

**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

**Актуальність теми дисертаційної роботи.**

Тема дисертаційної роботи Ромаки В.В. 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 володіють високим коефіцієнтом термоелектричної потужності та низькою теплопровідністю. Перспективними в цьому плані є матеріали на сонові інтерметалічних сполук зі структурою MgAgAs. Не дивлячись на інтенсивні дослідження інтерметалідів зі структурою MgAgAs як в українських, так і закордонних провідних наукових центрах ще *не були розроблені шляхи* прогнозованого отримання цього класу термоелектричних матеріалів з покращеними характеристиками. Це обумовлено, насамперед, недостатньою вивченістю їхніх структурних особливостей, а також відхиленням хімічного складу від стехіометричного. Неоднозначні відомості про механізми утворення та будову цих матеріалів, зокрема ZrNiSn, HfNiSn та TiNiSn, не дозволили визначити технологічні умови їхнього легування для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Таким чином, розвиток фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними властивостями є *актуальним* і має як теоретичне значення для розуміння природи фізичних процесів у напівпровідникових термоелектричних матеріалах, так і практичне для отримання матеріалів з відповідними термоелектричними характеристиками, що дозволяють вирішити одне із надзвичайно важливих завдань матеріалознавства, а саме: отримання матеріалів для створення термоелектричних перетворювачів енергії.

Актуальність теми підтверджується також і тим, що дисертаційна робота Ромаки В.В. виконувалась у рамках *пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки України*, зокрема, у десяти держбюджетних науково-дослідних роботах Міністерства освіти і науки України та двох міжнародних грантів. Серед них, зокрема, можна виділити: «Дослідження термоелектричних інтерметалічних напівпровідникових матеріалів ZrNiSn та TiNiSn як робочих елементів енергоощадних джерел електричного струму»; «Багатокомпонентні інтерметаліди як основа пошуку нових термоелектричних та магнітних матеріалів»; «Нові інтерметаліди: синтез, структура та кристалохімічні закономірності»;

«Оптимізація електрофізичних властивостей твердих розчинів металічних систем»; «Нові матеріали для термоелементів на основі інтерметалічних напівпровідників»; «Дослідження температурної та часової стабільності і відтворюваності характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі інтерметалічних напівпровідників»; «Ernst-Mach-Stipendien (Ernst-Mach weltweit)» (Австрія); «Stipendien der Stipendienstiftung der Republik Österreich (Postdoc)» (Австрія).

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

- Уперше розроблено підходи для створення нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, які базуються на запропонованому способі оптимізації структури матеріалу. Даний спосіб полягає у моделюванні просторового розподілу атомів у структурі матеріалу шляхом ітераційного наближення розрахованих методом ККР-CPA енергетичних характеристик (густина електронних станів на рівні Фермі, ширина забороненої зони тощо) для кожного варіанту моделі структури з отриманими експериментально при вимірюванні електрокінетичних та магнітних параметрів.

- Уперше запропонований спосіб оптимізації термоелектричних характеристик матеріалу дозволив виявити у базових інтерметалідах  $ZrNiSn$ ,  $HfNiSn$ ,  $TiNiSn$ ,  $VFeSb$  та  $ZrCoSb$  структурні дефекти і встановити їхню донорну природу та пояснити причину нестабільності їхніх характеристик. Запропоновано механізм стабілізації термоелектричних характеристик вихідних матеріалів шляхом відповідного легування, яке «заліковує» структурні дефекти і забезпечує відтворюваність властивостей матеріалів до температури гомогенізуючого відпаду.

- За результатами експериментальних досліджень уперше встановлено механізми електропровідності та діамagnetизм базових інтерметалідів. Показано, що за низьких температур ( $T = 80 \div 100$  K) електрони є домінуючими носіями струму, а основним механізмом електропровідності є стрибковий механізм по локалізованих станах домішкової донорної зони, породженої дефектністю структури вихідного матеріалу. Підвищення температури ( $T > 100$  K) призводить до збільшення числа вільних електронів, що супроводжується зменшенням значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС матеріалу.

- Уперше на основі експериментальних досліджень температурних та концентраційних залежностей питомого електроопору, коефіцієнта термо-ЕРС і розрахунку електронної структури створених термоелектричних матеріалів встановлено механізми їхньої електропровідності. Показано, що за умови співпадіння знаків основних носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих дефектів у створених матеріалах підвищується ефективність перетворення теплової енергії в електричну за рахунок збільшення значень питомої електропровідності. За відмінності основних типів носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих дефектів *уперше* отримано нові термоелектричні матеріали електронного та діркового типів провідності, що дозволяє реалізувати на їхній основі термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії.

- Уперше спрогнозовано та підтверджено експериментально можливість створення нових термоелектричних матеріалів і визначено концентраційні межі їхнього існування шляхом розрахунку ентальпії утворення  $\Delta H_f$  та конфігураційної ентропії  $S_{\text{cfg}}$  як базових інтерметалідів ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb, так і твердих розчинів на їхній основі.

- Запропоновано квантовохімічну модель будови отриманих термоелектричних матеріалів як для ідеальної моделі структури, так і з урахуванням виявлених дефектів, на основі якої уперше встановлено, що у даному класі термоелектричних матеріалів зона заборонених енергій утворюється у результаті розщеплення енергетичних рівнів  $d$ -електронів атомів двох перехідних металів і спричинена локалізацією електронної густини навколо більш електронегативного атома (Ni, Fe, Co тощо). Отримані результати дозволили визначити підходи для створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними характеристиками шляхом підбору легуючого компоненту в залежності від симетрії і заповнення зовнішніх електронних оболонок атомів вихідного матеріалу.

#### **Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих у дисертації.**

Обґрунтованість та достовірність отриманих в роботі результатів визначається високим теоретичним рівнем розгляду поставлених завдань та експериментальних досліджень, використанням сучасного обладнання, сучасних методик одержання матеріалів, матеріалознавчих методів у дослідженнях структурних параметрів, фазового складу, фізико-хімічних властивостей, комплексним використанням сучасних методів моделювання електронної та атомної будови матеріалів із застосуванням різних концепцій та наближень, узгодженням результатів моделювання структури і властивостей матеріалів з експериментальними даними, а також відтворюваністю отриманих результатів та їх пояснення на основі новітніх досягнень фізики, хімії та технології напівпровідникового матеріалознавства.

#### **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:  $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$ ,  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ ,  $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ ,  $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ,  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$  та  $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ . Отримані матеріали захищені патентами України і використовуються при виготовленні чутливих елементів термоперетворювачів;

- використанні методів математичного моделювання для встановлення можливості покращання термоелектричних характеристик матеріалу, визначення концентраційних меж його існування, прогнозування структурних особливостей, що дозволяє більш ефективно використовувати матеріальні ресурси та суттєво

прискорити як пошук, так і розробку нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними властивостями;

- можливості використання запропонованого способу оптимізації структури не лише для матеріалів зі структурою MgAgAs, але і для інших класів термоелектричних матеріалів.

Ефективність практичного значення роботи підтверджено дослідно-промисловим застосуванням результатів дисертаційних досліджень при створенні первинних давачів температури в пристроях контролю та регулювання температури у ТзОВ «Проектно-конструкторське виробниче підприємство «КРЕДУВ» (м. Львів), а також створені термоелектричні матеріали використовуються у ПАТ НВО «Термоприлад» (м. Львів) при проектуванні та розробленні конструкцій чутливих елементів термоперетворювачів на основ матеріалів HfNiSn, ZrNiSn та TiNiSn для низки прецизійних первинних перетворювачів температури.

#### **Відповідність змісту дисертації спеціальності.**

За змістом та обсягом робота відповідає вимогам, що ставляться до дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаної літератури, що налічує 496 найменувань та п'яти додатків. Загальний обсяг дисертації становить 447 сторінок, з них 360 – основного тексту, що включає 243 рисунки та 15 таблиць.

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

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

У вступі дисертаційної роботи автором висвітлена актуальність проблеми, визначені мета та завдання дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами та планами. Сформульовано наукову новизну отриманих результатів та показано їх практичну цінність, а також відомості про особистий внесок дисертанта, апробацію результатів роботи на наукових конференціях і семінарах та основні наукові праці, що опубліковані за темою дисертації.

У першому розділі дисертації автор окреслив основні шляхи покращання функціональних властивостей термоелектричних матеріалів, зокрема, через підвищення значень їхньої термоелектричної потужності та її зв'язок із електронною структурою. Проведено критичний огляд сучасних термоелектричних матеріалів для перетворення теплової енергії в електричну, з якого автор зробив висновок, що матеріали на основі сплавів зі структурою MgAgAs характеризуються високими значеннями ґраткової складової теплопровідності, яку можна зменшити шляхом легування, при чому в даних матеріалах легко піддаються легуванню усі три компоненти. Підтверджено можливість отримання термоелектричних матеріалів як *n*-, так і *p*-типу з високими значеннями коефіцієнта термоелектричної потужності, зокрема в межах

одного твердого розчину, що є надзвичайно цінною перевагою при розробці термоелектричних перетворювачів.

Проведений дисертантом глибокий аналіз інтерметалідів зі структурою MgAgAs дозволив виявити низку закономірностей при їх утворенні та показати, що найперспективнішими матеріалами для подальших досліджень є трикомпонентні сплави на основі станідів та антимонідів, які, згідно концепції Цинтля, можуть характеризуватись напівпровідниковими властивостями і бути перспективними термоелектричними матеріалами щодо їх практичного використання (наприклад, TiNiSn, ZrNiSn, HfNiSn, NbCoSn, TiCoSb, VFeSb тощо).

Для термоелектричних матеріалів на основі інтерметалідів дисертантом всебічно проаналізовано вплив структури як вихідного матеріалу, так і легованого на його властивості. Показано, що переважна більшість вихідних матеріалів характеризується відхиленням від стехіометричного складу та містять невідновлені структурні дефекти, механізми утворення яких ускладнюють процес легування та роблять його результати малопрогнозованими.

Для вирішення цієї проблеми автор пропонує встановити взаємозв'язок результатів розрахунку електронної будови і фізичних властивостей матеріалу з моделлю його структури базових інтерметалідів та твердих розчинів на їхній основі, що дозволить розвинути фізико-хімічні основи створення нових термоелектричних матеріалів на основі інтерметалідів з покращеними функціональними властивостями. На основі проведеного аналізу сформульовано мету та основні завдання наукового дослідження.

У другому розділі описано використані в роботі методи синтезу сплавів, структурних досліджень, електротранспортних та магнітних вимірювань, детально розглянуто методи моделювання електронної структури матеріалів.

Проведені дисертантом експериментальні дослідження проводилися на сучасному обладнанні у провідних наукових лабораторіях у співпраці із закордонними колегами, що забезпечує достовірність отриманих результатів.

Для виготовлення сплавів автор використовував електродугове сплавляння шихти вихідних компонентів. Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалі за температур 670÷1070 К протягом 720÷1440 год. з наступним гартуванням.

Дослідження кристалічної структури сплавів проводилося методами порошку та монокристалу з використанням масивів даних отриманих на сучасних автоматичних дифрактометрах. Для обробки масивів експериментальних даних дисертантом використовувалися пакети програм PowderCell, CSD, WinPLOTR, SHELX-97. Після дослідження структури проводилась її обов'язкова стандартизація з використанням програми Structure Tidy.

Дослідження дисертантом мікроструктури, фазового і хімічного складів полірованих зразків проводилось з використанням скануючого електронного мікроскопа за допомогою електронного мікрозондового аналізу на основі рентгенівської спектроскопії енергетичної дисперсії.

Дослідження температурних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС проводилося в інтервалі температур 78÷400 К. Для дослідження питомого електроопору використовувався метод чотирьох контактів,

а вимірювання значень коефіцієнта термо-ЕРС здійснювалось потенціометричним методом відносно міді.

Вимірювання значень питомої магнітної сприйнятливості проводилося методами SQUID в інтервалі температур  $4,2 \div 300$  К та відносним методом Фарадея за температур  $78 \div 300$  К з використанням термогравіметричної установки з електронною мікровагою в магнітних полях до 10 кЕ.

Для моделювання структури та термоелектричних властивостей досліджених матеріалів дисертантом було використано напівемпіричний розширений метод Хюккеля (ЕНТВ), метод функцій Гріна (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA), повнопотенціальний метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) у наближеннях узагальненого градієнта (GGA) і локальної густини (LDA), а також метод LMTO в рамках теорії функціоналу густини (DFT).

У третьому розділі для опису будови матеріалів зі структурою MgAgAs запропоновано дві моделі – кристалохімічну та квантовохімічну, що дозволило в подальшому визначити підходи при підборі легуючого компонента для покращання властивостей досліджуваних термоелектричних матеріалів.

В основі кристалохімічної моделі лежить знання кристалічної структури матеріалу, будови та симетрії одноелектронних атомних орбіталей його компонентів, на основі чого автор наочно пояснив геометрію кристалічної структури та просторове розміщення атомів.

Для побудови квантовохімічної моделі автором використано комплекс методів розрахунку електронної структури, які дозволили довести, що у даному класі матеріалів зона заборонених енергій утворюється у результаті розщеплення зовнішніх енергетичних рівнів *d*-електронів атомів двох перехідних металів і спричинена локалізацією електронної густини навколо більш електронегативного атома перехідного металу (Ni, Fe, Co тощо).

Отримані результати дозволили автору визначити підходи для створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними характеристиками шляхом підбору легуючого компонента у залежності від симетрії і заповнення зовнішніх електронних оболонок атомів вихідного матеріалу. Зокрема встановлено, що для отримання високих значень термоелектричної добротності матеріал необхідно легувати домішкою того ж знаку, яка присутня у вихідному матеріалі, а для отримання матеріалу з протилежними знаками коефіцієнта термо-ЕРС – легувати матеріал домішкою протилежного знаку.

У четвертому розділі приведено результати досліджень структури, концентраційних та температурних залежностей питомого електроопору, коефіцієнта термо-ЕРС та магнітної сприйнятливості досліджених термоелектричних матеріалів на основі ZrNiSn.

Для вибору компонентів легування ZrNiSn автор використав встановлені обмеження на симетрію та заповненість атомних оболонок, які описані у третьому розділі, з врахуванням яких було проведено легування ZrNiSn додатковими атомами Ni, рідкісноземельними металами (R), In, Sb та Bi.

На основі проведених досліджень та розрахунків дисертантом запропоновано *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 ( $\text{DOS}_{\text{eF}}$ ), ширина забороненої зони ( $\epsilon_g$ ) тощо) для кожного варіанту моделі структури з отриманими експериментально при вимірюванні температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС, питомих електроопору та магнітної сприйнятливості.

Використання способу для оптимізації структури дозволило автору встановити, що склад матеріалу  $\text{ZrNiSn}$  описується формулою  $(\text{Zr}_{0,99}\text{Ni}_{0,01})\text{NiSn}$ . Задовільне узгодження експериментально отриманих та теоретично розрахованих енергетичних характеристик (ширина забороненої зони, енергія активації) свідчать про правильність вибраної моделі структури і вперше дозволили пояснити фізичні властивості вихідного термоелектричного матеріалу  $\text{ZrNiSn}$ .

Широке застосування методів моделювання електронної структури дало автору можливість розрахувати термодинамічні характеристики  $\text{ZrNiSn}$  та твердих розчинів на його основі і таким чином спрогнозувати граничні склади створених нових термоелектричних матеріалів.

Застосування теорії Шкловського-Ефроса при аналізі електротранспортних властивостей термоелектричних матеріалів дало дисертанту встановити механізми їхньої електропровідності та показати, що за умови співпадіння знаків основних носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих дефектів у створених матеріалах підвищується ефективність перетворення теплової енергії в електричну за рахунок збільшення значень електропровідності. За відмінності основних типів носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих структурних дефектів отримано нові термоелектричні матеріали електронного та діркового типів провідності, що дозволяє реалізувати на їхній основі термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії. При легуванні  $\text{ZrNiSn}$  атомами  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  та рідкісноземельних металів відбувається усунення дефектів вихідної структури  $\text{ZrNiSn}$ , що дозволяє отримувати термоелектричні матеріали з прогнозованими властивостями.

Внаслідок проведених досліджень дисертантом створено нові термоелектричні матеріали з покращеними функціональними характеристиками для перетворення теплової енергії в електричну, зокрема  $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$ ,  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  та  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ .

У н'ятому розділі досліджено термоелектричний матеріал  $\text{HfNiSn}$  та приведено результати його легування  $\text{Lu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ru}$  та  $\text{Sb}$ .

Показано, що структура матеріалу  $\text{HfNiSn}$ , як і  $\text{ZrNiSn}$ , характеризується розпорядкуванням. За допомогою способу оптимізації структури вдалося показати, що наявність статистичної суміші атомів  $\text{Hf}$  та  $\text{Ni}$  є причиною виникнення дефектів донорної природи. Разом із аналізом результатів електротранспортних досліджень автору вдалося встановити механізм електропровідності  $n$ - $\text{HfNiSn}$ , у якого за температур  $80 \div 100 \text{ K}$  основними носіями струму є електрони, а електропровідність здійснюється за стрибковим механізмом по локалізованих станах домішкової донорної зони. За вищих

температур відбувається активація електронів з домішкового донорного рівня в зону провідності, внаслідок чого відбувається зменшення значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС.

Дисертантом показано певну аналогію між матеріалами  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  та  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ , а максимальна розчинність  $x(\text{Lu}) = 0,3$  узгоджується з результатами термодинамічних розрахунків. Розрахунки електронної структури методом KKR показали, що легування  $\text{HfNiSn}$  акцепторною домішкою  $\text{Lu}$  призводить до зміщення рівня Фермі у напрямку валентної зони, і, як наслідок, зміною знаку основних носіїв струму – від електронів до дірок. Автор виявив, що аналогічний процес має місце і в інших твердих розчинах за участю акцепторних домішок, зокрема  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ,  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  та  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , хоча механізми легування та максимальна розчинність дещо відрізняються. Так, у матеріалах  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$  та  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  легування призводить до упорядкування вихідної структури  $\text{HfNiSn}$ , а у матеріалі  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  механізм генерування дефектів аналогічний  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ .

Для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну, автором здійснено легування  $\text{HfNiSb}$  донорною домішкою  $\text{Sb}$  та показано, що механізм упорядкування вихідної структури є аналогічним до  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  і  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ .

Таким чином, дисертанту вдалося створити новий термоелектричний матеріал  $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  та науково обґрунтувати підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну, що проявляється у зростанні значень коефіцієнта термоелектричної потужності з  $Z^* = 9 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$  для  $\text{HfNiSn}$  до  $Z^* = 24 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$ .

У шостому розділі приведено результати досліджень природи структурних дефектів у  $\text{TiNiSn}$  та показано вплив легування атомами  $\text{P3M}$ ,  $\text{V}$  та  $\text{Co}$  на структуру і властивості термоелектричного матеріалу. Автором встановлено, що природа структурних дефектів у  $\text{TiNiSn}$ ,  $\text{ZrNiSn}$  та  $\text{HfNiSn}$  є аналогічною. Однак, на відміну від матеріалів з  $\text{Zr}$  та  $\text{Hf}$  область гомогенності у  $\text{TiNiSn}$  практично відсутня. Для виявлення цих особливостей дисертантом було досліджено відповідну систему та встановлено фазові рівноваги, які у ній виникають.

Шляхом легування  $\text{TiNiSn}$  атомами рідкісноземельних металів було отримано матеріал з дірковим типом провідності та встановлено, що механізм такого легування є аналогічним до  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$  та  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ .

Використання структурних методів досліджень поряд із теоретичними розрахунками дали змогу встановити, що легування у матеріалі  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  проходить за більш складним механізмом, ніж у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ .

Практичну цінність способу оптимізації структури було підтверджено автором при дослідженні матеріалів  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$  та  $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ . Використання оптимізації показало, що розчинність атомів  $\text{V}$  у структурі  $\text{TiNiSn}$  має місце лише у одному випадку -  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ . Такий результат знайшов узгодження із кристалохімічною та квантовохімічною концепціями, викладеними у третьому розділі. Зокрема, показано, що у  $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$  атоми  $\text{V}$  займають положення атомів  $\text{Ti}$ , а значить можливим є лише один варіант заміщення, що цілком узгоджується



із результатами проведених термодинамічних розрахунків, які дозволили прогнозувати відсутність такої розчинності. Таким чином автор підсумовує, що легування TiNiSn атомами V дозволяє отримати нові термоелектричні матеріали з вищими показниками термоелектричної потужності.

**Сьомий розділ** дисертаційної роботи присвячений характеристиці матеріалів VFeSb та ZrCoSb, які можуть бути використані для отримання нових термоелектричних матеріалів з покращеними властивостями.

Для всебічної характеристики VFeSb та встановлення умов його використання для створення термоелектричних матеріалів дисертантом здійснено дослідження системи V-Fe-Sb. Незважаючи на всю складність таких досліджень було встановлено не лише причини зміни структури у сплавах еквіатомного складу, але й показано поетапно як це відбувається. Особливої уваги заслуговує використання результатів магнітних досліджень для аналізу DSC спектру VFeSb, де автору вдалося зафіксувати факт зміни магнітного стану інтерметаліду при зміні структури з MgAgAs на Ni<sub>2</sub>In. За допомогою моделювання автором встановлена причина виникнення структурних дефектів у VFeSb та показано, що це пов'язано з виникненням вакансій, а кореляція із електротранспортними властивостями підтвердила отриманий результат.

Також використання способу оптимізації структури дозволило дисертанту дослідити та проаналізувати можливість утворення легованих матеріалів на основі VFeSb, зокрема, V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb та VFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Sb. Як і у випадку матеріалів Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn та TiNi<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>Sn, атоми Ti розчиняються лише в одному з них V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb. Даний матеріал характеризується одночасною присутністю структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають механізм його електропровідності. Донорний характер атомів Ti по відношенню до атомів V дозволив створити нові термоелектричні матеріали з покращеними функціональними властивостями як електронного (V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb,  $x = 0,005$ ), так і діркового (V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb,  $x = 0,1$ ) типів провідності в межах одного твердого розчину, що є важливою перевагою при виготовленні термоелектричних модулів. Значення термоелектричної потужності у них становить 34 та 21 мкВт<sup>-2</sup>см<sup>-1</sup>, відповідно. Більше того, даний термоелектричний матеріал можна використати для віток термопар обох знаків: від'ємна вітка за умови  $0 \leq x \leq 0,02$ , додатна вітка за умови  $0,03 \leq x \leq 0,08$ , що розширює його практичне використання.

В якості ще одного нового термоелектричного матеріалу на основі Стібію, автор приводить результати дослідження ZrCoSb. Існування області гомогенності ZrCoSb, яка задається складом Zr<sub>1+x</sub>Co<sub>1-x</sub>Sb, дає можливість керувати його термоелектричними характеристиками. Область гомогенності утворюється через зростання числа вакансій (донорних дефектів) та заміщення частини атомів Co додатковими атомами Zr (акцепторних дефектів). Про це свідчать як результати досліджень електротранспортних властивостей, так і моделювання структури, що дозволяє проводити подальше прогнозоване легування даного матеріалу з метою підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

### **Повнота викладення наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації в опублікованих працях.**

Основні положення та висновки роботи опубліковані в 2 монографіях, 42 наукових статтях у фахових виданнях, з яких 33 статті проіндексовані у наукометричних базах даних *Scopus* та *Web of Science*, 17 патентах України, а також основні результати роботи представлені та обговорені на численних міжнародних (як в Україні, так і закордоном) і всеукраїнських профільних наукових конференціях. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Дисертація та автореферат написані грамотно, логічно, послідовно та лаконічно. Стиль викладення матеріалів досліджень, наукових положень і висновків забезпечує легкість і доступність їх сприйняття. Зміст автореферату є ідентичним до змісту дисертації і достатньо повно відображає основні положення дослідження.

### **Зауваження до дисертаційної роботи.**

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

1. Оптимізація структури досліджених матеріалів здійснена з використанням лише одного методу – ККР. Однак, для порівняння варто було б використати інші методи, зокрема FP-LAPW, який, згідно з описом у другому розділі є найбільш точним.
2. У дисертаційній роботі представлені результати дослідження сплавів з великим вмістом Sb (понад 30 ат.%), проте не зрозуміло, яким чином здійснювався контроль за втратами Sb під час синтезу.
3. Для термоелектричних матеріалів на основі Sn проводилось вирощування монокристалів. Виникає питання, чи були спроби отримати монокристали матеріалів зі Sb і чи відрізнявся їх спосіб отримання?
4. Доцільно було б провести порівняння отриманих значень термодинамічних параметрів, зокрема ентальпії утворення, із відомими літературними даними та представити ці результати у роботі.
5. У роботі не обґрунтовано критерій для вибору температури гомогенізуючого відпалу сплавів та виникає питання чи досліджувався вплив інших режимів термічної обробки на властивості отриманих термоелектричних матеріалів?
6. Матеріали для досліджень виготовляли сплавленням шихти вихідних компонентів електродуговим методом. Проте, в роботі не представлені результати дослідження впливу кисню на властивості досліджуваних матеріалів.
7. Чи проводилися дослідження температурної стійкості та відтворюваності характеристик отриманих термоелектричних матеріалів в умовах іонізуючого радіаційного випромінювання?
8. Для обґрунтування покращання ефективності перетворення теплової енергії в електричну створеними новими термоелектричними матеріалами автор оперує

