

ВІДГУК

офіційного опонента про дисертаційну роботу
Матківського Остапа Миколайовича
**«Фізико-хімічні властивості термоелектричних нанокompозитів на основі
сполук IV-VI»**

представлену на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми дисертаційної роботи. Термоелектричні генератори є перспективними джерелами альтернативної енергії. Але основним їх недоліком є низький коефіцієнт корисної дії. Одним із методів підвищення термоелектричної добротності термоелектричних генераторів є зменшення теплопровідності матеріалів або збільшення добутку квадрату диференціальної термоелектрорушійної сили на питому електропровідність. Передбачається, що для досягнення такого результату, потрібне використання просторово-неоднорідних матеріалів, зокрема з нановключеннями. Саме тому дисертаційна робота Матківського О.М. присвячена розробці методик виготовлення термоелектричних матеріалів із нановключеннями на основі базового матеріалу PbTe із нанодисперсними добавками ZnO, TiO₂, SiO₂ і Ag, а також CdTe і встановлення впливу міжкристалічних меж та поверхневих ефектів на комплекс фізико-хімічних властивостей термоелектричних нанокompозитів.

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновку і списку використаних джерел із 157 найменувань.

Аналіз змісту дисертації

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформувано мету, завдання дослідження, відображено стан наукової проблеми, зв'язок виконаного здобувачем дослідження із науковими програмами ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», а також особистий внесок автора.

В оглядовій частині роботи зроблено огляд літературних джерел, у яких наведені дані фізико-хімічних властивостей плюмбуму і станум телуриду, впливу домішок на їх властивості. Проаналізовано роботи присвячені виготовленню і використанню нанодисперсних компонентів для виготовлення термоелектричних матеріалів.

У другому розділі описано технологію синтезу термоелектричних матеріалів та методи отримання пресованих термоелектричних зразків методом холодного пресування порошку. Описані методики дослідження їх фізико-

хімічних властивостей: фазового складу, морфології поверхні та мікротвердості, термоелектричних параметрів (питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС та коефіцієнта теплопровідності).

У третьому розділі дисертації представлено результати вимірювань термоелектричних параметрів бездомішкового та легованого сурмою (вісмутом) плюмбум і станум телуридів, а також твердого розчину $Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te$. Встановлено вплив легуючих домішок на термоелектричні параметри. Визначено, що для бездомішкового $PbTe$ характерною є зміна типу провідності при температурі ~ 500 К. Дисертантом, пояснюється така закономірність можливим формуванням приповерхневого шару р-типу провідності, внаслідок взаємодії матеріалу з атмосферним киснем. Зокрема встановлено, що подальший відпал зразків призводить до зсуву р-п переходу у бік вищих температур, що пояснюється зменшенням впливу міжзеренних бар'єрів на кінетичні властивості електронів і дірок, а також забезпечує незначне зростання питомої електропровідності.

У четвертому розділі представлено результати досліджень термоелектричних зразків на основі базового матеріалу $PbTe$ з додаванням нанодисперсних добавок ZnO , TiO_2 , SiO_2 , Ag і мікродисперсного $CdTe$. Визначено, що оптимальними механічними властивостями володіють зразки, в яких вміст нанодисперсної фази не перевищує 10%. Встановлено, що термоелектричні властивості практично не залежать від матеріалу нанодисперсної фази, а вміст нанодисперсного компоненту призводить до збільшення значень коефіцієнта теплопровідності.

У п'ятому розділі на основі розрахунку дифузійного профілю кисню у $PbTe$, встановлено що глибина проникнення в кількості, що може впливати на характер електрофізичних параметрів $PbTe$, становить кілька мікрометрів і зумовлює утворення приповерхневого шару р-типу провідності. У приповерхневому шарі домінуючим механізмом розсіювання носіїв струму є розсіювання на акустичних фонах з деяким впливом термоелектронної емісії, роль якої зменшується при відпалі зразків за температури 770 К і зумовлено процесами рекристалізації. Наявність нанодисперсної добавки ZnO , TiO_2 , SiO_2 зумовлює сповільнення процесів рекристалізації, через що вплив міжзеренної термоелектронної емісії на кінетичні властивості носіїв є суттєвим навіть у відпалених зразках. У випадку мікродисперсної добавки $CdTe$ процеси рекристалізації протікають без суттєвих відмінностей у порівнянні з бездомішковим матеріалом.

Робота завершується висновками про результати проведених досліджень.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Достовірність отриманих результатів та зроблених висновків забезпечується використанням сучасних добре апробованих теоретичних та експериментальних методів. Зокрема, X-дифракційний метод, метод пресування порошку на програмованому пресі CARVER 25 AUTO PELLET, метод радіального теплового потоку для визначення коефіцієнта теплопровідності. Комп'ютерне моделювання проводилось в середовищі MAPLE. Достовірність також підтверджується узгодженням результатів експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків.

Серед **найважливіших нових наукових результатів** роботи слід відзначити:

1. У роботі вперше отримано термоелектричні матеріали із нанодисперсними добавками ZnO, TiO₂, SiO₂, Ag і мікродисперсного CdTe та досліджено їх структуру та температурні залежності термоелектричних параметрів (питома електропровідність, коефіцієнт термо-ЕРС, коефіцієнт теплопровідності).

2. Нанодисперсні порошки ZnO, TiO₂, SiO₂ зумовлюють формування каналів провідності тепла, що в результаті підвищує коефіцієнт теплопровідності матеріалу, а для нанокompозитів із добавками ZnO і TiO₂ спостерігається збільшення концентрації носіїв заряду.

3. Мікродисперсна добавка CdTe забезпечує зменшення теплопровідності композитного зразка у порівнянні з базовим матеріалом PbTe, що може бути перспективним для їх подальшого дослідження і використання в якості компонент для термоелектричних генераторів.

Наукове та практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що результати досліджень оптимальних технологічних факторів (температурні режими синтезу, розміри фракцій матеріалів, тиск пресування, температура і час відпалу) дозволяють отримувати нанокompозитні термоелектричні матеріали з підвищеною термоелектричною добротністю, які можуть бути використані як мікро- та нанохолодильники для температурної стабілізації напівпровідникових лазерів. Співставлення та аналіз експериментальних даних і теоретичних розрахунків приведений в дисертаційній роботі дозволить прогнозовано модифікувати властивості матеріалів на основі A^{IV}B^{VI} з підвищеною термоелектричною добротністю.

Зауваження до дисертаційної роботи:

1. Метод радіального теплового потоку для визначення коефіцієнта теплопровідності характеризується відносно високою похибкою вимірювань. Варто було б більш детально обґрунтувати необхідність його використання.

2. У дисертації практично відсутня інформація про методи отримання нанодисперсних добавок, які використовували для отримання композитних зразків.

3. При аналізі механізмів розсіювання носіїв заряду враховували лише розсіювання на акустичних фонах, тоді як згідно з літературними даними роль розсіювання на оптичних фонах за певних умов також є суттєвою.

4. У роботі практично для кожного з досліджуваних матеріалів визначені температурні залежності питомої електропровідності, коефіцієнтів термо-ЕРС та теплопровідності. Маючи ці дані, варто було отримати температурні залежності інтегральної величини термоелектричної добротності, що дозволяє визначати практичну придатність матеріалу для використання у термогенераторах.

Зазначені зауваження не є принциповими і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Матківського Остапа Миколайовича є завершеною науковою працею, яка підтверджує високу кваліфікацію дисертанта і є спрямованою на вирішення актуальної науково-практичної проблеми – створення нових матеріалів для термоелектричних перетворювачів енергії з підвищеною термоелектричною добротністю. За актуальністю проблеми, науковою новизною робота є цінною для теорії і практики. Основні результати дисертаційної роботи представлені у провідних фахових вітчизняних та зарубіжних наукових журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз (Scopus, Web of Science) і збірниках матеріалів наукових конференцій. Автореферат і опубліковані роботи повністю відображають зміст дисертації. Автором реалізовано основні завдання дослідження та досягнуто мету роботи. Дисертація відповідає вимогам, які ставляться до кандидатських дисертаційних робіт, а її автор Матківський Остап Миколайович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

Доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач кафедри фізики

Дрогобицького державного
педагогічного університету ім. Івана Франка

Р.М. Пелешак

Підпис проф. Пелешака Р.М. засвідчую:

Доктор педагогічних наук, професор,
проректор з наукової роботи

Дрогобицького державного
педагогічного університету ім. Івана Франка

М.Н. Пантюк

22 03.04.18/329
18