

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, професора
професора кафедри фізики Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»

Рогачової Олени Іванівни

на дисертаційну роботу Кречун Марії Миколаївни

**«Вплив фазової стабільності системи Fe–Ni–Cr–W на формування
гальванічних антидифузійних структур у термоелектричних
перетворювачах енергії на основі матеріалів Bi–Te»,**

яка подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань
10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та
наноматеріали»

Актуальність теми дисертаційного дослідження

Актуальність дисертаційної роботи зумовлена необхідністю підвищення надійності, довговічності та стабільності роботи термоелектричних перетворювачів енергії на основі телуриду вісмуту. Однією з ключових проблем, що обмежує термін експлуатації таких пристроїв, є розвиток дифузійних процесів на межах контакту термоелектричних матеріалів із комутаційними елементами за умов тривалої роботи при підвищених температурах. Наслідком цих процесів є деградація структури та властивостей матеріалів, що призводить до погіршення експлуатаційних характеристик термоелектричних модулів і зниження їх ефективності.

У зв'язку з цим важливого значення набуває пошук нових матеріалів для формування антидифузійних бар'єрних шарів, здатних забезпечити ефективне пригнічення міждифузії та підвищити ресурс термоелектричних пристроїв. Особливий інтерес становлять багатокомпонентні системи, властивості яких можуть бути оптимізовані шляхом керування фазовим складом і характером міжатоминої взаємодії.

Дисертаційна робота Кречун М. М. присвячена теоретичному обґрунтуванню можливості використання системи Fe–Ni–Cr–W як матеріалу антидифузійних покриттів для термоелектричних модулів на основі Bi₂Te₃. Виконані дослідження базуються на комплексному аналізі фазових діаграм стану, закономірностей фазоутворення та параметрів хімічного зв'язку, що дозволяє науково обґрунтувати вибір перспективних складів антидифузійних шарів. Таким чином, тема дисертації є актуальною як з наукової, так і з практичної точки зору, а отримані результати мають значення для подальшого розвитку сучасної термоелектрики та підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів енергії.

Структура і зміст дисертації

У першому розділі вказано на проблеми формування контактних з'єднань у термоелектричних модулях. Проаналізовано особливості електронних процесів на межі « Bi_2Te_3 – метал», що визначають характер контактних з'єднань, а міжфазна дифузія та термічні напруження є ключовими чинниками їх деградації. Обґрунтовано доцільність застосування багатокомпонентних систем на основі перехідних металів для підвищення стабільності контактів, в тому числі системи Fe–Ni–Cr–W як основи для формування антидифузійних шарів. Показано, що використання діаграм стану є ефективним методом для прогнозування та оптимізації складу покриттів, створюючи теоретичне підґрунтя для подальших експериментальних робіт.

У другому розділі проведено аналіз бінарних фазових діаграм стану систем та підсистем з метою обґрунтування вибору складу антидифузійних шарів. З'ясувалось, що в системах Bi–Te, Bi–Sn та Sn–Te є низькотемпературні перетворення та інтерметалічні фази, що може призводити до деградації контактів і необхідності використання захисних антидифузійних шарів. А системи Fe–Ni, Fe–Cr та Cr–Ni мають широкі області твердих розчинів і придатні для формування однорідних покриттів гальванічним методом. Це дає можливість вибрати систему Fe–Ni–Cr–W як основу антидифузійних шарів.

У третьому розділі за допомогою методу побудови багатокомпонентних фазових діаграм стану визначено області складів, у яких забезпечується стабільність структурних станів покриттів і їх сумісність із термоелектричними матеріалами. Це зроблено для потрібних систем Bi–Sn–Te, Fe–Ni–Cr, Fe–Ni–W, Ni–Cr–W та Fe–Cr–W, а також четверної фазової діаграми стану Fe–Ni–Cr–W. Шляхом аналізу визначено області складів із структурною однорідністю і фазовою стабільністю антидифузійних шарів. Отримані результати створюють основу для обґрунтованого вибору складу антидифузійних шарів, отриманим гальванічним методом, і можуть бути використані при оптимізації технологічних параметрів їх осадження. Але підкреслюється, що для більш глибокого розуміння необхідним є аналіз параметрів міжатомної взаємодії та електронної структури компонентів.

У четвертому розділі досліджено параметри хімічного зв'язку в системі Fe–Ni–Cr–W і їх роль у формуванні антидифузійних контактних шарів з позицій квантової гальванохімії. Цей аналіз дозволив встановити геометричні передумови формування твердих розчинів та інтерметалічних фаз. Подальший аналіз був проведений із залученням ефективних атомних зарядів, які відображають ступінь перерозподілу електронної густини між компонентами сплаву. В результаті було показано що для більшості пар елементів системи Fe–Ni–Cr–W характерні вищі значення енергії міжатомної взаємодії порівняно зі

зв'язками у системі Bi–Te, що забезпечує підвищену механічну та дифузійну стабільність контактної області. Послідовний розгляд ефективних радіусів, ефективних зарядів та енергії дисоціації формує єдину систему параметрів, яка дозволяє інтерпретувати закономірності фазового утворення та процеси формування антидифузійних шарів у межах концепції квантової гальванохімії.

Наукова новизна отриманих результатів дисертаційної роботи полягає у теоретичному обґрунтуванні складу антидифузійних шарів на основі системи Fe–Ni–Cr–W шляхом аналізу фазових діаграм стану та параметрів хімічного зв'язку з урахуванням контактної взаємодії цих шарів із термоелектричними матеріалами на основі телуриду вісмуту.

Хочу відзначити основні нові результати дисертаційного дослідження.

1. Обґрунтовано доцільність застосування гальванічно сформованих комутаційних структур як альтернативи традиційним з'єднанням, що забезпечує зниження контактного опору, технологічну гнучкість та сумісність із матеріалами на основі Bi_2Te_3 .

2. Запропоновано теоретичну модель впорядкованих сплавів Bi–Sn–Te, яка дозволяє описувати структурно-електронні особливості матеріалів та враховувати їх при формуванні контактних і бар'єрних шарів.

3. На основі аналізу фазових рівноваг та міжатомних взаємодій у системах Fe–W–Cr та Ni–Cr–W встановлено закономірності формування стабільних твердорозчинних та інтерметалідних областей, що забезпечують високий дифузійний опір і можуть бути використані як функціональна основа антидифузійних покриттів у термоелектричних модулях.

4. Побудовано теоретичну модель фазового утворення та структурної впорядкованості в системі Fe–Ni–W, яка пояснює механізми підвищення термічної та дифузійної стабільності антидифузійних шарів у термоелектричних модулях.

5. Застосовано розрахунковий аналіз параметрів хімічного зв'язку як критерій оцінки фазової сумісності антидифузійних шарів із термоелектричними матеріалами. Показано, що міжатомна взаємодія між компонентами систем Fe–Ni–Cr–W та Bi–Sn–Te є визначальним фактором деградації контактних з'єднань, що обґрунтовує необхідність застосування антидифузійних покриттів.

Обґрунтування і достовірність наукових висновків дисертаційної роботи Кречун М. М. визначається використанням для досліджень методів аналізу фазових діаграм стану подвійних та побудови потрібних і четверних систем, а також розрахункового аналізу параметрів хімічного зв'язку: ефективних радіусів, ефективних зарядів та енергій дисоціації (енергій міжатомної взаємодії). У роботі встановлено, що поєднання аналізу фазових діаграм із параметрами хімічного зв'язку є ефективним інструментом для обґрунтування

складу антидифузійних шарів і прогнозування їх стабільності у термоелектричних модулях. Оптимізація складу та конструкції контактних елементів сприяє підвищенню їх термічної та механічної стійкості, що підтверджує функціональну роль бар'єрних шарів і комутаційних структур у забезпеченні довговічності термоелектричних модулів.

Практична цінність отриманих результатів полягає у їх безпосередньому використанні для обґрунтування складу високоефективних антидифузійних шарів у технологіях виробництва надійних термоелектричних модулів на основі телуриду вісмуту. Виявлені закономірності взаємозв'язку між параметрами хімічного зв'язку та фазовою стабільністю дозволяють здійснювати оптимізований підбір компонентів покриття з урахуванням їхньої дифузійної інертності, електропровідності, а також сумісності з термоелектричним матеріалом і припоєм.

Запропонований підхід до аналізу характеристик міжатомної взаємодії може бути успішно застосований для корекції режимів гальванічного осадження (зокрема, вибору складу електроліту, концентраційних співвідношень компонентів та густини струму), що гарантує формування структурно однорідних і термічно стабільних бар'єрних шарів. Це дозволяє мінімізувати контактний електричний опір, обмежити міжфазну взаємодію та суттєво підвищити експлуатаційний ресурс модулів у тривалих і циклічних теплових режимах. Результати роботи мають вагоме значення для проектування багатошарових металевих покриттів у термоелектричних перетворювачах із підвищеною термічною та дифузійною стійкістю.

Повнота викладення наукових положень та висновків в опублікованих працях.

Результати дослідження опубліковано в міжнародних фахових наукових журналах, а саме в 7 статтях, індексованих у наукометричних базах даних Scopus та/або Web of Science Core Collection, а також апробовано на 6 вітчизняних і міжнародних конференціях із публікацією тез доповідей. У публікаціях висвітлено матеріали досліджень, що охоплюють усі розділи дисертації. Технічні та технологічні рішення захищено 4 патентами України на корисну модель.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради. За своїм змістом, методами дослідження та отриманими результатами дисертаційна робота Кречун М.М. повністю відповідає спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

Відсутність порушення академічної доброчесності

Дисертаційне дослідження є самостійною науковою працею аспірантки, всі описані в дисертації результати є новими і належать безпосередньо авторці. Усі

використані джерела, цитування, запозичення та посилання на результати інших авторів подано коректно й оформлено відповідно до чинних вимог академічної етики та наукового цитування.

Зауваження до дисертації

У цілому, дисертаційна робота справляє позитивне враження, однак містить окремі моменти, які потребують уточнення чи вдосконалення, або можуть розглядатися як побажання в подальших наукових дослідженнях.

1. У роботі детально розглянуто фазові рівноваги в конкретній системі Fe–Ni–Cr–W для використання в якості антидифузійного покриття в термоелектричних модулях на основі телуриду вісмуту. Виникає природне питання, чи можливі інші багатокомпонентні сплави, які можуть використовуватися з цією метою. Аналогічно виникає питання, чи можна застосовувати запропоновані покриття для інших класів термоелектричних матеріалів. Тому доцільно було б більш чітко обґрунтувати критерії вибору саме цієї системи і саме цих термоелектричних матеріалів.

2. Для підвищення практичної значущості результатів бажано було б оцінити можливість електрохімічного осадження запропонованих складів та їх сумісність із сучасними технологіями виготовлення термоелектричних модулів.

3. Авторкою розглянуто параметри хімічного зв'язку як критерій прогнозування стабільності твердих розчинів. Було б корисно порівняти інформативність цього підходу з іншими сучасними методами оцінки фазової стабільності багатокомпонентних систем.

Деякі термінологічні та стилістичні недоліки:

1. Не дуже вдало підібрані ключові слова: їх занадто багато, тому що деякі повторюються, маючи однаковий зміст і трохи іншу назву.

2. Дуже часто в роботі, коли мова йде про термоелектричні матеріали саме на основі напівпровідникової сполуки Bi_2Te_3 , пишеться: «термоелектричні матеріали на основі Bi–Te», що вносить деяку невизначеність при визначенні матеріалу, який використовується.

3. Деякі загальні висновки сформульовані занадто детально та містять описову інформацію, тому їх можна було б зробити більш лаконічними, акцентуючи увагу на найбільш вагомих наукових результатах.

У дисертації трапляються поодинокі граматичні та орфографічні неточності, які не впливають на змістовність викладеного матеріалу.

Однак наведені зауваження ніяк не знижують актуальності, достовірності й оригінальності одержаних в дисертаційній роботі результатів, не ставлять під сумнів достовірність та обґрунтованість основних положень, що виносяться на захист, не впливають на її відповідність встановленим вимогам до дисертаційних досліджень. Деякі зауваження можна розглядати як побажання проведення у

майбутньому досліджень в цьому напрямі зокрема проведення експериментальної перевірки отриманих результатів, розширення класу об'єктів дослідження та удосконалення запропонованого методу.

Загальна оцінка дисертаційної роботи та висновки

Вважаю, що дисертаційна робота Кречун Марії Миколаївни є завершеним в межах поставлених завдань науковим дослідженням, в якому отримані нові науково обгрунтовані результати. За актуальністю, обсягом досліджень, науковим рівнем і практичною цінністю отриманих результатів дисертаційна робота «Вплив фазової стабільності системи Fe–Ni–Cr–W на формування гальванічних антидифузійних структур у термоелектричних перетворювачах енергії на основі матеріалів Ві–Те» відповідає вимогам Постанови Кабінету Міністрів України №44 від 12.01.2022 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 341 від 21.03.2022 р., № 502 від 19.05.2023 р., № 507 від 03.05.2024 р.), а також «Вимогам до оформлення дисертації» затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України №40 від 12.01.2017 р. (зі змінами внесеними Наказом Міністерства освіти і науки України №759 від 31.05.2019 р.), а її авторка Кречун М. М. заслуговує на здобуття ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор

професор кафедри фізики

Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут»  Олена РОГАЧОВА

Підпис Рогачової О.І.

ЗАСВІДЧУЮ

В.о. директора

ННІ КМ ПФМ НТУ "ХПІ"

Конкін В.М.

