

РЕЦЕНЗІЯ

кандидат фізико-математичних наук, асистент
кафедри термоелектрики та медичної фізики
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

Прибили Андрія Вікторовича

на дисертаційну роботу **Рибчакова Дениса Євгенійовича**
«Вплив фазової стабільності та мікроструктури системи Bi-Te-Sb-Se на термоелектричні властивості екструдованих матеріалів»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань
10 Природничі науки за спеціальністю
105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми дисертаційної роботи. Світові тенденції розвитку енергетики, зокрема прагнення до підвищення енергоефективності та використання відновлюваних джерел енергії, роблять термоелектричні технології надзвичайно актуальними. Матеріали на основі телуриду вісмуту (Bi_2Te_3) та системи Bi-Te-Sb-Se є одними з найкращих кандидатів для роботи в діапазоні кімнатних температур. Однак подальший прогрес у підвищенні термоелектричної добротності (ZT) стримується відсутністю цілісної методології, яка б пов'язувала фазову стабільність, параметри хімічного зв'язку та технологічні режими отримання матеріалів. Тому розроблення теоретико-експериментальної методології цілеспрямованого створення високоефективних термоелектричних матеріалів є актуальною науково-прикладною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на базі кафедри термоелектрики та медичної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича в межах науково-дослідної теми «Фізика, матеріалознавство та прикладні застосування термоелектрики» (номер державної реєстрації 0121U110896).

Мета та загальна характеристика роботи. Метою дисертаційної роботи є встановлення фундаментальних закономірностей взаємозв'язку «фазовий склад – хімічний зв'язок – технологія – властивості» у матеріалах на основі

системи Bi-Te-Sb-Se для створення наукових основ цілеспрямованого виготовлення високоефективних термоелектричних матеріалів.

Аналіз змісту дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (114 найменувань) та додатку. Загальний обсяг роботи становить 143 сторінки. Робота містить 64 рисунки та 25 таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ містить огляд сучасного стану досліджень термоелектричних матеріалів групи V-VI, методів їх отримання (методи Чохральського, Бріджмена, зонної плавки, гарячої екструзії) та ролі легування у формуванні властивостей матеріалів. Проаналізовано фазові діаграми бінарних систем Bi-Te, Sb-Te, Bi-Se та Se-Te.

Другий розділ присвячено теоретичній частині роботи: побудові ізотермічних перерізів потрібних систем Bi-Te-Se, Bi-Te-Sb та четвірної системи Bi-Sb-Se-Te, а також квантово-хімічному моделюванню параметрів хімічного зв'язку для десяти бінарних пар.

У **третьому розділі** наведено теоретичне обґрунтування вибору легувальних елементів, зокрема показано перевагу йоду над бромом, а також запропоновано концепцію подвійного призначення добавок: активне легування (йод) та інертне мікроструктурне модифікування (CdTe).

Четвертий розділ має експериментальний характер і є найбільш детальним з точки зору технології отримання матеріалів. Описано методику синтезу: зважування компонентів, завантаження у кварцові ампули, вакуумування, напуск аргону, герметизація та синтез. Після синтезу проводилась механоактивація у кульовому млині протягом 8 годин, холодне компактування та гаряча екструзія.

Було виготовлено серію зразків: Зразок 0 (еталонний склад), Зразок 1 (50 % CdTe), Зразок 2 (33 % CdTe), Зразки 3–5 (CdSb), Зразки 6–8 (Bi₂Te₃ з

додаванням йоду). Проведено вимірювання електропровідності σ та коефіцієнта Зеєбека α . Отримані результати свідчать, що для зразка з 33 % CdTe забезпечується найбільш однорідне поєднання високої електропровідності та значень коефіцієнта Зеєбека. Для зразків із CdSb спостерігається різке зниження коефіцієнта Зеєбека та погіршення відтворюваності властивостей. Для зразків, легованих йодом, встановлено зміну типу провідності з n-типу на p-тип.

Наукова обґрунтованість та достовірність результатів.

Експериментальні дані отримано із використанням сучасного обладнання та стандартизованих методик. Теоретичні прогнози узгоджуються з експериментальними результатами та літературними даними. Отримані результати характеризуються відтворюваністю та достатнім рівнем достовірності.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше запропоновано та реалізовано комбіновану методологію дослідження матеріалів на основі системи Bi-Te, що поєднує термодинамічний аналіз фазових рівноваг із квантово-хімічним моделюванням параметрів міжатомної взаємодії.

Вперше для системи Bi-Sb-Se-Te побудовано ізотермічні перерізи («фазові карти») в інтервалі температур 300–600 °C, що дозволило визначити області стабільності фаз.

На основі квантово-хімічних розрахунків вперше отримано кількісні залежності енергій дисоціації, ефективних зарядів та ефективних іонних радіусів для основних бінарних взаємодій, а також теоретично обґрунтовано перевагу йоду над бромом як легувальної домішки.

Вперше експериментально доведено непридатність CdSb для створення композитів у системі Bi-Te-Sb-Se методом гарячої екструзії через його високу хімічну активність, що призводить до різкого зниження термоЕРС та невідтворюваності результатів.

Вперше експериментально підтверджено можливість легування телуриду вісмуту йодом безпосередньо під час механоактивації зі зміною типу провідності на р-тип.

Рівень виконання поставлених завдань. Усі поставлені завдання виконано у повному обсязі. Здобувач самостійно реалізував технологічний маршрут отримання матеріалів, провів експериментальні дослідження та виконав аналіз отриманих результатів. Робота свідчить про високий рівень теоретичної та експериментальної підготовки здобувача.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено технологічний маршрут отримання екструдованих термоелектричних матеріалів. Встановлено оптимальний вміст CdTe (33 %) для створення композитів з однорідними властивостями. Отримано патент України № 157789 «Спосіб одержання екструдованого термоелектричного матеріалу». Результати роботи можуть бути використані на підприємствах термоелектричного профілю.

Відсутність порушень академічної доброчесності. Аналіз дисертаційної роботи, публікацій та патенту не виявив порушень академічної доброчесності. Основні результати дисертації опубліковано у фахових наукових виданнях та апробовано на конференціях.

Відповідність спеціальності. Дисертаційна робота відповідає спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

Недоліки дисертаційної роботи.

Не проведено порівняння отриманих характеристик із сучасними комерційними аналогами, що ускладнює оцінку конкурентоспроможності розроблених матеріалів.

У роботі відсутні дослідження механічних властивостей (міцності, твердості, тріщиностійкості) отриманих композитів, хоча покращення механічних характеристик декларується як одне з практичних значень роботи.

У тексті дисертації трапляються окремі стилістичні та граматичні неточності.

Незважаючи на зазначені недоліки, дисертаційна робота має високий науковий та практичний рівень.

Загальний висновок. Дисертаційна робота Рибчакова Д.Є. є завершеним науковим дослідженням, виконаним на високому науковому рівні, та відповідає «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом МОН України № 40 від 12.01.2017 р., та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №44 від 12.01.2022 року (зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 507 від 03.05.2024 р.). Автор заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

РЕЦЕНЗЕНТ:

кандидат фізико-математичних наук, асистент
кафедри термоелектрики та медичної фізики
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича

Андрій ПРИБИЛА

Іванко *Прибила А.* зєвідачу
Учений секретар Чернівецького національного
університету імені Юрія Федьковича
Литровська І. Селіва
02.07.2024

