

## АНОТАЦІЯ

Рибчаков Д.Є. Вплив фазової стабільності та мікроструктури системи Ві-Те-Sb-Se на термоелектричні властивості екструдованих матеріалів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали». – Чернівецький національний університет, Чернівці, 2026.

Дисертаційна робота присвячена розробці та застосуванню комплексної теоретико-експериментальної методології дослідження взаємозв'язку «фазовий склад – хімічний зв'язок – функціональні властивості» у матеріалах на основі телуриду вісмуту. Роботу спрямовано на створення наукових основ для цілеспрямованого створення вискоелективних термоелектричних матеріалів шляхом прогнозованого керування їх електронною структурою (активне легування) та мікроструктурою (створення композитів).

**У вступі** обґрунтовано актуальність досліджень, спрямованих на підвищення ефективності термоелектричних матеріалів для перетворення енергії та охолодження. Проаналізовано сучасний стан проблеми та показано, що подальший прогрес стримується відсутністю цілісної теорії, яка б пов'язувала фазову стабільність, параметри хімічного зв'язку та технологічні режими отримання матеріалів. Вказано мету роботи – встановлення фундаментальних закономірностей впливу фазової стабільності та параметрів міжатомної взаємодії на властивості матеріалів для обґрунтованого вибору стратегій їх модифікації. Сформульовано основні завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичну значущість отриманих результатів.

**У першому розділі** проведено глибокий аналіз сучасного стану досліджень термоелектричних матеріалів на основі сполук V-VI груп. Систематизовано інформацію щодо критеріїв ефективності (термоелектрична добротність ZT, фактор потужності), фундаментальних обмежень, пов'язаних із взаємозв'язком кінетичних коефіцієнтів, та ролі легування як ключового методу модифікації властивостей. Детально розглянуто технології отримання матеріалів, зокрема метод гарячої екструзії та його різновиди. Проведено порівняльний аналіз їх переваг (можливість

створення текстури, ущільнення, отримання композитів) та недоліків (складність обладнання, обмеження за формою). Проаналізовано сучасний стан фазових досліджень ключових бінарних систем Bi-Te, Sb-Te, Bi-Se, Se-Te, виявлено недоліки суто емпіричного пошуку та обґрунтовано необхідність розробки теоретичних моделей для передбачення параметрів багатокомпонентних систем.

У другому розділі розроблено та використано ієрархічну методологію теоретичного дослідження багатокомпонентних систем. Запропоновано підхід до моделювання фазових рівноваг, що ґрунтується на послідовному переході «бінарні → потрійні → четвірна система» з використанням методу оберненої триангуляції. Вперше для системи Bi-Sb-Se-Te побудовано серію ізотермічних перерізів у широкому інтервалі температур 300–600°C. Ці перерізи виступають теоретичною картою, яка дозволяє:

- визначити області стабільності твердих розчинів та інтерметалічних сполук;
- обрати оптимальні температури синтезу, гомогенізації та гарячої екструзії;
- прогнозувати ризики фазових перетворень, інконгруентного плавлення та випаровування легких компонентів при підвищених температурах.

Розвинуто оригінальну квантово-хімічну модель, яка дозволяє розраховувати ключові параметри хімічного зв'язку: ефективні заряди ( $\Delta q_i$ ), ефективні іонні радіуси ( $R_i$ ) та енергії дисоціації ( $D_i$ ) як функції міжатомної відстані ( $d_i$ ). Для всіх ключових бінарних пар (Bi-Bi, Te-Te, Sb-Sb, Se-Se, Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se) отримано кількісні залежності цих параметрів у діапазоні відстаней 2.7–3.5 Å. Це дозволило теоретично обґрунтувати амфотерну природу компонентів (зміну знаку ефективного заряду), що є фундаментальною основою для розуміння механізмів утворення дефектів, умов зміни типу провідності та формування донорних/акцепторних рівнів у напівпровідникових матеріалах.

У третьому розділі на основі розробленої методології проведено системне дослідження різних стратегій модифікації базового матеріалу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Отримано наступні ключові результати:

Доведено ефективність активного легування йодом (I). Побудовано детальні ізотермічні перерізи потрібної системи Ві-Те-I для критичних температур 300°C, 400°C, 450°C та 500°C, які визначають області стабільності бінарних (Ві-I, Те-I) та потрібних фаз. Квантово-хімічний аналіз виявив високі енергії дисоціації зв'язків I-Ві та I-Те (2.8–3.1 еВ у робочому діапазоні відстаней), що кількісно підтверджує здатність йоду утворювати стабільні, термічно стійкі донорні/акцепторні рівні в кристалічній ґратці, роблячи його високоефективним легуючим елементом для контрольованої зміни типу провідності та концентрації носіїв заряду.

Виявлено обмежену придатність бромю (Br) для активного легування. Проведено порівняльний квантово-хімічний аналіз та отримано кількісні залежності енергій дисоціації для зв'язків Br-Ві, Br-Те, Br-Sb, Br-Se. Доведено, що ці зв'язки мають значно нижчу енергію дисоціації порівняно з йодними аналогами (наприклад, для Br-Ві при  $d_i = 3 \text{ \AA}$  енергія становить  $\sim 2.23$  еВ проти  $\sim 2.61$  еВ для I-Ві). Це свідчить про їх меншу термодинамічну стабільність, зумовлену меншим атомним радіусом та вищою електронегативністю бромю. Отримані результати прогнозують високу леткість бромю, термічну нестабільність легуваних матеріалів та високий ризик неконтрольованої деградації складу при підвищених температурах синтезу та експлуатації, що унеможливорює його ефективне використання для керованого легування в даній системі.

Запропоновано та теоретично обґрунтовано нову концепцію мікроструктурної модифікації. Вперше доцільність використання телуриду кадмію (CdTe), як інертного, термодинамічно стабільного включення. Детальний аналіз фазової діаграми Ві-Те-Cd при 200°C показав, що:

Чистий кадмій (Cd) є хімічно активним щодо вісмуту, що призведе до неконтрольованих реакцій, руйнування матриці  $\text{Ві}_2\text{Те}_3$  та утворення паразитних фаз.

Натомість, сполука CdTe є термодинамічно стабільною та хімічно інертною щодо обох компонентів матриці (Ві та Те), що гарантує формування справжнього

композиту з чіткою межею поділу фаз (механічна суміш  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{CdTe}$ ).

Це відкриває принципово новий шлях до створення композитів типу «напівпровідникова матриця – інертне включення» для зниження граткової теплопровідності за рахунок розсіювання фононів на міжфазних межах та підвищення механічної міцності крихкого матеріалу без погіршення його електротранспортних властивостей.

**У четвертому розділі** експериментально підтверджено розроблені теоретичні підходи. Реалізовано технологічний маршрут отримання матеріалів: синтез у кварцових ампулах, механоактивація (8 год), холодне компактування та гаряча екструзія (300-400°C).

#### **Ключові експериментальні результати:**

Композити з CdTe: Введення 33% та 50% CdTe підвищує електропровідність з 1055 до 1243-1507  $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Оптимальним є вміст 33% CdTe, що забезпечує однорідний розподіл термо-ЕРС (180-200 мкВ/К).

Добавки CdSb: Через низьку температуру плавлення CdSb (~456°C) відбувається його дисоціація, що спричиняє неконтрольоване легування, падіння термо-ЕРС (до 50-100 мкВ/К) та невідтворюваність властивостей, що унеможлиблює його практичне використання.

Легування йодом: Механоактивація з йодом (2-4%) змінює тип провідності з n- на p-тип та підвищує термо-ЕРС до +55 мкВ/К. Стабілізація електропровідності при 4% I вказує на межу його розчинності. Втім, метод поступається класичному через тривалість та втрати матеріалу.

На основі отриманих результатів визначено оптимальні параметри синтезу та сформульовано дві стратегії модифікації матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : активне легування йодом (керування електронними властивостями) та створення композитів з інертним CdTe (зниження теплопровідності та підвищення механічної стабільності).

#### **Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Запропоновано та реалізовано універсальну комбіновану методологію дослідження матеріалів на основі Bi-Te, яка інтегрує термодинамічний аналіз фазових рівноваг (метод триангуляції, побудова ізотермічних перерізів) з оригінальним квантово-хімічним моделюванням параметрів міжатомної взаємодії. Це дозволило перейти від емпіричного підбору до прогнозованого отримання матеріалів.

2. Для системи Bi-Sb-Se-Te проведено системний аналіз фазової стабільності в широкому інтервалі температур (300–600°C) шляхом декомпозиції четвірної діаграми на взаємопов'язані потрійні підсистеми. Отримані «фазові карти» є теоретичною основою для вибору складів та технологічних режимів.

3. Вперше на основі єдиної квантово-хімічної моделі отримано кількісні залежності енергії дисоціації, ефективних зарядів та радіусів від міжатомної відстані для всіх значущих бінарних взаємодій у системах Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se та галогенідів (I, Br). Це дозволило теоретично обґрунтувати вибір легуючих елементів: доведено перевагу йоду над бромом для активного легування.

4. Розроблено та теоретично обґрунтовано концепцію подвійного призначення добавок для матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ :

- Активне легування (на прикладі йоду) – для цілеспрямованої зміни електронної структури.

- Інертне мікроструктурне модифікування (на прикладі CdTe) – для зниження теплопровідності та підвищення механічних характеристик шляхом створення стабільних гетерофазних композитів.

### **Практичне значення одержаних результатів:**

1. Розроблена методологія моделювання фазових рівноваг та хімічного зв'язку становить наукову основу для прискореного дослідження та прогнозування властивостей нових складних термоелектричних матеріалів, суттєво скорочуючи обсяг необхідних експериментів.

2. Встановлені закономірності щодо впливу галогенів (йод, бром) на

стабільність хімічних зв'язків дозволяють обґрунтовано обирати ефективні легуючі домішки для створення матеріалів з контрольованим типом провідності та високою термічною стабільністю.

3. Запропонована та верифікована концепція використання CdTe як інертної фази відкриває новий технологічний напрямок створення композитних термоелектричних матеріалів з підвищеною механічною міцністю та зниженою теплопровідністю. Це є основою для розробки промислово придатних технологій виробництва матеріалів з покращеним комплексом експлуатаційних характеристик.

**Ключові слова дисертації:** діаграми стану, термоелектричний матеріал, термоелектричні властивості, кристалічна структура, механохімія, хімічний зв'язок, мікроструктурні властивості, модель, метод обробки матеріалу, напівпровідник, домішки, електрон, легування, квантово-хімічний аналіз, CdTe.

#### **ABSTRACT**

Rybchakov D. The Influence of Phase Stability and Microstructure of the Bi-Te-Sb-Se System on the Thermoelectric Properties of Extruded Materials – Qualifying scientific work as a manuscript. Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the specialty 105 "Applied Physics and Nanomaterials". – Chernivtsi National University, Chernivtsi, 2026.

The dissertation is devoted to the development and application of a comprehensive theoretical-experimental methodology for studying the "phase composition – chemical bond – functional properties" relationship in materials based on bismuth telluride. The work is aimed at creating a scientific basis for the targeted creation of highly efficient thermoelectric materials through predictable control of their electronic structure (active doping) and microstructure (creation of composites).

**The introduction** substantiates the relevance of research aimed at improving the efficiency of thermoelectric materials for energy conversion and cooling. The current state of the problem is analyzed, and it is shown that further progress is hindered by the lack of a comprehensive theory linking phase stability, chemical bond parameters, and

technological regimes for material production. The aim of the work is stated – to establish fundamental regularities of the influence of phase stability and interatomic interaction parameters on material properties for a justified choice of their modification strategies. The main tasks of the research are formulated, and the scientific novelty and practical significance of the obtained results are determined.

**The first chapter** provides an in-depth analysis of the current state of research on thermoelectric materials based on Group V-VI compounds. Information on efficiency criteria (thermoelectric figure of merit  $ZT$ , power factor), fundamental limitations related to the interrelationship of kinetic coefficients, and the role of doping as a key method for modifying properties is systematized. Technologies for obtaining materials, in particular the method of hot extrusion and its variants, are considered in detail. A comparative analysis of their advantages (possibility of creating texture, compaction, obtaining composites) and disadvantages (equipment complexity, shape limitations) is carried out. The current state of phase research of key binary systems Bi-Te, Sb-Te, Bi-Se, Se-Te is analyzed, the shortcomings of purely empirical search are identified, and the need to develop theoretical models for predicting the parameters of multicomponent systems is substantiated.

**In the second chapter**, a hierarchical methodology for the theoretical study of multicomponent systems is developed and used. An approach to modeling phase equilibria is proposed, based on a sequential transition "binary  $\rightarrow$  ternary  $\rightarrow$  quaternary system" using the inverse triangulation method. For the first time, a series of isothermal sections in a wide temperature range of 300–600°C was constructed for the Bi-Sb-Se-Te system. These sections serve as a theoretical map that allows:

- determining the stability regions of solid solutions and intermetallic compounds;
- selecting optimal temperatures for synthesis, homogenization, and hot extrusion;
- predicting the risks of phase transformations, incongruent melting, and evaporation of volatile components at elevated temperatures.

An original quantum-chemical model was developed, which allows calculating key

parameters of the chemical bond: effective charges ( $\Delta q_i$ ), effective ionic radii ( $R_i$ ), and dissociation energies ( $D_i$ ) as functions of the interatomic distance ( $d_i$ ). For all key binary pairs (Bi-Bi, Te-Te, Sb-Sb, Se-Se, Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se), quantitative dependences of these parameters in the distance range of 2.7–3.5 Å were obtained. This allowed theoretically substantiating the amphoteric nature of the components (change in the sign of the effective charge), which is a fundamental basis for understanding the mechanisms of defect formation, conditions for changing the conductivity type, and the formation of donor/acceptor levels in semiconductor materials.

**In the third chapter**, based on the developed methodology, a systematic study of various strategies for modifying the base material  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  was conducted. The following key results were obtained:

The effectiveness of active doping with iodine (I) was proven. Detailed isothermal sections of the ternary system Bi-Te-I were constructed for critical temperatures of 300°C, 400°C, 450°C, and 500°C, defining the stability regions of binary (Bi-I, Te-I) and ternary phases. Quantum-chemical analysis revealed high dissociation energies of I-Bi and I-Te bonds (2.8–3.1 eV in the working distance range), which quantitatively confirms the ability of iodine to form stable, thermally resistant donor/acceptor levels in the crystal lattice, making it a highly effective doping element for controlled change of conductivity type and charge carrier concentration.

Limited suitability of bromine (Br) for active doping was revealed. A comparative quantum-chemical analysis was performed, and quantitative dependences of dissociation energies for Br-Bi, Br-Te, Br-Sb, Br-Se bonds were obtained. It is proven that these bonds have a significantly lower dissociation energy compared to their iodine analogs (for example, for Br-Bi at  $d_i = 3$  Å the energy is ~2.23 eV versus ~2.61 eV for I-Bi). This indicates their lower thermodynamic stability, due to the smaller atomic radius and higher electronegativity of bromine. The obtained results predict high volatility of bromine, thermal instability of doped materials, and a high risk of uncontrolled composition degradation at elevated synthesis and operating temperatures, which makes its effective

use for controlled doping in this system impossible.

A new concept of microstructural modification was proposed and theoretically substantiated. For the first time, the expediency of using cadmium telluride (CdTe) as an inert, thermodynamically stable inclusion was demonstrated. A detailed analysis of the Bi-Te-Cd phase diagram at 200°C showed that:

Pure cadmium (Cd) is chemically active with respect to bismuth, which would lead to uncontrolled reactions, destruction of the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> matrix, and the formation of parasitic phases.

In contrast, the compound CdTe is thermodynamically stable and chemically inert with respect to both matrix components (Bi and Te), which guarantees the formation of a true composite with a clear phase boundary (mechanical mixture Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + CdTe).

This opens a fundamentally new path for creating composites of the "semiconductor matrix – inert inclusion" type to reduce lattice thermal conductivity due to phonon scattering at interphase boundaries and increase the mechanical strength of the brittle material without deteriorating its electrical transport properties.

**In the fourth chapter**, the developed theoretical approaches are experimentally confirmed. The technological route for material production was implemented: synthesis in quartz ampoules, mechanical activation (8 hours), cold compaction, and hot extrusion (300-400°C).

#### **Key experimental results:**

Composites with CdTe: The introduction of 33% and 50% CdTe increases the electrical conductivity from 1055 to 1243-1507  $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . The optimal content is 33% CdTe, which ensures a uniform distribution of the Seebeck coefficient (180-200  $\mu\text{V/K}$ ).

CdSb Additions: Due to the low melting point of CdSb ( $\sim 456^\circ\text{C}$ ), its dissociation occurs, causing uncontrolled doping, a drop in the Seebeck coefficient (to 50-100  $\mu\text{V/K}$ ), and irreproducibility of properties, which makes its practical use impossible.

Iodine Doping: Mechanical activation with iodine (2-4%) changes the conductivity type from n-type to p-type and increases the Seebeck coefficient to +55  $\mu\text{V/K}$ . The

stabilization of electrical conductivity at 4% I indicates its solubility limit. However, this method is inferior to the classical one due to its duration and material loss.

Based on the obtained results, the optimal synthesis parameters were determined, and two strategies for modifying Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based materials were formulated: active doping with iodine (controlling electronic properties) and creating composites with inert CdTe (reducing thermal conductivity and increasing mechanical stability).

### **Scientific novelty of the obtained results:**

A universal combined methodology for studying materials based on Bi-Te was proposed and implemented, integrating thermodynamic analysis of phase equilibria (triangulation method, construction of isothermal sections) with original quantum-chemical modeling of interatomic interaction parameters. This allowed a transition from empirical selection to predictable material production.

For the Bi-Sb-Se-Te system, a systematic analysis of phase stability in a wide temperature range (300–600°C) was carried out by decomposing the quaternary diagram into interconnected ternary subsystems. The obtained "phase maps" are the theoretical basis for selecting compositions and technological regimes.

For the first time, based on a unified quantum-chemical model, quantitative dependences of dissociation energy, effective charges, and radii on the interatomic distance were obtained for all significant binary interactions in the Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se systems and halides (I, Br). This allowed theoretically substantiating the choice of doping elements: the advantage of iodine over bromine for active doping was proven.

The concept of dual-purpose additives for materials based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> was developed and theoretically substantiated:

Active doping (using iodine as an example) – for targeted change of the electronic structure.

Inert microstructural modification (using CdTe as an example) – to reduce thermal conductivity and improve mechanical characteristics by creating stable heterophase

composites.

### **Practical significance of the obtained results:**

The developed methodology for modeling phase equilibria and chemical bonds constitutes a scientific basis for accelerated research and prediction of properties of new complex thermoelectric materials, significantly reducing the volume of necessary experiments.

The established regularities regarding the influence of halogens (iodine, bromine) on the stability of chemical bonds allow for a justified choice of effective doping impurities to create materials with controlled conductivity type and high thermal stability.

The proposed and verified concept of using CdTe as an inert phase opens a new technological direction for creating composite thermoelectric materials with increased mechanical strength and reduced thermal conductivity. This is the basis for the development of industrially applicable technologies for the production of materials with an improved set of operational characteristics.

**Dissertation keywords:** state diagrams, thermoelectric material, thermoelectric properties, crystal structure, mechanochemistry, chemical bond, microstructural characteristics, model, material processing, semiconductor, impurities, electron, alloying, quantum chemical analysis, CdTe.

### **Список публікацій за темою дисертації**

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації**

**Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:**

1. Rybchakov, D. (2020). Computer simulation of the extrusion process of Bi-Te based thermoelectric material of rectangular shape. *Journal of Thermoelectricity*, (4), 34–41 (Scopus).

2. Rybchakov, D., & Serbyn, M. (2021). Computer method of description of the technologies and properties of Bi<sub>2</sub>-Te<sub>3</sub> -based thermoelectric materials obtained by the Bridgman method. *Journal of Thermoelectricity*, (3), 44–50 (Scopus). *(Внесок авторів:*

*Rybchakov D. : розроблено модуль програми для опису властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом Бріджмена; Serbyn M. : провела збір та аналіз властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом Бріджмена.)*

3. Rybchakov, D., & Serbyn, M. (2021). Computer method for describing technologies and properties of thermoelectric materials based on  $\text{Bi}_2\text{-Te}_3$  obtained by pressing. *Journal of Thermoelectricity*, (4), 5–12 (Scopus). *(Внесок авторів: Rybchakov D. : Розроблено модуль програми для опису властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом пресування; Serbyn M.: провела збір та аналіз властивостей термоелектричних матеріалів отриманих методом пресування.)*

4. Rybchakov, D. (2023). Computer method of description of technologies and properties of thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{-Te}_3$  based material by extrusion method. *Journal of Thermoelectricity*, (1), 66–74 (Scopus).

5. Rybchakov, D. (2023). Use of computer simulation for optimization of technological modes of manufacturing thermoelectric materials based on Bi-Te obtained by vertical zone melting method. *Journal of Thermoelectricity*, (2), 81–86 (Scopus).

6. Rybchakov, D., Manyk, O., & Razinkov, V. (2025). Molecular Aspects of Mechanical Activation of Chemical Processes of Quaternary Systems of Promising Thermoelectric Materials by Halogen Solutions. *Journal of Thermoelectricity*, (3), 29–36 (Scopus). *(Внесок авторів: Rybchakov D. : виконано розрахунки параметрів хімічних зв'язків для бінарних сполук Bi-I, Te-I, Sb-I, Se-I; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження; Razinkov V. : узагальнення фізико-хімічних даних.)*

7. Rybchakov, D., & Manyk, O. (2025). Correlation models on the formation of chemical bonds in Bi-Te-Sb-Se-based thermoelectric materials. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 13813, Seventeenth International Conference on Correlation Optics, 138133B (10 November 2025) (Scopus). *(Внесок авторів: Rybchakov D. : проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків для системи Bi-Te-Sb-Se-Br, аналіз результатів; Manyk O. : формулювання цілей та*

задач дослідження.)

**Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:**

8. Manyk, O., Rybchakov, D., Lysko, V., & Razinkov, V. (2025). Phase Equilibria of Melts of Thermoelectric Materials Based on Bi-Sb-Se-Te. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(3), 578–583. *(Внесок авторів: Rybchakov D. : здійснено побудову ізотермічних перерізів та діаграм фазових областей системи Bi-Te-Sb-Se; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження; Razinkov V. : узагальнення фізико-хімічних даних; Lysko V. : аналіз результатів.)*

9. Manyk, O., Rybchakov, D., Lysko, V., & Razinkov, V. (2025). Theoretical models of chemical bonding in melts of Bi-Sb-Se-Te based thermoelectric materials. *Chemistry of Solid State*, 26(4), 733–737. *(Внесок авторів: Rybchakov D. : проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та ефективних зарядів для системи Bi-Te-Sb-Se; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження; Razinkov V. : узагальнення фізико-хімічних даних; Lysko V. : аналіз результатів.)*

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

1. Рибчаков Д.Є. Комп'ютерне моделювання процесу екструзії термоелектричного матеріалу на основі Bi-Te прямокутної форми, Міжнародна науково-практична конференція “Молодіжна наука заради миру та розвитку” 9-11 листопада 2022 року. (м. Чернівці, Україна) С.602-604

2. Rybchakov D. «The Use of Computer Modeling to Optimize the Technological Modes for the Manufacture of Thermoelectric Materials by the Method of Vertical Zone Melting», *Modern Problems of Materials Science: collection of scientific papers «MSSE2023» with Proceedings of the International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering*, 27.09.2023. Lviv, Ukraine: Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine. P. 90-92

3. Рибчаков Д.Є., Маник О.М. Методика застосування бінарних діаграм стану

в потрійних та четвірних системах термоелектричних матеріалів. Конференція для молодих науковців з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2025” 02-03.04.2025р. (Україна, м.Київ, просп. Науки, 41.). С. 29-31. (Внесок авторів: Рибчаков Д.Є. : здійснено побудову ізотермічного перерізу системи Bi-Te-Sb-Se при температурі 300°C; Маник О.М. : формулювання цілей та задач дослідження.)

4. Manyk O.M., Rybchakov D.E. Correlation models of chemical bond formation in Bi-Sb-Se-Te-based thermoelectric materials. Correlation Optics 2025. (Внесок авторів: Rybchakov D. : проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків для системи Bi-Te-Sb-Se; Manyk O. : формулювання цілей та задач дослідження.)

#### **Патент на корисну модель**

Пат. 157789 Україна, МПК В29С48/00 В29С48/78 Н01Н37/00. Спосіб одержання екструдованого термоелектричного матеріалу / Разіньков В.В., Анатичук Л.І., Рибчаков Д. Є. Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України; № u202200078, заявл.10.01.2022; опубл. 27.11.2024, Бюл. № 48. (Внесок авторів: Рибчаков Д. Є: участь у розробці способу одержання екструдованого термоелектричного матеріалу, експериментальна реалізація, проведення випробувань; Анатичук Л.І. : формулювання задач корисної моделі, автор ідеї; Разіньков В.В. : аналіз результатів, проведення випробувань.)