

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, професора кафедри фізики та астрономії Карпатського національного університету імені Василя Стефаника Горічка Ігоря Володимировича 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 дослідження матеріалів для антидифузійних шарів у термоелектричних перетворювачах зумовлена необхідністю подовження терміну експлуатації цих пристроїв та досягнення вищої стабільності їх робочих параметрів впродовж тривалого часу. Вказані характеристики, зокрема, для термоелектричних генераторів є, напевно, основним фактором, що визначає їх перевагу над іншими альтернативними джерелами енергії. А тому вирішення зазначених задач має важливе практичне значення для даної галузі. Основна проблема часової нестабільності термоелектричних пристроїв зумовлена їх тривалою роботою при підвищених температурах. Для досліджуваних в роботі матеріалів на основі сполук Bi_2Te_3 вона становить до 300 °C. За таких умов значна активність дифузійних процесів призводить до деградації властивостей робочого матеріалу спочатку в зоні його контакту з комутаційними матеріалами, а надалі і по значно більшій частині об'єму. Це призводить до нестабільності основних робочих характеристик пристрою, а з часом і втрати його ефективності в цілому. Стандартні використовувані на сьогодні антидифузійні одно- чи двокомпонентні матеріали, ймовірно, досягли своєї максимальної ефективності і не спроможні забезпечити запит галузі. З огляду на сказане, мета дисертаційної роботи, яка полягає у теоретичному обґрунтуванні складу антидифузійних шарів на основі нових системи Fe-Ni-Cr-W шляхом аналізу фазових діаграм стану та параметрів хімічного зв'язку з урахування їх взаємодії у термоелектричних модулях на основі матеріалів Bi-Te є актуальною, а її результати становлять практичну цінність.

До найбільш істотних наукових результатів, одержаних у дисертаційному дослідженні, слід віднести наступні:

1. На основі аналізу фазових рівноваг та міжатомних взаємодій у системах Fe-W-Cr та Ni-Cr-W визначено області формування стабільних твердих розчинів, що забезпечують високий дифузійний опір і можуть бути використані як функціональна основа антидифузійних покриттів у термоелектричних модулях.

2. Показано, що потрібні системи Fe-Ni-Cr, Fe-Ni-W, Ni-Cr-W та Fe-Cr-W характеризуються наявністю відносно широких областей твердих розчинів. Збільшення вмісту вольфраму призводить до їх звуження і можливого утворення двофазних станів, що зумовлює необхідність посиленого контролю вмісту W у складі антидифузійних шарів.

3. Запропоновано кореляційні моделі, що пов'язують параметри хімічного зв'язку (ефективні радіуси, ефективні заряди атомів та енергії дисоціації), фазову стабільність і технологічні характеристики контактних шарів, що дозволяє прогнозувати ефективність антидифузійних і комутаційних структур у термоелектричних перетворювачах.

4. Показано, що для системи Fe-Ni-Cr-W характерна узгодженість параметрів хімічного зв'язку, яка корелює з наявністю широких областей твердих розчинів і забезпечує структурну однорідність антидифузійних шарів. Встановлено, що введення вольфраму супроводжується зростанням енергії міжатомної взаємодії та прогнозованого зниження дифузійної рухливості компонентів.

Обґрунтування і достовірність наукових висновків дисертаційної роботи Кречун М. М. визначається використанням для досліджень стандартизованих багатократно апробованих методик, а також обґрунтованих моделей та методів для їх інтерпретації.

Практичне значення отриманих результатів дисертаційної роботи

Отримані в роботі результати дослідження можливості використання матеріалів системи Fe-Ni-Cr-W в якості антидифузійних шарів при формуванні термоелектричних модулів має надзвичайно важливе значення для термоелектричної галузі і може забезпечити збільшення робочого ресурсу таких пристроїв та стабілізації їх експлуатаційних параметрів під час роботи в умовах високих температур.

Побудовані діаграми стану потрібних систем можуть бути використані як основа для подальших більш деталізованих досліджень, зокрема, в діапазонах концентрацій компонентів які автор вже зараз визначила як перспективні з практичної точки зору. Запропонований підхід до аналізу параметрів хімічного зв'язку може бути застосований при аналізі термічної

стійкості і багатьох інших сполук.

Отримані в дисертаційній роботі результати можуть бути використані для доповнення навчальних спецкурсів з фізики і хімії твердого тіла, фізичного матеріалознавства та суміжних з ними розділів фізики, при підготовці навчальних посібників та підручників.

Практична цінність отриманих результатів підтверджується співавторством Кречун М. М. у 4 патентах на корисну модель.

Повнота викладення наукових положень та висновків в опублікованих працях. Основні результати дисертації у повному обсязі опубліковані в міжнародних фахових наукових журналах, а саме в 7 статтях внесених до реєстру міжнародних наукометричних баз Scopus. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на 6 міжнародних конференціях. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам Міністерства освіти і науки України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Відсутність порушення академічної доброчесності

Дисертаційне дослідження є самостійною науковою працею автора, всі описані в дисертації результати є новими і належать безпосередньо автору, а результати інших авторів наведені з відповідними посиланнями. Вважаю, що робота відповідає вимогам академічної доброчесності.

До змісту та оформлення дисертаційної роботи Кречун М. М. є наступні пропозиції та зауваження:

1. Варто було спробувати більш конкретизувати у висновках можливі діапазони концентрацій кожного з компонентів у пропонованому антидифузійному твердому розчині Fe-Ni-Cr-W, що сприяло б швидкому практичному застосуванню результатів роботи. З отриманих автором діаграм стану це видається можливим.

2. У роботі автор зазначає про складність використання у термоелектричних перетворювачах матеріалів з фазовими переходами. Проте відомим є випадок практичного застосування телуриду германію, симетрія кристалічної ґратки якого змінюється майже посередині діапазону робочих температур. Ймовірно варто б конкретизувати зміна яких параметрів при фазових переходах є критичною для практичного використання таких матеріалів. *

3. Використовувану для розрахунків залежність (4.1) на ст. 92 і залежність (4.8) на ст. 93 варто було б більш детально обґрунтувати: навести

графіки з демонстрацією цієї закономірності в порівнянні з експериментальними даними чи вказати літературні джерела де можна цю інформацію уточнити. Для виразу (8) варто було б також навести числові значення коефіцієнтів C_1 та C_2 .

4. Наведені ефективні радіуси атомів в незбудженому стані, варто було б порівняти з літературними значеннями радіусів атомів (нейтральних, іонних чи ковалентних). Це сприяло б підтвердженню адекватності розглянутої моделі розрахунку. Аналогічно, отримані енергії зв'язків для деяких молекул також можна було б співставити з літературними даними.

5. Встановлена в роботі і наведена у таблицях четвертого розділу зміна знаку ефективного заряду взаємодіючих гомоядерних атомів при зміні відстаней між ними ймовірно потребує додаткової інтерпретації. Як і можливий вплив такого ефекту на властивості твердого розчину.

6. Не зовсім зрозуміло, що автор мав на увазі на ст. 91 (останній абзац): «... розрахунок електронної густини між взаємодіючими атомами методами квантової механіки не завжди узгоджується з уявленнями про те, що формування хімічного зв'язку супроводжується перебудовою сферичних симетричних електронних оболонок атомів і перерозподілом електронної густини вздовж хімічних зв'язків». Варто було навести приклади такого неузгодження.

7. Є ряд непринципових з точки зору отриманих у роботі висновків, але важливих для аналізу та сприйняття матеріалу, зауважень, щодо її оформлення. Так, зокрема, автором сформовано надто розгорнуті основні висновки, які, ймовірно, можна було б скоротити і конкретизувати. Також по тексту зустрічаються формулювання, що потребують уточнень. Наприклад, на ст.27 вказано, що наявність багатьох екстремумів призводить до збільшення ефективної маси носіїв: ймовірно, варто було вказати «до збільшення ефективної маси густини станів носіїв». У переліку умовних позначень ОЦК та ВСС (як і ГЦК та FCC), ймовірно, тотожні.

Зроблені зауваження не впливають на загальний високий науковий рівень дисертації, не піддають сумніву основні наукові результати отримані автором та їх практичне значення.

Вважаю, що дисертаційна робота Кречун Марії Миколаївни 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 «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 автор 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 кафедри фізики та астрономії

Карпатського національного університету

імені Василя Стефаника



Ігор ГОРІЧОК

Підпис

Горічка І.

ЗАСВІДЧУЮ

Начальник відділу кадрів

Г. Горічка

Орест СМІШКО

2026 р.