

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Семка Тараса Олеговича**

**«Наноструктуровані термоелектричні матеріали на основі сполук**

**Pb(Sn)-Ag-Sb-Te»,**

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

**Актуальність тематики дисертаційного дослідження** визначається необхідністю розробки нових підходів до інженерії багатокомпонентних напівпровідникових сполук, зокрема, із численними внутрішніми границями розділу, для їх практичного застосування в якості активних елементів систем відновлювальної енергетики. Існуючі дослідження монокристалічних та полікристалічних матеріалів для енергетики досягли значних успіхів, а їх практичні результати широко використовуються для промислових потреб. Однак, сьогодення ставить нові вимоги щодо екологічної чистоти матеріалів, підвищення їх ефективності та зменшення вартості. У термоелектриці таким вимогам відповідають, як правило, матеріали, які характеризуються розвинутою внутрішньою поверхнею, зумовленою значною кількістю міжфазних меж та границь зерен. А створення багатокомпонентних сполук дозволяє також спрямовано отримувати упорядковано розподілені нановключення в об'ємі термоелектричного матеріалу, які, у свою чергу, теж створюють додаткові бар'єри для розсіювання фононів. Таким чином, можна стверджувати, що дане дисертаційне дослідження, яке вирішує комплекс теоретичних та практичних підходів для розробки технології та складу нових напівпровідникових сполук для використання в якості віток термоелементів, є актуальним і відповідає пріоритетним напрямками розвитку науки й техніки, визначеними Верховною Радою України.

Важливо зазначити, що виконання даної дисертаційної роботи велося як в рамках наукового проекту, фінансованого МОН України, так і за сприяння наукової програми НАТО «Наука заради миру та безпеки» у співпраці із дослідниками університету Газі (м. Анкара, Туреччина).

Дисертаційна робота справляє враження глибокого, лаконічного і цілеспрямованого комплексного дослідження, яке органічно поєднує в собі технологічні роботи по синтезу хімічних сполук, виготовлення зразків та

методики дослідження їх структури, фізико-хімічних, електрофізичних та термоелектричних властивостей, розробку теоретичних моделей дефектоутворення і порівняння запропонованих моделей із експериментальними результатами.

Виконано значний об'єм експериментальних і теоретичних робіт. Зокрема, синтезовано та досліджено властивості цілої низки матеріалів, у т.ч., нових складів: бінарного та легованого сріблом PbTe; багатокомпонентних матеріалів різного складу в системах Pb-Ag-Sb-Te та Pb-Sn-Ag-Te; композитів, сформованих із застосуванням технологій холодного пресування та іскроплазмового спікання; досліджено вплив складу, режимів синтезу та відпалу на формування внутрішньої поверхні матеріалу, утвореної мікроскопічними зернами та нановключеннями, на термоелектричні властивості матеріалів; встановлено вплив кисню на процеси дефектоутворення у приповерхневому шарі. Інтерпретація одержаних результатів проведена у рамках сучасних уявлень фізики напівпровідників.

В роботі одержано цілий ряд нових нетривіальних результатів. До числа найбільш цікавих з них слід віднести: 1) розроблення технологічних режимів спрямованого формування нановключень та міжзеренних границь у багатокомпонентних напівпровідникових твердих розчинах; 2) встановлення впливу поверхневих ефектів, пов'язаних із границями зерен, на динаміку фононної підсистеми; 3) визначення умов формування дефектної підсистеми приповерхневого окисненого шару та його вплив на термоелектричні властивості досліджуваних матеріалів.

Якщо їх коңкретизувати, то слід зауважити наступне:

1. Спостережувану слабку акцепторну дію домішки срібла у телуриді свинцю пояснено заміщенням сріблом атомів свинцю шляхом їх витіснення у міжвузля з наступною преципітацією. Такий матеріал володіє високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС ( $\approx 500$  мкВ/К) та низькими значеннями коефіцієнта теплопровідності (0,01-0,005 Вт/(см·К) при вмісті 0,3-0,5 ат.% Ag. Матеріал при цьому не переводиться у р-тип провідності.

2. Синтезовано склади твердих розчинів, які характеризуються максимальними значеннями термоелектричної добротності –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ,  $\text{Pb}_{17,5}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ,  $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  та  $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_3\text{Te}_{20}$ . Показано, що оптимальні термоелектричні характеристики зумовлені, насамперед, низькими значеннями теплопровідності ( $\approx 0,002$  Вт/(см·К)), які досягаються завдяки формуванню

включень нанорозмірних фаз  $\text{Te}$  і  $\text{Ag}_{10,6}\text{Te}_7$ , що стають додатковими центрами розсіювання фононів. Наявність таких нановключень і міжзеренних границь чітко контролюється умовами синтезу.

3. У рамках запропонованої електротехнічної моделі показано, що менші тиски пресування у напрямку, перпендикулярному до вісі пресування, значно менше руйнують приповерхневий шар, що зумовлює суттєво вищі значення провідності. Так, співвідношення компонентів питомої електропровідності на бар'єрах, які формуються міжзеренними границями, складає 1 : 5.

4. Експериментальне зменшення коефіцієнта теплопровідності для модельного матеріалу – бінарного  $\text{PbTe}$  – теоретично пояснено у рамках моделі розсіювання фононів на фононах (U-процеси) і фононів на границях зерен при температурах до  $200^\circ\text{C}$  та біполярною складовою теплопровідності при вищих температурах.

5. На основі термодинамічних підходів до розрахунку енергії утворення точкових дефектів виявлено утворення дефектів заміщення кисню у підгратці телуру ( $\text{O}_{\text{Te}}$ ) та міжвузлового атома кисню ( $\text{O}_i$ ) у приповерхневому шарі. Показано, що дифузія атомів кисню вглиб приповерхневого шару здійснюється по міжвузлових позиціях де й локалізуються термодинамічно рівноважні дефекти  $\text{O}_i^{-2}$ . Встановлено, що заміщення киснем телуру є енергетично більш вигідним процесом у порівнянні з локалізацією атома кисню у міжвузлі.

Одержані результати носять, в значній мірі, загальний характер, і основні висновки дисертації можуть бути поширені на напівпровідникові матеріали інших складів, властивості яких суттєво залежать від властивостей внутрішньої поверхні, обумовленої границями зерен та наноструктурованими включеннями.

Не викликає сумніву і **практична цінність роботи**: на основі розроблених теоретичних моделей та технологічних підходів можна оптимізувати термоелектричні властивості багатокомпонентних напівпровідникових матеріалів, вибір складу яких дозволяє плавно керувати типом провідності, наявністю нанорозмірних включень та розмірами зерен.

Визначені оптимальні склади та технологічні режими одержання термоелектричних матеріалів (n- і p-типу) , які можуть бути використані для створення ефективних термоелектричних генераторів, та матеріалів з високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС для болометрів.

**Достовірність** отриманих результатів визначається надійністю експериментальних методик, комплексним характером досліджень, зіставленням експериментальних висновків з теоретичними розрахунками, які узгоджуються між собою і мають пояснення на основі сучасних уявлень фізики і хімії поверхневих явищ у напівпровідниках.

Поряд із відзначеним вище позитивом є ряд зауважень до змісту і оформлення роботи:

1. Як в дисертаційній роботі, так і в авторефераті використовуються різні назви одних і тих же хімічних елементів (наприклад, свинець і плюмбум, сурма і стибій, срібло і аргентум, кисень і оксиген), причому в багатьох місцях навіть в одному реченні.
2. Автор розглядав матеріали на основі телуриду свинцю, які є достатньо відомими для застосування у пристроях генерування термоелектричної енергії. Для цього й обрано відповідний інтервал досліджуваних температур (150-500)°C. Однак, судячи із опису обладнання для вимірювання термоелектричних параметрів, вимірювання цілком можна було б розширити і для діапазону кімнатних температур та дослідити можливість застосування отриманих матеріалів для термоелектричного охолодження.
3. В розділі 3.1 автор описує технологію синтезу телуриду свинцю. Однак, не зрозуміло, чому синтез проводився у двозонних печах, а температурні режими, як слідує з тексту, наведені для однієї зони.
4. Для інтерпретації температурних залежностей електропровідності в роботі запропоновано модифіковану електротехнічну модель, яка, однак, працює при введенні ряду припущень. В той же час, електричні властивості матеріалів часто достатньо добре описуються кластеризацією дефектів, яка не може бути визначена термодинамічними розрахунками, але може бути пояснена на основі статистичного моделювання, наприклад, методом Монте-Карло.
5. У роботі проаналізовані результати досліджень температурних залежностей питомої провідності, коефіцієнта термо-ЕРС, коефіцієнта теплопровідності пресованих зразків телуриду свинцю та зразків, отриманих методом іскроплазмового спікання. Показано, що вони характеризуються високими значеннями термоелектричних параметрів. Однак, робота значно б виграла, якби автор здійснив порівняння своїх результатів з результатами досліджень моно- та полікристалічних зразків таких же складів.

6. В декількох місцях дисертації (с. 94, табл. 3.5; с. 113, табл. 4.4.; с. 114) автор, поряд із зрозумілими значеннями фракцій пресованого матеріалу, наприклад, (0,05-0,5) мкм, наводить дещо незвичні розміри фракцій (0-0,5) мкм. Можливо, більш доцільно було вказати такі розміри у записі  $< 0,5$  мкм.

7. Існує певна незручність сприйняття матеріалу, де наводяться значення температури. Так, у тексті дисертаційної роботи автор обрав представлення результатів, використовуючи значення температури у градусах Цельсія (графічне представлення та чисельні значення). Разом з тим, у багатьох місцях використовується значення температури у градусах Кельвіна.

8. В тексті роботи та авторефераті зустрічаються невдалі вирази, помилки друку, перестановки порядку слів, тощо. Зокрема, в багатьох місцях дисертації вживається англomовна версія написання речень. Наприклад, «Вочевидь вже температура  $230^{\circ}$  С забезпечує необхідні для протікання релаксаційних процесів умов» (розділ 3.2). Деякі огріхи є і в оформленні літературних джерел.

Наведені зауваження аж ніяк не зменшують наукової цінності виконаних досліджень і висновків, не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи, а можуть бути рекомендаціями в подальших наукових дослідженнях автора.

#### **Загальна оцінка роботи**

Дисертація Семка Тараса Олеговича є завершеною науковою роботою, яка у сукупності демонструє глибокий науковий аналіз фізики і технології багатокомпонентних напівпровідникових матеріалів, властивості яких в істотній мірі визначаються впливом поверхневих ефектів, спричинених міжзеренними бар'єрами та границями введених нановключень, на поведінку електронної і фононної підсистем, істотно розширює існуючі уявлення щодо природи точкових дефектів у приповерхневому шарі, що є визначальним для формування матеріалів із наперед заданими властивостями для термоелектричних генераторів та болометрів.

Результати, які висвітлені у дисертаційній роботі, опубліковані у 18 публікаціях, причому, 11 – це статті у періодичних фахових наукових виданнях, 2 з яких індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та Web of Science; 7 – матеріали профільних конференцій, серед яких присутня найбільш вагома у галузі термоелектрики – Міжнародна термоелектрична конференція (ICT 2015).

Автореферат повністю відображає основний зміст дисертації та ідентичний до неї.

**Висновок**

Дисертаційна робота Семка Тараса Олеговича «Наноструктуровані термоелектричні матеріали на основі сполук Pb(Sn)-Ag-Sb-Te» за рівнем, актуальністю та новизною отриманих результатів відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18. – фізика і хімія поверхні.

**Офіційний опонент:**

завідувач Ужгородської лабораторії  
матеріалів оптоелектроніки та фотоніки  
Інституту проблем реєстрації інформації  
НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

**Рубіні Василь Михайлович**



Підпис *Рубіні В. М.*  
Звідчую:  
Зав. відділом кадрів ІПРІ  
Національної академії наук України

Львівський національний університет ім. Василя Стефанива  
Кафедра № 03.02.15  
17 01 20 19