

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Маковишина Володимира Ігоровича «Одержання, морфологія поверхні та термоелектричні властивості тонких плівок на основі LAST та телуриду олова», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми дисертаційної роботи. Тема дисертаційної роботи Маковишина В.І. стосується проблеми отримання нових матеріалів для створення термоелектричних перетворювачів енергії. Дослідження, пов'язані з прямим перетворенням теплової енергії в електричну, на сьогоднішній час є актуальними і надзвичайно важливими не тільки в Україні, а й в усьому світі, оскільки стосуються розроблення енергозберігаючих технологій та створення відновлювальних джерел енергії.

Відомо, що ефективні термоелектричні матеріали мають володіти досить високим коефіцієнтом термоелектричної потужності та низькою теплопровідністю. Перспективним в цьому контексті, що вже використовується для виготовлення термоелектричних генераторів для області середніх температур, є телурид свинцю (PbTe), основні параметри якого можна ефективно змінювати шляхом легування та створенням твердих розчинів. В останні роки значного приросту термоелектричної ефективності матеріалів на основі плумбум телуриду досягнуто завдяки створенню нового класу сполук $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$ (LAST). Проте, на даний час ще не розроблені шляхи прогнозованого отримання цього класу термоелектричних матеріалів з покращеними характеристиками. Це обумовлено недостатньою вивченістю їхніх структурних особливостей, відхиленням хімічного складу від стехіометричного, механізмів розсіювання носіїв струму, умов легування та впливу технологічних факторів на їх властивості.

Таким чином, розвиток фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів на основі LAST та SnTe з покращеними функціональними властивостями є актуальним і має як теоретичне значення для розуміння природи фізичних процесів, так і практичне, а саме: одержання матеріалів для створення термоелектричних перетворювачів енергії.

Актуальність теми підтверджується також і тим, що дисертаційна робота виконана в наукових лабораторіях фізико-хімічного інституту та кафедри фізики і хімії поверхні твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою частиною проекту НАН України з напрямку фундаментальних проблем наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій «Нанорозмірні напівпровідникові структури на основі сполук A^{IV}B^{VI} для термоелектричних перетворювачів енергії» (державний реєстраційний номер 0110U0062801) та проекту «Термоелектричні матеріали та пристрої для енергозаощадження та підвищення безпеки» наукової програми НАТО «Наука заради миру та безпеки» (NATO SPS 984536, державний реєстраційний номер 0114U007021).

Наукова новизна одержаних результатів. Автором на основі проведених комплексних теоретичних і експериментальних досліджень уперше отримано тонкі плівки твердих розчинів PbSnAgTe та досліджено морфологію їх поверхні, а також твердих розчинів PbSbAgTe. Досліджено залежності розмірів нанокристалітів, питомої електропровідності та рухливості носіїв струму у залежності від їх товщини, хімічного складу та визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму і їх рухливості.

Уперше на основі аналізу процесів взаємодії пари з поверхнею конденсату встановлено, що ріст окремих нанокристалітів досліджуваних матеріалів здійснюється за умов реалізації одночасно як дифузійного об'ємного, так і вагнерівського електронного процесів, домінуюча доля яких визначається товщиною конденсатів і їх хімічним складом.

На сонові моделі Петріца встановлено особливості впливу поверхневого шару тонких плівок на комплекс їх фізико-хімічних властивостей.

За результатами експериментальних досліджень уперше показано, що для тонких плівок на основі твердих розчинів LAST і легуваних сурмою чи вісмутом сполук станум телуриду, домінуючими механізмами розсіювання вільних носіїв заряду є розсіювання на поверхні, а не на міжзеренних межах, що зумовлено відносно великими розмірами нанокристалітів у отриманих тонкоплівкових структурах.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій. Обґрунтованість та достовірність отриманих в роботі результатів визначається високим теоретичним рівнем розгляду поставлених завдань та експериментальних досліджень, використанням сучасного обладнання і сучасних методик одержання матеріалів, матеріалознавчих методик у дослідженнях фазового складу, структурних параметрів, фізико-хімічних властивостей, узгодженням результатів моделювання структури і властивостей матеріалів з отриманими експериментальними даними та порівнянням їх з відомими, а також відтворюваністю отриманих результатів та їх пояснення на основі досягнень фізики, хімії та технології напівпровідникових матеріалів.

Наукові положення, висновки та рекомендації апробовані автором на профільних конференціях та підтверджені практично.

Наукове та практичне значення роботи. Наукове значення полягає у тому, що наукові положення, висновки та рекомендації дисертаційної роботи є вагомим вкладом у розвиток фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів з покращеною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Практичне значення роботи полягає у:

- створенні нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними властивостями: тонких плівок $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$ і PbSnAgTe, осаджених на різні підкладки з парової фази, які характеризуються високою термоелектричною потужністю і можуть використовуватися для створення *n*- і *p*-віток тонкоплівкових мікрогенераторів електричної енергії;

- можливості використання запропонованого способу оптимізації фізико-технологічних факторів та моделювання особливостей процесів структуроутворення наноконденсатів для інших класів термоелектричних матеріалів;

- визначення оптимального хімічного складу, товщини і технологічних умов отримання тонких плівок для досягнення високих значень термоелектричної добротності та наперед заданих значень електрофізичних параметрів (питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС).

- результати теоретичних і експериментальних досліджень з питань технології тонких плівок, методів моделювання процесів самоорганізації та реалізації розмірних ефектів у наноструктурах використовуються у навчальному процесі університету при читанні спецкурсів «Фізика і технологія напівпровідникових плівок», «Наноматеріали», «Наноструктури та нанотехнології».

Структура та обсяг дисертації. За структурою та обсягом робота відповідає вимогам, що ставляться до дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел, який містить 101 найменування. Дисертація викладена на 141 сторінці друкованого тексту, містить 66 рисунків, 9 таблиць, а основна частина складає 105 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету, завдання і методи дослідження, показано наукову новизну і практичне значення роботи, наведено відомості про особистий внесок здобувача та про апробацію результатів дослідження. Також наведено повний список робіт, що опубліковані за темою дисертації.

У першому розділі дисертації «Фізико-хімічні властивості та особливості формування тонких плівок і наноструктур системи PbAgSbTe і телурид олова» приведено аналітичний огляд літературних джерел з тематики досліджень, присвячених вивченню фазових діаграм системи PbAgSbTe і SnTe. Проаналізовано особливості фізико-хімічних та електрофізичних властивостей досліджуваних матеріалів, а також вплив структури як вихідного матеріалу, так і легованого на його властивості.

На основі проведеного аналізу літературних результатів із теоретичних і експериментальних досліджень сформульовані основні завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі роботи «Методи отримання тонких плівок LAST і телуриду олова та дослідження їх властивостей» висвітлена технологія використовуваних парофазних методів отримання тонких плівок LAST і SnTe за різних технологічних факторів. Також описано методіку атомно-силової мікроскопії для дослідження топологічних особливостей наноструктур та принципи моделювання АСМ-зображень. Наведено характеристики установки для вимірювання електричних параметрів отриманих тонких плівок та

представлено метод аналізу впливу поверхні (модель Петріца) на їх електричні властивості.

Для вирішення поставлених завдань використано комплекс наступних методів: зразки для досліджень отримували осадженням парової фази у вакуумі методами відкритого випаровування на підкладки свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт марки СТА, а також на ситалі. Структуру конденсатів визначали методами X-променевої дифрактометрії. Електричні параметри вимірювали компенсаційними методами. Відпал плівок здійснювали в атмосфері кисню при температурі (300-700) К.

Електричні параметри вимірювали у постійному магнітному полі за різних напрямків постійного струму і магнітного поля. Для експерименту використовували автоматизовану установку із можливостями реєстрації й первинної обробки отриманих даних. Сила струму через зразок становила 10 мА, а індукція магнітного поля – 2,0 Тл. Похибка вимірювань не перевищувала 5%.

У третьому розділі «Процеси формування і наноструктури у парофазних конденсатах LAST» автор представив результати дослідження фазового складу, структури і особливостей механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках на основі сполук $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ та $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ на ситалових і слюдяних підкладках методом відкритого випарування, а також їх залежності від товщини та особливостей структури поверхні.

Приведені АСМ дослідження поверхні плівок показують, що всі отримані плівки характеризуються наявністю поверхневих пірамідальних неоднорідностей з середньою висотою 24-40 нм, яка співмірна з розмірами окремого зерна. Встановлено, що при рості ступеня легування спостерігається зменшення середніх розмірів кристалітів, що є загальною тенденцією для легованих плівок, отриманих методом осадження з парової фази. Також необхідно зазначити, що величина середньої шорсткості поверхні плівки складає $\approx 0,35$ нм при товщині ≈ 100 нм. Це задовільняє одну з умов прояву квантового розмірного ефекту про те, що плівка повинна бути достатньо однорідною по товщині. Зокрема, плівки $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ мають високу однорідність, гладку поверхню та відсутність дефектів макроскопічних розмірів.

Також встановлено, що для плівок на основі $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ і $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ зростає у декілька разів концентрація дірок зі зменшенням їх товщини. Зміна концентрації носіїв пов'язана із акцепторною дією кисню, який зв'язує частину електронів провідності у матеріалі *n*-типу і створює додаткові дірки у матеріалі *p*-типу. Зазначено, що зі зменшенням товщини плівок усіх складів спостерігалось зростання коефіцієнта Зеєбека до значень 250 мкВ/К, а для товстих плівок ($d > 500$ нм) він практично не залежить від товщини. Також зростає зі зменшенням товщини плівок усіх досліджуваних складів і термоелектрична потужність $S^2\sigma$. Причому вона є найбільшою для плівок складу $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ за рахунок високих значень коефіцієнта Зеєбека (*S*). Ці ж плівки володіли найменшою теплопровідністю, а тому характеризуються високою термоелектричною добротністю ($ZT=S^2\sigma/\chi$). Отже,

їх можна використовувати в якості *p*-віток високоефективних термоелектричних перетворювачів енергії.

У четвертому розділі роботи «Процеси формування наноструктури у парофазних конденсатах на основі SnTe» представлено результати дослідження фазового складу, структури і особливостей механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках SnTe і сполук на його основі під час легування, осаджених на різних підкладках методом відкритого випаровування, а також їхні залежності від товщини та вплив поверхні на термоелектричні параметри.

Зокрема встановлено, що парофазний конденсат формується з нанорозмірних кристалітів тригранної і чотиригранної форми та їх комбінацій. Введення домішки Ві призводить до значного зростання розмірів нанокристалітів у різних напрямках до поверхні. Зародження парофазних конденсатів, судячи з АСМ зображень, описуються механізмом Фолмера-Вебера, за яким на початкових етапах осадження пари на субгратці формуються окремі зародки, які з часом осадження розростаються і має місце їх коалесценція.

Залежності термоелектричних параметрів парофазних конденсатів SnTe: Ві/(0001) слюда-мусковіт від вмісту легуючої домішки за різних товщин підтверджують дані структурних досліджень. Так, зокрема, якщо для складу 1,5 ат.% Ві питома електропровідність зростає, то збільшення легуючої домішки зумовлює її наступне зменшення. У той же час, зміни із складом концентраційної залежності коефіцієнта термо-ЕРС мають протилежний характер. Слід зауважити, що конденсати SnTe:Ві за всіх технологічних факторів та хімічних складів мають виражений *p*-тип провідності. А холлівська рухливість носіїв заряду змінюється в залежності від величини значень розмірів окремих нанокристалітів SnTe: Ві/(0001) слюда-мусковіт: зростає як із збільшенням вмісту легуючої домішки до 1,5 ат.%Ві, так і товщини конденсату.

Особливу увагу привертають до себе ідентичні зміни досліджуваних структурних та термоелектричних параметрів (питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС, холлівські рухливості носіїв заряду) в області складів до 1,5 ат.%Ві і після 2 ат.%Ві,

Введення Ві зумовлює донорну дію у SnTe, яка виявляється у зменшенні концентрації дірок в об'ємі плівок. Однак, леговані плівки SnTe:Ві характеризуються значною концентрацією дірок, яка для товстих плівок досягає значень $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Провідність та коефіцієнт Зеєбека також мають високі значення $4 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ і 125 мкВ/К відповідно, що забезпечує високі значення термоелектричної потужності – $S^2\sigma \approx 40 \text{ мкВт/К}^2 \text{ см}$ (2 мол.%). Для тонких плівок коефіцієнт Зеєбека також є вищим ніж для плівок товщиною більше 0,5 мкм. Отже, високі значення провідності у поєднанні із значною величиною коефіцієнта Зеєбека плівок SnTe:Ві дозволяють отримувати термоелектричний матеріал *p*-типу провідності, який є перспективним для побудови плівкових мікромодулів термоелектричного перетворення енергії.

Також в роботі представлені результати дослідження щодо в'яснення механізмів розсіювання носіїв струму. На основі аналізу результатів досліджень встановлено, що основний внесок на рухливість носіїв заряду дає дифузне розсіювання на поверхні, а вплив міжзеренних меж значно менший завдяки зростанню розмірів зерен.

Повнота викладення наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації в опублікованих працях. Основні положення та висновки роботи викладено у 28 наукових працях: з них у 14 статтях (одна у Scopus), опублікованих у фахових наукових журналах; 9 тезах доповідей на міжнародних профільних конференціях; 5 патентах України.

Зазначені публікації повною мірою висвітлюють основні наукові положення дисертації. Кількість публікацій, обсяг, якість, повнота розкриття змісту дисертації відповідає вимогам, що висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Зміст дисертації відповідає її назві та поставленій меті дослідження. В авторефераті достатньо повно розкрито суть роботи, обґрунтовано основні її положення та висновки. Рукопис дисертації та автореферат оформлені відповідно до встановлених вимог. Написані грамотно, логічно, послідовно та лаконічно, що забезпечує легкість і доступність їх сприйняття.

У цілому тема та зміст дисертації відповідають затвердженому МОН України паспорту спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Зауваження до дисертаційної роботи.

З огляду на значний об'єм результатів проведених експериментальних і теоретичних досліджень, їхній аналіз та узагальнення, до представленої роботи слід зробити наступні зауваження:

1. У вступній частині дисертаційної роботи зазначається про наявність і інших термоелектричних матеріалів для середньотемпературної області, пропонованих іншими авторами. Однак не наведені їх основні термоелектричні параметри.

2. У роботі не обґрунтовано вибір концентрацій елементів у тонких плівках сполук $PbSn(Sb)AgTe$ та легованого вісмутом $SnTe$.

3. Не проведено порівняння термоелектричних параметрів плівок $SnTe$, отриманих у роботі методом відкритого випаровування з парової фази і плівок телуриду олова, одержаного іншими методами.

4. У роботі представлено результати фазового складу, структури та особливостей механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках на основі сполук $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ і легованих вісмутом плівок $SnTe$ та стверджується, що на рухливість носіїв заряду, термо-ЕРС, електропровідність, термоелектричну потужність основний внесок дає дифузне розсіювання на поверхні, а вплив міжзеренних меж значно менший, але нічого не сказано про істотний вплив точкових та інших видів дефектів.

5. У дисертаційній роботі представлені результати дослідження плівок сполук з різним вмістом компонентів, проте не зрозуміло, яким чином

здійснювався контроль за їх втратами, зокрема Sn і Te, під час осадження на підкладки?

6. У роботі не обґрунтовано критерій для вибору температури гомогенізуючого відпалу та виникає питання, чи досліджувався вплив інших режимів термічної обробки на властивості отриманих термоелектричних матеріалів?

7. Для обґрунтування покращення ефективності перетворення теплової енергії в електричну створеними новими термоелектричними матеріалами автор оперує поняттям термоелектричної ефективності, проте в роботі не для всіх матеріалів висвітлено вплив на її величину теплопровідності, яка суттєво впливає на їх термоелектричну добротність.

8. В роботі трапляються граматичні описки, а також не зовсім вдалі формулювання.

Висновок

Однак, наведені зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи, ніяким чином не знижують її високої наукової та практичної цінності, оскільки вона є завершеною науковою працею, спрямованою на вирішення актуальної науково-практичної проблеми – створення нових термоелектричних матеріалів для виготовлення термоелектричних перетворювачів енергії з покращеними функціональними властивостями шляхом підбору хімічного складу, технологічних факторів впливу на структурну досконалість та електричні властивості легуючого компоненту в залежності від його електронної будови. Автором у повній мірі реалізовано основні завдання дослідження та досягнуто мети роботи.

Вважаю, що дисертація відповідає встановленим вимогам, які ставляться до кандидатських дисертаційних робіт, в її автор – Маковишин Володимир Ігорович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент

Заслужений працівник освіти України,

доктор фізико-математичних наук, професор.

завідувач кафедри загальної та прикладної фізики

Івано-Франківського національного

технічного університету нафти і газу

Галушак М.О.

Галушак М.О.

Маковишин В.І.

04 03-02-15/175
12