

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Дзумедзея Романа Олексійовича

“Розсіювання носіїв заряду у тонких полікристалічних плівках та пресованих матеріалах на основі телуридів свинцю та олова”,

представленої на здобуття наукового ступеня кандидата

фізико-математичних наук за спеціальністю

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

I. Актуальність теми

Термоелектричне матеріалознавство з року в рік отримує все більшу кількість запитів на практичне впровадження. Для промислових компаній пріоритетом стає застосування екологічно чистих джерел енергії, зменшення викидів. А принципи термоелектричного генерування енергії полягають на прямому перетворенні відпрацьованого тепла в електричну енергію без спалювання сировини та без застосування рухомих елементів, що спричинює безшумність у їх експлуатації. Саме з цих міркувань важливими є наукові дослідження, які допоможуть підвищити ефективність термоелектричного матеріалу та зменшити його вартість.

Напівпровідникові матеріали на основі телуридів свинцю та олова вже давно зарекомендували себе надійними для застосувань у термоелектриці. А можливість регулювання їх властивостями через зміну технологічних факторів отримання залишає для них широкий дослідницький аспект. З іншої сторони, перехід від об'ємних до плівкових матеріалів спричинює зменшення вартості та певне покращення термоелектричних характеристик. Саме такі аспекти досліджуються у дисертаційній роботі Дзумедзея Романа Олексійовича. Відомо, що пониження теплопровідності є чи не найважливішим чинником, який сприяє покращенню термоелектричних властивостей матеріалу. Це можна зробити технологічно створенням численних меж зерен у об'ємному матеріалі чи у тонких плівках. Однак, при цьому слід хоча б не понизити електропровідність та коефіцієнт термо-ЕРС, або, що ще ефективніше – підвищити їх значення. Тому важливою та **актуальною задачею** є вивчення поведінки носіїв заряду при їх розсіюванні різними неоднорідностями кристалічної ґратки, зокрема, й межами зерен чи поверхнею.

Дисертаційна робота присвячена комплексному теоретичному та експериментальному вивченню поведінки носіїв заряду у пресованих об'ємних матеріалах та тонких плівках, як об'єктах, цікавих для практичного

використання у термоелектричних перетворювачах енергії. Такий комплекс досліджень визначає **актуальність** дисертації Дзумедзея Р.О. для розвитку напівпровідникового матеріалознавства та, зокрема, фізики і хімії поверхні. Одним із підтверджень важливості обраної тематики є її виконання у рамках наукових проектів МОН України, наукового проекту НАТО.

II. Загальна характеристика дисертаційної роботи

Об'єктом дослідження є транспорт носіїв заряду у тонких напівпровідникових плівках та об'ємних пресованих полікристалічних зразках з врахуванням впливу поверхні і міжзеренних меж на термоелектричні параметри.

Предметом дослідження є вплив динаміки носіїв заряду на зміни термоелектричних властивостей тонкоплівкових та пресованих об'ємних термоелектричних матеріалів на основі телуридів свинцю та олова.

Мета дослідження – встановлення закономірностей динаміки носіїв заряду, що пов'язана із впливом поверхні та меж полікристалічних зерен і включень додаткових фаз на термоелектричні властивості тонких плівок і пресованих порошкових матеріалів телуридів свинцю та олова (PbTe, SnTe) для отримання ефективних термоелектричних матеріалів із наперед заданими властивостями.

При виконанні дисертаційної роботи були використані сучасні методи досліджень – X-дифракційні методи, атомно-силова мікроскопія дослідження мікротвердості на мікротвердомірі NEXUS A412. Для компанування дослідних зразків використано програмований прес Carver 25 AutoPellet, осадження плівок виконувалося із використанням надійного медоту відкритого випаровування у вакуумі, термоелектричні параметри вимірювали у постійних магнітних полях. Для визначення коефіцієнта теплопровідності використано метод радіального теплового потоку. Обробка результатів виконана у середовищі Maple, Excel, Gwyddion, HardworX.

III. Основні наукові результати та їх новизна

До основних наукових результатів слід віднести наступні:

1. Вперше розділено та досліджено внески окремих механізмів розсіювання носіїв заряду в кінетичні явища для об'ємних матеріалів й тонких плівок твердих розчинів та легованих матеріалів на основі телуридів свинцю та олова. Визначено концентраційні та температурні залежності ефективної маси та рухливості носіїв заряду.
2. Вперше визначено внески у динаміку носіїв заряду, які зумовлені поверхневим розсіюванням у плівках та міжзеренними межами. Для

легованих матеріалів PbTe:Bi показано особливості зміни домінування таких типів розсіювання залежно від варіювання технологічних факторів (наприклад, зміна матеріалу підкладки).

3. Вперше визначено параметр розсіювання для різних механізмів розсіювання носіїв заряду. Проведено порівняльний аналіз кінетичних параметрів легованого різними домішками PbTe та твердих розчинів на його основі.
4. Вперше встановлено оптимальні технологічні умови одержання зразків методом холодного пресування (час і температура відпалу, а також відпал порошку до початку пресування), які забезпечують стабілізацію термоелектричних параметрів.
5. Вперше встановлено, що при відпалі порошку PbTe на повітрі атоми кисню активно дифундуючи вглиб матеріалу та підвищують концентрацію дірок. Температурні залежності концентрації носіїв пояснено в рамках моделі, яка враховує локалізацію атомів кисню у міжвузлових позиціях або у аніонних вузлах. Показано, що такий відпал призводить до зміни термоелектричних характеристик, що пояснено впливом на систему електронів потенціальних бар'єрів на границях кристалітів.
6. Вперше розкрито механізми росту конденсатів PbTe:Bi(Sb) та визначено їх кореляції із розмірами зерен. Визначено технологічні фактори, які відповідають за керування впливом поверхневого розсіювання.

IV. Практична цінність

Практична цінність результатів дисертаційної роботи підтверджена наявністю патентів України на винахід. Зокрема, встановлено технологічні фактори (температурні режими синтезу, розміри фракцій матеріалів, тиск пресування, а також температура і часу відпалу для пресованих матеріалів, а також температурні режими осадження тонких плівок, час осадження та вибір матеріалу підкладки), що забезпечують максимальні значення термоелектричних параметрів, які формують експлуатаційні характеристики кінцевих пристроїв – термоелектричних генераторів енергії.

V. Достовірність результатів та обґрунтованість висновків

Достовірність результатів дисертації Дзумедзея Р.О., у першу чергу, зумовлена вибором сучасних теоретичних підходів, які добре інтерпретуються і добре узгоджуються із експериментальними даними. При аналізі експериментальних результатів дисертант використав загальноприйняті і науково обґрунтовані погляди на формування фізичних властивостей у

халькогенідах металів. Практично всі розрахункові величини, які досліджуються у даній роботі з достатньою точністю можна виміряти експериментально. Такий підхід забезпечує роботі достатню достовірність результатів та обґрунтованість висновків.

VI. Зауваження до дисертації

1. Відомо, що матеріали на основі телуридів свинцю та олова давно застосовуються для термоелектричного перетворення енергії. Сучасні публікації окреслюють діапазон температур, приблизно, від 450 до 800 К, у якому їх термоелектричні параметри є найкращими. Однак, часто автор досліджує температурні зміни від кімнатних температур, що виглядає закономірним. Але виконані дослідження і зроблені певні висновки в околі 100 К і аж до кімнатних температур, де ці матеріали є мало ефективними. Чи було при цьому пояснено якісь нові ефекти?
2. Високі значення термоелектричних характеристик твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$ при 800 К пояснено зменшенням електронної складової коефіцієнта теплопровідності. На основі яких міркувань зроблено саме такий висновок, чи ґраткова складова при цьому розглядалася?
3. У практичних висновках дисертаційної роботи вказано на запатентовану технологію отримання матеріалів на основі халькогенідів свинцю із заданими термоелектричними властивостями. В основному ж тексті дисертації наведено широкий спектр досліджень матеріалів при різних технологічних режимах, однак, немає акценту, уточнень, яка саме технологія захищена патентами.
4. У тексті дисертації зустрічаються окремі неточності, технічні огріхи. Зокрема, у підписах до рисунку 3.2 (стор. 61) вказано «Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для $PbTe:Bi$ (0.25 ат.% Bi): 1 - короткодійний потенціал вакансій, 2- акустичні фонони, 3 - домішка, 4 - ...», хоча більш доречно було б вказати що тут враховано саме розсіювання на певному потенціалі: «Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для $PbTe:Bi$ (0.25 ат.% Bi) при врахуванні розсіювання на: 1 - короткодійному потенціалі вакансій, 2 - акустичних фононах, ...». Подекуди ті самі величини визначаються в одиницях вимірювання на різних мовах, наприклад, одиниці вимірювання рухливості на стор. 59, 61, 62, 69, 70 – вказані на українській мові, а на стор. 124, 126 – на англійській.

Однак ці зауваження не ставлять під сумнів вперше отримані основні наукові та практичні результати і висновки дисертаційної роботи і не знижують

її загальну високу оцінку, а можуть бути рекомендаціями в подальших наукових дослідженнях автора.

VII. Загальна оцінка роботи

Дисертація Дзумедзея Р.О. є закінченим науковим дослідженням, присвяченим проблемам фізичного матеріалознавства напівпровідників, фізики і технології тонких плівок, сучасних методів дослідження поверхні, яке включає комплексне теоретичне і експериментальне вивчення процесів перенесення носіїв заряду, їх розсіюванню на межах зерен та на поверхні, які відкривають нові шляхи оптимізації його параметрів, необхідних для збільшення коефіцієнта корисної дії термоелектричних перетворювачів.

Автореферат повністю відповідає змісту дисертації. Дисертація написана на високому науковому рівні та належним чином оформлена.

Результати роботи опубліковані у чисельних публікаціях, які індексуються міжнародними наукометричними базами (Scopus, Web of Science).

VIII. Висновок

Робота Дзумедзея Романа Олексійовича «Розсіювання носіїв заряду у тонких полікристалічних плівках та пресованих матеріалах на основі телуридів свинцю та олова» за обсягом проведених експериментальних досліджень, а також рівнем теоретичної інтерпретації результатів відповідає всім вимогам, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18. – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

Завідувач кафедри фізики

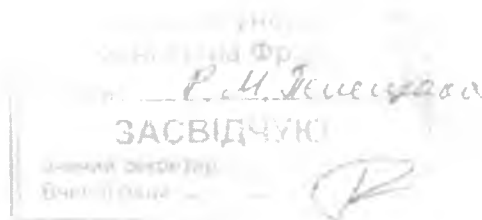
Дрогобицького державного

педагогічного університету імені Івана Франка

МОН України

доктор фізико-математичних наук, професор

Р.М. Пелешак



03.04.15/422
12 19