

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Матківського О.М. «Фізико- хімічні властивості термоелектричних нанокompозитів на основі сполук IV-VI» представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01. 04. 18 –фізика і хімія поверхні

Дисертаційна робота присвячена актуальній тематиці вивчення процесів формування матеріалів придатних для побудови альтернативних джерел енергії на основі термоелектричних генераторів .Однак, головною проблемою для них залишається відносно низький коефіцієнт корисної дії, що не перевищує 10%. Одним з кращих та апробованих напівпровідникових матеріалів для таких генераторів є плюмбум телурид. Як відомо, ефективність таких термоелектричних перетворювачів визначається величиною термоелектричної добротності, яка прямо пропорційна значенню питомої електропровідності, квадрату коефіцієнта термо-ЕРС та обернено пропорційна коефіцієнту теплопровідності. Однак, в міру підвищення питомої електропровідності матеріалу зростає його теплопровідність та зменшується коефіцієнт термо-ЕРС і в результаті помітного покращення термоелектричної добротності не спостерігається. А, тому, перспективним напрямком досліджень є створення систем, у яких цими параметрами можна керувати окремо, зокрема ,шляхом використання матеріалів з дефектами різної розмірності: точкові дефекти та їх комплекси, нано- і мікрровключення, межі зерен. При цьому, контроль концентрації точкових дефектів забезпечить отримання матеріалу із заданим типом та концентрацією носіїв, а наявність дефектів різної розмірності створює умови ефективного розсіювання фононів різних довжин хвиль, що необхідно для досягнення низьких значень коефіцієнта теплопровідності. З огляду на наведений аналіз, перспективним є дослідження термоелектричних матеріалів, отриманих методом пресування порошку, що забезпечує значну площу міжзеренних меж, а використання додаткового нанодисперсного компоненту іншого матеріалу призводить до створення додаткової розсіюючої поверхні для фононів.

Все це зумовлює мету і актуальність даного дисертаційного дослідження, пов'язаного зі встановленням механізмів формування багатокомпонентних пресованих напівпровідникових структур, вивченням особливостей кінетичних процесів у них, дослідженням впливу поверхневих ефектів та міжзеренних меж для спрямованого отримання термоелектричних матеріалів із заданими властивостями.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою частиною наукових проектів і бюджетних тем, де автор дисертаційної роботи брав участь як виконавець технологічних завдань та експериментальних досліджень термоелектричних параметрів.

Достовірність одержаних результатів визначається використанням комплексу сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методик дослідження, порівнянням одержаних результатів з опублікованими даними для відповідних аналогів досліджуваних об'єктів, широкою апробацією та обговоренням одержаних результатів на наукових форумах різних рівнів.

До найбільш важливих і нових результатів отриманих в дисертаційній роботі можна віднести те, що у роботі:

1. Вперше досліджено нанокompозитні термоелектричні матеріали на основі мікродисперсного плюмбум телуриду із нанодисперсними добавками ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ag, мікродисперсним CdTe. Досліджено їх структуру і температурні залежності термоелектричних параметрів (питома електропровідність, коефіцієнт термо-ЕРС, коефіцієнт теплопровідності).

2. Запропоновано модель, що пояснює комплекс отриманих експериментальних даних, згідно з якою, до температури (475-520) К у бездомішковому плюмбум телуриді та нанокompозитах на його основі електрофізичні властивості визначаються приповерхневим шаром р-типу провідності, а при вищих температурах – визначальною є власна провідність PbTe.

3. Встановлено, що кінетичні властивості вільних носіїв заряду у композитних зразках, отриманих методом пресування порошку, визначаються розсіюванням на акустичних фонах та термоелектронною емісією носіїв на межах зерен. У легovanому плюмбум телуриді та твердих розчинах плюмбум-станум телуриду роль другого фактора зменшується внаслідок зниження енергії міжзеренного бар'єру через пасивацію поверхневих дефектів та некомпенсованих електронів атомами домішки.

4. Виявлено, що нанодисперсні оксидні добавки, володіючи значно вищою твердістю у порівнянні з плюмбум телуридом, за вибраних технологічних факторів зменшують ефективність процесу спресовування та подальшої рекристалізації поверхні зерен базового матеріалу в процесі відпалу.

5. Встановлено, що у випадку нанокompозитних матеріалів PbTe/ZnO, PbTe/TiO<sub>2</sub>, PbTe/Ag відбувається активна взаємодія поверхневих атомів базового та домішкового матеріалів, внаслідок якої атоми домішкових матеріалів дифундують вглиб базового, змінюючи, зокрема, холлівську концентрацію носіїв та параметр елементарної комірки. Кремній діоксид та

кадмій телурид є менш електрично активними добавками і забезпечують можливість більш незалежної модифікації електрофізичних і теплофізичних властивостей матеріалу.

Робота має неабияке практичне значення, де на основі співставлення отриманих експериментальних даних та результатів розрахунків, визначено шляхи подальшої модифікації властивостей матеріалів на основі IV-VI для підвищення ефективності їх використання у термоелектричних перетворювачах енергії.

Значимість особистого внеску дисертанта полягає в пошуку та аналізі літературних джерел, що стосуються теми дисертаційного дослідження, плануванні та здійсненні експериментальних досліджень. Автор брав участь у аналізі, інтерпретації і представленні отриманих результатів та формулюванні висновків, написанні статей та їх оформленні.

Основні положення та результати дисертаційного дослідження доповідалися і обговорювалися на наукових конференціях і форумах різних рівнів.

Наукові результати дисертаційного дослідження вчасно опубліковані та викладені у 22 наукових працях, з них 11 статей опубліковано у фахових журналах, 3 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних «Scopus», 10 тез доповідей на наукових конференціях та одному патенті на корисну модель.

Автореферат дисертації достатньо повною мірою відображає зміст опублікованих наукових праць та дає повну уяву про зміст дисертації. Дисертаційна робота є закінченим науковим дослідженням у рамках поставленого завдання.

Робота складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків і списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 153 сторінках, містить 90 рисунків, 11 таблиць. Бібліографічний список включає 157 літературних джерел.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, визначені об'єкт і предмет дослідження, сформульовані мета й основні задачі, визначені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок дисертанта, відомості про апробацію результатів роботи, наведені кількісні дані про структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі проаналізовані літературні дані присвячені термоелектричним властивостям бездомішкового та легованого плюмбуму і станом телуридів  $Pb(Sn)Te:Sb(Bi)$ , твердих розчинів  $PbSnTe$ , а також композитних матеріалів на основі сполук IV-VI.

У другому розділі описано технологію синтезу хімічних сполук, виготовлення зразків та методики дослідження їх фізико-хімічних

властивостей: фазового складу, структурних характеристик, термоелектричних параметрів.

У третьому розділі представлено результати дослідження фазового складу і структурного стану бездомішкових та легованих сурмою (бісмутом) плюмбум і станум телуридів, а також твердого розчину складу  $Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te$ . Встановлено вплив легуючих домішок на температурні залежності питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС та коефіцієнта теплопровідності.

У четвертому розділі представлено результати дослідження отриманих методом пресування порошків матеріалів на основі мікродисперсного PbTe та нанодисперсних добавок ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ag і мікродисперсного CdTe. Визначено вплив нанодисперсного компонента на фізико-хімічні властивості базового матеріалу та модифікацію його термоелектричних властивостей.

З аналізу морфології поверхні слідує, що наявність нанодисперсного порошку перешкоджає спіканню зерен та формуванню електропровідних каналів. Відсутність пластичних міжзеренних меж, вочевидь, є причиною і вищої мікротвердості матеріалу.

На основі досліджень ефекту Холла встановлено, що у зразках з нанодисперсними порошками значно зростає концентрація носіїв, а стала ґратки зменшується з ростом вмісту ZnO.

При використанні у якості нанодисперсної добавки кремній діоксиду, основна відмінність у термоелектричних властивостях від PbTe-ZnO(TiO<sub>2</sub>) полягає у тому, що електропровідність зразків зменшується при практично незмінній концентрації носіїв. Теплопровідність при цьому, як і для інших матеріалів з нанодисперсним компонентом, зростає зі збільшенням кількості нанодисперсної фази.

Використання домішки CdTe зумовлений значно нижчою теплопровідністю даного матеріалу у порівнянні з оксидами цинку, титану та кремнію. Також, на відміну від вищеописаних композитів, для даних зразків додатковий компонент використовувався не нанометрового, а мікрометрового розміру з метою збільшення об'єму додаткової фази, а не площі поверхні додаткових меж, як у попередніх випадках.

Структура поверхні пресованих і відпалених зразків, виявилась більш пористою ніж у випадку бездомішкового PbTe, але менше від вище представлених композитів з використанням оксидних добавок. Як і для нанокompозиту PbTe/SiO<sub>2</sub>, додавання CdTe практично не змінює концентрацію носіїв. Таким чином, можна припустити, що теплопровідність матеріалу додаткового компонента є не менш важливим фактором ніж сумарна площа міжзеренних меж, створена завдяки додаванню нанодисперсного компонента.

У п'ятому розділі представлено моделі, що пояснюють комплекс структурних і термоелектричних властивостей досліджуваних матеріалів на основі бездомішкових і легованих плюмбум і станум телуридів, твердих розчинів на їх основі та композитних термоелектричних матеріалів. Показано, що адекватна модель структури пресованих зразків повинна враховувати наявність приповерхневого шару, утворення якого пов'язане із взаємодією матеріалу з атмосферним киснем. Встановлено вплив нанодисперсних добавок ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ag та CdTe на досліджувані структурні і кінетичні властивості.

На основі теоретичних розрахунків рухливості та провідності і їх співставлення з отриманими експериментальними даними встановлено, що 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 773 К, що зумовлено процесами рекристалізації поверхні зерен.

Таким чином, на основі проведеного аналізу основного змісту дисертаційної роботи можна зробити висновок про те, що основна її мета досягнута завдяки успішному виконанню завдань роботи. Завдання та методи досліджень кожного розділу пов'язані між собою та підпорядковані основній меті дисертаційного дослідження. Робота носить цілісний і оригінальний характер, оскільки передбачає розробку технології одержання матеріалів, вивчення їх властивостей та прогнозування можливостей використання спостережуваних ефектів для конкретних практичних цілей термоелектрики.

При загальному позитивному враженні від дисертації у ній зустрічаються окремі недоліки, а саме:

1. У роботі відсутні термоелектричні параметри оптимізованих досліджуваних матеріалів та порівняння їх з відомими величинами для аналогічних та інших зразків.

2. Не наведені тепло- і електропровідні характеристики використовуваних нанодисперсних добавок та не розглядається роль їх розмірів на термоелектричні параметри досліджуваних матеріалів.

3. У роботі не розглядаються процеси старіння і деградації досліджуваних термоелектричних структур та їх екологічність, зокрема, при металізації свинцем (с. 95) чи його оксидуванні (с. 110) на поверхні структур.

4. У тексті дисертації зустрічаються окремі граматичні помилки, описки, неточності тощо.

Однак, вказані зауваження не стосуються основних результатів і висновків та не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Тому, враховуючи високий науковий рівень дисертаційного дослідження, актуальність теми, її наукову та практичну цінності, вважаю, що дисертаційна робота Матківського Остапа Миколайовича «Фізико-хімічні властивості термоелектричних нанокompозитів на основі сполук IV-VI» повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт, представлених на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні, п. 11-15 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами згідно з Постановою КМ України № 656 від 19.08.2015 р.), а її автор Матківський Остап Миколайович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18-фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
завідувач відділу фізико-математичного  
моделювання низьковимірних систем

Інституту прикладних проблем механіки і математики  
імені Я. С. Підстригача НАН України (м Львів)

Попович Д. І.



Підпис Поповича Д. І.  
засвідчую  
Філіп Іванен. ВК  
20 " 11 2018 р.

22 03.02.18 / 328  
11 18