

## Відгук

офіційного опонента Никируя Любомира Івановича 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.** Однією з ключових проблем на сьогоdnішньому етапі розвитку людства є підвищення ефективності використання енергетичних ресурсів та зменшення негативного впливу на навколишнє середовище. Значна частина енергії в промислових процесах, транспорті та побуті втрачається у вигляді відпрацьованого тепла, яке практично не використовується. Відповідно, актуальними стають термоелектричні пристрої та матеріали, здатні безпосередньо перетворювати теплову енергію в електричну, що відкриває широкі можливості для створення енергоефективних та екологічно чистих технологій.

Тенденції розвитку термоелектричних систем свідчать про необхідність отримання матеріалів з високими значеннями коефіцієнта термоелектричної добротності (ZT), який визначає ефективність перетворення енергії. Як показано у дисертаційній роботі, перспективними для практичного застосування є сполуки на основі телуриду вісмуту та його твердих розчинів, які демонструють високі термоелектричні характеристики у широкому температурному діапазоні. Разом з тим, подальше підвищення ефективності таких матеріалів потребує глибокого розуміння взаємозв'язку між їх фазовим складом, мікроструктурою та енергетичними параметрами.

Незважаючи на значну кількість досліджень, все ще залишається ряд невирішених проблем. Зокрема, відсутня цілісна теоретико-експериментальна концепція, яка б узгоджено описувала вплив фазової стабільності, хімічного зв'язку та мікроструктурних факторів на термоелектричні властивості матеріалів. Це ускладнює прогнозування властивостей нових матеріалів і стримує розвиток ефективних методів їх цілеспрямованого синтезу.

Особливої уваги потребує проблема оптимізації складу багатокомпонентних

систем на основі Bi–Te, включаючи сполуки Bi–Sb–Te та Bi–Te–Se, які широко застосовуються у термоелектричних генераторах та холодильних пристроях. Відомо, що навіть незначні зміни хімічного складу або умов синтезу можуть суттєво впливати на енергетичну структуру, концентрацію носіїв заряду та теплопровідність матеріалу. Водночас механізми цих змін, зокрема роль міжатомної взаємодії та фазових перетворень, залишаються недостатньо вивченими.

Крім того, актуальним є дослідження впливу технологічних методів отримання матеріалів, зокрема, методу гарячої екструзії, на формування їх мікроструктури та властивостей. Процеси пластичної деформації можуть суттєво змінювати текстуру, дислокаційну структуру та розподіл фаз, що, у свою чергу, визначає експлуатаційні характеристики термоелектричних матеріалів. Проте, взаємозв'язок між параметрами технологічного процесу, структурними змінами та функціональними властивостями теж досліджений недостатньо повно.

Таким чином, актуальність даної дисертаційної роботи зумовлена необхідністю здійснення комплексного дослідження взаємозв'язку «фазовий склад – хімічний зв'язок – мікроструктура – функціональні властивості» у матеріалах на основі телуриду вісмуту, а також розробки науково обгрунтованих підходів до цілеспрямованої модифікації їх властивостей. Отримані результати можуть стати основою для створення нових високоефективних термоелектричних матеріалів та вдосконалення технологій їх отримання, що має важливе значення як для фундаментальної науки, так і для практичних застосувань у сфері енергетики та енергоощадних технологій.

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

Дисертаційна робота виконувалась на базі на кафедрі термоелектрики та медичної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Тематика роботи узгоджується з науковим напрямком кафедри та є складовою кафедральної науково-дослідної теми «Фізика, матеріалознавство та прикладні застосування термоелектрики» (номер державної реєстрації 0121U110896). У роботі розглянуто технологічні методи формування термоелектричних сполук, а також теоретичні підходи до вивчення та аналізу фазових діаграм багатокомпонентних систем на основі Bi–Te, що підкреслює експертизу теми дисертації та отриманих результатів.

**Мета та загальна характеристика роботи.** Метою дисертації є встановлення фундаментальних 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 сполуки Bi-Sb-Te, Bi-Te-Se, Bi-Sb-Se-Te для створення наукових основ цілеспрямованого створення високоефективних термоелектричних матеріалів шляхом прогнозованого керування їх електронною структурою та мікроструктурою.

### **Аналіз змісту дисертації.**

Ознайомлення з дисертацією розкриває структуру дисертаційної роботи: вона складається зі вступу, 4 розділів та загальних висновків до роботи. Загальний обсяг дисертації становить 143 сторінки, з них 126 сторінок припадає на основний текст, у тому числі 64 рисунки та 25 таблиць. Список використаних джерел містить 114 найменувань.

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, викладено мету роботи та окреслено завдання, необхідні для її досягнення, сформульовано об'єкт і предмет дослідження, наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, задекларовано особистий внесок автора при виконанні дисертаційної роботи.

**Перший розділ** є аналітичним оглядом досліджень, присвячених термоелектричним матеріалам типу групи V-VI, розглянуто основи як щодо технології отримання матеріалів (методи Чохральського, Бріджмена, зонної плавки та метод гарячої екструзії, як один із ключових у термоелектриці), так і опису фундаментальних характеристик їх ефективності та визначено роль легування, як ключового методу модифікації властивостей. У розділі увагу акцентовано на дослідженні фазових діаграм бінарних систем Bi-Te, Sb-Te, Bi-Se, Se-Te. Інформація, подана у цьому розділі, необхідна для подальшого розуміння викладеного у дисертації матеріалу та інтерпретації отриманих результатів.

У **другому розділі** розроблено та обґрунтовано теоретичні підходи до дослідження багатокомпонентних термоелектричних систем на основі Bi-Te. Запропоновано ієрархічну методологію аналізу, яка базується на послідовному дослідженні бінарних, потрійних і багатокомпонентних систем. Проведено систематичний аналіз фазових рівноваг, побудовано ізотермічні перерізи та визначено області стабільності фаз у широкому температурному діапазоні.

Крім того, розвинено квантово-хімічний підхід до опису міжатомної взаємодії у досліджуваних системах. Отримано кількісні залежності енергій дисоціації, ефективних зарядів та інших параметрів хімічного зв'язку, що дозволяють пояснити механізми формування дефектів і зміну типу провідності. На основі цих результатів встановлено закономірності впливу легувальних елементів на стабільність фаз і електронну структуру матеріалів.

У **третьому розділі** проведено комплексне дослідження впливу різних стратегій модифікації складу базового матеріалу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на його властивості. Розглянуто ефективність активного легування (зокрема йодом) та встановлено його вплив на зміну типу провідності, концентрації носіїв заряду та термоелектричних характеристик. Показано, що легування дозволяє цілеспрямовано керувати електронною структурою матеріалу та покращувати його функціональні властивості. Також досліджено можливості мікроструктурної модифікації шляхом введення інертних включень, зокрема  $\text{CdTe}$ . Запропоновано концепцію створення композиційних матеріалів, у яких досягається зниження теплопровідності за рахунок розсіювання фононів на міжфазних межах при збереженні електропровідності. Виконаний аналіз дозволив визначити оптимальні склади та умови отримання матеріалів із покращеними термоелектричними характеристиками.

**Четвертий розділ** висвітлює результати експериментальної перевірки теоретичних положень, розроблених у попередніх розділах. Реалізовано технологічні маршрути отримання матеріалів, що включають синтез у вакуумованих ампулах, механоактивацію, холодне компактовання та гарячу екструзію. Проведено дослідження структури та фізичних властивостей отриманих зразків.

Представлено результати вимірювань електропровідності, коефіцієнта Зеебека та термоелектричної добротності. Встановлено, що модифікація складу та структури дозволяє суттєво підвищити ефективність матеріалів. Визначено оптимальні концентрації легувальних елементів і параметри технологічних процесів, що забезпечують максимальні значення термоелектричних характеристик.

Дисертація Д.Є. Рибчакова завершується загальними висновками, що стисло відображають суть основних здобутків дисертаційної роботи.

**Наукова обґрунтованість і відповідність темі дисертації отриманих результатів та їх достовірність.** На підставі наведеної у дисертації інформації можна стверджувати, що поставлені наукові задачі були достатньо повно розглянуті і

розв'язані за допомогою сучасних добре апробованих методів та засобів вимірювання характеристик матеріалів, що дозволяє говорити про достовірність та надійність отриманих результатів.

Наукова обґрунтованість отриманих у дисертаційній роботі результатів забезпечується використанням сучасних теоретичних підходів, адекватних фізичних моделей та комплексного поєднання аналітичних, чисельних і експериментальних методів дослідження. Достовірність теоретичних результатів забезпечується застосуванням перевірених методів аналізу фазових рівноваг і квантово-хімічного моделювання міжатомної взаємодії. Розрахунки виконано із використанням узгоджених параметрів та апробованих моделей, що дозволяють адекватно описувати поведінку багатоконпонентних систем. Побудовані фазові діаграми та визначені області стабільності узгоджуються з відомими літературними даними та фізичними уявленнями про досліджувані системи.

Експериментальна достовірність результатів забезпечується використанням сучасних методів синтезу та дослідження матеріалів, зокрема технологій отримання зразків (синтез у вакуумованих ампулах, механоактивація, компактування, гаряча екструзія) та вимірювання їх фізичних характеристик. Отримані експериментальні дані узгоджуються з теоретичними прогнозами, що підтверджує адекватність запропонованих моделей і підходів. Встановлені закономірності зміни термоелектричних властивостей при варіюванні складу та умов обробки є логічними, фізично обґрунтованими та відтворюваними.

Робота є достовірною, методично вивіреною та відповідає заявленій темі, а результати, отримані під час виконання дисертаційних досліджень, повністю відповідають темі дисертаційної роботи. Всі висновки підтверджені багаторазовими експериментальними дослідженнями, апробацією на профільних конференціях. Про достовірність отриманих результатів також свідчать публікації дисертанта у рейтингових журналах, проіндексованих у міжнародних наукометричних Scopus та WoS.

**Наукова новизна отриманих результатів.** У дисертації отримано нові наукові результати, які свідчать про суттєвий внесок автора в досліджувану проблему. Найважливіші положення, що відображають наукову новизну роботи:

1. Вперше розроблено та реалізовано комплексну теоретико-експериментальну методологію дослідження термоелектричних матеріалів на основі

систем Bi–Te–Sb–Se, яка поєднує термодинамічний аналіз фазових рівноваг, квантово-хімічне моделювання міжатомної взаємодії та експериментальну верифікацію. Це дозволило перейти від емпіричного підбору складів до науково обгрунтованого прогнозування властивостей матеріалів.

2. Для багатокомпонентних систем на основі Bi–Te встановлено кількісні закономірності зміни параметрів хімічного зв'язку (ефективних зарядів, енергій дисоціації, міжатомних відстаней) залежно від складу та легування. На цій основі розкрито механізми формування дефектів, зміни типу провідності та стабільності фаз у досліджуваних матеріалах.

3. Пояснено роль активного легування у формуванні електронної структури термоелектричних матеріалів, зокрема теоретично обгрунтовано та експериментально підтверджено ефективність використання галогенів (йоду) як донорних домішок для цілеспрямованого керування типом провідності та концентрацією носіїв заряду в матеріалах на основі Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

4. Вперше запропоновано та обгрунтовано концепцію подвійної модифікації термоелектричних матеріалів, що включає поєднання активного електронного легування та інертної мікроструктурної модифікації (введення стабільних включень типу CdTe). Показано, що така комбінація дозволяє одночасно знижувати теплопровідність (за рахунок розсіювання фононів) і підвищувати механічну стабільність матеріалу без суттєвого погіршення електропровідності.

5. Розвинуто наукові основи для пояснення взаємозв'язку “фазовий склад – мікроструктура – термоелектричні властивості”, зокрема встановлено визначальний вплив фазової стабільності та умов формування структури (зокрема при гарячій екструзії) на термоелектричні характеристики матеріалів. На цій основі визначено оптимальні склади та технологічні режими отримання матеріалів із підвищеними значеннями термоелектричної добротності.

**Рівень виконання поставленого завдання та опанування здобувачем методологією наукової діяльності.** Поставлені у дисертаційній роботі Д.Є. Рибчакова наукові завдання виконано у повному обсязі та на належному науковому рівні. Здобувачем послідовно реалізовано комплексний підхід до дослідження термоелектричних матеріалів на основі систем Bi–Te–Sb–Se, що включає теоретичний аналіз, чисельне моделювання та експериментальну перевірку отриманих результатів.

Усі етапи дослідження логічно узгоджені між собою та спрямовані на досягнення поставленої мети – встановлення закономірностей впливу фазової стабільності та мікроструктури на термоелектричні властивості матеріалів. Отримані результати свідчать про завершеність дослідження та відповідність поставленим науковим завданням.

У роботі ефективно використано методи термодинамічного аналізу, квантово-хімічного моделювання та фізики твердого тіла для теоретичного обґрунтування результатів, а також сучасні експериментальні підходи для їх верифікації. Важливо відзначити здатність здобувача поєднати результати, отримані різними методами, у узгоджену концепцію, що свідчить про сформоване системне наукове мислення та вміння працювати на міждисциплінарному рівні.

Здобувач здійснив фаховий критичний аналіз літературних джерел, обґрунтування вибору методів дослідження та інтерпретації отриманих результатів. Представлена робота характеризується логічною структурою, обґрунтованістю висновків та високим рівнем наукової аргументації, що в цілому свідчить про належний рівень підготовки здобувача як самостійного дослідника.

**Практичне значення результатів роботи.** Матеріали, досліджувані у дисертації, мають добру перспективу практичного застосування у термоелектричних пристроях перетворення енергії високої ефективності.

Практичне значення отриманих у дисертаційній роботі результатів полягає у розробці науково обґрунтованих підходів до цілеспрямованого формування властивостей термоелектричних матеріалів на основі систем Bi-Te-Sb-Se. Запропоновані підходи можуть бути використані при створенні нових матеріалів із підвищеними значеннями коефіцієнта термоелектричної добротності, що є важливим для підвищення ефективності термоелектричних генераторів та охолоджувальних пристроїв.

Розроблені в роботі технологічні рекомендації щодо вибору складу, концентрації легувальних елементів та параметрів отримання матеріалів (зокрема режимів термічної обробки та гарячої екструзії) можуть бути безпосередньо використані у науково-дослідних установах і на підприємствах, що займаються створенням та впровадженням термоелектричних матеріалів і пристроїв.

Крім того, результати дослідження мають практичне значення для освітнього

процесу, оскільки можуть бути використані при підготовці фахівців у галузі матеріалів для відновлювальної енергетики.

#### **Відсутність (наявність) порушень академічної доброчесності.**

Аналіз тексту дисертації, перелік публікацій дисертанта, декларація його особистого внеску та посилання на роботи інших авторів дають підстави стверджувати про відсутність порушень академічної доброчесності. Всього за темою дисертації автором разом із співавторами опубліковано 9 наукових статей у фахових наукових виданнях, отримано патент України на корисну модель. Результати дисертації апробовано на 4-ох міжнародних конференціях.

#### **Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради.**

За змістом дисертація Рибчакова Дениса Євгенійовича «Вплив фазової стабільності та мікроструктури системи Bi-Te-Sb-Se на термоелектричні властивості екструдованих матеріалів» представлена на здобуття ступеня доктора філософії повністю відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

**Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною, проте робота, містить низку недоліків, уникнення яких значно б покращило загальне враження.**

1. У роботі розглядається процес гарячої екструзії як один із ключових етапів формування властивостей матеріалу, проте не наведено детального аналізу впливу таких параметрів, як температура екструзії, швидкість деформації 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, див. табл. та залежності у діапазоні міжатомних відстаней  $\sim 2.7\text{--}3.5 \text{ \AA}$ ). Водночас у роботі не наведено пряме кількісне порівняння з літературними або експериментальними даними. Доцільно було б навести таке порівняння або хоча б оцінити відхилення, що підвищило б достовірність запропонованого підходу.

3. У дисертаційній роботі розглянуто вплив легування (зокрема йодом) та введення включень CdTe на властивості матеріалів, однак вплив мікроструктурних параметрів (розмір зерен, розподіл фаз, дефектна структура) розглянуто переважно на якісному рівні. Враховуючи, що саме ці фактори визначають розсіювання фононів і, відповідно, теплопровідність, доцільно було б доповнити роботу кількісними оцінками або посиланнями на експериментальні структурні дослідження.

4. Незважаючи на наведені численні результати квантово-хімічного моделювання, у роботі відсутній достатньо детальний опис вихідних умов розрахунків. Зокрема, не конкретизовано вибір функціоналу, базису, початкових геометрій, а також параметрів обчислень (збіжність, сітка, тощо). З огляду на те, що ці параметри суттєво впливають на отримані результати, їх відсутність обмежує можливість оцінки достовірності та відтворюваності моделювання.

5. Можливо, доцільною була б публікація отриманих актуальних матеріалів, і у іноземних періодичних наукових виданнях.

6. Трапляються граматичні описки, як, наприклад, у Розділі 1, п.п.1.1. (другий рядок знизу): «перевезення» доцільно замінити на «транспортування»; бажано використовувати українську термінологію: стор. 24: «хладагени» – «елементи холоду»; у п. 3.4. «Це сполучення характеризується високою температурою плавлення» - можливо, доцільніше було б вказати «Ця сполука характеризується високою температурою плавлення», як і замість «Кількісна оцінка енергетики міжатомної взаємодії», можливо варто вказувати «Кількісна оцінка енергії міжатомної взаємодії»

Однак, наведені недоліки не мають системного характеру і не призводять до хибного сприйняття змісту дисертації; вони у жодному разі не зменшують наукову та практичну цінність дисертаційної роботи, не впливають на її високий науковий рівень.

**Загальні висновки.** Дисертаційна робота Рибчакова Дениса Євгенійовича «Вплив фазової стабільності та мікроструктури системи Bi-Te-Sb-Se на термоелектричні властивості екструдованих матеріалів» є завершеним, цілісним та аргументованим дослідженням, яке за своїм змістом, актуальністю, новизною отриманих результатів відповідає «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом МОН України № 40 від 12.01.2017 р., та «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 12.01.2022 року (із змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України № 431 від 21.03.2022 р., № 502 від 19.05.2023 та № 507 від 03.05.2024). Текст дисертації оформлено відповідно до чинних вимог, виклад змісту чітко структуровано та подано на належному науковому рівні.

На підставі наведених вище міркувань та зауважень вважаю, що автор дисертації, Рибчаков Денис Євгенійович, безперечно заслуговує присудження йому

ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 –  
Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

завідувач кафедри фізики та астрономії  
Карпатського національного університету  
імені Василя Стефаника,

Кандидат фізико-математичних наук, професор

Любомир НИКИРУЙ



*Л. Никируй* за підпису  
*супер*  
26.05.2026р.