

## **ВИСНОВОК**

**про наукову новизну, теоретичне і практичне значення результатів  
дисертації Рибчакова Дениса Євгенійовича на тему:  
«Вплив фазової стабільності та мікроструктури системи Bi-Te-Sb-Se на  
термоелектричні властивості екструдованих матеріалів»,  
поданої на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю  
105 – Прикладна фізика та наноматеріали  
в галузі знань 10 – Природничі науки**

### **1. Обґрунтування вибору теми дослідження та її зв'язок із планами наукових робіт Університету**

Сучасний розвиток енергетики, «зелені» тренди та потреби спеціальної техніки стимулюють попит на ефективні термоелектричні пристрої. Ключову роль у їх роботі відіграють матеріали на основі телуриду вісмуту ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) системи Bi-Te-Sb-Se, які є підходящими для діапазону кімнатних температур. Попри прогрес, подальше підвищення їх ефективності (термоелектричної добротності, ZT) стримується відсутністю цілісної теорії, яка б пов'язувала фазову стабільність, параметри хімічного зв'язку та технологічні режими виготовлення. Складність багатокomпонентних систем робить суто емпіричний пошук нових матеріалів надзвичайно ресурсомістким. Тому надзвичайно актуальною є проблема розробки теоретико-експериментальної методології, здатної прогнозувати властивості матеріалів, що дозволить перейти від емпіричного підбору до цілеспрямованого створення високоефективних термоелектричних матеріалів.

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

Дисертаційна робота виконана під керівництвом кандидата фізико-математичних наук, доцента Маника Ореста Миколайовича. Результати, які

представлені в дисертації, пов'язані з виконанням кафедральної тематики у 2021-2025 роках «Фізика, матеріалознавство та прикладні застосування термоелектрики» (номер Державної реєстрації 0121U110896).

**Метою роботи** – встановлення фундаментальних закономірностей взаємозв'язку «фазовий склад – хімічний зв'язок – технологія – властивості» у матеріалах на основі телуриду вісмуту для створення наукових основ цілеспрямованого створення високоефективних термоелектричних матеріалів шляхом прогнозованого керування їх електронною структурою та мікроструктурою.

**Методами дослідження.** Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань було застосовано комплексний підхід, що поєднує теоретичне моделювання з експериментальними технологіями отримання та аналізу матеріалів. Теоретичний блок досліджень базувався на авторській ієрархічній методології, яка включала термодинамічне моделювання фазових рівноваг та квантово-хімічний аналіз міжатомної взаємодії. При моделюванні фазових діаграм застосовувався метод триангуляції, за яким четверна система Bi-Sb-Se-Te розглядалася через сукупність чотирьох взаємопов'язаних потрійних систем, що дозволило на основі бінарних діаграм стану побудувати серію ізотермічних перерізів для температур 300-600°C. Квантово-хімічне моделювання базувалося на оригінальній моделі, яка пов'язує ефективні заряди, іонні радіуси та енергії дисоціації з міжатомними відстанями, що дало змогу розрахувати ці параметри для всіх значущих бінарних пар у діапазоні відстаней 2,5-3,5 Å.

Експериментальна частина роботи включала синтез матеріалів у вакуумованих кварцових ампулах із контрольованою атмосферою аргону з використанням компонентів чистотою 99,999%. Ключовим етапом формування композитів була механоактивація у кульовому млині протягом 8

годин, що забезпечувало гомогенізацію суміші та подрібнення частинок добавок до мікронних розмірів. Після холодного компактування під тиском остаточне ущільнення та текстурування матеріалів здійснювалося методом гарячої екструзії при температурах 300-400°C. Отримані зразки досліджувалися на предмет електропровідності, термо-ЕРС та структурної однорідності, що дозволило встановити кореляцію між прогнозованими теоретичними параметрами та реальними властивостями синтезованих матеріалів.

**Предметом дослідження** – вплив фазової стабільності, параметрів міжатомної взаємодії (енергія дисоціації, ефективні заряди) та легування (йод, бром) / мікроструктурного модифікування (CdTe, CdSb) на термоелектричні властивості (електропровідність, термо-ЕРС, теплопровідність) та механічну міцність екструдованих матеріалів.

**Об'єктом дослідження** – процеси фазоутворення, фізико-хімічні властивості та мікроструктура матеріалів на основі системи Bi-Te-Sb-Se, отриманих методом гарячої екструзії.

**2. Формулювання наукового завдання, нове розв'язання якого отримано в дисертації**

У дисертації були поставлені наступні завдання, які необхідно було розв'язати для досягнення поставленої мети:

1. Розробити універсальну комбіновану методологію дослідження багатокомпонентних систем, що інтегрує термодинамічний аналіз фазових рівноваг (метод триангуляції, побудова ізотермічних перерізів) з оригінальним квантово-хімічним моделюванням параметрів міжатомної взаємодії.

2. Побудувати «фазові діаграми» (ізотермічні перерізи) для ключових потрійних (Bi-Te-Se, Bi-Te-Sb) та четверної (Bi-Sb-Se-Te) систем в діапазоні робочих температур 300-600°C.

3. Здійснити квантово-хімічний аналіз та отримати кількісні залежності енергій дисоціації, ефективних зарядів та радіусів для всіх значущих бінарних взаємодій (Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se) та зв'язків з галогенами (I, Br).

4. Теоретично обґрунтувати та експериментально перевірити стратегії модифікації базового матеріалу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : активне легування (на прикладі йоду) та створення композитів з інертними включеннями (на прикладі CdTe).

5. Провести порівняльний аналіз впливу галогенів (йоду та броду) на стабільність хімічних зв'язків для визначення оптимального легуючого елемента.

6. Оптимізувати технологічні параметри методу гарячої екструзії для отримання текстурованих композитних матеріалів з покращеним комплексом термоелектричних та механічних характеристик.

### **3. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом, та їх новизна**

У дисертаційному дослідженні дисертантом було розроблено та отримано такі нові і важливі результати:

1. Вперше запропоновано та реалізовано універсальну комбіновану методологію дослідження матеріалів на основі Bi-Te, яка інтегрує термодинамічний аналіз фазових рівноваг (метод триангуляції, побудова ізотермічних перерізів) з оригінальним квантово-хімічним моделюванням параметрів міжатомної взаємодії, що дозволило перейти від емпіричного підбору до прогнозованого виготовлення матеріалів.

2. Вперше для системи Bi-Sb-Se-Te проведено системний аналіз фазової стабільності в широкому інтервалі температур (300–600°C) шляхом декомпозиції четверної діаграми на взаємопов'язані потрійні підсистеми. Отримані «фазові діаграми» є теоретичною основою для вибору складів та

технологічних режимів синтезу.

3. На основі єдиної квантово-хімічної моделі отримано кількісні залежності енергії дисоціації, ефективних зарядів та радіусів від міжатомної відстані для всіх значущих бінарних взаємодій у системах Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Sb-Te, Sb-Se, Te-Se та галогенідів (I, Br). Це дозволило теоретично обґрунтувати вибір легуючих елементів: доведено перевагу йоду над бромом для активного легування.

4. Розроблено та теоретично обґрунтовано концепцію подвійного призначення добавок для матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , розмежовуючи активне легування (на прикладі йоду) та інертне мікроструктурне модифікування (на прикладі CdTe) для цілеспрямованої зміни електронної структури та зниження теплопровідності/підвищення механічних характеристик відповідно.

Дисертант провів детальний аналіз отриманих наукових результатів і сформулював висновки до кожного розділу дисертації.

#### **4. Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються**

У ході роботи над дисертацією Рибчаков Д.Є. здійснив всебічний огляд широкого масиву спеціалізованої наукової літератури, що охоплює публікації у провідних фахових журналах та наукові монографії, зазначені у бібліографічному переліку роботи.

За своєю структурою дисертація включає анотації двома мовами, вступну частину, чотири основні розділи, загальні висновки, бібліографічний список, а також додатки, що містять перелік авторських публікацій за тематикою дослідження. Робота є результатом самостійного наукового дослідження автора. Висновки, рекомендації та пропозиції, що розкривають, зокрема, наукову новизну роботи, сформульовані дисертантом особисто.

Результати дослідження знайшли відображення у 16 наукових публікаціях

автора – з яких 11 статей опубліковано у фахових наукових журналах, 4 – у збірниках матеріалів доповідей на міжнародних конференціях, та отримано 1 патент України на корисну модель.

**5. Рівень теоретичної підготовки здобувача та рівень його обізнаності з результатами наукових досліджень інших науковців високий.** Це видно, як з великої кількості використаних для огляду наукових джерел, так і з доповіді матеріалів дисертації.

Дисертаційна робота є самостійно виконаним науковим дослідженням. Наукові результати, висновки та практичні розробки належать особисто автору. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в дисертації використано лише ті положення та ідеї, які є результатом власних досліджень здобувача.

Дисертантом особисто: здійснено побудову ізотермічних перерізів та діаграм фазових областей системи Bi-Te-Sb-Se; проведено розрахунки параметрів хімічних зв'язків (енергій дисоціації, ефективних зарядів та радіусів) для бінарних сполук Bi-I, Te-I, Sb-I, Se-I, а також для системи Bi-Te-Sb-Se-Br; виконано комп'ютерне моделювання процесу екструзії термоелектричного матеріалу на основі Bi-Te прямокутної форми; розроблено модулі програм для опису властивостей термоелектричних матеріалів, отриманих методами Бріджмена, пресування, екструзії та вертикальної зонної плавки; проведено параметричні розрахунки технологічних режимів виготовлення матеріалів; взято участь у розробці способу одержання екструдованого термоелектричного матеріалу, його експериментальній реалізації та проведенні випробувань.

Спільно із співавторами публікацій проводились синтез експериментальних зразків методом гарячої екструзії, вимірювання термоелектричних характеристик (електропровідності, термо-ЕРС), металографічні дослідження структури отриманих матеріалів, аналіз та

узагальнення фізико-хімічних даних. Співавторами публікацій надано консультації щодо формулювання цілей та задач дослідження, а також фізичної інтерпретації отриманих результатів.

#### **6. Наукове та практичне значення роботи**

**Теоретичне значення одержаних результатів.** Розроблена методологія моделювання фазових рівноваг та хімічного зв'язку становить наукову основу для прискореного дослідження та прогнозування властивостей нових складних термоелектричних матеріалів, суттєво скорочуючи обсяг необхідних експериментів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблена методологія моделювання фазових рівноваг та хімічного зв'язку становить наукову основу для 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. Запропонована та верифікована концепція використання CdTe як інертної фази відкриває новий технологічний напрямок створення композитних термоелектричних матеріалів з підвищеною механічною міцністю та зниженою теплопровідністю. Це є основою для розробки промислово придатних технологій виробництва матеріалів з покращеним комплексом експлуатаційних характеристик. Результати, представлені в дисертаційній роботі, отримані в межах наукової тематики кафедри термоелектрики та медичної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича: «Фізика, матеріалознавство та прикладні застосування термоелектрики» (номер державної реєстрації 0121U110896).

## 7. Повнота викладу матеріалів дисертації в публікаціях та особистий внесок здобувача в публікації

**Особистий внесок здобувача** в публікації такий, який вказано у пункті 5 цього висновку.

**Результати** перевірки тексту дисертації з використанням антиплагіатної системи Turnitin Similarity показав на 2% схожості з джерелами з Інтернету. Робота відповідає принципам академічної доброчесності.

*Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science та Scopus:*

1. Rybchakov, D. (2020). Computer simulation of the extrusion process of Bi-Te based thermoelectric material of rectangular shape. *Journal of Thermoelectricity*, (4), 34–41. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2020-4-34-41>

2. Rybchakov, D., & Serbyn, M. (2021). Computer method of description of the technologies and properties of Bi<sub>2</sub>-Te<sub>3</sub> -based thermoelectric materials obtained by the Bridgman method. *Journal of Thermoelectricity*, (3), 44–50. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2021-3-44-50>

3. Rybchakov, D., & Serbyn, M. (2021). Computer method for describing technologies and properties of thermoelectric materials based on Bi<sub>2</sub>-Te<sub>3</sub> obtained by pressing. *Journal of Thermoelectricity*, (4), 5–12. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2021-4-5-12>

4. Rybchakov, D. (2023). Computer method of description of technologies and properties of thermoelectric Bi<sub>2</sub>-Te<sub>3</sub> based material by extrusion method. *Journal of Thermoelectricity*, (1), 66–74 <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2023-1-66-74>

5. Rybchakov, D. (2023). Use of computer simulation for optimization of technological modes of manufacturing thermoelectric materials based on Bi-Te obtained by vertical zone melting method. *Journal of Thermoelectricity*, (2), 81–86. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2023-2-81-86>

6. Rybchakov, D., Manyk, O., & Razinkov, V. (2025). Molecular Aspects of Mechanical Activation of Chemical Processes of Quaternary Systems of Promising Thermoelectric Materials by Halogen Solutions. *Journal of Thermoelectricity*, (3), 29–36. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-3-29-36>

7. Rybchakov, D., & Manyk, O. (2025). Correlation models on the formation of chemical bonds in Bi-Te-Sb-Se-based thermoelectric materials. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 13813, Seventeenth International Conference on Correlation Optics, 138133B (10 November 2025). <https://doi.org/10.1117/12.3093326>

*Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science та Scopus:*

8. Manyk, O., Rybchakov, D., Lysko, V., & Razinkov, V. (2025). Phase Equilibria of Melts of Thermoelectric Materials Based on Bi-Sb-Se-Te. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26(3), 578–583. <https://doi.org/10.15330/pcss.26.3.578-583> (Q3 –

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100981757&tip=sid&clean=0>)

9. Manyk, O., Rybchakov, D., Lysko, V., & Razinkov, V. (2025). Theoretical models of chemical bonding in melts of Bi-Sb-Se-Te based thermoelectric materials. *Chemistry of Solid State*, 26(4), 733–737. <https://doi.org/10.15330/pcss.26.4.733-737> (Q3 –

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100981757&tip=sid&clean=0>)

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. Рибчаков Д.Є. Комп'ютерне моделювання процесу екструзії термоелектричного матеріалу на основі Ві-Те прямокутної форми, Міжнародна науково-практична конференція “Молодіжна наука заради миру та розвитку” 9-11 листопада 2022 року. (м. Чернівці, Україна) С.602-604.

<https://archer.chnu.edu.ua/xmlui/handle/123456789/6979>

2. Rybchakov D. «The Use of Computer Modeling to Optimize the Technological Modes for the Manufacture of Thermoelectric Materials by the Method of Vertical Zone Melting», Modern Problems of Materials Science: collection of scientific papers «MSSE2023» with Proceedings of the International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, 27.09.2023. Lviv, Ukraine: Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine. P. 90-92. <https://www.msse.org.ua/2023/09/15/the-use-of-computer-modeling-to-optimize-the-technological-modes-for-the-manufacture-of-thermoelectric-materials-by-the-method-of-vertical-zone-melting/>

3. Рибчаков Д.Є., Маник О.М. Методика застосування бінарних діаграм стану в потрійних та четвірних системах термоелектричних матеріалів. Конференція для молодих науковців з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2025” 02-03.04.2025р. (Україна, м.Київ, просп. Науки, 41.). С. 29-31. <https://drive.google.com/file/d/1R5O7OOSuI3zTcNTqA3K0RsEhMOBSmwnV/view>

4. Manyk O.M., Rybchakov D.E. Correlation models of chemical bond formation in Bi-Sb-Se-Te-based thermoelectric materials. Correlation Optics 2025. <https://zoom.us/jb/doc/3V8z-4fuRKqCS5KSYIGZGQ/p/238674672746496>

***Патенти України на корисну модель:***

1. Пат. 157789 Україна, МПК В29С48/00 В29С48/78 Н01Н37/00. Спосіб одержання екструдованого термоелектричного матеріалу / Разіньков В.В., Анатичук Л.І., Рибчаков Д.Є. Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України; № u202200078, заявл.10.01.2022; опубл. 27.11.2024, Бюл. № 48. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1828677/>

8. Апробація матеріалів дисертації здійснювалася на таких

конференціях:

1. Міжнародна науково-практична конференція “Молодіжна наука заради миру та розвитку” 9-11 листопада 2022 року (м. Чернівці, Україна), форма участі - дистанційна з публікацією тез.

2. The International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, 27.09.2023. Lviv, Ukraine: Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, форма участі - дистанційна з публікацією тез.

3. Конференція для молодих науковців з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2025” 02-03.04.2025 р. (Україна, м. Київ, просп. Науки, 41), форма участі - дистанційна з публікацією тез.

4. XVII International Conference “Correlation Optics 2025” September 8-12 Chernivtsi, Ukraine, Kotsiubynskoho Street, 2, форма участі - дистанційна з публікацією тез.

#### **9. Оцінка мови і стилю дисертації**

Мова і стиль дисертації відповідають вимогам, що висуваються до праць такого рівня.

#### **10. Відповідність змісту дисертації спеціальності з відповідної галузі знань, з якої вона подається до захисту**

Зміст дисертації відповідає чинним вимогам до оформлення дисертації, встановленим освітньо-науковою програмою «Прикладна фізика та наноматеріали» галузі знань 10 – Природничі науки, спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

#### **11. Дотримання нормативних вимог щодо оформлення дисертації**

Нормативні вимоги щодо оформлення дисертації дотримані повністю.

#### **Рекомендації дисертації до захисту**

Дисертаційна робота Рибчакова Дениса Євгенійовича «Вплив фазової стабільності та мікроструктури системи Bi-Te-Sb-Se на термоелектричні

властивості екструдованих матеріалів», подана на здобуття доктора філософії у галузі знань 10 – Природничі науки» за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали» за її актуальністю, науково-теоретичним рівнем, новизною постановки та розв'язання проблеми, практичним значенням отриманих результатів 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 КМУ від 12.01.2022 р. №44 (зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ №507 від 03.05.2024 р.).

За результатами публічної презентації результатів дисертації та їх обговорення на засіданні кафедри термоелектрики та медичної фізики навчально-наукового інституту фізико-технічних та комп'ютерних наук Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича 13 березня 2026 року дисертацію Рибчакова Дениса Євгенійовича рекомендовано до захисту в разовій спеціалізованій вченій раді для здобуття ступеня доктора філософії у галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

Голова засідання,  
кандидат фізико-математичних наук,  
завідувач кафедри термоелектрики  
та медичної фізики ННІФТКН  
Чернівецького  
національного університету  
імені Юрія Федьковича

25 березня 2026 р.

  
  
Роман КОБИЛЯНСЬКИЙ

Підпис   
Учений секретар Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича  
" 25 " березня 2026 р.