

## **РЕЦЕНЗІЯ**

доктора фізико-математичних наук, доцента  
доцента кафедри поліграфічних, мультимедійних та оптичних технологій  
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

**Склярчука Валерія Михайловича**

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**

Сучасний розвиток термоелектричного матеріалознавства потребує створення нових функціональних матеріалів, здатних забезпечити стабільну роботу термоелектричних модулів в умовах тривалих температурних навантажень. Особливого значення набуває проблема вибору ефективних антидифузійних бар'єрних шарів, оскільки міжфазна взаємодія компонентів конструкції термоелектричного модуля є однією з основних причин деградації термоелектричних перетворювачів на основі сполук Bi–Te.

Для розв'язання цієї проблеми необхідним є комплексне дослідження фазових рівноваг, закономірностей утворення твердих розчинів та особливостей міжатомної взаємодії в перспективних багатокомпонентних системах. У цьому контексті дисертаційна робота Кречун М. М., присвячена теоретичному аналізу системи Fe–Ni–Cr–W та обґрунтуванню можливості її використання як антидифузійного покриття, є своєчасною та актуальною. Отримані результати становлять інтерес як для фундаментальних досліджень у галузі фізики твердого тіла і матеріалознавства, так і для практичного вдосконалення термоелектричних пристроїв.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами темами**

Дисертаційне дослідження Кречун М. М. виконано на кафедрі

термоелектрики та медичної фізики навчально-наукового інституту фізико-технічних та комп'ютерних наук Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича в межах наукової тематики кафедри «Фізика, матеріалознавство та прикладні застосування термоелектрики» (номер державної реєстрації 0121U110896).

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків рекомендацій, сформульованих у дисертації**

Наукові положення, які представлені в дисертаційній роботі, є добре обґрунтованими та належно висвітлені у відповідних розділах дисертації. Основні результати, отримані аспіранткою та винесені на захист, цілком відповідають мета та завданням роботи, обговорювалися на науковому семінарі кафедри термоелектрики та медичної фізики, наукових конференціях та опубліковані у міжнародних фахових наукових журналах, індексованих у наукометричних базах даних Scopus та/або Web of Science Core Collection. Достовірність отриманих результатів ґрунтується на використанні загальноприйнятих теоретичних підходів і методів дослідження та не викликає сумнівів. У роботі проведено ґрунтовний огляд літературних джерел з тематики дисертаційного дослідження.

### **Наукова новизна**

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

1. Обґрунтовано та науково доведено доцільність застосування гальванічно сформованих комутаційних структур як ефективної альтернативи традиційним з'єднанням термоелектричних перетворювачів. Це дозволило забезпечити зниження контактного опору, високу технологічну гнучкість та фазову сумісність із матеріалами на основі Bi–Te.

2. Розроблено комплекс теоретичних і кореляційних моделей для впорядкованих сплавів Bi–Sn–Te, які зв'язують параметри хімічного зв'язку

(ефективні радіуси, заряди атомів, енергії дисоціації) із фазовою стабільністю контактних шарів. Запропонований підхід дозволяє прогнозувати структурно-електронні особливості матеріалів та ефективність антидифузійних і комутаційних структур на етапі їх проєктування.

3. Встановлено закономірності формування стабільних твердорозчинних та інтерметалідних областей у багатокомпонентних системах Fe–W–Cr, Ni–Cr–W та Fe–Ni–W на основі аналізу фазових рівноваг та міжатомних взаємодій. Побудовано модель фазового утворення та структурного упорядковування, що розкриває механізми підвищення термічної й дифузійної стабільності захисних покриттів.

4. Визначено критерії оцінки фазової сумісності антидифузійних шарів із термоелектричними матеріалами за допомогою розрахункового аналізу параметрів хімічного зв'язку. Доведено, що міжатомна взаємодія на межі розділу систем Fe–Ni–Cr–W та Bi–Sn–Te є ключовим фактором деградації контактів, що обґрунтовує необхідність застосування антидифузійних покриттів.

### **Практичне значення отриманих результатів дисертаційної роботи**

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у формуванні науково обґрунтованих підходів до вибору матеріалів антидифузійних шарів для термоелектричних перетворювачів енергії. Отримані результати щодо фазової стабільності системи Fe–Ni–Cr–W та особливостей міжатомної взаємодії її компонентів можуть бути використані для розробки нових багатокомпонентних покриттів із підвищеною термічною стабільністю та стійкістю до міждифузійних процесів.

Побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану при різних температурах потрібних систем і визначені перспективні концентраційні області становлять практичний інтерес для подальших експериментальних досліджень та технологічної реалізації антидифузійних покриттів у термоелектричних модулях.

Одержані результати можуть бути використані у науково-дослідній роботі, а також у навчальному процесі закладів вищої освіти при викладанні курсів з фізики твердого тіла, фізичного матеріалознавства та фізичної хімії.

### **Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності**

За змістом дисертаційна робота Кречун М. М. відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» та напрямам досліджень відповідно до освітньої програми «Прикладна фізика та наноматеріали».

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про значний особистий внесок здобувачки у розвиток термоелектричного матеріалознавства, що полягає у створенні високоякісних та надійних антидифузійних шарів та комутаційних структур для термоелектричних перетворювачів енергії.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Кречун Марії Миколаївни є результатом самостійних досліджень здобувачки. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

### **Мова та стиль викладення результатів**

Дисертаційна робота написана українською мовою.

Робота характеризується високим рівнем наукового викладу та логічною структурою подання матеріалу: спочатку наведено теоретичні засади термоелектричного матеріалознавства та вибору багатокомпонентних систем, далі – розроблені методики розрахунку і побудови потрібних та четвертої фазових діаграм стану, після чого представлено результати розрахункового аналізу параметрів хімічного зв'язку в досліджуваних структурах. Мова викладення є науково грамотною, технічно точною, з коректним і доречним

використанням термінології, характерної для термоелектричного матеріалознавства, фізико-хімічного аналізу та квантової хімії твердого тіла. Теоретичні та розрахункові розділи дисертації супроводжуються обґрунтованими схемами, фазовими діаграмами, формулами і графіками залежностей параметрів зв'язку, що суттєво підвищує наочність та доступність сприйняття складного теоретичного матеріалу.

Дисертаційна кваліфікаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків до кожного структурного розділу, загальних висновків, списку використаних джерел (181 найменування) та додатків. Дисертація містить 26 таблиць і 39 рисунків. Загальний обсяг кваліфікаційної роботи складає 157 сторінок.

У вступі авторка обґрунтовує актуальність обраної теми в контексті сучасного стану розвитку термоелектричного матеріалознавства. Чітко сформульовано об'єкт, предмет, мету і завдання дослідження, а також викладено елементи наукової новизни й практичного значення.

У першому розділі сформовано теоретичні основи термоелектричного перетворення, проаналізовано властивості базових матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , визначено ключові проблеми деградації контактів та обґрунтовано вибір багатокомпонентної системи Fe–Ni–Cr–W як перспективної основи для захисних шарів.

Другий розділ присвячено детальному аналізу бінарних діаграм стану підсистем (як «термоелектричний матеріал – припій», так і компонентів покриття) в умовах їх гальванічного формування, що дозволило встановити межі твердих розчинів та інтерметалічних фаз.

У третьому розділі наведено методику розрахунку, побудовано та детально проаналізовано системи потрійних діаграм стану, а також складну четверту діаграму стану Fe–Ni–Cr–W, що є вищим рівнем фізико-хімічного узагальнення.

Четвертий розділ містить глибокий розрахунковий аналіз параметрів хімічного зв'язку в досліджуваних системах, де визначено їх фундаментальну

роль у забезпеченні фазової стабільності та антидифузійної ефективності покриттів.

У висновках підсумовано результати дослідження, додатки містять перелік наукових праць, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації та які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

### **Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.**

Наукові результати дисертації висвітлені у 7 наукових публікаціях здобувачки: 5 статей у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus і 2 статті у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science та Scopus). Апробація основних результатів роботи здійснювалася шляхом доповідей на 6 наукових конференціях. Окрім того, технічні та технологічні рішення захищено 4 патентами України на корисну модель.

### **Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи**

Оцінюючи дисертаційну роботу Кречун М.М. як глибоке та завершене наукове дослідження, необхідно водночас висловити певні зауваження та побажання дискусійного характеру:

1. У дисертаційній роботі на високому теоретичному рівні розраховано й побудовано складні потрійні та четверту діаграми стану, які є надійним фундаментом для вибору складів антидифузійних покриттів. Проте, зважаючи на те, що формування антидифузійних шарів передбачається гальванічним методом, у роботі недостатньо повно висвітлено питання потенційних технологічних обмежень та термодинамічних труднощів при практичній реалізації цих процесів. Зокрема, доцільно було б ширше окреслити проблеми, пов'язані із сумісним електровідновленням компонентів із суттєво різними електродними потенціалами (наприклад, вольфраму з металами групи заліза), а також оцінити вплив можливих внутрішніх механічних напружень у

багатокомпонентних гальванічних осадах на їхню адгезію до термоелектричного матеріалу.

2. Авторкою проведено ґрунтовний та комплексний аналіз параметрів хімічного зв'язку (ефективних радіусів, ефективних зарядів атомів та енергій дисоціації) у складних багатокомпонентних системах Fe–Ni–Cr–W та Bi–Sn–Te. Водночас, для підвищення наочності та кращого сприйняття логіки дослідження, у роботі доцільно було б представити загальну структурно-логічну схему. Така схема мала б наочно відображати прямий взаємозв'язок і кореляцію між розрахованими міжатомними характеристиками та прогнозованими експлуатаційними властивостями (фазовою стабільністю, термодинамічною стійкістю та антидифузійною ефективністю) сформованих бар'єрних шарів.

3. У тексті дисертаційної роботи наявні деякі технічні помилки в оформленні окремих графічних матеріалів та поодинокі граматичні помилки, які мають суто технічний характер і не применшують наукову та практичну цінність отриманих результатів.

Зазначені зауваження та дискусійні питання не применшують високої наукової та практичної цінності дисертаційного дослідження Кречун Марії Миколаївни, не впливають на обґрунтованість сформульованих наукових положень і не заперечують загальну позитивну оцінку роботи.

### **Висновок про дисертаційну роботу.**

Дисертаційна робота Кречун М. М. за своєю актуальністю, науково-теоретичним рівнем та обґрунтованістю результатів цілком відповідає вимогам пунктів 6, 7, 8, 9 «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 січня 2022 року (зі змінами).

Враховуючи значущість отриманих результатів, вважаю, що Кречун

Марія Миколаївна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» у галузі знань 10 «Природничі науки».

**Рецензент:**

доктор фізико-математичних наук, доцент  
доцент кафедри поліграфічних,  
мультимедійних та оптичних технологій  
Чернівецького національного університету  
імені Юрія Федьковича



Валерій СКЛЯРЧУК

Підпис Склярчука В.  
Учений секретар Чернівецького національного  
університету імені Юрія Федьковича  
"01" червня 2017

