

Відгук

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Маковишина Володимира Ігоровича**
«Одержання, морфологія поверхні та термоелектричні властивості тонких плівок на основі LAST та телуриду олова»
подану до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18- фізика і хімія поверхні

Актуальною і пріоритетною проблемою сучасних наукових досліджень є розробка нових енергозберігаючих технологій, створення ефективних відновлювальних джерел енергії, використання теплових відходів, автономних джерел енергії тощо. Тут актуальними виходять дослідження, пов'язані зі прямим перетворенням теплової енергії в електричну. Як відомо, ефективність практичного використання матеріалів у термоелектричних перетворювачах енергії визначається досягненням високих значень термоелектричної добротності ZT ($ZT=(S^2\sigma/\chi)T$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, χ – коефіцієнт теплопровідності, T – температура). На даний час, термоелектричні генератори працюють на основі матеріалів, для яких $ZT \approx (0,5-1,0)$, а збільшення термоелектричної добротності до значень $ZT \approx (1,5-2,0)$ дозволить суттєво розширити область використання перетворювачів. Однак, значною перешкодою на цьому шляху є взаємопов'язаність величин S , σ , χ , що не дозволяє покращувати один з параметрів, не погіршуючи при цьому інший.

Існує ціла низка термоелектричних матеріалів, що вже використовуються для виготовлення термоелектричних генераторів, серед яких слід відзначити плюмбум телурид $PbTe$ і станум телурид $SnTe$. Використовуючи нелеговані матеріали, можна досягнути $ZT \approx (0,7-0,8)$. В останні роки значного приросту термоелектричної ефективності матеріалів на основі плюмбум телуриду досягнуто завдяки створенню нового класу сполук $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$ (LAST). Тут термоелектричні властивості суттєво залежать від вмісту складових атомів і технологічних умов, при яких дані матеріали були отримані. А тому, незважаючи на наявність значної кількості робіт присвячених дослідженню сполук LAST і телуриду олова актуальним є розробка та проведення аналізу можливих методів отримання високоефективних термоелектричних матеріалів, а також встановлення впливу технологічних факторів на їхні властивості, що і стало головною метою даного дисертаційного дослідження.

Робота виконана в наукових лабораторіях Фізико-хімічного інституту та кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою частиною бюджетних та грантових тем.

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

1. Отримано тонкі плівки твердих розчинів $PbSn(Sb)AgTe$ та досліджено морфологію їхньої поверхні, а також твердих розчинів $PbSbAgTe$. Досліджено залежності розмірів нанокристалітів в плівках, питомої електропровідності та рухливості носіїв струму в них у залежності від їхньої товщини, хімічного складу та визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму і їх рухливість.

2. В рамках моделі Петріца встановлено особливості впливу поверхневого шару тонких плівок на комплекс їхніх фізико-хімічних властивостей.

3. 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 роль яких визначається, як товщиною конденсатів, так і їхнім хімічним складом.

4. Встановлено, що як для тонких плівок на основі твердих розчинів LAST, так і легованого сурмою чи вісмутом станум телуриду, домінуючими механізмами розсіювання вільних носіїв заряду є розсіювання на поверхні, а не на міжзеренних межах, що пов'язано зі відносно великими розмірами нанокристалітів в отриманих тонкоплівкових структурах.

Отримані автором нові наукові результати мають вагоме практичне значення для побудови високоефективних термоелектричних перетворювачів. Результати теоретичних і експериментальних досліджень з питань технології тонких плівок, методів моделювання процесів самоорганізації та реалізації розмірних ефектів у наноструктурах використовуються для студентів фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» під час читання спецкурсів “Фізика і технологія тонких плівок”, “Нанотехнології та наноматеріали”.

Новизна та практична цінність отриманих результатів захищена патентами України на корисні моделі.

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

Значимість особистого внеску дисертанта полягає в огляді літератури за темою досліджень, підготовці зразків та проведення досліджень, аналізі та інтерпретації експериментальних результатів, участі у формулюванні висновків та підготовці наукових публікацій. Дисертація написана за матеріалами наукових досліджень, які виконувалися за участю автора.

Основні результати дисертаційної роботи вчасно опубліковані та викладені в 28 наукових працях, з них 14 статей у фахових журналах, з яких 1 – у науковому виданні, яке включено до міжнародної наукометричної бази «Scopus» та 9 тез доповідей на наукових конференціях.

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.

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел. Робота містить 141 сторінку, зокрема, 9 таблиць, 66 рисунків та список використаних джерел із 101 бібліографічних посилань.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, поставлено мету і завдання дисертаційного дослідження, визначено наукову новизну і практичну цінність роботи. Розкрито особистий внесок дисертанта та апробацію результатів дослідження.

У **першому розділі** дисертації проведено аналітичний огляд робіт, присвячених вивченню фізичних властивостей системи *Pb-Ag-Sb-Te* та *SnTe*. На основі узагальнення літературних теоретичних і експериментальних даних сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

Другий розділ дисертаційної роботи присвячений опису технології використовуваних парофазних методів отримання тонких плівок LAST і *SnTe* за різних технологічних факторів. 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. Наведено метод аналізу впливу поверхні (модель Петріца) на їхні електричні властивості.

Третій розділ дисертації присвячений опису результатів дослідження фазового складу, структури і особливостей механізмів розсіювання вільних носіїв заряду у тонких плівках на основі сполук $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$, $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ та $PbSnAgTe$ на підкладках зі слюди методом відкритого випаровування, а також їхні залежності від товщини та особливостей структури поверхні.

У **четвертому розділі** дисертації наведено результати дослідження фазового складу, структури і особливостей механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках на основі чистого *SnTe* і сполук, отриманих на його основі під час легування, осаджених на різних підкладках методом відкритого випаровування, а також, їхні залежності від товщини та вплив поверхні на досліджувані параметри.

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

1. Не наведено порівняння термоелектричних параметрів плівок отриманих у роботі методом відкритого випаровування у вакуумі з парової фази з іншими відомими методами.

2. Не повністю розкрито характер вибору роду підкладки та її вплив термоелектричні властивості досліджуваних плівок .
3. Автором не враховано ймовірну хімічну взаємодію використовуваних випарників з випаровуваним матеріалом при напыленні плівок хальгенідів сполук.
4. Недостатньо обгрунтовано вибір домішок і їх концентрацій на величину типу провідності плівок (наприклад, домішки срібла в $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$).
5. Мають місце низка стилістичних і пунктуаційних опісок.

Вказані вище зауваження не стосуються висновків та наукових положень, що формують наукову новизну отриманих результатів, ніяким чином зменшують наукову і практичну цінності роботи, достовірність отриманих у результаті та обгрунтованість основних висновків.


Таким чином, враховуючи високий науковий рівень дисертаційного дослідження, актуальність теми, її наукову та практичну цінності, вважаю, дисертаційна робота Маковишина В.І. «Одержання, морфологія поверхні термоелектричні властивості тонких плівок на основі LAST та телуриду оло» повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт поданих на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук спеціальністю 01.04.18 - фізика і хімія поверхні (п.10-15 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 р. (зі змінами згідно з ПКМУ №656 від 19.08.2015р.)), автор Маковишин Володимир Ігорович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 - фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

завідувач відділу фізико-математичного
моделювання низьковимірних систем

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

доктор фізико-математичних наук,
професор

 Д.І. Попович

030 218/176
04 12 20



Підпис <i>Маковишин В.І.</i>		
засвідчую		
Ст. інсп. ВК	<i>П</i>	
" 04 "	12	2010 р.