

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Ромаки Віталія Володимировича** *«Розвиток фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними властивостями»*, представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Дисертаційна робота Ромаки Віталія Володимировича присвячена розв'язанню актуальної та важливої наукової проблеми підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну в термоелектричних матеріалах, в результаті виконання якої були розвинуті фізико-хімічні основи створення нових термоелектричних матеріалів на базі інтерметалідів зі структурою MgAgAs з покращеними функціональними властивостями. Розроблений підхід дозволяє обрати необхідний легуючий компонент, беручи до уваги особливості його електронної будови.

Актуальність теми та її зв'язок з державними науковими програмами.

Тема дисертаційної роботи є вельми актуальною, оскільки проблема підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну лежить у площині створення нових матеріалів для термоперетворювачів, які мають розширити температурні межі їх використання за умови стабільності та відтворюваності характеристик і зробити таке перетворення енергії економічно доцільним. Не дивлячись на, те що аналогічні дослідження інтенсивно проводились у багатьох лабораторіях світу, підходів до встановлення залежностей фізичних характеристик матеріалів термоперетворювачів зі структурою MgAgAs від їх складу, будови, структурних та енергетичних особливостей до виконання даної дисертаційної роботи створено не було, що зумовлено складністю інтерпретації результатів досліджень, які лежать на стику технічних та природничих наук. Отже, розвиток автором фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів на основі інтерметалідів і розуміння природи фізичних процесів, уможливорює розробку нових матеріалів з покращеними термоелектричними характеристиками.

Крім цього термоелектричні матеріали на основі інтерметалідів зі структурою MgAgAs характеризуються простотою синтезу, високосиметричною кристалічною структурою, високою хімічною стійкістю, практично відсутньою сублимацією сполук та елементів, що входять до їх складу. Можливість отримувати термоелектричні матеріали як *n*- так і *p*-типу з високими значеннями коефіцієнта термоелектричної потужності та добротності, зокрема в межах одного твердого розчину, є надзвичайно цінною перевагою при розробці термоелектричних перетворювачів.

Дисертаційна робота Ромаки В.В. виконана у рамках пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки України, зокрема, у межах держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України та міжнародних грантів за фаховим напрямом «Матеріалознавство».

Серед найбільш вагомих наукових результатів дисертаційної роботи Ромаки Віталія Володимировича слід відмітити наступні.

Автор розробив наукові основи створення нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну шляхом ітераційного наближення, розрахованих методом ККР-СПА енергетичних характеристик, а саме густини електронних станів на рівні Фермі, ширини забороненої зони, а також шляхом моделювання просторового розподілу атомів у структурі матеріалів із застосуванням отриманих експериментально електрокінетичних та магнітних параметрів.

Застосування розробленого автором способу оптимізації термоелектричних характеристик дозволило *вперше* встановити наявність у базових інтерметалідів ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb та ZrCoSb структурних дефектів що мають донорну природу (у ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn це часткове заміщення атомів Zr/Hf/Ti атомами Ni у позиції 4a, а у VFeSb і ZrCoSb - вакансії у позиціях атомів Sb (4b) та Co (4c), відповідно), чим пояснена нестабільність їх роботи. Для стабілізації термоелектричних характеристик вищеперерахованих інтерметалідів автор запропонував метод легування з урахуванням симетрії і заповнення зовнішніх електронних оболонок атомів вихідного матеріалу, що дозволяє «залікувати» дефекти при температурах нижчих за температуру гомогенізуючого відпалу.

Показано, що при низьких температурах ($T = 80 \div 100$ К) основним механізмом електропровідності у базових інтерметалідах є стрибковий, тобто електрони переміщуються по локалізованим станам домішкової донорної зони, виникнення якої обумовлено дефектністю структури інтерметалідів. Встановлено, що при підвищенні температури $T > 100$ К зменшуються питомий електроопір та коефіцієнт термо-ЕРС інтерметалідів через збільшення числа вільних електронів у результаті їхньої активації з рівня Фермі.

Автор показав можливість створення нових термоелектричних матеріалів і розрахував концентраційні межі їх існування на основі розрахунку ентальпії утворення ΔH_f та конфігураційної ентропії S_{cfg} базових інтерметалідів ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb і твердих розчинів на їх основі. Автор довів, що ентальпійний фактор є визначальним при утворенні матеріалів $Zr_{1-x}R_xNiSn$, $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$ та $V_{1-x}Ti_xFeSb$ і показав, що ентропійна складова термодинамічного потенціалу визначає стабільність матеріалів $Ti_{1-x}V_xNiSn$, $Ti_{1-x}R_xNiSn$, $TiNi_{1-x}Co_xSn$, $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $(Hf_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $Hf_{1-x}R_xNiSn$, $HfNiSn_{1-x}Sb_x$, $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ та $ZrNiSn_{1-x}In_x$.

Показано, що за умови співпадіння знаків основних носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих дефектів у створених матеріалах за рахунок легування підвищується ефективність перетворення теплової енергії в електричну через збільшення значень питомої електропровідності. Це такі матеріали, як $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$, $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$, $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ та $Ti_{1-x}V_xNiSn$. Якщо ж основні типи носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих дефектів відмінні, то, як вперше показано автором, можна отримати термоелектричні матеріали електронного та діркового типів провідності, що дозволяє реалізувати на їх основі термоелектроди обох знаків. І такі матеріали для термоелектричної термометрії були створені автором:

$Zr_{1-x}R_xNiSn$, $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $HfNi_{1-x}Co_xSn$, $HfNi_{1-x}Rh_xSn$, $HfNi_{1-x}Ru_xSn$, $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, $Ti_{1-x}Y_xNiSn$, $TiNi_{1-x}Co_xSn$.

Встановлено, що у класі термоелектричних матеріалів зі структурою MgAgAs зона заборонених енергій утворюється в результаті розщеплення енергетичних рівнів d -електронів атомів двох перехідних металів і спричинена локалізацією електронної густини навколо більш електронегативного атома (Ni, Fe, Co, тощо).

Створені автором термоелектричні матеріали (за винятком легованих «магнітними» РЗМ) характеризуються парамагнетизмом, в них значення питомої магнітної сприйнятливості пропорційне густині електронних станів на рівні Фермі. Цей результат використано автором, як додатковий незалежний параметр при оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу.

Практичне значення результатів роботи.

Автор створив ряд нових термоелектричних матеріалів, що захищені патентами, з покращеними метрологічними характеристиками (з у кілька разів вищими точністю та надійністю) для перетворення теплової енергії в електричну:

- на основі **ZrNiSn**, зокрема, $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0,03$ значення термоелектричної добротності Z зростають на $\sim 200\%$ до $Z = 0,10$ (300 K), по відношенню до ZrNiSn ($Z = 0,031$). У термоелектричних матеріалах $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ та $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$, $x = 0,05$, значення коефіцієнта термоелектричної потужності (Z^*) за температури 370 K зросло від 14 до 22 та 23 мкВт $^{-2}$ см $^{-1}$, відповідно.

- на основі **HfNiSn** - $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ значення коефіцієнта термоелектричної потужності якого за температури 380 K зросло від $Z^* = 9$ мкВт $^{-2}$ см $^{-1}$ до $Z^* = 24$ мкВт $^{-2}$ см $^{-1}$.

- на основі **TiNiSn** - $Ti_{1-x}V_xNiSn$ та $Ti_{1-x}V_xNiSn$ за температури 380 K при $x = 0,01$ значення коефіцієнта термоелектричної потужності зростають від 18 мкВт $^{-2}$ см $^{-1}$ (TiNiSn) до 25 мкВт $^{-2}$ см $^{-1}$ та 24 мкВт $^{-2}$ см $^{-1}$, відповідно.

- на основі **VFeSb**, отримано термоелектричні матеріали електронного ($V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0,005$) та діркового ($V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0,1$) типів провідності, в яких значення Z^* змінюється від 25 мкВт $^{-2}$ см $^{-1}$ (VFeSb) до 34 та 21 мкВт $^{-2}$ см $^{-1}$, відповідно.

Створено нові термоелектричні матеріали з покращеними метрологічними характеристиками для виготовлення віток термопар обох знаків: $Zr_{1-x}R_xNiSn$ (від'ємна вітка $0 \leq x \leq 0,01$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,05$), $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ (від'ємна вітка $0 \leq x \leq 0,005$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,10$), $HfNi_{1-x}Co_xSn$ (від'ємна вітка $0 \leq x \leq 0,005$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,04$), $TiNi_{1-x}Co_xSn$ (від'ємна вітка $0 \leq x \leq 6 0,05$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,10$), $V_{1-x}Ti_xFeSb$. (від'ємна вітка $0 \leq x \leq 0,02$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,08$).

На результати виконаних досліджень одержано акти використання і впровадження роботи в ПАТ НВО «Термоприлад» м. Львів для низки прецизійних первинних перетворювачів температури на основ сполук HfNiSn, ZrNiSn та TiNiSn, а також у ТЗОВ «Проектно-конструкторське виробниче підприємство «КРЕДУВ» для первинних давачів температури в пристроях контролю та регулювання температури на основі VFeSb, HfNiSn.

Найбільш високою виявилась ефективність використання термометричних

матеріалів при створенні як низькотемпературних (на основі ZrNiSn і TiNiSn), так і середньотемпературних (до 1600 К на основі HfNiSn) перетворювачів, що стабільно та надійно працюють в умовах впливу високоенергетичних потоків заряджених частинок, електромагнітних полів, зовнішнього магнітного поля та високого рівня механічних вібрацій.

Отримані результати дисертаційного дослідження впроваджені та використовуються при виконанні науково-дослідних робіт та у навчальному процесі на кафедрі прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів Національного університету "Львівська політехніка".

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.

Достовірність отриманих в роботі результатів забезпечена використанням апробованих методик проведення експериментів, їх обробки і узагальнення; коректним використанням сучасних теоретичних концепцій будови матеріалів та застосуванням (відповідність допущень, виконання вимог моделювання) відповідного програмного забезпечення, що сертифіковане міжнародними стандартами; узгодженістю результатів виконаних тестових і основних розрахунків з найбільш достовірними експериментальними даними.

Автор досліджував мікроструктуру і фазовий склад матеріалів методами рентгенівського фазового та спектрального аналізу; визначав кристалографічні характеристики методами рентгеноструктурного аналізу; математичне моделювання кристалічної та електронної будови проводив методами ЕНТВ, FP-LAPW та KKR-CPA; досліджував температурні та концентраційні залежності коефіцієнта термо-ЕРС відносно міді в діапазоні температур 80÷400 К, питомого електроопору потенціометричним методом, магнітної сприйнятливості (методом Фарадея та SQUID), вивчав теплові ефекти у матеріалах з використанням диференційної скануючої калориметрії та термогравіметрії, вимірював температурні залежності коефіцієнта теплопровідності на оригінальному обладнанні відносним методом.

Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. За темою дисертації опубліковано **2 монографії**, **42 наукові статті** у фахових виданнях (з яких **33 статті** входять до переліку журналів з міжнародних наукометричних баз даних *Scopus* та *Web of Science*), отримано **17 патентів** України. Основні результати роботи доповідались на 26 профільних вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Дисертація та автореферат написані грамотно, лаконічно, стиль викладення матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує легкість і доступність їх сприйняття. Структура роботи відповідає вимогам МОН України. Автореферат дисертації повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Відповідність змісту дисертації спеціальності.

Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаної літератури з 496 найменувань та 5-х додатків. Загальний обсяг дисертації 447 сторінок, з них 360 – основного тексту, що включає 243 рисунки та 15 таблиць.

Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство за напрямками досліджень:

- встановлення закономірностей зв'язку між показниками різних властивостей матеріалів;
- пошук принципів і шляхів створення нових прогресивних матеріалів.

У **вступі** висвітлена актуальність проблеми, визначені мета та завдання дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами та планами. Сформульована наукова новизна отриманих результатів та показана практична цінність роботи, а також дані про особистий внесок дисертанта, апробацію результатів роботи та основні наукові праці, опубліковані за темою дисертації.

Перший розділ «Аналіз проблеми створення термоелектричних матеріалів» присвячено аналізу наукової літератури, в якій відображені методи одержання та аналізу традиційних і сучасних термоелектричних матеріалів, їх переваг та недоліків, а також шляхів підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Проведений дисертантом аналіз показав, що традиційні матеріали мають здебільшого високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну, однак, характеризуються низькою термічною стійкістю, що утруднює цільову модифікацію їхнього хімічного складу, робить їх схильними до сублимації та знижує ефективність термоперетворення. Водночас нові напівпровідникові термоелектричні матеріали на основі інтерметалідів зі структурою MgAgAs характеризуються високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, відрізняються простотою синтезу, високосиметричною простою структурою, високою хімічною стійкістю, низьким ступенем сублимації. Зроблено висновок про те, що суттєвою перевагою даного класу матеріалів є можливість створення напівпровідникових термоелектричних матеріалів як *n*- так і *p*-типу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну в межах твердих розчинів одного типу з однаковими складовими, що є надзвичайно цінною перевагою при розробленні термоелектричних перетворювачів.

Зроблений дисертантом аналіз термоелектричних матеріалів зі структурою MgAgAs показав, що переважна більшість з них, наприклад, TiNiSn, ZrNiSn, HfNiSn, характеризується відхиленням від еквіатомного складу через невідомі механізми розупорядкування їхньої структури. Таке розупорядкування є основною причиною невідповідності моделі кристалічної та електронної структур результатам електрокінетичних та магнітних досліджень цих матеріалів і стає суттєвою перешкодою на шляху прогнозованого створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними характеристиками. Вирішення цієї проблеми автор вбачав у *встановленні*

взаємозв'язку між результатами розрахунку електронної будови і фізичних властивостей при моделюванні структури базових інтерметалідів та твердих розчинів на їх основі, що обумовило мету та завдання даної роботи, спрямовані на розвиток фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів на базі інтерметалідів зі структурою MgAgAs з покращеними функціональними властивостями.

У другому розділі “*Методи досліджень*” описані експериментальні методи синтезу, структурних досліджень, електрокінетичних та магнітних вимірювань, обґрунтовано вибір методів розрахунку електронної структури, що дозволило визначити підходи для створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними властивостями.

У третьому розділі “*Встановлення фізико-хімічних особливостей будови термоелектричних матеріалів зі структурою MgAgAs*” послідовно розкрито особливості фізико-хімічної будови матеріалів зі структурою MgAgAs з використанням кристалохімічної та квантовохімічної моделей. Результати проведених досліджень стали фундаментом для підбору легуючого компоненту у залежності від симетрії і заповнення зовнішніх електронних оболонок атомів вихідного матеріалу.

Дисертант запропонував нову кристалохімічну модель будови матеріалів зі структурою MgAgAs, яка базується на знанні кристалічної структури, будові та симетрії одноелектронних атомних орбіталей. Дана модель пояснює геометрію кристалічної структури та просторове розміщення атомів, встановлює основні типи координаційних многогранників у структурі і дозволяє використати модельні поняття для її опису та аналізу. Запропонована модель доповнює концепцію Цинтля і дозволяє пояснити наявність чи відсутність інтерметалідів зі структурою MgAgAs в окремих системах, в яких концентрація валентних електронів $VEC < > 18$ ел./ф.о. Також з використанням даної моделі пояснено наявність забороненої зони у досліджених термоелектричних матеріалах.

Для більш глибокого розуміння фізико-хімічних процесів у досліджених термоелектричних матеріалах дисертант запропонував квантовохімічну модель їхньої будови. З використанням цієї моделі дисертант переконливо показав, що у даному класі матеріалів зона заборонених енергій утворюється у результаті розщеплення зовнішніх енергетичних рівнів *d*-електронів атомів двох перехідних металів (в інтервалах енергій $-3,0 \div -0,5$ eV та $0,5 \div 4,0$ eV) і спричинена локалізацією електронної густини навколо більш електронегативного атома (Ni, Fe, Co, тощо).

Встановлено, що для отримання високих значень термоелектричної добротності необхідним є введення у матеріал добавки яка не змінює тип провідності матеріалу, що визначається кількістю її валентних електронів. Для отримання матеріалу з протилежними знаками коефіцієнта термо-ЕРС – необхідно вводити у матеріал добавку, що приводитиме до зменшення кількості електронів.

У четвертому розділі “Створення нових термоелектричних матеріалів на основі $ZrNiSn$ з покращеними функціональними властивостями” наведені результати структурних досліджень, концентраційних та температурних залежностей питомого електроопору, коефіцієнта термо-ЕРС та магнітної сприйнятливості досліджених термометричних матеріалів на основі $ZrNiSn$. Створення нових термоелектричних матеріалів здійснювалось шляхом легування на основі стратегії представленої у Розділі 3, яка включала заповнення структурних вакансій вихідного матеріалу додатковими атомами Ni, легування $ZrNiSn$ домішками акцепторної природи - заміщення атомів Zr атомами рідкісноземельних металів (R) та атомів Sn атомами In, легування домішками донорної природи – заміщення атомів Sn атомами Sb та Bi.

Для встановлення причин відхилення складу $ZrNiSn$ від стехіометричного дисертант всебічно дослідив матеріал методами рентгеноструктурного аналізу із застосуванням комбінованого рентгенівського випромінювання та рентгеноспектрального аналізу. Розрахунки електронної структури матеріалу із використанням набору моделей його кристалічної будови дозволили знайти просторове розташування атомів, що узгоджується з результатами структурних досліджень та фізичних властивостей.

Проведені дисертантом дослідження дозволили запропонувати *спосіб оптимізації структури матеріалу*, який полягає у моделюванні просторового розподілу атомів у структурі матеріалу шляхом ітераційного наближення розрахованих енергетичних характеристик (густина електронних станів на рівні Фермі (DOS_{ε_F}), ширина забороненої зони (ε_g) тощо) для кожного варіанту моделі структури, з отриманими експериментально при вимірюванні температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС, питомих електроопору та магнітної сприйнятливості.

У п'ятому розділі “Створення нових термоелектричних матеріалів на основі $HfNiSn$ з покращеними функціональними властивостями” дисертантом наведені результати структурних, електротранспортних та магнітних досліджень, як вихідного термоелектричного матеріалу $HfNiSn$, так і легованого атомами Lu, Co, Rh, Ru та Sb.

Як можна судити з результатів структурних досліджень структура матеріалу $HfNiSn$ зазнає розупорядкування за механізмом аналогічним як і у $ZrNiSn$. Використаний спосіб оптимізації структури показав, що наявність структурних дефектів донорної природи пов'язана із існуванням статистичної суміші атомів Hf та Ni у позиції атомів Hf. Це дозволило автору встановити механізм електропровідності n - $HfNiSn$. За низьких температур ($T = 80 \div 100$ K) електрони є основними носіями струму, а електропровідність здійснюється за стрибковим механізмом по локалізованих станах домішкової донорної зони, породженої дефектністю структури матеріалу. При підвищенні температури ($T > 100$ K) відбувається збільшення числа вільних електронів у результаті їхньої активації з рівня Фермі, розташованого у домішковій донорній зоні, в зону провідності, що супроводжується зменшенням значень питомого електроопору та

коефіцієнта термо-ЕРС. Розраховане значення ширини забороненої зони є близьким до експериментального і становить $\varepsilon_g = 282$ меВ.

Комплексні структурні дослідження матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ показали, що максимальна розчинність РЗМ відповідає концентрації $x(\text{Lu}) = 0,3$, що корелює з результатами термодинамічних розрахунків, згідно яких стабільність даного матеріалу визначає ентропійна складова термодинамічного потенціалу.

Використання запропонованого дисертантом способу оптимізації структури дозволило встановити, що у матеріалах $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ та $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ легування приводить до впорядкування вихідної структури за аналогічним механізмом як у $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ та $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, а у матеріалі $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ механізм генерування дефектів аналогічний $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$. Розрахунок електронного спектру показав дрейф рівня Фермі в напрямку валентної зони по мірі зростання концентрації акцепторної домішки, а електрокінетичні дослідження – зміну знаку основних носіїв струму – від електронів до дірок та коефіцієнта термо-ЕРС (від -370 до 75 мкВ/К для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$). Автору вдалося змодельовати та створити новий термоелектричний матеріал з підвищеною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, для якого значення коефіцієнта термоелектричної потужності зростає з $Z^* = 9$ мкВт⁻²см⁻¹ (HfNiSn) до $Z^* = 24$ мкВт⁻²см⁻¹ ($T = 380$ К).

У шостому розділі “Створення нових термоелектричних матеріалів на основі TiNiSn з покращеними функціональними властивостями” дисертантом наведено результати дослідження структурних особливостей матеріалу TiNiSn та встановити закономірності у зміні фізичних властивостей, які виникають при його легуванні домішками акцепторної природи - заміщення атомів Ті атомами РЗМ, а також атомів Ні атомами Со і V та домішками донорної природи – заміщення атомів Ті атомами V.

Дисертантом показано, що природа структурних дефектів TiNiSn є аналогічною до ZrNiSn та HfNiSn , а склад матеріалу описується формулою $(\text{Ti}_{0,995}\text{Ni}_{0,005})\text{NiSn}$. На відміну від матеріалів ZrNiSn та HfNiSn , у TiNiSn практично відсутня розчинність додаткових атомів Ні у наявних вакансіях, що підтверджено результатами термодинамічних розрахунків.

У висновках до розділу автор зазначає, що створено нові термоелектричні матеріали $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ та $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ з покращеними термоелектричними характеристиками для перетворення теплової енергії в електричну, у яких за температури 380 К при $x = 0,01$ значення коефіцієнта термоелектричної потужності зростають з 18 мкВт⁻²см⁻¹ (TiNiSn) до 25 мкВт⁻²см⁻¹ та 24 мкВт⁻²см⁻¹, відповідно.

У сьомому розділі “Створення нових термоелектричних матеріалів на основі VFeSb та ZrCoSb з покращеними функціональними властивостями” дисертантом наведено результати дослідження антимонідів зі структурою MgAgAs , термоелектричні матеріали, які можуть стати основою для нових термоелектричних матеріалів з ефективним перетворенням теплової енергії в електричну.

Для отримання нових термоелектричних матеріалів дисертант провів легування VFeSb домішкою акцепторної природи - атомами Ti. При легуванні VFeSb атомами Ti досліджено можливість утворення матеріалів як з меншим вмістом V - $V_{1-x}Ti_xFeSb$ так і Fe - $VFe_{1-x}Ti_xSb$. Встановлено, що у матеріалі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ одночасно відбувається: а) генерування дефектів акцепторної природи у позиції атомів V (4a); б) зменшення та ліквідації числа вакансій донорної природи вихідного матеріалу на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0,02$; в) генерування дефектів донорної природи за рахунок появи та збільшення числа вакансій у позиції атомів Fe (4c). Термодинамічні розрахунки як вихідного матеріалу VFeSb ($\Delta H_f = -395$ меВ/атом), так і створеного, показали, що ентальпійна складова термодинамічного потенціалу визначає стабільність $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ($x_{max} = 0,3$). Автор припускає, що це дозволить створювати нові термоелектричні матеріали зі стабільними та відтворюваними характеристиками в широкому інтервалі температур.

Аналізуючи електрокінетичні та енергетичні характеристики матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ дисертант встановив присутність структурних дефектів акцепторної та донорної природи.

Моделювання структури матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ показало, що при $0 \leq x(Ti) \leq 0,01$ атоми Ti переважно займають позицію Fe, а при $x > 0,01$ – позицію атомів V. Підтвердженням цього є результати термодинамічних розрахунків $VFe_{1-x}Ti_xSb$, які свідчать про те, що утворення даної структури є малоімовірним через стрімке зменшення термодинамічного потенціалу при найменших концентраціях легувального компоненту. На основі проведених розрахунків робиться висновок про те, що термоелектричні характеристики є подібними до термоелектричних характеристик $V_{1-x}Ti_xFeSb$.

В результаті автором були розроблені нові термоелектричні матеріали з покращеними функціональними властивостями з електронним ($V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0,005$) та дірковим ($V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0,1$) типами провідності, в яких значення Z^* змінюється від $25 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$ (VFeSb) до 34 та $21 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$, відповідно, що дозволяє істотно підвищити ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Також створено нові термоелектричні матеріали $V_{1-x}Ti_xFeSb$ з покращеними термоелектричними характеристиками для віток термопар обох знаків: від'ємна вітка $0 \leq x \leq 0,02$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,08$.

Представлена робота містить також окремі недоліки, які ажніяк не впливають на загальне позитивне враження від роботи.

1. Основна частина досліджень електротранспортних властивостей, представлених у роботі, проведена при температурах менших за 400 К. , хоча, як показано у Розділі 1, висока ефективність перетворення теплової енергії в електричну у даних матеріалах має місце при вищих температурах. З дисертаційної роботи не зрозуміло, чи проводились дослідження при вищих температурах, і як термоциклоування впливає на відтворюваність термоелектричних характеристик досліджених матеріалів.

2. У дисертаційній роботі приведені результати дослідження теплопровідності лише для невеликої кількості сплавів на основі Sn. Оскільки величина коефіцієнта теплопровідності визначає значення термоелектричної добротності, а значить і ефективності перетворення теплової енергії в електричну, то не зрозуміло, чому в роботі відсутні результати вимірювання теплопровідності для решти сплавів, наприклад, для сплавів зі Sb?
3. Для моделювання електронної структури матеріалів дисертантом використано низку методів (Розділ 3), серед яких метод лінійної МТ-орбіталі LMTO (linear muffin-tin orbital method). Однак, у Розділах 4-7 розрахунки проведено з використанням повнопотенціального методу FP-LAPW (first principle total energy calculations using the full-potential linearized augmented plane wave method) та методу функцій Гріна ККР-СПА (Korringa, Kohn, and Rostoker - coherent potential approximation). У роботі не пояснено необхідність використання методу LMTO, а також його переваги при моделюванні електронної структури даного класу термоелектричних матеріалів.
4. Для проведення термодинамічних розрахунків дисертантом використано повнопотенціальний метод FP-LAPW, однак з дисертації незрозуміло які саме кристалографічні дані були використані автором – експериментальні, чи оптимізовані, одержані з врахуванням релаксації структури. Також відсутнє порівняння отриманих значень термодинамічного потенціалу з літературними даними. Не зрозуміло, чи спостерігались відмінності у результатах, і якою була похибка, та чи проводились розрахунки іншими методами.
5. У роботі проводилися дослідження магнітних характеристик матеріалів які містять атоми рідкісноземельних металів та Fe ($Zr_{1-x}R_xNiSn$, $VFeSb$), проте дисертантом не показано, чи впливає зовнішнє магнітне поле на їх електрокінетичні характеристики. Можливо, це б дозволило розширити область застосування деяких з розроблених термоелектричних матеріалів.
6. Для дослідження структури термоелектричних матеріалів, зокрема $ZrNiSn$, дисертантом було використано комбіноване рентгенівське випромінювання, однак, так і не пояснено його переваги у структурних дослідженнях і не співставлено результати дослідження з використанням фільтрованого та монохроматичного випромінювання, а також не описано, яким чином проводилась обробка масивів, одержуваних експериментальних даних та які програмні продукти для цього використовували.
7. Не завжди використовується загальноприйнята термінологія, наприклад, “термопара” замість “термоелектричний перетворювач”, подекуди мають місце граматичні помилки і описки.

Дисертаційна робота Ромаки Віталія Володимировича «Розвиток фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними властивостями» являє собою цілісне та завершене наукове дослідження. Результати, наведені у дисертації, мають фундаментальний і прикладний характер. В результаті виконання роботи вирішена важлива науково-технічна проблема підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну в термоелектричних матеріалах, розвинуті наукові основи прогнозування та отримання нових термоелектричних матеріалів на базі інтерметалідів з покращеними метрологічними характеристиками.

За своєю актуальністю, новизною і достовірністю дисертаційна робота Ромаки В.В. відповідає всім вимогам п.9; 11 „Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 27 липня 2013 року, щодо докторських дисертацій, а її автор, безсумнівно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

Офіційний опонент,
член-кор. НАН України,
д.т. н., професор, академік
Міжнародної академії кераміки,
завідувач відділу технологій надвисоких тисків,
функціональних структурованих керамічних композитів,
та дисперсних матеріалів ІНМ НАН України

 Т.О.Пріхна

Підпис Т. О. Пріхни засвідчую:

Вчений секретар

Інституту надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України,



В. В. Смоквина