе (Результаты и обсуждение), в которой рассмотрены особенности синтеза поликристаллических образцов, описана процедура определения области гомогенности исследуемых составов. Из сопоставления данных рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа, мессбауэровской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии автор делает обоснованные выводы о кристаллической структуре и локальном порядке, а также о механизмах зарядовой компенсации и электронного обмена. Результаты измерений транспортных, магнитных и тепловых свойств используются для расчета показателей эффективности преобразования термоэлектрической энергии. В заключении соискатель дает **обоснованные рекомендации** по возможным направлениям развития этой исследовательской работы.

Основные результаты и выводы, изложенные соискателем в отдельном разделе, показывают, что все поставленные задачи полностью выполнены и цель работы достигнута. Положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы и подтверждены оригинальным материалом. Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах. Автореферат кратко и достаточно полно отражает содержание диссертации, которая представляет собою законченное научное исследование.

Тем не менее, при прочтении работы возникли следующие **замечания**:

1. Из текста диссертации неясно, были ли выполнены измерения транспортных и тепловых свойств непосредственно на образцах,

спрессованных из порошков колюзитов и оуэнситов после их рентгенофазового и рентеноспектрального анализа, или эти исследования были проведены на разных порошках из одной партии синтеза.

2. Из данных таблиц 10 и 15 для колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}$ и Ta) следует, что параметр тепловых смещений для атомов меди Cu2 в позиции 8e заметно (от 10% до 60%) превосходит аналогичные значения для атомов Cu1 и Cu3 при сопоставимых значениях длин связей в тетраэдрах Cu-S_4 (таблицы П2-П3). Насколько существенен вклад «подвижных» ионов меди в понижение коэффициента теплопроводности решетки?

3. Данные рис.71 показывают, что для образца оуэнсита с максимальным содержанием железа $\text{Ba}_6\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{S}_{27}$ (нижняя панель) абсолютная величина магнитной восприимчивости более чем на порядок превышает значения параметра для двух других соединений этого ряда. Может ли быть наблюдаемое расхождение связано с вкладом обогащенных железом включений сторонних фаз?

4. В тексте диссертации присутствуют опечатки и неточности. Так, автор использует жаргон «центр рассеяния тепла», хотя более корректны определения «центр рассеяния потока тепла» или «центр рассеяния фононов». Опечатки встречаются на стр.72 («образов»), стр.74 и 78 («основным носителем ... являются дырки»), стр.81 («Кюри-Вейса»), на рис.47 не приведены условные обозначения, несколько неудачным выглядит используемое автором обозначение для магнетона Бора «мБ».

Вместе с тем, указанные замечания носят частный характер и не снижают исключительно высокую оценку диссертационного исследования. Диссертация А.О. Полевика отвечает всем требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации однозначно соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете

имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Исходя из вышеизложенного, соискатель Полевик Алексей Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, доцент,
Заместитель директора по научно-организационной работе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

Глушков Владимир Витальевич

Даю согласие на обработку персональных данных

Дата подписания

Контактные данные:

тел.: +7 (910) 455-02-97, e-mail: glushkov@lt.gpi.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991 ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 38. Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»
Тел.: +7 (499) 503-87-75; e-mail: glushkov@lt.gpi.ru

Подпись В.В. Глушкова удостоверяю:

Заместитель директора ИОФ РАН
по научной работе, к.ф.-м.н.

Кочиев Д.Г.