

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, професора
професора кафедри фізики Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут»

Рогачової Олени Іванівни

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. Сучасний розвиток світової енергетики, глобальне потепління, виснаження викопних ресурсів та зростання попиту на енергію обумовлюють необхідність пошуку альтернативних джерел та підвищення енергоефективності. Одним із перспективних напрямів є термоелектричне перетворення відпрацьованого тепла, яке дозволяє безпосередньо генерувати електроенергію з теплових втрат промислових процесів, транспорту та побутових пристроїв. Ключову роль у цьому відіграють матеріали на основі телуриду вісмуту (Bi_2Te_3) та споріднені сполуки системи Bi-Te-Sb-Se, які є одними з найкращих кандидатів для роботи в діапазоні кімнатних температур. Незважаючи на значний прогрес, подальше підвищення їх термоелектричної добротності (ZT) необхідне, але складність багатокомпонентних систем робить суто емпіричний пошук нових матеріалів вкрай ресурсо- та часоємним. Тому дослідники шукають інші часто нетрадиційні шляхи для цього. Один із таких напрямів - встановлення фундаментальних закономірностей впливу фазової стабільності та параметрів міжатомної взаємодії на властивості матеріалів для обґрунтованого вибору стратегій їх модифікації. Метою дисертаційної роботи Рибчакова Д.Є. є встановлення таких закономірностей взаємозв'язку «фазовий склад – хімічний зв'язок – технологія – властивості» у матеріалах на основі ключових бінарних систем Bi-Te, Sb-Te, Bi-

Se, Se-Te, включаючи багатокомпонентні матеріали Bi-Sb-Te, Bi-Te-Se, Bi-Sb-Se-Te, для створення наукових основ цілеспрямованого виготовлення високоефективних термоелектричних матеріалів шляхом прогнозованого керування їх електронною структурою та мікроструктурою. Тому тема дисертації Рибчакова Д.Є. є безперечно актуальною.

Структура і зміст дисертації. Дисертаційна робота має класичну структуру, складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (114 найменувань) та додатку з переліком публікацій автора. Загальний обсяг роботи становить 143 сторінки, основний текст викладено на 126 сторінках, містить 64 рисунки та 25 таблиць.

У вступі переконливо обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено об'єкт, предмет, методи дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, представлено апробацію та публікації.

Перший розділ є ґрунтовним аналітичним оглядом. Автор детально розглядає сучасний стан та перспективи термоелектричних матеріалів на основі сполук вісмуту та телуру, аналізує роль легування як одного з ключових методів модифікації властивостей, описує методи виготовлення (Чохральського, Бріджмена, зонної плавки, гарячої екструзії) та методологічні підходи до прогнозування фазової стабільності. Особливу увагу приділено аналізу фазових діаграм бінарних систем Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Se-Te, виявлено суперечності в літературних даних, що обґрунтовує необхідність власних теоретичних побудов.

Другий розділ є теоретичним ядром дисертації. Автором запропоновано ієрархічну методологію дослідження багатокомпонентних систем, яка базується на послідовному переході від аналізу бінарних систем до потрійних (Bi-Te-Se, Bi-Te-Sb) та до четверної системи Bi-Sb-Se-Te шляхом її тріангуляції на чотири взаємопов'язані потрійні підсистеми. Побудовано схеми первинної кристалізації та фазові діаграми розподілу областей для твердого стану. Найважливішим результатом є побудова серії ізотермічних перерізів для різних температур для

потрійних систем та для четверної системи. Розвинена квантово-хімічна модель для аналізу параметрів міжатомної взаємодії. Виведено систему рівнянь, яка пов'язує ефективні іонні радіуси, ефективні заряди та енергії дисоціації з міжатомною відстанню. На основі цієї моделі розраховано параметри хімічного зв'язку для 10 бінарних пар (Bi-Bi, Se-Se, Sb-Sb, Te-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Te-Se, Sb-Se, Sb-Te, Bi-Te).

Третій розділ присвячено теоретичному та експериментальному дослідженню різних стратегій модифікації. Побудовано фазові діаграми системи Bi-Te-I та Bi-Te-Br. Виконано квантово-хімічний аналіз параметрів зв'язків з участю йоду та бромом. Порівняльний аналіз показав, що енергії дисоціації зв'язків з бромом значно нижчі, що обґрунтовує перевагу йоду. Продемонстровано подвійне призначення добавок для матеріалів на основі Bi_2Te_3 : електроактивне легування (на прикладі йоду) для керування електронною структурою та введення неелектроактивних компонентів (наприклад, CdTe) для зниження теплопровідності та підвищення механічних характеристик.

Четвертий розділ містить експериментальну перевірку теоретичних положень. Детально описано методику експерименту: синтез у кварцових ампулах, механоактивація, холодне компактування, а також гаряча екструзія. У результаті досліджень, було розроблено та апробовано метод отримання матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом гарячої екструзії, а також досліджено можливість модифікації їх властивостей шляхом формування композиційних структур та прямого легування. Встановлено, що запропонований підхід дозволяє отримувати щільні, текстуровані зразки з однорідною дрібнозернистою структурою. Підтверджено ефективність використання CdTe для створення композиційних матеріалів на основі Bi-Te-Sb-Se. Доведено принципову можливість прямого легування телуриду вісмуту йодом безпосередньо в процесі механоактивації. Результати розділу демонструють, що метод гарячої екструзії у поєднанні з механоактивацією є ефективним інструментом для створення композиційних матеріалів на основі телуриду вісмуту з інертними фазами.

Наукова новизна отриманих результатів. В процесі виконання дисертаційної роботи був проведений комплекс теоретичних і експериментальних робіт і отримано низку нових наукових результатів, які мають важливе значення для термоелектричного матеріалознавства. Хочу відзначити основні нові найважливіші, з моєї точки зору, результати роботи.

1) Запропоновано та реалізовано комбіновану методологію дослідження матеріалів на основі Bi-Te , яка об'єднує термодинамічний аналіз фазових рівноваг (метод тріангуляції, побудову ізотермічних перерізів) із квантово-хімічним моделюванням параметрів міжатомної взаємодії. Це дозволило перейти від емпіричного підбору до прогнозованого виготовлення матеріалів та може бути поширене на інші багатоконпонентні системи.

2) Проведено системний аналіз фазової стабільності в широкому інтервалі температур ($300\text{--}600^\circ\text{C}$) для системи Bi-Sb-Se-Te шляхом декомпозиції четверної системи на чотири взаємопов'язані потрійні підсистеми. Отримані ізотермічні перерізи є теоретичною основою для вибору складів та технологічних режимів синтезу, зокрема дозволяють уникнути областей інконгруентного плавлення та розпаду твердих розчинів.

3) Отримано на основі квантово-хімічної моделі кількісні залежності енергії дисоціації, ефективних зарядів та ефективних іонних радіусів від міжатомної відстані для всіх значущих бінарних взаємодій у системах Bi-Te , Bi-Sb , Bi-Se , Sb-Te , Sb-Se , Te-Se та зв'язків з галогенами (I , Br). Це дозволило теоретично обґрунтувати вибір легуючих елементів: доведено перевагу йоду над бромом для активного легування матеріалів на основі телуриду вісмуту.

4) Експериментально підтверджено можливість легування телуриду вісмуту йодом безпосередньо в процесі механоактивації із зміною типу провідності з електронного на дірковий (p-тип), а також доведено принципову непридатність CdSb для створення композитів через його хімічну активність та неконтрольоване легування, що призводить до різкого падіння термо-ЕРС та невідтворюваності результатів.

5. Експериментально продемонстровано, що метод гарячої екструзії у поєднанні з механоактивацією є ефективним інструментом для створення композиційних матеріалів на основі телуриду вісмуту з інертними фазами (такими як CdTe).

Наукова обґрунтованість і відповідність темі дисертації отриманих результатів, наукових положень, висновків та їх достовірність. Наукова обґрунтованість результатів забезпечується використанням фундаментальних положень термодинаміки, квантової хімії та фізики твердого тіла, а також сучасних методів експериментального дослідження. Достовірність теоретичних результатів підтверджується узгодженістю побудованих фазових діаграм з літературними даними та адекватністю запропонованих квантово-хімічних моделей. Достовірність експериментальних результатів забезпечується використанням сертифікованого обладнання, стандартизованих методик вимірювань, відтворюваністю результатів та їх узгодженістю з теоретичними прогнозами. Апробація результатів на міжнародних конференціях та публікації у фахових виданнях додатково підтверджують їх достовірність.

Рівень виконання поставленого завдання та опанування здобувачем методологією наукової діяльності. Поставлені в дисертаційній роботі завдання виконано в повному обсязі на високому науковому рівні. Здобувач продемонстрував глибоке розуміння теоретичних основ термоелектрики, фізики твердого тіла, квантової хімії та термодинаміки, а також володіння сучасними експериментальними методами дослідження матеріалів. Робота виконана самостійно, характеризується логічною структурою, чіткістю формулювань та обґрунтованістю висновків. Здобувач здатний поєднувати результати теоретичних та експериментальних досліджень у цілісну наукову концепцію, що свідчить про сформоване системне наукове мислення та високий рівень підготовки як самостійного дослідника.

Практичне значення одержаних результатів не викликає сумнівів. Реалізований в дисертації на прикладі низькотемпературних термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту метод моделювання фазових рівноваг та

хімічного зв'язку є прикладом прискореного дослідження та прогнозування властивостей нових складних термоелектричних матеріалів, суттєво скорочуючи обсяг необхідних експериментів. 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. Запропонований та реалізований метод використання CdTe як неелектроактивної фази для підвищення механічної міцності та зниження теплопровідності вказує на можливість створення композитних термоелектричних матеріалів з покращеним комплексом експлуатаційних характеристик і може використовуватися для розробки промислово придатних технологій виробництва матеріалів. Автором отримано патент України на корисну модель №157789 «Спосіб одержання екструдованого термоелектричного матеріалу».

Відсутність порушень академічної доброчесності. Аналіз тексту дисертації, переліку публікацій та особистого внеску здобувача, а також посилань на роботи інших авторів дає підстави стверджувати про відсутність порушень академічної доброчесності. Всі запозичені ідеї та результати супроводжуються відповідними посиланнями. За темою дисертації опубліковано 9 наукових статей у фахових виданнях, 4 тези доповідей на міжнародних конференціях, отримано 1 патент України.

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

Зауваження до дисертаційної роботи. Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною, проте, природно, що робота не позбавлена деяких недоліків. До них можна віднести такі:

1 У роботі розглядається процес гарячої екструзії як один із ключових етапів формування властивостей матеріалу, проте не наведено детального аналізу впливу таких параметрів, як швидкість деформації, ступінь обтиснення

та режими охолодження на кінцеву структуру і властивості. Кількісні залежності або порівняння різних режимів могли б суттєво підсилити прикладний характер роботи.

2. У розділі 2 наведено розрахунки параметрів хімічного зв'язку (зокрема енергій дисоціації та ефективних зарядів для систем Bi-Te-Sb-Se) у діапазоні міжатомних відстаней 2.7–3.5 Å. Водночас у роботі не наведено прямого кількісного порівняння з літературними або експериментальними даними. Доцільно було б навести таке порівняння або хоча б оцінити відхилення, що підвищило б достовірність запропонованого підходу.

Деякі термінологічні та стилістичні недоліки:

1) Невдало підібрані ключові слова: їх занадто багато і вони зовсім не вказують, що в роботі є головним. Крім того, серед ключових слів немає слова «екструзія», яке фігурує навіть у назві роботи.

2) Не зовсім зрозуміло, чому такими довгими є основні висновки, в яких значною мірою повторюється те, що міститься в тексті дисертації, і не наголошується на найголовнішому.

3) У тексті дисертації трапляються граматичні описки та стилістичні неточності. Наприклад, у розділі 1 (п. 1.1) «найросповсюджених» доцільно замінити на «найпоширеніших»; у розділі 3.4 у виразі «Це сполучення характеризується високою температурою плавлення» – краще було б замінити «Це сполучення» виразом «Ця сполука»; у виразі «Кількісна оцінка енергетики міжатомної взаємодії» – варто слово «енергетики» замінити словом «енергії». Також зустрічаються повторення відомих фактів, що не впливає на загальний зміст, але дещо ускладнює читання.

4) Відсутній перелік умовних позначень, які використовуються в тексті дисертації.

Однак наведені зауваження не мають системного характеру і не призводять до невірної сприйняття змісту дисертації, не знижують актуальності, достовірності й оригінальності одержаних в дисертаційній роботі результатів, не

зменшують наукову та практичну цінність дисертаційної роботи, не впливають на її науковий рівень.

Загальна оцінка дисертаційної роботи та висновок

Вважаю, що дисертаційна робота Рибчакова Дениса Євгенійовича є завершеним в межах поставлених завдань науковим дослідженням, в якому отримані нові науково обґрунтовані результати. За актуальністю, обсягом досліджень, науковим рівнем і практичною цінністю отриманих результатів дисертаційна робота Рибчакова Д.Є. «Вплив фазової стабільності та мікроструктури системи Bi-Te-Sb-Se на термоелектричні властивості екструдованих матеріалів» 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 автор Рибчаков Д.Є. заслуговує на здобуття ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

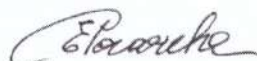
Офіційний опонент:

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.

