

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Кречун Марія Миколаївна

УДК 621.362.1:544.344.015.032.1

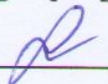
ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ ФАЗОВОЇ СТАБІЛЬНОСТІ СИСТЕМИ Fe–Ni–Cr–W НА
ФОРМУВАННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ АНТИДИФУЗІЙНИХ СТРУКТУР У
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧАХ ЕНЕРГІЇ НА ОСНОВІ
МАТЕРІАЛІВ Bi–Te**

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  М. М. Кречун

Науковий керівник – **Маник Орест Миколайович**, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Чернівці – 2026

АНОТАЦІЯ

Кречун М. М. Вплив фазової стабільності системи Fe–Ni–Cr–W на формування гальванічних антидифузійних структур у термоелектричних перетворювачах енергії на основі матеріалів Bi–Te. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» (10 – Природничі науки). – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, 2026.

Дисертація присвячена теоретичному вивченню впливу фазової стабільності системи Fe–Ni–Cr–W на формування гальванічних антидифузійних структур у термоелектричних перетворювачах енергії на основі матеріалів Bi–Te. Робота спрямована на обґрунтування складу антидифузійних шарів, здатних забезпечити структурну та фазову стабільність контактних з'єднань і підвищити довговічність термоелектричних модулів. Дослідження виконувались з використанням методів аналізу фазових діаграм стану подвійних та побудови потрібних і четвертих систем, а також розрахункового аналізу параметрів хімічного зв'язку: ефективних радіусів, ефективних зарядів та енергій дисоціації (енергій міжатомної взаємодії).

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів. Наведено дані про публікації, апробацію результатів, особистий внесок здобувача, а також описано структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **першому** розділі дисертації приведено огляд та аналіз сучасних наукових досліджень, присвячених теоретичним та експериментальним аспектам термоелектричного перетворення енергії. Детально розглянуто структурно-електронні властивості матеріалів на основі Bi₂Te₃, а також хімічний зв'язок і його вплив на формування контактних з'єднань. Проаналізовано основні варіанти конструкцій термоелектричних модулів і проблеми контактних з'єднань, що виникають у процесі експлуатації. Показано, що міжфазна дифузія та термічні напруження є ключовими чинниками деградації контактів при тривалій

експлуатації. Також у розділі розглянуто сучасні підходи до запобігання дифузійній деградації контактних з'єднань, зокрема використання антидифузійних бар'єрів. Обґрунтовано доцільність застосування багатокомпонентних систем на основі перехідних металів як перспективних матеріалів для підвищення стабільності контактів. Окремо наголошено на важливості обґрунтування вибору системи Fe–Ni–Cr–W як основи для формування антидифузійних шарів і показано роль фазових діаграм стану у виборі матеріалів для гальванічної комутації. Обґрунтовано доцільність застосування гальванічно сформованих антидифузійних шарів і комутаційних структур як альтернативи традиційним з'єднанням, що забезпечує зниження контактного опору, технологічну гнучкість та сумісність із матеріалами на основі Bi–Te.

У **другому** розділі роботи розглядається питання фазових діаграм рівноваги бінарних систем на основі Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W та Cr–W, а також систем Bi–Te, Bi–Sn та Sn–Te з урахуванням їх взаємодії в умовах формування контактних з'єднань. Проаналізовано області існування твердих розчинів та межі фазової стабільності компонентів. Запропоновано теоретичну модель впорядковуваних сплавів Bi–Sn–Te, яка дозволяє описувати структурно-електронні особливості матеріалів та враховувати їх при формуванні контактних і бар'єрних шарів. Показано, що в системах Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te наявні низькотемпературні інваріантні перетворення та інтерметалічні фази, утворення яких може призводити до деградації контактів. Це обґрунтовує необхідність використання захисних антидифузійних шарів між матеріалами на основі Bi₂Te₃ та металами. Встановлено, що системи на основі Fe, Ni, Cr, W характеризуються широкими однофазними областями, тоді як взаємодія компонентів у системі Bi–Te–Sn може призводити до утворення небажаних фаз у контактній зоні, що зумовлює необхідність застосування антидифузійних покриттів. Отримані результати аналізу фазових діаграм створюють теоретичне підґрунтя для вибору багатокомпонентної системи Fe–Ni–Cr–W як основи антидифузійних шарів і визначають допустимі інтервали складу та умови їх формування, що є основою для подальших експериментальних досліджень.

У **третьому** розділі застосовано методику побудови багатокомпонентних фазових діаграм стану для аналізу фазової стабільності систем, оптимальних для формування антидифузійних шарів у термоелектричних модулях. Побудовано та проаналізовано потрібні діаграми стану систем Bi–Sn–Te, Fe–Ni–Cr, Fe–Ni–W, Ni–Cr–W та Fe–Cr–W, а також ізотермічні перерізи четверної системи Fe–Ni–Cr–W. На основі аналізу системи Bi–Sn–Te встановлено відсутність широких областей стабільних твердих розчинів і наявність низькотемпературних рівноваг, що створює ризик формування небажаних фаз у контактній зоні та підтверджує необхідність ізоляції матеріалів на основі Bi_2Te_3 від компонентів припою. Показано, що системи Fe–Ni–Cr, Fe–Ni–W, Ni–Cr–W та Fe–Cr–W містять області твердих розчинів, оптимальних для формування антидифузійних шарів, однак введення вольфраму супроводжується звуженням цих областей і можливістю утворення двофазних станів. Це зумовлює необхідність контролю вмісту W у складі антидифузійних шарів. Аналіз четверної системи Fe–Ni–Cr–W дозволив визначити області фазової стабільності; оптимальними є покриття на основі Fe–Ni–Cr з обмеженим вмістом вольфраму. Запропоновано кореляційні моделі, що пов'язують параметри хімічного зв'язку (ефективні радіуси, ефективні заряди атомів та енергії дисоціації) з фазовою стабільністю та технологічними характеристиками контактних шарів, що дає змогу прогнозувати ефективність антидифузійних і комутаційних структур у термоелектричних перетворювачах.

У **четвертому** розділі виконано розрахунковий аналіз параметрів хімічного зв'язку в системі Fe–Ni–Cr–W та при взаємодії її компонентів з компонентами термоелектричного матеріалу і припою – Bi, Te та Sn. Проаналізовано ефективні радіуси, ефективні заряди атомів та енергії дисоціації, як ключові параметри міжатомної взаємодії. Сукупне врахування розмірних і електронних параметрів дозволило кількісно оцінити енергію зв'язку та визначити характер взаємодії між компонентами контактної системи. Показано, що міжатомна взаємодія між компонентами в системах Fe–Ni–Cr–W та Bi–Sn–Te є визначальним фактором деградації контактних з'єднань, що обґрунтовує необхідність застосування

антидифузійних покриттів. Послідовний аналіз ефективних радіусів, ефективних зарядів та енергії дисоціації формує єдину систему параметрів, яка дозволяє інтерпретувати закономірності фазового утворення та процеси формування антидифузійних шарів у межах концепції квантової гальванохімії.

У роботі встановлено, що поєднання аналізу фазових діаграм із параметрами хімічного зв'язку є ефективним інструментом для обґрунтування складу антидифузійних шарів і прогнозування їх стабільності у термоелектричних модулях. Оптимізація складу та конструкції контактних елементів сприяє підвищенню їх термічної та механічної стійкості, що підтверджує функціональну роль бар'єрних шарів і комутаційних структур у забезпеченні довговічності термоелектричних модулів.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані результати будуть використані для обґрунтування вибору складу ефективних антидифузійних шарів у технологіях виготовлення, особливо надійних термоелектричних модулів на основі телуриду вісмуту. Встановлені закономірності взаємозв'язку між параметрами хімічного зв'язку та фазовою стабільністю забезпечують оптимізований підбір компонентів покриття з урахуванням їх дифузійної інертності, електропровідності та сумісності з термоелектричним матеріалом і припоєм. Запропонований підхід до аналізу параметрів хімічного зв'язку може бути застосований при оптимізації режимів гальванічного осадження (склад електроліту, концентраційні співвідношення компонентів, густина струму), що забезпечує формування структурно однорідних і термічно стабільних бар'єрних шарів. Це сприяє зниженню контактного електричного опору, обмеженню міжфазної взаємодії та підвищенню ресурсу роботи модулів у тривалих і циклічних теплових режимах. Результати дисертації можуть бути впроваджені при проектуванні багатошарових металевих покриттів для термоелектричних перетворювачів енергії з підвищеною термічною та дифузійною стабільністю.

Ключові слова: напівпровідник, термоелектричні матеріали, наноструктура, тверді розчини, телуриди, n- p- типи, опір, контакт, хімічний зв'язок, бінарні

сполуки, теоретичні моделі, квантові закономірності, електронна густина, діаграми стану, матричний метод.

ABSTRACT

Krechun. M. The influence of the phase stability of the Fe–Ni–Cr–W system on the formation of galvanic anti-diffusion structures in thermoelectric energy converters based on Bi–Te materials. – Qualified scientific work as a manuscript.

Thesis on search for the Doctor of Philosophy degree in specialty 105 «Applied Physics and Nanomaterials» (10 – Natural Sciences). – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2026.

The dissertation is devoted to the theoretical study of the influence of the phase stability of the Fe–Ni–Cr–W system on the formation of galvanic anti-diffusion structures in thermoelectric energy converters based on Bi–Te materials. The work is aimed at substantiating the composition of anti-diffusion layers capable of ensuring the structural and phase stability of contact connections and increasing the durability of thermoelectric modules. The research was carried out using methods of analyzing phase diagrams of binary states and constructing ternary and quaternary systems, as well as computational analysis of chemical bond parameters: effective radii, effective charges and dissociation energies (interatomic interaction energies).

The introduction substantiates the relevance of the dissertation topic, formulates the goal and objectives of the research, determines the scientific novelty and practical value of the results obtained. It provides data on publications, testing of the results, the personal contribution of the applicant, and also describes the structure and scope of the dissertation work.

The first chapter focuses of the dissertation provides a review and analysis of modern scientific research devoted to theoretical and experimental aspects of thermoelectric energy conversion. The structural and electronic properties of materials based on Bi₂Te₃ are considered in detail, as well as the chemical bond and its influence on the formation of contact joints. The main variants of thermoelectric module designs and the problems of contact joints that arise during operation are analyzed. It is shown

that interfacial diffusion and thermal stresses are key factors in the degradation of contacts during long-term operation. The section also considers modern approaches to preventing diffusion degradation of contact joints, in particular the use of anti-diffusion barriers. The feasibility of using multi-component systems based on transition metals as promising materials for increasing the stability of contacts is substantiated. The importance of substantiating the choice of the Fe–Ni–Cr–W system as the basis for the formation of anti-diffusion layers is separately emphasized and the role of phase diagrams in the selection of materials for galvanic switching is shown. The feasibility of using galvanically formed anti-diffusion layers and switching structures as an alternative to traditional connections, which provides reduced contact resistance, technological flexibility, and compatibility with Bi–Te-based materials, is substantiated.

The second chapter focuses of the work considers the issue of phase diagrams of equilibrium of binary systems based on Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W and Cr–W, as well as the Bi–Te, Bi–Sn and Sn–Te systems, taking into account their interaction under the conditions of the formation of contact joints. The regions of existence of solid solutions and the limits of phase stability of the components are analyzed. A theoretical model of ordered Bi–Sn–Te alloys is proposed, which allows describing the structural and electronic features of materials and taking them into account when forming contact and barrier layers. It is shown that in the Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te systems there are low-temperature invariant transformations and intermetallic phases, the formation of which can lead to contact degradation. This justifies the need to use protective anti-diffusion layers between materials based on Bi₂Te₃ and metals. It has been established that systems based on Fe, Ni, Cr, W are characterized by wide single-phase regions, while the interaction of components in the Bi–Te–Sn system can lead to the formation of undesirable phases in the contact zone, which necessitates the use of anti-diffusion coatings. The obtained results of the analysis of phase diagrams create a theoretical basis for the selection of the multi-component system Fe–Ni–Cr–W as the basis of anti-diffusion layers and determine the permissible composition intervals and conditions for their formation, which is the basis for further experimental studies.

The third chapter focuses the method of constructing multicomponent phase diagrams of state is applied to analyze the phase stability of systems optimal for the formation of anti-diffusion layers in thermoelectric modules. Ternary phase diagrams of the Bi–Sn–Te, Fe–Ni–Cr, Fe–Ni–W, Ni–Cr–W and Fe–Cr–W systems, as well as isothermal sections of the Fe–Ni–Cr–W quaternary system, were constructed and analyzed. Based on the analysis of the Bi–Sn–Te system, the absence of wide regions of stable solid solutions and the presence of low-temperature equilibria were established, which creates the risk of the formation of undesirable phases in the contact zone and confirms the need to isolate materials based on Bi_2Te_3 from the solder components. It is shown that the Fe–Ni–Cr, Fe–Ni–W, Ni–Cr–W and Fe–Cr–W systems contain regions of solid solution regions optimal for the formation of anti-diffusion layers; however, the introduction of tungsten is accompanied by a narrowing of these regions and the potential for dual-phase state formation. This necessitates the control of the W content in the anti-diffusion layers. Analysis of the quaternary system Fe–Ni–Cr–W allowed us to determine the regions of phase stability; the optimal coatings are based on Fe–Ni–Cr with a limited tungsten content. Correlation models are proposed that link the parameters of chemical bonding (effective radii, effective atomic charges and dissociation energies) with the phase stability and technological characteristics of contact layers, which makes it possible to predict the effectiveness of anti-diffusion and switching structures in thermoelectric converters.

The fourth chapter focuses a computational analysis of the chemical bond parameters in the Fe–Ni–Cr–W system and the interaction of its components with the components of the thermoelectric material and solder – Bi, Te and Sn was performed. The effective radii, effective charges of atoms and dissociation energies were analyzed as key parameters of interatomic interaction. The combined consideration of dimensional and electronic parameters allowed us to quantitatively estimate the bond energy and determine the nature of the interaction between the components of the contact system. It was shown that the interatomic interaction between the components in the Fe–Ni–Cr–W and Bi–Sn–Te systems is a determining factor in the degradation of contact joints, which justifies the need to use anti-diffusion coatings. A sequential analysis of the effective

radii, effective charges and dissociation energies forms a single system of parameters that allows us to interpret the regularities of phase formation and the processes of formation of anti-diffusion layers within the concept of quantum galvanochemistry.

The work found that the combination of phase diagram analysis with chemical bonding parameters is an effective tool for substantiating the composition of anti-diffusion layers and predicting their stability in thermoelectric modules. Optimization of the composition and design of contact elements contributes to increasing their thermal and mechanical stability, which confirms the functional role of barrier layers and switching structures in ensuring the durability of thermoelectric modules.

Practical significance of the obtained results

The results obtained will be used to justify the choice of the composition of effective anti-diffusion layers in manufacturing technologies, especially reliable thermoelectric modules based on bismuth telluride. The established patterns of the relationship between the parameters of chemical bonding and phase stability provide an optimized selection of coating components, taking into account their diffusion inertness, electrical conductivity and compatibility with the thermoelectric material and solder. The proposed approach to the analysis of chemical bonding parameters can be used to optimize galvanic deposition modes (electrolyte composition, concentration ratios of components, current density), which ensures the formation of structurally homogeneous and thermally stable barrier layers. This contributes to a decrease in contact electrical resistance, limitation of interphase interaction and an increase in the service life of modules in long-term and cyclic thermal modes. The results of the dissertation can be implemented in the design of multilayer metal coatings for thermoelectric energy converters with increased thermal and diffusion stability.

Keywords: semiconductor, thermoelectric materials, nanostructure, solid solutions, tellurides, n- p- types, resistance, contacts, chemical bonding, binary compounds, theoretical models, quantum laws, electron density, phase diagrams, matrix method.

Список публікацій за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus:

1. Krechun M., Manyk O. Correlation models of anti-diffusion and connecting structures in thermoelectric energy converters. *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. Seventeenth International Conference on Correlation Optics*. 2025. Vol. 13813. P. 138133O. <https://doi.org/10.1117/12.3093673> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та здійснено побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей; Маник О. М.: обговорення результатів). (Scopus).

2. Manyk O. M., Krechun M. M., Razinkov V. V. Theoretical models of anti-diffusion layers of ternary Fe–Ni–W systems in thermoelectric energy converters. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No. 2. P. 25-35. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-2-25-35> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: виконано розрахунки параметрів хімічних зв'язків у системі Fe-Ni-W; Маник О. М. та Разінков В. В.: обговорення результатів). (Scopus).

3. Razinkov V. V., Kuz R. V., Krechun M. M. Ways to increase the resistance of thermoelectric cooling modules to mechanical impacts. *Journal of Thermoelectricity*. 2024. No. 4. P. 40-49. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2024-4-40-49> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: електрохімічне формування бандажного антидифузійного покриття та експериментальна перевірка його ефективності; Кузь Р. В.: комп'ютерне моделювання термоелементів з бандажним антидифузійним покриттям; Разінков В. В.: обговорення результатів). (Scopus).

4. Anatychuk L. I., Lysko V. V., Zaparov S. F., Krechun M. M. Methods and equipment for the preparation of samples of thermoelectric material for measuring their properties by the absolute method. *Journal of Thermoelectricity*. 2022. No. 3-4. P. 31-42. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2022-3-4-31-42> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: технологічна підготовка зразків та електрохімічне формування контактних

структур; Анатичук Л. І.: постановка задачі дослідження, аналіз та обговорення результатів; Лисько В. В.: методологія вимірювань та аналіз похибок; Запаров С. Ф.: розробка обладнання для підготовки зразків). (Scopus).

5. Krechun M. M., Manyk O. M., Razinkov V. V. Study of Fe–W–Cr and Ni–Cr–W Systems for the Development of High-Quality Anti-Diffusion Coatings. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No. 4. P. 76-81. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-4-76-81> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: виконано розрахунки параметрів хімічних зв'язків у системі Fe–W–Cr та Ni–Cr–W; Маник О. М. та Разіньков В. В.: обговорення результатів). (Scopus).

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

6. Manyk O. M., Krechun M. M., Lysko V. V., Razinkov V. V. Theoretical models of ordered alloys of Bi–Sn–Te based thermoelectric materials. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2025. Vol. 26, No. 2. P. 370-376. <https://doi.org/10.15330/pcss.26.2.370-376> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: виконання розрахунків, аналіз результатів і їх інтерпретація з позицій технології комутації термоелементів; Маник О. М.: формування системи рівнянь для розрахунку ефективних радіусів та енергій міжатомної взаємодії, обговорення результатів; Лисько В. В.: узагальнення результатів у контексті практичного застосування для термоелектричних модулів, обговорення результатів; Разіньков В. В.: узагальнення результатів у контексті практичного застосування для термоелектричних модулів, обговорення результатів). (Web of Science, Scopus).

7. Krechun M. M. Galvanic Interconnects for Thermoelectric Cooling Modules. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, No. 1. P. 83-88. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.1.88>. (Web of Science, Scopus).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Krechun M. M. Manyk O. M. Theoretical models of anti-diffusion layers and phase transitions in quaternary systems Fe–Ni–Cr–W. *XX International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. Materials. / Ed. by L.I. Nykyruy, T. S. Potiatynnyk, M. D. Krainova, I. R. Mishchuk. (Ivano-Frankivsk, October 06-10, 2025). Ivano-Frankivsk: Publisher Vasyl Stefanyk Carpathian National University, 2025. P. 77. https://conference.pnu.edu.ua/icpttfn/wp-content/uploads/sites/10/2025/11/Abstract-book_ICPTTFN-XX_2025.pdf (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та здійснено побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей; Маник О. М.: обговорення результатів).
2. Manyk O. M., Krechun M. M. Correlation models of anti-diffusion and connecting structures in thermoelectric energy converters. *Correlation Optics 2025*, Chernivtsi, Ukraine, September 8-12, 2025. <https://zoom.us/jb/doc/sRb3cYGvT5O7e9hacZYzSQ/p/238256191242240> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та здійснено побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей; Маник О. М.: обговорення результатів).
3. Кречун М. М., Маник О. М. Кореляційні моделі антидифузійних і комутаційних структур на основі Fe–Ni–Cr. *Актуальні проблеми фундаментальних наук (АПФН-2025)*: матеріали VI Міжнародної наукової конференції, присвяченої пам'яті Джордано Бруно (09-12 червня 2025 р., Луцьк – Світязь, Україна). Луцьк: Вежа-Друк, 2025. С.85-88. <http://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/28719> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та здійснено побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей; Маник О. М.: обговорення результатів).
4. Кречун М. М., Маник О. М. Теоретичні моделі фазової рівноваги потрійної термоелектричної системи Bi–Sn–Te. *Лашкарівські читання – 2025*: матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю (м. Київ, 3-4 квітня 2025 р.). С. 27-28.

<https://drive.google.com/file/d/1R5O7OOSuI3zTcNTqA3K0RsEhMOBSmwnV/view>

(Внесок авторів: **Кречун М. М.**: проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та здійснено побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей; Маник О. М.: обговорення результатів).

5. Кречун М. М. Гальванічні комутації для термоелектричних генераторних модулів. *Лашкарівські читання – 2024*: матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю (м. Київ, 4 квітня 2024 р.). С. 85-86. https://drive.google.com/file/d/1fU15ao7F_qCoqB_hBhs37vhWnsb9n-iI/view.

6. Кречун М. М. Гальванічний метод комутації для термоелектричних модулів. *Молодіжна наука заради миру та розвитку*: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої Всесвітньому дню науки (м. Чернівці, 9-11 листопада 2022 р.). Чернівці. 2022. С. 325-328. <https://archer.chnu.edu.ua/xmlui/handle/123456789/6979>.

Патенти на корисні моделі:

1. Багатошарова антидифузійна структура: пат. 116269 Україна: C25D3/00, C25D3/12, C25D5/00, C25D5/10. № u201612658; заявл. 12.12.2016; опубл. 10.05.2017, Бюл. № 9. Антонюк В. В., Скрипський І. М., Сліпенюк О. Т., Кречун М. М. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/359823/> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: участь у розробленні технології формування багатошарової антидифузійної структури, експериментальна реалізація гальванічного осадження шарів, підбір режимів нанесення та аналіз отриманих покриттів; Антонюк В. В.: формування технічної ідеї та конструктивного рішення багатошарової структури; Скрипський І. М.: участь у розробленні складів електролітів та оптимізації технологічних параметрів осадження; Сліпенюк О. Т.: експериментальна перевірка ефективності антидифузійної структури та оцінка її експлуатаційних характеристик).

2. Спосіб формування антидифузійного бар'єрного шару на комутаційних пластинах: пат. 123764 Україна: C25F3/00, H01L35/00. № u201708558; заявл. 21.08.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. № 5. Антонюк В. В., Скрипський І. М.,

Сліпенюк О. Т., Кречун М. М. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/689101/> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: участь у розробленні технології формування антидифузійного шару на комутаційних пластинах, експериментальна реалізація осадження покриттів; Антонюк В. В.: формування технічної ідеї та конструктивного рішення осадження антидифузійного бар'єрного шару на комутаційних пластинах, обговорення результатів; Скрипський І. М.: участь у розробленні складів електролітів та оптимізації технологічних параметрів осадження; Сліпенюк О. Т.: експериментальна перевірка ефективності антидифузійних шарів).

3. Спосіб травлення поверхні термоелектричного матеріалу Р-типу на основі Bi_2Te_3 : пат 132658 Україна: C25F3/00, H01L35/00. № u201808109; заявл. 23.07.2018; опубл. 11.03.2019, Бюл. № 5. Антонюк В. В., Сліпенюк О. Т., Мицканюк Н. В., Кречун М. М. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1281614/> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: участь у розробленні технологічних режимів травлення поверхні термоелектричного матеріалу, проведення експериментальної апробації способу; Антонюк В. В.: формування технічної ідеї способу травлення та визначення основних технологічних принципів його реалізації; Сліпенюк О. Т.: підбір складу травильного розчину та оптимізація технологічних параметрів процесу; Мицканюк Н. В.: експериментальна перевірка відтворюваності способу та оцінка його ефективності щодо підвищення адгезії контактних шарів).

4. Спосіб осадження бар'єрного антидифузійного покриття на поверхню термоелектричного матеріалу BiTe (Р-тип): пат. 142968 Україна: C25D5/00, H01L35/00; № u201911324; заявл. 21.11.2019; опубл. 10.07.2020, Бюл. № 13. Антонюк В. В., Сліпенюк О. Т., Кречун М. М. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1442870/> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: розробка та експериментальна реалізація режимів осадження бар'єрного антидифузійного покриття; Антонюк В. В.: формування технічної ідеї та конструктивного рішення осадження антидифузійного бар'єрного покриття, обговорення результатів; Сліпенюк О. Т.: оптимізація складу електроліту та технологічних параметрів процесу).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕНЕРГІЇ.....	25
1.1. Структурно-електронні властивості матеріалів на основі Bi_2Te_3	25
1.2. Хімічний зв'язок і його вплив на формування контактних з'єднань	27
1.3. Варіанти конструкцій термоелектричного модуля і проблеми контактних з'єднань	30
1.4. Сучасні підходи до запобігання дифузійній деградації контактів у термоелектричних модулях на основі Bi-Te	34
1.5. Обґрунтування вибору системи Fe-Ni-Cr-W як основи для антидифузійних шарів	37
1.6. Діаграми стану як основа вибору матеріалів для гальванічної комутації	41
Висновки до 1 розділу	43
РОЗДІЛ 2 АНАЛІЗ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ СТАНУ ПІДСИСТЕМ Fe-Ni-Cr-W ТА ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З Bi, Sn ТА Te В УМОВАХ ГАЛЬВАНІЧНОГО ФОРМУВАННЯ АНТИДИФУЗІЙНИХ ШАРІВ	45
2.1. Аналіз бінарних діаграм стану систем Bi-Te , Bi-Sn , Sn-Te	45
2.2. Бінарні підсистеми Fe-Ni , Cr-Fe , Ni-Cr з широкими областями твердих розчинів	51
2.3. Бінарні підсистеми Fe-W , Ni-W , Cr-W з обмеженою розчинністю та інтерметалічними фазами.....	56
2.4. Узагальнення результатів аналізу фазових діаграм для вибору складу та умов гальванічного формування антидифузійних шарів.....	62
Висновки до 2 розділу	63
РОЗДІЛ 3 ПОБУДОВА ТА АНАЛІЗ ПОТРІЙНИХ І ЧЕТВЕРНОЇ ДІАГРАМ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe-Ni-Cr-W	64
3.1. Методика розрахунку та побудови багатокомпонентних фазових діаграм	64

3.2. Побудова та аналіз потрійних діаграм стану	66
3.2.1. Діаграма стану <i>Bi–Sn–Te</i>	67
3.2.2. Діаграма стану <i>Fe–Ni–W</i>	73
3.2.3. Діаграма стану <i>Fe–Ni–Cr</i>	75
3.2.4. Діаграма стану <i>Ni–Cr–W</i>	78
3.2.5. Діаграма стану <i>Fe–Cr–W</i>	80
3.3. Побудова четверної діаграми стану <i>Fe–Ni–Cr–W</i>	83
Висновки до 3 розділу	87
РОЗДІЛ 4. РОЗРАХУНКОВИЙ АНАЛІЗ ПАРАМЕТРІВ ХІМІЧНОГО	
ЗВ'ЯЗКУ В СИСТЕМАХ <i>Fe–Ni–Cr–W</i> ТА ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З <i>Bi</i>, <i>Te</i> ТА <i>Sn</i>.....	89
4.1. Загальна методика розрахунку параметрів хімічного зв'язку (R_{U_i} , Δq_i , $D(\varphi_i)$)	90
4.2. Розрахунок та аналіз параметрів хімічного зв'язку в елементах антидифузійного шару <i>Fe–Ni–Cr–W</i>	94
4.3. Розрахунок та аналіз параметрів хімічного зв'язку у компонентах термоелектричного матеріалу та припою (<i>Bi</i> , <i>Te</i> , <i>Sn</i>)	101
4.4. Роль параметрів хімічного зв'язку у фазовій стабільності та антидифузійній ефективності покриттів	110
Висновки до 4 розділу	128
ВИСНОВКИ	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132
ДОДАТКИ.....	152

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ТЕМ – термоелектричний матеріал

Bi_2Te_3 – телурид вісмуту

ТЕП – термоелектричний перетворювач енергії

Fe – залізо

Ni – нікель

Cr – хром

W – вольфрам

Bi – вісмут

Te – телур

Sn – олово

R_{U_i} – ефективний радіус

Δq_i – ефективний заряд

$D(\varphi_i)$ – енергія дисоціації (енергія міжатомної взаємодії)

BCC (body-centered cubic) – об’ємноцентрована кубічна ґратка

ОЦК – об’ємноцентрована ґратка

FCC (face-centered cubic) – гранецентрована кубічна ґратка

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Термоелектричні перетворювачі енергії (ТЕП) є пристроями, що забезпечують безпосереднє перетворення теплової енергії в електричну та навпаки на основі ефектів Зеєбека, Пельтьє та Томсона [1]. Основними перевагами ТЕП є: відсутність рухомих частин і, як наслідок, висока механічна надійність; компактність і можливість інтеграції в електронні системи; здатність працювати у широкому діапазоні температур; екологічна чистота та безшумність роботи [2].

Ці властивості зумовлюють широке застосування ТЕП у системах рекуперації тепла, охолодженні електроніки, автономних джерелах живлення, космічній техніці, а також в оптико-електронних системах інфрачервоного діапазону з термоелектричним охолодженням [3]. Проте масове впровадження термоелектричних модулів обмежене проблемами, пов'язаними як із матеріалами, так і з конструктивними елементами [4, 5]. Ефективність і довговічність модулів визначаються не лише величиною добротності ZT , але й якістю контактних з'єднань між напівпровідниковими гілками та металевими електродами. Найбільш критичним чинником є взаємна дифузія атомів на межі «термоелектричний матеріал (ТЕМ) – металевий контакт», що призводить до утворення інтерметалічних сполук, зростання опору та деградації модуля. При цьому особливу увагу слід приділяти небажаним електричним і тепловим опорам, оскільки їхнє значне зростання може суттєво знизити максимальну енергетичну ефективність термоелектричних генераторних модулів та модулів охолодження на основі матеріалів Bi_2Te_3 .

Термоелектричні матеріали р- ($\text{Bi}_{0,1}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$) та n-типів ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$) провідності займають особливе місце серед низькотемпературних термоелектричних матеріалів [1], що зумовлено особливостями їх хімічного зв'язку та електронної структури. Зміна концентрації вихідних елементів призводить до утворення твердих фаз змінного складу з кристалічними

структурами різного ступеня впорядкованості – від щільноупакованих ґраток до шаруватих структур.

У таких системах спостерігається зміна хімічного зв'язку – від переважно металевого у вихідних компонентах до ковалентного у сполуках і проміжного в твердих розчинах. Така модифікація міжатомної взаємодії визначає особливості фазових перетворень і структурного упорядкування в розплавах і сплавах, що, у свою чергу, формує фізико-хімічні властивості матеріалів.

Складність потрійних систем полягає у їх нелінійному, багатофакторному характері, де концентраційні, структурні та електронні параметри взаємопов'язані. Традиційні теоретичні підходи, розроблені для простих бінарних систем, не забезпечують повного опису умов формування заданих властивостей з перспективою їх зміни в потрібному напрямку.

У зв'язку з цим розроблення технологічних режимів синтезу матеріалів на основі потрійних систем потребує нових підходів для розв'язання багатофакторних задач. Особливістю такого підходу є можливість постановки оберненої задачі: вихідними задаються необхідні значення фізичних параметрів матеріалу, а результатом досліджень стає визначення оптимальних технологічних умов його отримання. Це створює передумови для теоретичного опису процесів фазового утворення та оптимізації синтезу матеріалів на основі потрійних систем.

Не менш важливою є проблема формування контактних з'єднань при виготовленні термоелектричних генераторів та охолоджувачів, створення яких потребує розв'язання комплексу матеріалознавчих і технологічних завдань. Одним із ключових етапів є створення надійних антидифузійних покриттів і комутаційних структур [6].

Це зумовило необхідність розроблення теоретичних моделей антидифузійних і комутаційних структур на основі четверної системи Fe–Ni–Cr–W, які об'єднують термодинамічні, статистичні і квантово-механічні закономірності в єдину систему опису міжфазної взаємодії з позицій хімічного зв'язку.

Враховуючи широкі можливості практичного використання багатокомпонентних систем, особливого значення набувають дослідження стабільності параметрів матеріалів та створення приладів на їх основі. У цьому контексті фундаментальні дослідження фізики та технології отримання багатокомпонентних твердих розчинів на основі потрібних та четвертих систем належать до актуальних проблем.

У дисертаційній роботі ці задачі розв'язано шляхом синтезу фізичних властивостей матеріалів і квантових закономірностей міжатоної взаємодії з позицій хімічного зв'язку. Такий підхід дозволив об'єднати аналіз фазових діаграм стану з розрахунками параметрів хімічного зв'язку для обґрунтування складу антидифузійних шарів для контактних з'єднань з термоелектричними матеріалами.

Предметом дослідження є фазові рівноваги, параметри хімічного зв'язку та особливості міжатоної взаємодії у системі Fe–Ni–Cr–W при їх взаємодії з компонентами термоелектричного матеріалу.

Об'єктом дослідження є багатокомпонентні металеві системи на основі Fe–Ni–Cr–W при їх взаємодії у термоелектричних модулях на основі матеріалів Bi–Te та припоями на основі Sn.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами

Результати, які 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).

Мета дослідження полягає у теоретичному обґрунтуванні складу антидифузійних шарів на основі 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.

Завдання, які виконані для досягнення поставленої мети:

1. Проаналізувати структурно-електронні властивості матеріалів на основі Bi_2Te_3 та роль хімічного зв'язку у формуванні контактних з'єднань.

2. Виконати аналіз бінарних діаграм стану систем Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W, Cr–W, а також систем Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te з урахуванням їх взаємодії в умовах формування контактних з'єднань.

3. Побудувати та проаналізувати ізотермічні перерізи потрібних фазових діаграм стану систем Bi–Sn–Te, Fe–Ni–Cr, Fe–Ni–W, Ni–Cr–W та Fe–Cr–W.

4. Побудувати та проаналізувати ізотермічні перерізи четверної системи Fe–Ni–Cr–W.

5. Виконати розрахунковий аналіз параметрів хімічного зв'язку (ефективні заряди атомів, ефективні радіуси та енергії дисоціації) для елементів антидифузійного шару (Fe, Ni, Cr, W) та компонентів термоелектричного матеріалу (Bi, Te) і припою (Sn).

Методи дослідження

Дослідження виконувались з використанням методів аналізу фазових діаграм стану подвійних та побудови потрібних і четверних систем, а також розрахункового аналізу параметрів хімічного зв'язку: ефективних радіусів, ефективних зарядів та енергій дисоціації (енергій міжатомної взаємодії).

Наукова новизна результатів, викладених у дисертації, полягає в тому, що вперше:

1. Обґрунтовано доцільність застосування гальванічно сформованих комутаційних структур як альтернативи традиційним з'єднанням, що забезпечує зниження контактного опору, технологічну гнучкість та сумісність із матеріалами на основі Bi–Te.

2. Запропоновано теоретичну модель впорядкованих сплавів Bi–Sn–Te, яка дозволяє описувати структурно-електронні особливості матеріалів та враховувати їх при формуванні контактних і бар'єрних 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. На основі аналізу фазових рівноваг та міжатомних взаємодій у системах Fe–W–Cr та Ni–Cr–W встановлено закономірності формування стабільних твердорозчинних та інтерметалідних областей, що забезпечують високий дифузійний опір і можуть бути використані як функціональна основа антидифузійних покриттів у термоелектричних модулях.

5. Побудовано теоретичну модель фазового утворення та структурної впорядкованості в системі Fe–Ni–W, яка пояснює механізми підвищення термічної та дифузійної стабільності антидифузійних шарів у термоелектричних модулях.

6. Застосовано розрахунковий аналіз параметрів хімічного зв'язку як критерій оцінки фазової сумісності антидифузійних шарів із термоелектричними матеріалами. Показано, що міжатомна взаємодія між компонентами систем Fe–Ni–Cr–W та Bi–Sn–Te є визначальним фактором деградації контактних з'єднань, що обґрунтовує необхідність застосування антидифузійних покриттів.

7. Встановлено, що оптимізація конструкції контактних і з'єднувальних елементів дозволяє підвищити стійкість термоелектричних модулів до механічних навантажень, що підтверджує функціональну роль бар'єрних і комутаційних шарів у забезпеченні довговічності пристроїв.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані результати будуть використані для обґрунтування вибору складу ефективних антидифузійних шарів у технологіях виготовлення, особливо надійних термоелектричних модулів на основі телуриду вісмуту. Встановлені закономірності взаємозв'язку між параметрами хімічного зв'язку та фазовою стабільністю забезпечують оптимізований підбір компонентів покриття з урахуванням їх дифузійної інертності, електропровідності та сумісності з термоелектричним матеріалом і припоєм.

Запропонований підхід до аналізу параметрів хімічного зв'язку може бути застосований при оптимізації режимів гальванічного осадження (склад електроліту, концентраційні співвідношення компонентів, густина струму), що забезпечує формування структурно однорідних і термічно стабільних бар'єрних шарів. Це сприяє зниженню контактного електричного опору, обмеженню

міжфазної взаємодії та підвищенню ресурсу роботи модулів у тривалих і циклічних теплових режимах.

Результати дисертації можуть бути впроваджені при проектуванні багат шарових металевих покриттів для термоелектричних перетворювачів енергії з підвищеною термічною та дифузійною стабільністю.

Особистий внесок здобувача. У роботах [173–180] дисертантка виконувала розрахунки параметрів хімічного зв'язку та здійснювала аналіз отриманих результатів, а також проводила побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей досліджуваних систем. У роботах [173–176, 178–180] дисертантка брала активну участь у постановці задач та їх розв'язанні, виконувала аналітичні й числові розрахунки та інтерпретацію результатів з позицій технології формування антидифузійних і комутаційних структур. На основі отриманих результатів підготовлено початкові варіанти статей. У роботах [131, 132, 96, 99, 100, 102] дисертантка виконувала експериментальні дослідження, пов'язані з технологічною підготовкою зразків, електрохімічним формуванням контактних і антидифузійних покриттів, підбором режимів осадження, а також брала участь в аналізі отриманих експериментальних результатів. У роботах [6, 133, 134] частково виконувала аналітичні та числові розрахунки, брала участь в обговоренні отриманих результатів і підготовці матеріалів до публікації. Також дисертантка брала участь у підготовці матеріалів тез [133, 134, 174, 176, 179, 180] та активно представляла результати досліджень на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях.

Публікації. Наукові результати, представлені в дисертаційній роботі опубліковані у 17 працях, з яких 5 статей опубліковано у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus, 2 – у фахових виданнях України, 6 тез доповідей – у збірниках матеріалів міжнародних і всеукраїнських науково-практичних конференцій, отримано 4 патенти на корисні моделі.

Апробація матеріалів дисертації

1. XX International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials, Ivano-Frankivsk, October 06-10, 2025.

2. Seventeenth International Conference on Correlation Optics, Chernivtsi, September 8-12, 2025.

3. VI Міжнародна наукова конференція, присвячена пам'яті Джордано Бруно «Актуальні проблеми фундаментальних наук (АПФН-2025)», м. Луцьк – Світязь, 09-12 червня 2025 р.

4. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю «Лашкарьовські читання – 2025», м. Київ, 3-4 квітня 2025 р.

5. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю «Лашкарьовські читання – 2024», м. Київ, 4 квітня 2024 р.

6. Міжнародна науково-практична конференція, присвячена Всесвітньому дню науки «Молодіжна наука заради миру та розвитку», м. Чернівці, 9-11 листопада 2022 р.

Структура й обсяг дисертації

Дисертаційна кваліфікаційна робота складається із анотацій двома мовами, змісту, переліку умовних позначень, вступу, чотирьох розділів, висновків до кожного структурного розділу, загальних висновків, списку використаних джерел (181 найменування) та додатків із переліком наукових праць, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації (Додаток А), які засвідчують апробацію матеріалів дисертації (Додаток Б). Дисертація містить 26 таблиць і 39 рисунків. Загальний обсяг кваліфікаційної роботи складає 157 сторінок.

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕНЕРГІЇ

1.1. Структурно-електронні властивості матеріалів на основі Bi_2Te_3

Телурид вісмуту Bi_2Te_3 є одним із найбільш досліджених і практично важливих термоелектричних матеріалів для низькотемпературного діапазону, що зумовлено поєднанням його специфічної кристалічної будови та особливостей електронної структури [7, 8]. Саме ці фактори визначають характер перенесення носіїв заряду і тепла в матеріалі та формують його фундаментальні фізичні властивості.

Кристалічна структура Bi_2Te_3 належить до ромбоєдричної сингонії (просторова група $\bar{R}3m$) і має виражений шаруватий характер (рис. 1.1) [9–11]. Основним структурним елементом є квінтетний шар, що складається з п'яти атомних площин у послідовності $\text{Te}(1)\text{--Bi--Te}(2)\text{--Bi--Te}(1)$. (1) та (2) позначають два різні хімічні стани аніонів телуру.

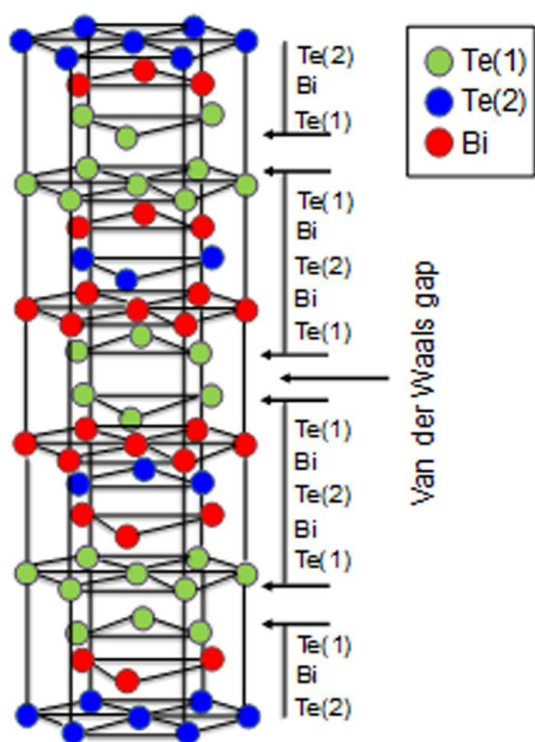


Рисунок 1.1. Схематична кристалічна структура Bi_2Te_3 [9].

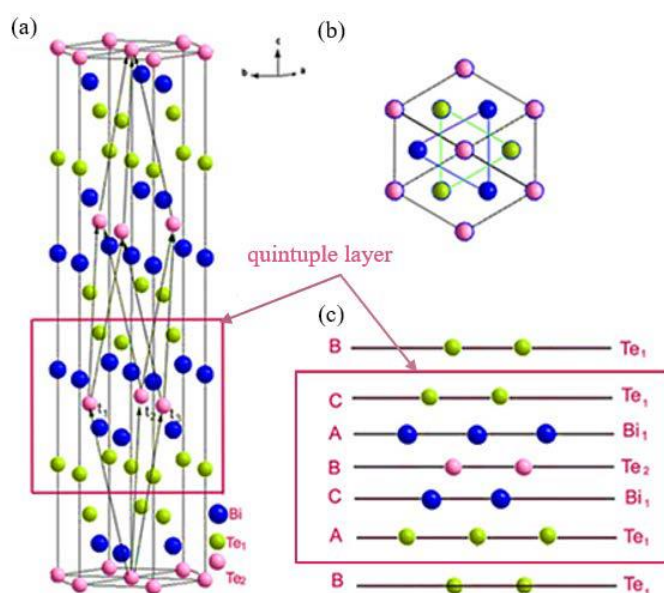


Рисунок 1.2. Кристалічна структура Bi_2Te_3 (а). Вертикальний вигляд вздовж осі с (б). Послідовність атомів у п'ятикратному шарі (с) [11].

Зв'язок між сусідніми квінтетними шарами через площини $\text{Te}(1)\text{--Te}(1)$ реалізується за рахунок слабкої ван-дер-ваальсової взаємодії. Зв'язок між атомами вісмуту та телуру є переважно ковалентним з невеликим іонним внеском. Через таку кристалічну структуру, постійна решітки осі c (3,045 нм) приблизно в сім разів більша, ніж постійна решітки осі a , b (0,438 нм), що призводить до вражаючої анізотропної поведінки [12–15].

Особливості хімічного зв'язку в Bi_2Te_3 визначають не лише стабільність кристалічної ґратки, але й характер електронної зонної структури. Характерною особливістю Bi_2Te_3 є невелика ширина забороненої зони (близько 0,15 еВ при кімнатній температурі), що класифікує його як вузькозонний напівпровідник [16]. Електронна структура цього матеріалу формується за суттєвої ролі спин-орбітальної взаємодії, що є характерним для сполук на основі важких елементів, таких як вісмут і телур.

Зонна структура Bi_2Te_3 характеризується багатодолінною формою зон провідності та валентної зони, що призводить до наявності декількох екстремумів енергії поблизу рівня Фермі (рис. 1.3) [15].

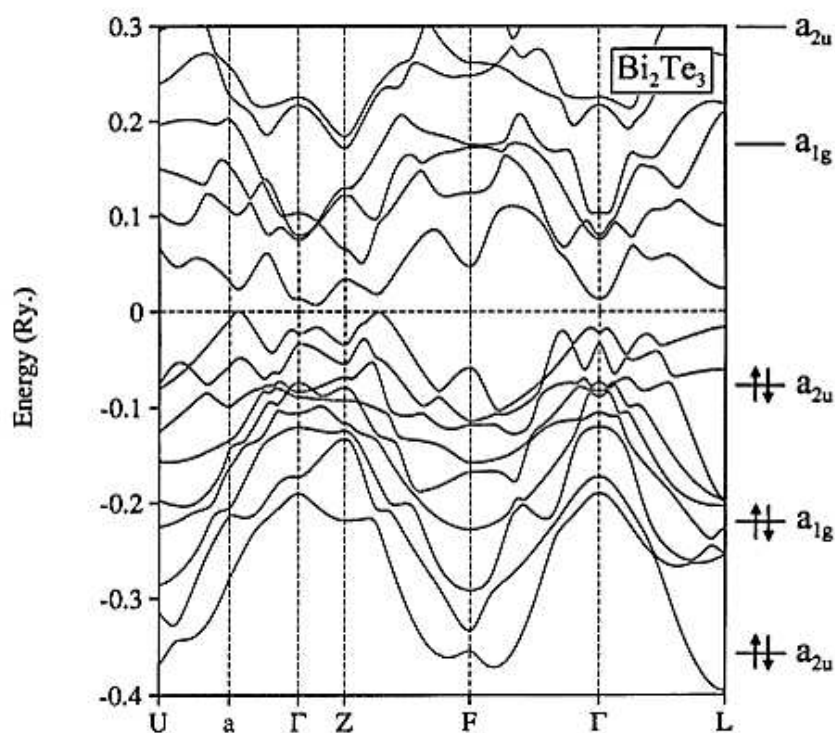


Рисунок 1.3. Електронна зонна структура Bi_2Te_3) [17]

Така особливість сприяє підвищенню густини електронних станів і суттєво впливає на величини ефективних мас носіїв заряду. У поєднанні з відносно високою рухливістю носіїв це визначає характерні значення електропровідності та коефіцієнта Зеєбека в матеріалах на основі Bi_2Te_3 .

Електричні властивості [18] Bi_2Te_3 істотно залежать від дефектної структури кристалу. Типовими точковими дефектами є антиструктурні дефекти, зокрема заміщення атомів телуру атомами вісмуту, а також вакансії телуру [19]. Такі дефекти призводять до формування власної р- або n-типової провідності та визначають концентрацію носіїв заряду без введення сторонніх домішок. Контроль дефектної структури є одним із ключових чинників керування електронними властивостями матеріалів на основі Bi_2Te_3 .

Шарувата кристалічна будова та анізотропія електронної структури зумовлюють напрямну залежність електропровідності та теплопровідності Bi_2Te_3 . Як правило, перенесення заряду в площині квінтетних шарів є ефективнішим порівняно з напрямом, перпендикулярним до них, що необхідно враховувати при аналізі фізичних властивостей матеріалу. Зменшення ґраткової складової теплопровідності, пов'язане зі слабкою міжшаровою взаємодією, є характерною рисою цього класу сполук [20–22].

Таким чином, структурно-електронні властивості матеріалів на основі Bi_2Te_3 визначаються поєднанням шаруватої кристалічної будови, особливостей хімічного зв'язку та складної зонної структури. Ці фактори формують фізичні передумови для прояву термоелектричних властивостей матеріалу та є вихідною основою для аналізу процесів, що відбуваються на межі поділу Bi_2Te_3 з металевими контактами, які розглядаються в наступному підрозділі.

1.2. Хімічний зв'язок і його вплив на формування контактних з'єднань

Формування стабільних контактних з'єднань у термоелектричних модулях на основі телуриду вісмуту визначається комплексом фізико-хімічних процесів, серед яких провідну роль відіграє характер хімічного зв'язку на межі поділу матеріалів.

Саме міжатомна взаємодія у контактній зоні обумовлює адгезію покриттів, формування реакційних шарів, розвиток дифузійних процесів та зміну електрофізичних параметрів межі розділу фаз [23].

Для Bi_2Te_3 характерна змішана ковалентно-іонна природа хімічного зв'язку, що зумовлена значною різницею електронегативностей між атомами вісмуту і телуру, а також участю р-електронів у формуванні валентної зони. Така природа зв'язку сприяє виникненню поляризованих станів на поверхні кристалу, які суттєво впливають на електронні процеси при контакті з металами [24].

Важливим чинником є також хімічна взаємодія між Bi_2Te_3 і металами контакту. Для низки металів можливе утворення проміжних фаз або твердих розчинів у приповерхневому шарі, що змінює електронну структуру контакту та може призводити до зростання контактного опору. Навіть за відсутності виражених фазових перетворень відмінності в атомних радіусах і природі хімічного зв'язку зумовлюють виникнення міжфазних напружень [25].

Важливим чинником формування контактної області є стан поверхні термоелектричного матеріалу перед нанесенням металевого покриття. Дослідження, присвячені впливу методів підготовки поверхні полікристалічних сплавів $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-\gamma}\text{Se}_\gamma)_3$, показали, що електрохімічне травлення формує надмірно гладку поверхню з недостатньою адгезією нікелевого шару, тоді як комбінована електрохімічно-хімічна обробка істотно підвищує шорсткість поверхні та сприяє формуванню міцного контакту «метал – напівпровідник». Зростання параметрів мікрошорсткості супроводжується збільшенням адгезійної міцності контактів до значень, за яких руйнування відбувається переважно в об'ємі термоелектричного матеріалу, що свідчить про формування ефективного міжфазного зв'язку [26].

Поглиблене розуміння ролі хімічної взаємодії на межі матеріалів отримано в роботах, присвячених дослідженню міжфазних реакцій у системах «метал – Bi_2Te_3 » [27]. Встановлено, що під час термообробки контактних структур із використанням Ni, Cu, Ag та Al відбувається інтенсивна взаємна дифузія компонентів із формуванням багатшарових реакційних зон, що містять інтерметалідні та

телуридні фази. Утворення сполук типу NiTe , Cu_2Te та Ag_2Te супроводжується зростанням контактного опору і погіршенням механічної міцності з'єднання, а товщина реакційних прошарків збільшується зі зростанням температури та тривалості експлуатації. Отримані результати свідчать, що стабільність контактної області безпосередньо визначається кінетикою міжфазних реакцій та енергетичними характеристиками хімічного зв'язку між компонентами.

Фундаментальні аспекти формування контактних властивостей пов'язані також з електронною структурою поверхні термоелектричних матеріалів. Дослідження поверхонь вісмуту показали наявність металевих поверхневих станів і специфічних елементів поверхні Фермі, що зумовлює підвищену провідність приповерхневих шарів порівняно з об'ємною фазою. Встановлено, що сильна спин-орбітальна взаємодія та електрон-фононні процеси істотно впливають на транспортні властивості поверхні, що підкреслює необхідність урахування квантових ефектів при аналізі контактних з'єднань і оптимізації контактів у термоелектричних модулях [28].

Систематизовані дослідження технологій формування контактів у термоелектричних матеріалах також підтверджують, що головними причинами деградації контактних структур є взаємна дифузія компонентів, утворення крихких фаз і розвиток термомеханічних напружень на межі поділу фаз. Застосування проміжних шарів на основі Ni , Ti , Mo та їх сплавів дозволяє зменшити контактний опір і підвищити термічну стабільність контактів завдяки формуванню енергетично вигідного міжфазного зв'язку та обмеженню масоперенесення [29].

Перспективним напрямом формування контактних структур є використання електрохімічних методів нанесення покриттів [30]. Показано, що електрохімічне осадження нікелю забезпечує утворення однорідних контактних шарів із високою електропровідністю та доброю адгезією, які після термообробки ефективно захищають поверхню термоелектричного матеріалу від окиснення та сублімації. Це свідчить про можливість керування міжфазним зв'язком і властивостями контактної області шляхом оптимізації технологічних параметрів осадження.

Водночас важливим засобом стабілізації контактних з'єднань є застосування

дифузійних бар'єрів. Дослідження впливу нікелевого проміжного шару у модулях на основі Bi_2Te_3 показали, що його введення істотно зменшує інтенсивність міжфазної дифузії, пригнічує утворення крихких телуридних фаз і забезпечує формування щільної міжфазної межі з низьким питомим опором. У результаті спостерігається зменшення контактного опору та підвищення енергетичних характеристик модулів, що підтверджує визначальну роль хімічної взаємодії у формуванні довговічних контактних структур [31].

Таким чином, аналіз літературних даних свідчить, що характер хімічного зв'язку на межі «метал – термоелектричний матеріал» визначає адгезію, фазоутворення, дифузійну стабільність і електрофізичні параметри контактної області. Стан поверхні, електронна структура матеріалу, кінетика міжфазних реакцій і застосування бар'єрних шарів виступають взаємопов'язаними чинниками формування ефективних контактних з'єднань. Це обґрунтовує доцільність подальшого дослідження багатокомпонентних систем, зокрема Fe-Ni-Cr-W , як основи антидифузійних шарів, здатних забезпечити комплексну стабільність контактних структур у термоелектричних модулях на основі Bi-Te .

1.3. Варіанти конструкцій термоелектричного модуля і проблеми контактних з'єднань

Ключовим елементом термоелектричних генераторів і термоелектричних охолоджувачів є термоелектричний модуль, що складається з пар напівпровідникових елементів (термоелементи, гілки) p- та n-типу провідності. Ці термоелементи електрично з'єднані послідовно, а термічно – паралельно з метою ефективного перетворення теплової енергії в електричну або навпаки [32]. Термоелементи формуються у вигляді стовпчиків або пластин, та розміщуються між двома теплопровідними підкладками з металізованими шарами. На рис. 1.4 подано типову конструкцію термоелектричного модуля з послідовним електричним і паралельним тепловим з'єднанням гілок p- та n-типів провідності.

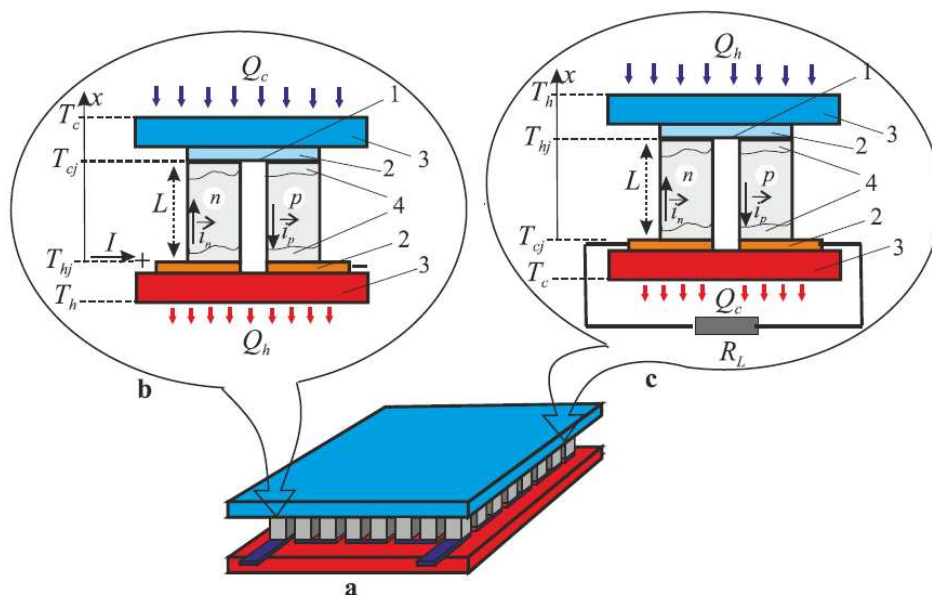


Рисунок 1.4. Загальна схема термоелектричного модуля (а) для охолодження (b) або вироблення електроенергії (с). 1 – термоелементи, 2 – металевий з’єднувач, 3 – ізоляційна пластина, 4 – зона контакту [32].

Сучасний розвиток термоелектричних генераторів і охолоджувачів характеризується одночасним удосконаленням матеріалів та інженерної архітектури модулів. У більшості оглядових робіт підкреслюється, що вихідна потужність і довговічність термоелектричних модулів визначаються не лише коефіцієнтом добротності матеріалів, а й паразитними втратами, зумовленими внутрішнім електричним опором і, насамперед, контактними опорами у зонах з’єднання гілок із з’єднувачами та підкладками [33–40]. Показано, що геометрія термоелементів, параметри комутаційних елементів, а також якість теплових і електричних контактів є визначальними чинниками ефективності перетворення енергії, а зниження паразитних опорів у контактних зонах виступає необхідною умовою підвищення вихідної потужності та ресурсу модулів.

Комплексні огляди термоелектричних технологій демонструють, що підвищення ефективності досягається шляхом поєднання кількох підходів: оптимізації складу матеріалів, конструкції модулів, використання наноструктурування та вдосконалених моделей проектування [41]. При цьому конструктивна оптимізація безпосередньо впливає на розподіл температурних

градієнтів, густини струму і рівень локальних теплових навантажень у зоні контактів.

Для модулів на основі Bi_2Te_3 особливу увагу приділено практичним аспектам надійності: деградації контактних з'єднань, виникненню термомеханічних напружень та зростанню опору в зоні спаю [42]. Відзначається, що оптимізація електродних матеріалів, геометрії контактів і міжфазних прошарків є ключовою умовою забезпечення довготривалої роботи термоелектричних пристроїв [43].

У рамках конструктивних рішень для модулів на основі матеріалів Bi_2Te_3 розглядаються різні конструкції (вертикальні, гібридні, кільцеві та радіальні структури), які забезпечують різний характер теплових потоків і рівень механічних напружень у контактній області [44–50]. Показано, що навіть за однакових матеріалів термоелементів різна конструкція може суттєво змінювати внутрішній опір модуля та чутливість контактів до термоциклювання. У цьому контексті контактні зони виступають критичними елементами модуля, у яких накопичуються механічні напруження, реалізуються локальні перегріву та активуються дифузійні процеси.

Значна частина досліджень присвячена оптимізації геометрії термоелектричних елементів засобами чисельного моделювання. Показано, що форма та розміри гілок, товщина провідних та ізоляційних шарів впливають на температурний градієнт і розподіл струму, а отже – на коефіцієнт корисної дії модуля [51–60].

Чисельні та інтелектуальні моделі підтверджують, що зміна довжини, ширини та площі поперечного перерізу гілок може істотно змінювати енергетичні параметри модуля, причому зменшення довжини термоелементів призводить до зростання щільності охолоджувальної потужності [61–65]. Разом із тим, у більшості досліджень, присвячених геометричній оптимізації контактна зона розглядається спрощено, без урахування фазових перетворень і дифузійної еволюції межі «метал – термоелектричний матеріал». Це є принциповим обмеженням, оскільки навіть при оптимальній геометрії локальні термічні

напруження і високі густини струму у контактах можуть інтенсифікувати міжфазну дифузію та сприяти розвитку деградації контактних з'єднань.

Аналітичні моделі термоелектричних генераторів, побудовані на рівняннях Зеєбека, Пельтьє та Томсона, підтверджують, що узгодження геометрії термоелементів із електричними й тепловими втратами є необхідною умовою оптимального проектування [66]. Такі моделі виділяють контактні втрати як складову загального балансу опорів і демонструють, що оптимізація параметрів матеріалу без контролю контактних зон не забезпечує підвищення вихідної потужності.

Особливий інтерес становлять технологічні підходи, які поєднують нові конструкції модулів із оптимізованими контактними структурами. Так, у модулях на основі Bi_2Te_3 , застосування двошарового дифузійного бар'єра Ni/Pd дозволяє пригнічувати міжфазні реакції та зменшувати контактний опір, який робить істотний внесок у внутрішній опір модулів [67]. Механічні випробування підтвердили перспективність гнучких конструкцій за умови стабільності контактних параметрів при циклічних навантаженнях.

Ще одним напрямом зменшення контактних втрат є безприпійні методи з'єднання. Показано, що технологія прямого з'єднання (direct bonding) дозволяє формувати щільний міжфазний контакт без утворення крихких інтерметалідних прошарків і суттєво зменшувати контактний опір, що призводить до підвищення вихідної потужності та ефективності модулів [68].

Отже, літературні дані підтверджують, що варіанти конструкцій термоелектричних модулів істотно впливають на розподіл теплових і електричних навантажень та визначають рівень деградації контактів у процесі експлуатації. Найперспективнішим є комплексний підхід, у якому геометрична оптимізація поєднується з формуванням термодинамічно та дифузійно стабільних контактних структур. У межах даної дисертаційної роботи це реалізується через взаємопов'язаний аналіз конструктивних параметрів модуля, фазових діаграм, параметрів хімічного зв'язку та дифузійної стійкості контактних шарів, що формує

основу для впровадження багатокомпонентних антидифузійних бар'єрів на основі системи Fe–Ni–Cr–W.

1.4. Сучасні підходи до запобігання дифузійній деградації контактів у термоелектричних модулях на основі Bi–Te

Однією з ключових проблем підвищення ресурсу та стабільності термоелектричних модулів на основі Bi_2Te_3 є деградація контактної області «термоелектричний матеріал – перехідний/бар'єрний шар – електрод». У процесі тривалої експлуатації, особливо за підвищених температур і в умовах термоциклювання, контактні з'єднання зазнають змін через взаємну дифузію компонентів, формування реакційних прошарків і вторинних фаз (телуридів та інтерметалідних сполук), що призводить до зростання контактного опору, зниження механічної міцності та втрати енергетичної ефективності. Узагальнення сучасних підходів до стабілізації контактів у високотемпературних модулях підтверджує, що традиційні металеві контакти без захисних прошарків швидко втрачають працездатність саме через дифузійно-реакційні процеси в зоні спаю, а тому вирішальним фактором довговічності є комплексне проектування контактної структури, включно з вибором матеріалу бар'єра, його товщини, мікроструктури та багат шарової архітектури [69, 70].

Експериментальні дослідження модулів на основі Bi_2Te_3 показали, що ефективний контактний прошарок повинен блокувати взаємну дифузію, мати високу адгезію та забезпечувати довготривалу стабільність [71]. Встановлено, що Pd, Ni/Au та Ag утворюють з Bi_2Te_3 реакційні фази (Ag_2Te , NiTe), що погіршує контактні властивості. Натомість тонкі двошарові покриття Ti/Au демонструють відсутність міжфазної дифузії після термічного навантаження та стабільні електричні характеристики, що підтверджує їх перспективність як бар'єрних шарів.

У технологіях виготовлення термоелектричних модулів реалізовано конструктивні підходи, згідно з якими гілки p- та n-типів через антидифузійні шари з'єднуються з комутуючими покриттями, сформованими гальванічним методом на

теплопровідних керамічних підкладках [72]. Подальше удосконалення конструкції передбачає розміщення антидифузійних шарів не лише на торцевих, а й на прилеглих бічних поверхнях гілок, а також введення припійних прошарків і конструктивних елементів для зменшення локальних напружень у зоні контакту [73]. Разом із тим дослідження міжфазних реакцій у системах Ni–Sn–Bi₂Te₃ показали утворення інтерметалідних і телуридних фаз (Ni₃Sn₄, NiTe) та часткову дифузію Ni в окремі матеріали на основі Bi–Te, що може обмежувати довготривалу стабільність одношарових покриттів [74–76]. Це обумовлює необхідність оптимізації складу і структури бар'єрних шарів залежно від типу термоелектричного матеріалу та сприяє розвитку багатошарових гальванічних покриттів [77].

Проблема забезпечення стабільності контактної області безпосередньо пов'язана з технологією виготовлення термоелектричних модулів, у якій визначальне значення має формування антидифузійних і комутаційних структур.

Комутація є комплексним технологічним процесом створення контактної області між гілками p- і n-типів провідності, у межах якого забезпечується фізико-хімічна сумісність матеріалів, мінімізація електричних і теплових втрат, а також механічна і термічна стабільність з'єднання (рис. 1.5) [6, 78].

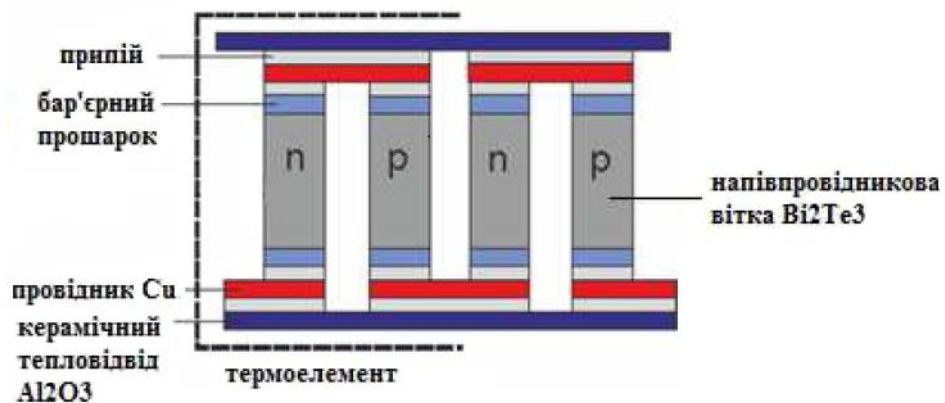


Рисунок 1.5. Схема комутації гілок термоелемента [78]

Ефективна комутація потребує вирішення комплексу матеріалознавчих і технологічних задач, насамперед вибору матеріалів для безпосереднього контакту з напівпровідниковими гілками [78]. Традиційно застосовують метали з високою

тепло- та електропровідністю (Cu, Ag), однак у разі використання мідної комутації необхідні антидифузійні шари, що обмежують проникнення Cu в термоелектричний матеріал. Антидифузійний шар має бути хімічно інертним щодо ТЕМ, забезпечувати високу адгезію, низький контактний опір, не створювати додаткових механічних напружень і мати коефіцієнт теплового розширення, узгоджений із матеріалом гілки [79]. До матеріалів із прийнятним поєднанням властивостей належать Ni, Co, Fe, Mo і W.

Для створення антидифузійних бар'єрів застосовують паяння, гаряче пресування, залужування припоями, спікання, хімічне осадження, гальванічне нанесення та магнетронне напилення [80–86]. Термічні методи супроводжуються інтенсифікацією дифузійних процесів і формуванням реакційних прошарків, тоді як електрохімічне осадження забезпечує керованість процесу, формування покриттів із заданою мікроструктурою та мінімальний тепловий вплив на термоелектричний матеріал.

Узагальнення результатів досліджень показує, що незалежно від способу нанесення антидифузійного покриття визначальним чинником ефективності контактного з'єднання є здатність бар'єрного шару пригнічувати взаємну дифузію та стабілізувати міжфазну область [87]. Сучасні роботи демонструють, що ефективність і довговічність термоелектричних модулів визначаються саме властивостями контактної області, де формуються електричні й теплові опори та відбуваються міжфазні реакції [88–91]. Класичним рішенням є використання нікелевих бар'єрних шарів, ефективність яких залежить від товщини, мікроструктури та способу формування. Обмежена стабільність однокомпонентних Ni-шарів зумовила розвиток багатошарових і легованих систем (Ni/Au, ENEPIG, Ni–P, Co–Ni), а також високоентропійних і наноструктурованих бар'єрних покриттів, що забезпечують комплексну термічну, механічну й дифузійну стабільність [92–94].

Важливим технологічним етапом формування стабільних контактів є підготовка поверхні термоелектричного матеріалу. Поєднання хімічного та електрохімічного травлення забезпечує активацію поверхні телуриду вісмуту та

підвищення адгезії покриттів [95, 96], а оптимізація електрохімічних систем осадження дозволяє керувати внутрішніми напруженнями й мікроструктурою шарів [97, 98]. Формування функціонально-градієнтних і багатокомпонентних структур забезпечує підвищену дифузійну та механічну стабільність контактної області [99–103].

Таким чином, еволюція антидифузійних покриттів від одношарових металевих систем до багат шарових і багатокомпонентних структур із керованою мікроструктурою є закономірною відповіддю на проблему деградації контактної області. Зазначена тенденція узгоджується з сучасними матеріалознавчими підходами до створення стабільних твердих розчинів перехідних металів і формує наукове підґрунтя для дослідження системи Fe–Ni–Cr–W як перспективної основи антидифузійних і контактних шарів термоелектричних модулів.

1.5. Обґрунтування вибору системи Fe–Ni–Cr–W як основи для антидифузійних шарів

Одним із ефективних шляхів мінімізації дифузійних процесів є використання антидифузійних шарів багатокомпонентних систем на основі перехідних металів. Система Fe–Ni–Cr–W привертає значну увагу завдяки поєднанню високої термічної стабільності, механічної міцності та здатності до утворення твердих розчинів у широкому інтервалі концентрацій.

Обґрунтований вибір матеріальної основи антидифузійних шарів для контактних структур термоелектричних модулів потребує комплексного врахування фазових рівноваг, міжатомних взаємодій, дифузійної поведінки та структурної стабільності відповідних металевих систем. У цьому контексті багатокомпонентна система Fe–Ni–Cr–W привертає особливу увагу як перспективна композиція, здатна забезпечити поєднання електропровідності, термічної стабільності та бар'єрних властивостей.

Важливу роль у формуванні фазової основи цієї системи відіграє потрібна підсистема Fe–Ni–W, для якої встановлено співіснування твердих розчинів типу

ВСС (об'ємноцентрованої кубічної ґратки) і FCC (гранецентрованої кубічної ґратки), а також інтерметалідних фаз (μ -фаза, фази Лавеса, сполуки Ni_4W , NiW , NiW_2). Обмежена розчинність вольфраму у FCC-фазі та її залежність від температури і співвідношення Fe/Ni свідчать про можливість керованого легування металеві матриці з формуванням структур із підвищеною термічною та дифузійною стабільністю. Узгодженість експериментальних результатів із CALPHAD-моделюванням (CALculation of PHase Diagrams – розрахунок фазових діаграм) підтверджує достовірність прогнозування фазової стабільності Fe-Ni-W -вмісних сплавів і створює основу для екстраполяції цих закономірностей на четверну систему Fe-Ni-Cr-W [104–107].

Термодинамічний аналіз системи Fe-Ni-Cr показує, що хромонікелева підсистема формує стабільну твердорозчинну металеву матрицю з добре відтворюваними фазовими рівновагами при високих температурах. Включення Cr у Fe-Ni основу сприяє підвищенню корозійної та термічної стійкості покриттів, формуючи стабілізуючий компонент антидифузійної композиції [108].

Суттєвим елементом обґрунтування є аналіз подвійної системи Cr-W , яка характеризується ізоморфним типом взаємодії з утворенням ОЦК твердих розчинів при високих температурах та наявністю області обмеженої розчинності при нижчих температурах. Така особливість зумовлює можливість формування структур із локальним фазовим розшаруванням, що може виступати ефективним механізмом блокування дифузії [109].

Дослідження споріднених багатокомпонентних систем на основі Fe і Ni демонструють існування широких областей взаємної розчинності та значну роль співвідношення компонентів у формуванні фазового складу [110, 111].

Молекулярно-динамічні дослідження рідких систем на основі заліза показують, що компоненти змішуються неідеально, атоми мають вибіркоче оточення і формуються локальні неоднорідності, які впливають на дифузію в багатокомпонентних сплавах [112]. Ці результати дозволяють інтерпретувати механізми міжфазної взаємодії та довговічності контактних шарів у термоелектричних модулях.

Фазовий стан складних матеріалів значною мірою визначається властивостями їх бінарних підсистем. Це підтверджується сучасними моделями прогнозування фазового складу та методами машинного навчання. Показано, що основна інформація про характер міжатомної взаємодії та схильність до утворення твердих розчинів або інтерметалідних фаз міститься у відповідних бінарних діаграмах стану, що узгоджується з підходами CALPHAD при проектуванні багатокомпонентних матеріалів [113].

Узагальнення сучасних досліджень із застосуванням методів машинного навчання для прогнозування властивостей термоелектричних матеріалів демонструє ефективність поєднання експериментальних даних та квантово-хімічних розрахунків. Такий інтегрований підхід створює передумови для прискореного підбору композицій із заданими функціональними характеристиками та відкриває можливості оптимізації складу багатокомпонентних контактних систем [114].

У межах даної дисертаційної роботи наведені закономірності розглядаються з позицій концепції квантової гальванохімії, відповідно до якої формування та стабільність електрохімічно осаджених покриттів визначаються не лише макроскопічними фазовими співвідношеннями, а й параметрами хімічного зв'язку, електронної структури та локальних міжатомних взаємодій. Комбінація Fe–Ni як провідної основи, Cr як стабілізатора та W як дифузійного бар'єра забезпечує оптимальне поєднання електропровідності, термічної стійкості й дифузійної інертності, що відповідає принципам квантово-гальванохімічного підходу.

Таким чином, сукупність фазових, термодинамічних, структурних і квантово-гальванохімічних передумов свідчить про доцільність використання системи Fe–Ni–Cr–W як матеріальної основи антидифузійних шарів. Її компонентний склад забезпечує формування твердорозчинної металевої матриці з підвищеною стабільністю, можливість введення тугоплавких елементів для дифузійного блокування та структурну адаптивність, що визначає перспективність застосування цієї системи у контактних структурах термоелектричних модулів.

Ферум і нікель широко застосовуються як контактні матеріали в термоелектричних пристроях завдяки добрим електропровідним властивостям і високій сумісності з матеріалами на основі Bi_2Te_3 [115, 116]. Водночас прямий контакт Fe та Ni з телуридом вісмуту супроводжується інтенсивною міжфазною дифузією та утворенням інтерметалічних і телуридних фаз, що обумовлює необхідність введення додаткових бар'єрних компонентів [117].

Хром є одним із найбільш ефективних елементів для підвищення термічної та хімічної стабільності металевих покриттів. Його присутність сприяє зменшенню швидкості дифузії за рахунок формування міцних міжатомних зв'язків і стабільних твердих розчинів, а також підвищує корозійну стійкість контактної системи [118].

Вольфрам, у свою чергу, характеризується надзвичайно високою температурою плавлення, малою дифузією та здатністю ефективно обмежувати масоперенос атомів у багатокомпонентних металевих системах, що робить його одним із ключових елементів антидифузійних шарів для високотемпературних застосувань [118].

Важливим аргументом на користь системи Fe–Ni–Cr–W є її хімічна сумісність із матеріалами на основі Bi_2Te_3 . Відсутність схильності до утворення низькотемпературних крихких фаз на межі поділу сприяє збереженню структурної та електричної стабільності контактних з'єднань.

Поєднання Fe, Ni, Cr і W в одній системі дозволяє реалізувати ефект взаємного стримування дифузії компонентів і формування структурно стабільних твердих розчинів. Теоретичні оцінки міжатомної взаємодії та енергії зв'язку в системах за участю Cr і W свідчать про зростання енергії когезії та зменшення дефектності структури, що є важливою передумовою зниження проникності антидифузійного шару для атомів Bi та Te.

Додатковою перевагою системи Fe–Ni–Cr–W є її технологічна сумісність із сучасними методами формування тонких плівок і покриттів, зокрема електрохімічним осадженням, магнетронним напиленням і багат шаровими технологіями. Це забезпечує можливість керування складом, товщиною та

мікроструктурою антидифузійних шарів відповідно до вимог термоелектричних модулів

Таким чином, система Fe–Ni–Cr–W є обґрунтованим вибором як основа для антидифузійних шарів у термоелектричних модулях на основі телуриду вісмуту. Поєднання високої термічної стабільності, низької дифузійної рухливості компонентів, здатності до утворення стабільних твердих розчинів і технологічної універсальності робить цю систему перспективною для підвищення надійності та довговічності термоелектричних перетворювачів енергії.

1.6. Діаграми стану як основа вибору матеріалів для гальванічної комутації

Діаграми стану є фундаментальним інструментом матеріалознавства, який дозволяє прогнозувати фазовий склад, структурну стабільність і можливі фазові перетворення в багатокомпонентних системах [119–125].

На основі бінарних і потрійних діаграм стану можна визначити області існування твердих розчинів, температури інваріантних реакцій та межі фазової стабільності компонентів [126–128]. Особливе значення має відсутність інваріантних перетворень у робочому температурному інтервалі термоелектричних модулів, оскільки такі перетворення можуть призводити до структурної деградації покриттів.

Діаграми стану є базовим інструментом матеріалознавчого обґрунтування гальванічної комутації в термоелектричних модулях, оскільки саме вони визначають можливі фази, межі розчинності, механізми тверднення, а також термодинамічні передумови міжфазної взаємодії в системі «термоелектричний матеріал – контакт/електрод – антидифузійний шар». Для контактних структур на основі телуриду вісмуту принциповим є узгоджений аналіз фазових діаграм як термоелектричних матеріалів, так і металевих бар'єрних систем, які забезпечують довговічність контактної області під дією температурних градієнтів і дифузії.

Поглиблене експериментально-теоретичне дослідження подвійної системи Bi–Te із застосуванням електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, диференціального термічного аналізу та моделювання за допомогою CALPHAD підтверджує існування інтерметалічних фаз Bi_2Te_3 , BiTe, Bi_2Te , Bi_7Te_3 , значна частина яких плавиться за перитектичним механізмом. Така особливість є визначальною для формування мікроструктури, оскільки перитектичні перетворення сприяють появі фазової неоднорідності та чутливості до режимів термообробки й технологічних відхилень. Додатково встановлено, що фазова поведінка системи Bi–Te пов’язана з гомологічною серією шаруватих фаз типу $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, а оптимізовані термодинамічні параметри забезпечують узгоджений опис діаграми, придатний для перенесення на складніші системи [129]. Для гальванічної комутації це означає, що вибір контактних матеріалів і режимів нанесення має враховувати можливість локального утворення вторинних фаз у приконтактній зоні при нагріванні та тривалій експлуатації.

Для інтеграції експериментальних даних і підвищення прогнозної здатності діаграмного підходу важливими є CALPHAD-орієнтовані програмні засоби, зокрема платформа PANDAT (потужне програмне забезпечення, засноване на методі CALPHAD, що використовується для моделювання фазових діаграм, термодинамічного аналізу, яка поєднує розрахунок фазової рівноваги, оптимізацію параметрів термодинамічних моделей і моделювання кінетики виділення фаз). Можливість глобальної оптимізації та моделювання мікроструктурної еволюції дозволяє переходити від «статичного» опису фазових полів до прогнозування того, як саме змінюватиметься приконтактна зона під час нагріву, витримок або циклічного навантаження [130]. У межах даного дослідження такі підходи створюють методичну основу для обґрунтованого вибору матеріалів гальванічної комутації та формування антидифузійних контактних шарів у системах на основі Fe–Ni–Cr–W, термодинамічно сумісних з термоелектричними матеріалами Bi–Te/Bi–Sb–Te.

Узагальнюючи наведені результати, слід зазначити, що використання діаграм стану як основи вибору матеріалів для гальванічної комутації доцільно

доповнювати аналізом параметрів хімічного зв'язку та енергетики міжатомних взаємодій у приконтантній області. У межах концепції квантової гальванохімії фазова стабільність і сумісність матеріалів розглядаються як наслідок узгодженості електронної структури, ефективних зарядів, міжатомних відстаней та енергії взаємодії компонентів на межі фаз. Такий підхід дозволяє інтерпретувати діаграми стану не лише як термодинамічний опис рівноваг, але і як прояв глибинних закономірностей формування хімічного зв'язку, що визначають адгезію, дифузійну проникність і схильність до утворення вторинних фаз у контактній зоні. Відповідно, поєднання класичного діаграмного аналізу з квантово-гальванохімічними уявленнями створює цілісну методологічну основу обґрунтованого вибору матеріалів гальванічної комутації та прогнозування стабільності багатошарових контактних структур.

Для систем на основі Fe–Ni–Cr–W аналіз діаграм стану дозволяє обґрунтувати вибір концентрацій компонентів, які забезпечують формування стабільних твердих розчинів без утворення крихких фаз. Це створює теоретичну основу для оптимізації складу та режимів гальванічного осадження антидифузійних шарів, що є необхідною передумовою їх ефективного застосування в контактних з'єднаннях термоелектричних модулів.

Висновки до 1 розділу

У першому розділі дисертації проаналізовано теоретичні основи термоелектричного перетворення енергії з акцентом на матеріали на основі телуриду вісмуту та проблеми формування контактних з'єднань у термоелектричних модулях.

Показано, що структурно-електронні властивості Bi_2Te_3 визначаються його шаруватою кристалічною будовою, змішаним ковалентно-іонним характером хімічного зв'язку та складною багатодолинною зонною структурою, які зумовлюють анізотропію електричних і теплових властивостей матеріалу.

Встановлено, що дефектна структура Bi_2Te_3 відіграє ключову роль у формуванні концентрації носіїв заряду та типу провідності.

Проаналізовано особливості хімічного зв'язку та електронних процесів на межі поділу « Bi_2Te_3 – метал», які визначають характер контактних з'єднань. Показано, що формування контактного опору зумовлюється як електронною структурою приповерхневої області, так і хімічною взаємодією між компонентами, а також наявністю поверхневих і дефектних станів.

Розглянуто основні варіанти конструкцій термоелектричних модулів на основі Bi_2Te_3 та встановлено, що контактні з'єднання є одним із найбільш уразливих елементів таких систем. Показано, що міжфазна дифузія та термічні напруження є ключовими чинниками деградації контактів при тривалій експлуатації.

Проаналізовано сучасні підходи до запобігання дифузійній деградації контактних з'єднань, зокрема використання антидифузійних бар'єрів. Обґрунтовано доцільність застосування багатокомпонентних систем на основі перехідних металів як перспективних матеріалів для підвищення стабільності контактів.

На підставі аналізу фізико-хімічних властивостей та фазової стабільності обґрунтовано вибір системи Fe-Ni-Cr-W як основи для формування антидифузійних шарів. Показано, що використання діаграм стану є ефективним інструментом для прогнозування фазового складу та оптимізації складу покриттів, що створює теоретичне підґрунтя для подальших експериментальних досліджень.

РОЗДІЛ 2 АНАЛІЗ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ СТАНУ ПІДСИСТЕМ Fe–Ni–Cr–W ТА ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З Bi, Sn ТА Te В УМОВАХ ГАЛЬВАНІЧНОГО ФОРМУВАННЯ АНТИДИФУЗІЙНИХ ШАРІВ

У процесі формування контактних та антидифузійних шарів [131–134] у термоелектричних модулях на основі телуриду вісмуту важливу роль відіграє фазова стабільність матеріалів, що контактують, а також можливість утворення небажаних фаз у приповерхневих областях. Одним із ефективних інструментів прогнозування таких процесів є аналіз фазових діаграм стану відповідних систем.

Метою цього розділу є аналіз бінарних фазових діаграм стану підсистем Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W, Cr–W, та систем Bi–Te, Bi–Sn і Sn–Te з метою визначення термодинамічно стабільних фазових станів і можливих інваріантних перетворень у контексті вибору складу та умов формування антидифузійних шарів. Особливу увагу приділено оцінці можливості утворення твердих розчинів, інтерметалічних сполук і низькотемпературних фаз, які можуть негативно впливати на стабільність контактних з'єднань.

Аналіз діаграм стану в цьому розділі використовується не як довідковий опис фазових рівноваг, а як інструмент обґрунтування вибору матеріалів для гальванічного осадження антидифузійних шарів, що працюють у температурному інтервалі, характерному для експлуатації термоелектричних модулів. Отримані результати створюють теоретичне підґрунтя для подальших експериментальних досліджень і оптимізації складу покриттів.

2.1. Аналіз бінарних діаграм стану систем Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te

Бінарні системи Bi–Te, Bi–Sn та Sn–Te є ключовими з огляду на формування контактних з'єднань у термоелектричних модулях на основі Bi_2Te_3 , оскільки саме ці елементи безпосередньо присутні в напівпровідниковому матеріалі та припійних і контактних шарах. Аналіз фазових діаграм цих систем дозволяє оцінити

можливість утворення вторинних фаз та інваріантних перетворень у приповерхневих областях контактів.

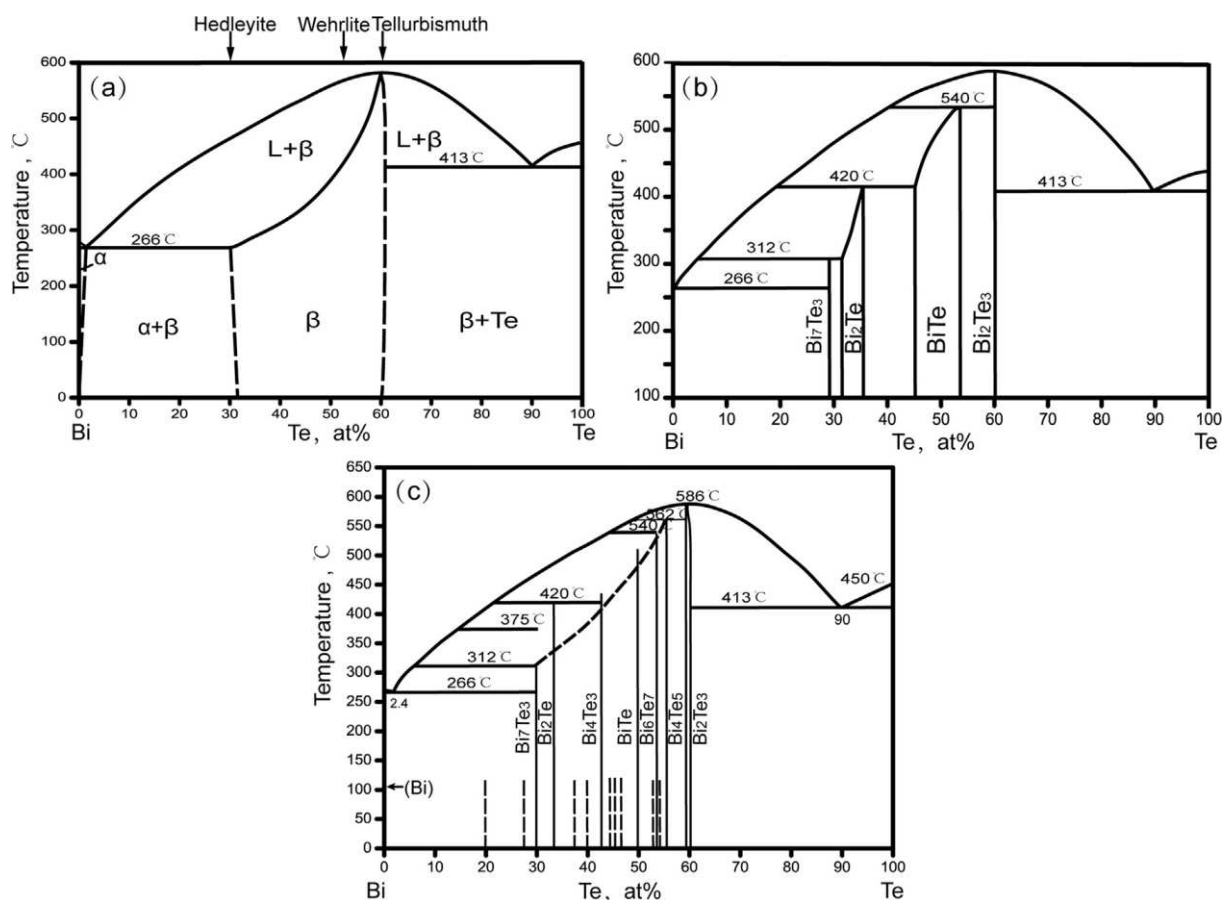


Рисунок 2.1. Бінарна діаграма стану Ві–Те [135]

Система Ві–Те характеризується утворенням стехіометричної сполуки Bi_2Te_3 (рис. 2.1), яка є термодинамічно стабільною в обмеженому температурному інтервалі. На діаграмі стану наявні евтектичні реакції, що відбуваються за відносно низьких температур. Це свідчить про потенційну схильність системи до фазових перетворень у разі локального перегріву або тривалої термічної дії, що може мати місце в зоні контакту. Таким чином, безпосередній контакт металевих шарів із матеріалом Bi_2Te_3 без захисних бар'єрів є небажаним з погляду фазової стабільності.

Ефективність сплавів Ві–Те тісно пов'язана з кристалографічною структурою, термодинамічною стабільністю та фазовим перетворенням сполук Ві–Те, які можна легко отримати з фазової діаграми та термодинамічної бази даних системи Ві–Те [136, 137].

Ранні дослідження Хансена [138] представляли фазову діаграму системи Ві–Те як поєднання двох простих евтектичних реакцій, розділених у центральній частині областю, подібною до фази твердого розчину, що на той час інтерпретувалась як β -фаза за даними Брауна і Льюїса [139]. Згідно з цією моделлю, β -фаза формується внаслідок двох евтектичних перетворень – $L \rightarrow \text{Vi} + \beta$ при 266°C та $L \rightarrow \text{Te} + \beta$ при 413°C . Визначені інваріантні температури надалі були підтверджені й узгоджені іншими дослідниками [140, 141].

Подальша інтерпретація Брауна і Льюїса, заснована на результатах рентгеноструктурного аналізу, дозволила встановити положення солідусу β -фази та показати широку область її твердорозчинності (32 – 60 ат. % Те). З огляду на структурну близькість і поступову зміну параметрів ґратки зі складом, мінерали гедліїт (Vi_7Te_3), верліт (ViTe) і телурид вісмуту (Vi_2Te_3) було запропоновано розглядати як складові єдиної β -фази твердого розчину.

Втім, така інтерпретація не отримала однозначного визнання серед кристалографів. Зокрема, Глатц [140], використовуючи металографічні методи, підтвердив результати рентгенівських досліджень у β -області та показав, що конгруентне плавлення Vi_2Te_3 відповідає існуванню цієї сполуки як самостійної фази у дуже вузькому інтервалі складів, відокремленої від багатой на вісмут перитектичної β -фази вузькою двофазною областю. Було також встановлено перитектичну реакцію $L + \text{Vi}_2\text{Te}_3 \rightarrow \beta$ при 562°C та зафіксовано низку ентальпійних ефектів [142].

Надалі методи термічного аналізу стали основним інструментом оцінювання термодинамічної стабільності сполук зі стехіометричними співвідношеннями в системі Ві–Те. У фазовій діаграмі встановлено існування чотирьох стабільних сполук – Vi_7Te_3 , Vi_2Te , ViTe та Vi_2Te_3 . При цьому спостерігається вироджений характер солідусів для Vi_2Te_3 і Vi_7Te_3 , а також опукла форма солідусів сполук Vi_2Te і ViTe з областями гомогенності, що зумовлює відхилення від гладкої лінії солідусу в інтервалі 27 – 60 ат. % Те [143].

Автори [144, 135] виконали оптимізацію бінарної системи Ві–Те на основі аналізу термодинамічних і фазових даних. У системі встановлено існування двох

фаз розчину (рідкої та β -фази) і трьох стехіометричних сполук – Bi_2Te_3 , Bi_4Te_3 та Bi_2Te_3 . Розрахована фазова діаграма системи $\text{Bi}-\text{Te}$ та збільшений діапазон гомогенності фази Bi_2Te_3 разом з експериментальними даними (рис. 2.2.).

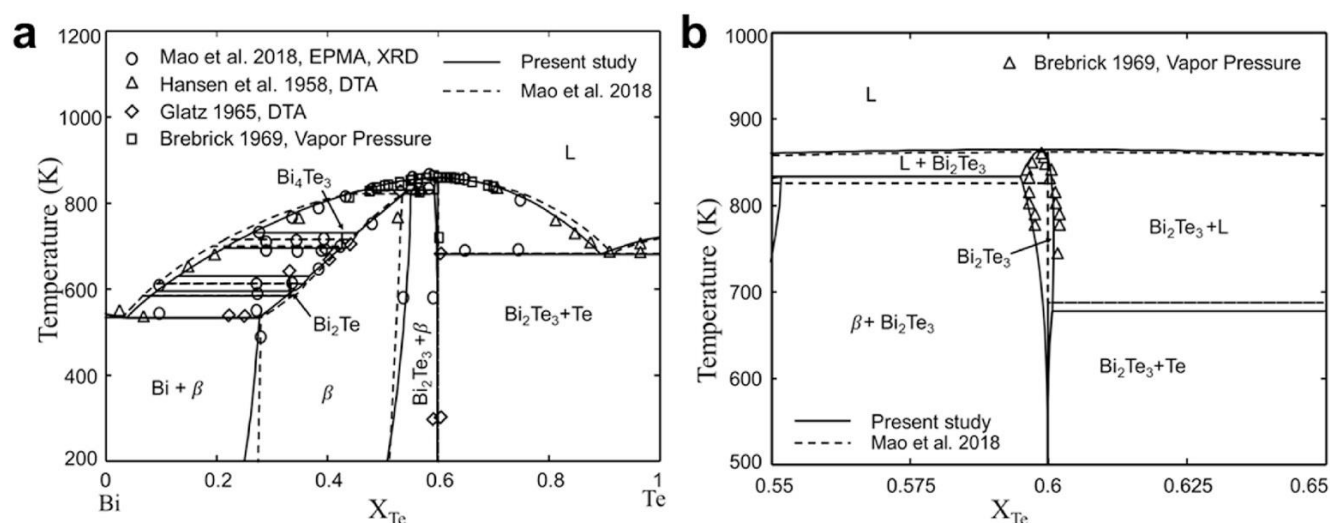


Рисунок 2.2. (а) Розрахована фазова діаграма системи $\text{Bi}-\text{Te}$ за [144] та Мао та ін. [135] та (б) збільшений діапазон гомогенності Bi_2Te_3 разом з експериментальними даними

Фазові співвідношення у системі $\text{Bi}-\text{Te}$ досліджувалися комплексом методів (рентгенівська дифракція, диференційний термічний аналіз, електронно-зондовий мікроаналіз, диференційна сканувальна калориметрія), що дозволило встановити широкий інтервал складу β -фази при низьких температурах і обмежену стабільність фаз Bi_2Te_3 та Bi_4Te_3 . Діапазон гомогенності Bi_2Te_3 (59,7 – 60,2 ат. % Te) визначено за даними вимірювання парціального тиску Te_2 , причому навіть незначні зміни розчинності можуть істотно впливати на напівпровідникові та термоелектричні властивості матеріалу.

Таким чином, бінарна система $\text{Bi}-\text{Te}$ [145–148] формує базову термодинамічну й фазову основу для ТЕМ на основі телуриду вісмуту, а встановлені закономірності фазоутворення, гомогенності та термодинамічної стабільності є вихідним підґрунтям для аналізу більш складних багатокомпонентних систем, зокрема $\text{Bi}-\text{Sb}-\text{Te}$, у яких реалізуються практично значущі термоелектричні композиції.

У системі Bi–Sn спостерігається обмежена взаємна розчинність компонентів і наявність евтектичного перетворення при порівняно низьких температурах. Олово широко застосовується в припійних матеріалах, тому аналіз цієї системи є важливим для оцінки можливих реакцій у контактній зоні. Формування низькотемпературних фаз у системі Bi–Sn може призводити до зниження механічної міцності та стабільності контактів.

На фазовій діаграмі на рис. 2.3 показано, що розчинність Bi в Sn у твердому стані змінюється в широкому діапазоні від 3 мас. % до 21 мас. % між кімнатною температурою та температурою евтектики при 139 °C [149, 150]. Це помітно відрізняється від звичайних систем безсвинцевих припоїв, наприклад, систем Sn–Ag–Cu та Sn–Cu–Ni, де розчинність легуючих елементів, як правило, менше 1 мас. %. У результаті Bi розчиняється в Sn при підвищенні температури та виділяється при зниженні температури [151].

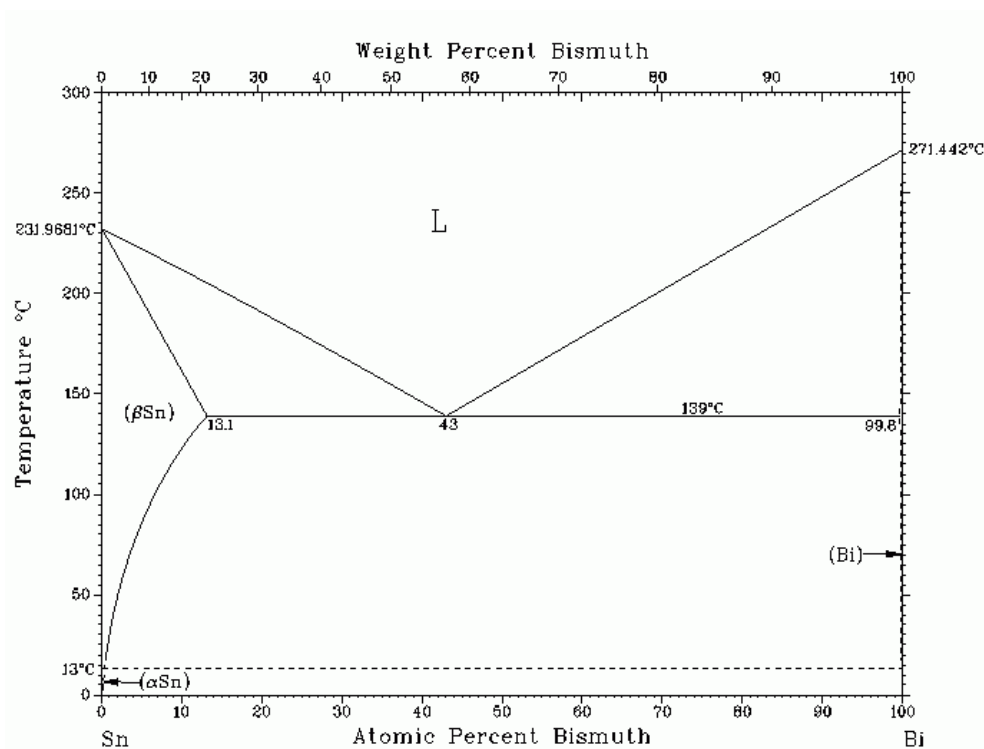


Рисунок 2.3. Бінарна діаграма стану Sn–Bi [149]

Діаграма стану системи Sn–Te також характеризується утворенням інтерметалічних сполук і евтектичних перетворень. За наявності телуру можливе формування фаз, які мають відмінні електричні та механічні властивості порівняно

з вихідними матеріалами. Це створює додаткові ризики деградації контактних з'єднань у разі дифузійної взаємодії.

Як видно з бінарної фазової діаграми Sn–Te (рис. 2.4), SnTe є нестехіометричною сполукою, для якої характерна однорідна область складів у діапазоні 50,1 – 50,9 ат. % Te. Гомогенна область, багата Te, сприяє утворенню великої кількості катіонних вакансій Sn, що призводить до високої концентрації носіїв $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ у власному SnTe при кімнатній температурі, а отже, до хорошої електро- та теплопровідності [152].

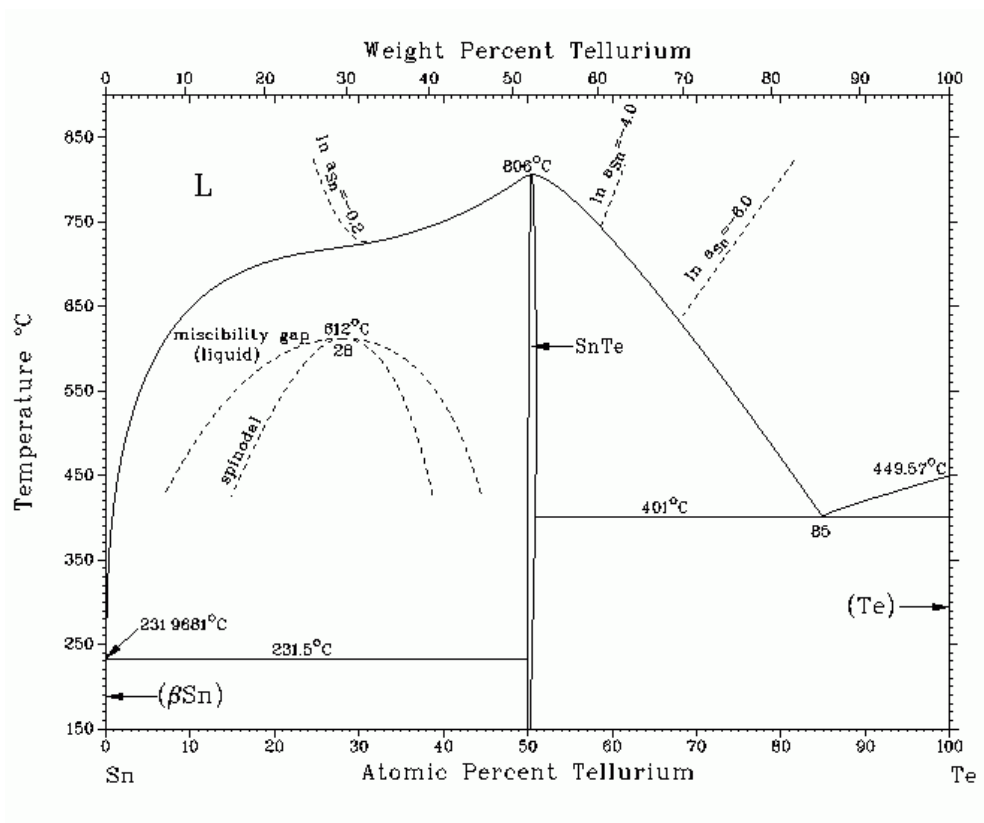


Рисунок 2.4. Бінарна діаграма стану Sn–Te [152]

Лін та ін. [153] виявили, що інтерметалічна сполука SnTe швидко утворюється на межі розділу між телуридом вісмуту р-типу ($\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$) і припоями, що не містять свинцю. Чен та ін. [154] виявили, що реакційний шар, що складається з двох областей на межі розділу Sn/ Bi_2Te_3 , утворився при 160 °C, причому фазова область, що прилягає до Sn, є рідкою фазою.

Отже, аналіз бінарних систем Bi–Te, Bi–Sn та Sn–Te показує, що в усіх випадках існує ймовірність утворення небажаних фаз за умов термічного

навантаження. Це обґрунтовує необхідність використання антидифузійних шарів, які ізолюють матеріал Bi_2Te_3 від безпосередньої взаємодії з металами та припійними сплавами.

2.2. Бінарні підсистеми Fe–Ni, Cr–Fe, Ni–Cr з широкими областями твердих розчинів

Системи Fe–Ni, Fe–Cr та Cr–Ni є базовими підсистемами багатокомпонентної системи Fe–Ni–Cr–W і відіграють визначальну роль у формуванні структурно стабільних антидифузійних шарів. Аналіз фазових діаграм цих систем дозволяє оцінити можливість утворення твердих розчинів і відсутність крихких фаз у широкому температурному інтервалі.

Фазова діаграма системи Fe–Ni досліджується понад століття та належить до найбільш опрацьованих бінарних металевих систем [155, 156]. Узагальнення експериментальних і термодинамічних даних дозволило сформулювати сучасне уявлення про фазові рівноваги системи Fe–Ni, представлене на фазовій діаграмі (рис. 2.5), хоча в низькотемпературній області зберігається певна невизначеність, зумовлена труднощами досягнення рівноважного стану нижче приблизно 300 °C.

Основною особливістю системи є існування γ -(Fe,Ni) твердого розчину з структурою ГЦК, що при підвищених температурах охоплює практично весь інтервал складів. У Fe-збагаченій області стабілізуються ОЦК-модифікації α -Fe та δ -Fe, тоді як при зниженні температури спостерігається упорядкування γ -твердого розчину з утворенням фази FeNi_3 . Додатково система характеризується магнітними перетвореннями та евтектоїдною реакцією за участю феромагнітного γ -твердого розчину.

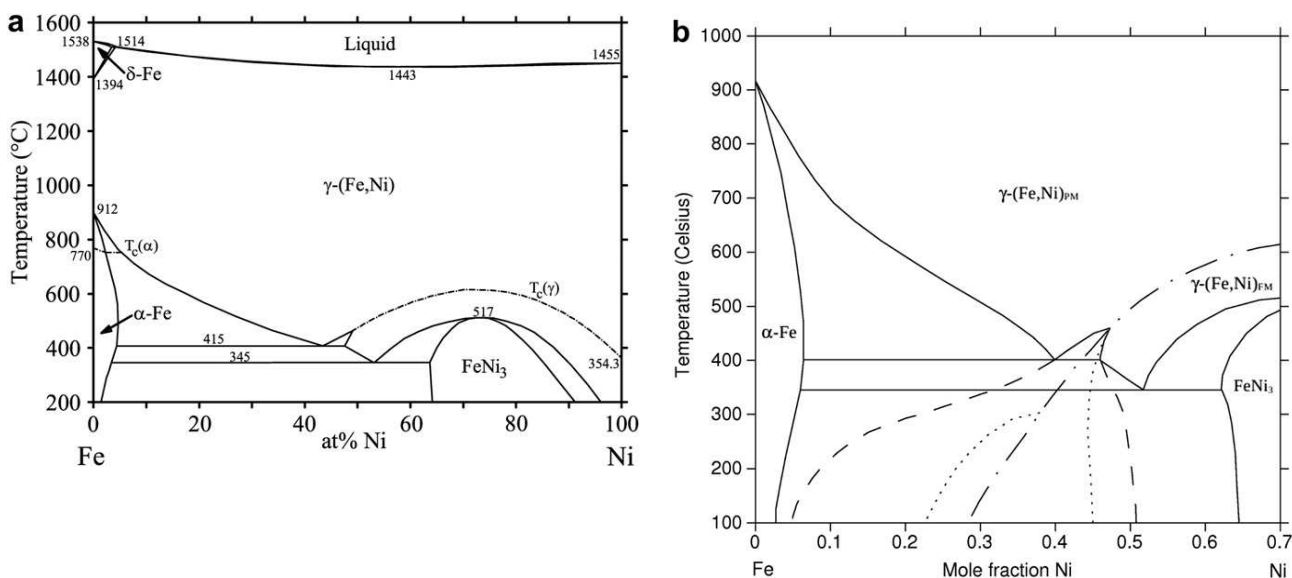


Рисунок 2.5. Бінарна діаграма стану Fe–Ni: (а) стабільні фазові рівноваги згідно з [155]; (б) низькотемпературні стабільні та метастабільні рівноваги згідно з [157] з температурою Кюрі (штрихпунктирна лінія), метастабільним продовженням зони змішуваності (пунктирні лінії), межею спінодальної області (пунктирні лінії)

Діаграма стану системи Fe–Ni характеризується практично необмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані. У широкому діапазоні концентрацій утворюються твердорозчинні фази з кубічною ґраткою, що зберігають структурну стабільність при підвищених температурах. Така фазова поведінка є сприятливою для формування однорідних покриттів із мінімальним ризиком фазового розшарування.

У контексті квантової гальванохімії такі особливості відображають формування енергетично узгодженого металевого середовища, в якому параметри міжатомної взаємодії визначають схильність до упорядкування, дифузійну рухливість і стабільність фазових меж. Це підтверджує доцільність розгляду системи Fe–Ni як базової матричної підсистеми для проектування багатокомпонентних антидифузійних покриттів.

Значна кількість досліджень була присвячена системі Fe–Cr (рис. 2.6) через її технологічну важливість, часто пов'язану з появою інтерметалічної топологічно щільно упакованої σ-фази Франка-Каспера. Завдяки крихкості утворення σ-фази,

як відомо, має вирішальне значення для властивостей матеріалів [158].

Основною фазою системи є α -(Fe,Cr) твердий розчин, який формує структурну основу більшості сплавів цієї системи та характеризується високою термічною стабільністю.

Система Fe–Cr також демонструє значні області твердих розчинів, особливо в області феритної фази. Хоча за певних умов можливе утворення фаз із впорядкованою структурою, у температурному інтервалі, характерному для експлуатації термоелектричних модулів, система зберігає достатню фазову стабільність. Це робить її придатною для використання в антидифузійних шарах.

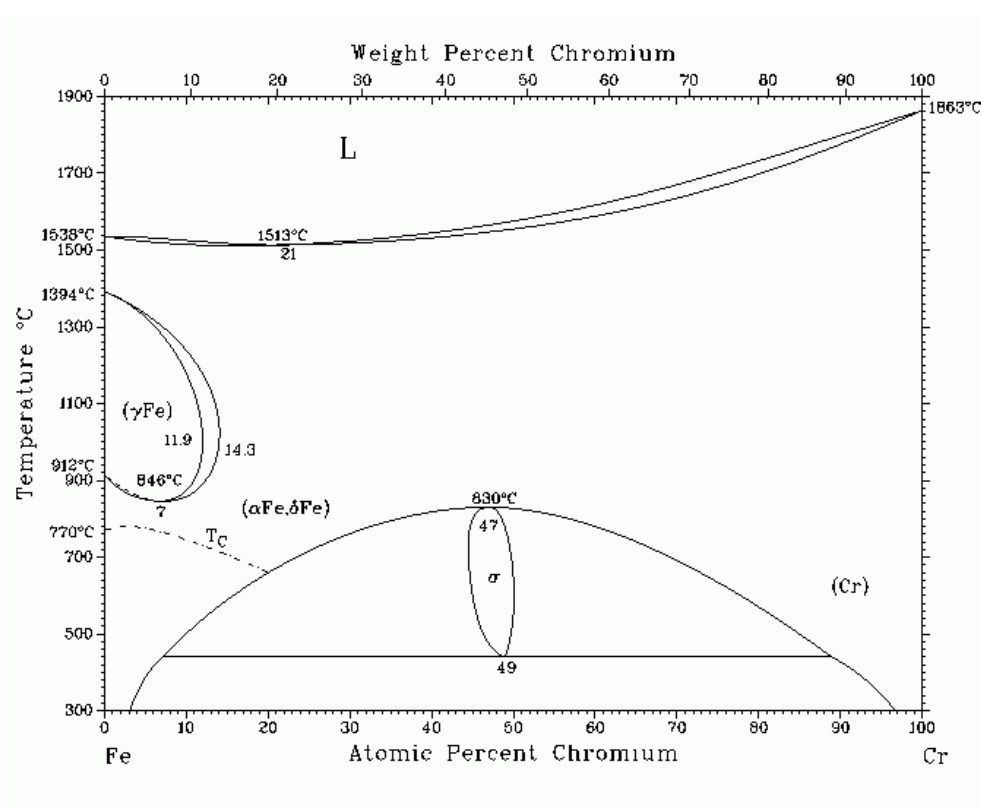


Рисунок 2.6. Бінарна діаграма стану Cr–Fe [159]

σ-фаза була вперше відкрита в 1907 році в системі Fe–Cr. Нині відомо, що вона присутня у понад сорока подвійних системах [159]. У системі Fe–Cr σ-фаза стабільна від ~44 до ~50 ат. % Cr. Вона утворюється конгруентною реакцією $BCC \leftrightarrow \sigma$ при температурах між 1093 і 1098 К [160, 161] і розкладається евтектоїдною реакцією при $T = 773$ К на $BCC + BCC'$.

З позицій формування антидифузійних покриттів система Cr–Fe виконує функцію підсистеми, що забезпечує підвищену хімічну інертність і корозійну стійкість металевої матриці. Введення хрому сприяє стабілізації поверхневих оксидних плівок і зменшенню дифузійної проникності, тоді як залізо забезпечує структурну сумісність із Fe–Ni-матрицею та збереження електропровідних властивостей покриття.

У контексті концепції квантової гальванохімії фазові рівноваги системи Cr–Fe можуть бути інтерпретовані як прояв енергетичного балансу між утворенням делокалізованого металевого зв'язку у твердому розчині та локалізованими взаємодіями, що призводять до формування σ -фази. Такий підхід дозволяє розглядати систему Cr–Fe як підсистему, що визначає рівень енергетичної та дифузійної стабільності міжфазних меж у багатокомпонентних антидифузійних покриттях.

У межах аналізу четвертої системи Fe–Ni–Cr–W система Ni–Cr розглядається як підсистема, що забезпечує стабілізацію γ -матричної фази та формування бар'єрних властивостей багатокомпонентних антидифузійних покриттів.

Фазова діаграма Ni–Cr, представлена на рис. 2.7 характеризується наявністю двох основних твердих розчинів заміщення.

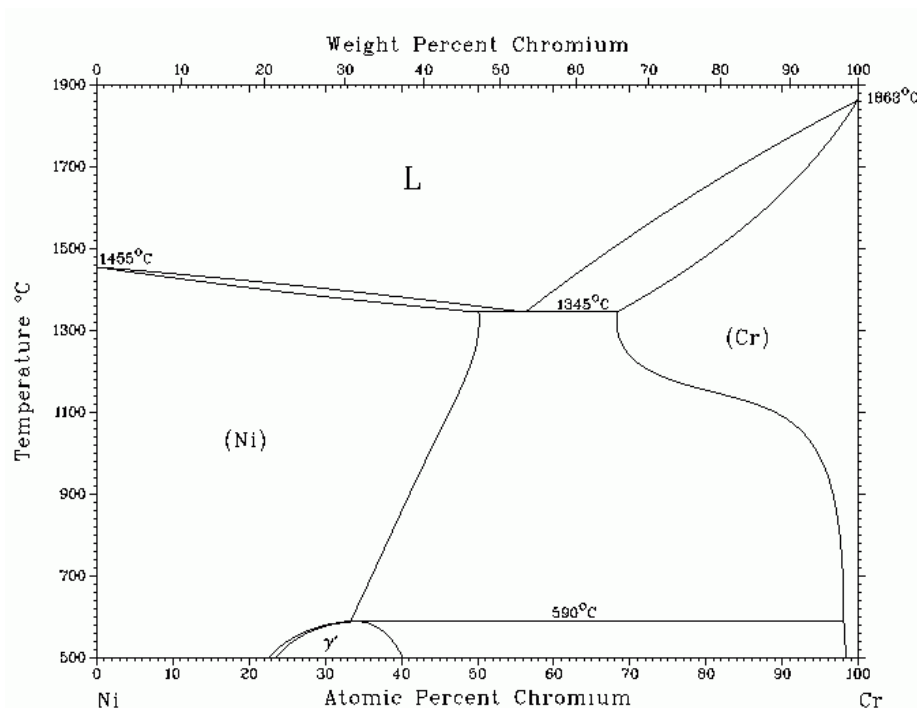


Рисунок 2.7. Бінарна діаграма стану Ni–Cr [162]

У Ni-збагаченій області стабілізується γ -(Ni,Cr) твердий розчин із гранецентрованою кубічною структурою, що відзначається значною розчинністю хрому та формує структурну основу Ni-базованих сплавів. У Cr-збагаченій області існує α -(Cr,Ni) твердий розчин з об'ємноцентрованою кубічною структурою, у якому розчинність нікелю є обмеженою. Така асиметрія розчинності визначає характер фазових рівноваг і морфологію мікроструктури системи.

З позицій формування антидифузійних покриттів система Ni–Cr відіграє важливу роль у забезпеченні хімічної та оксидної стабільності металевої матриці. Введення хрому сприяє формуванню захисних оксидних плівок і зменшенню дифузійної проникності, тоді як нікель забезпечує стабільність γ -структури та збереження високої електропровідності покриття.

У системі Cr–Ni спостерігається утворення твердих розчинів із високою термічною стабільністю, що обумовлено близькими атомними радіусами та подібною електронною структурою компонентів. Відсутність низькотемпературних інваріантних реакцій у широкому концентраційному інтервалі є важливою перевагою цієї системи.

Бінарна система Ni–Cr є важливою складовою четверної системи Fe–Ni–Cr–W. Її фазові рівноваги формують передумови для стабілізації γ -матричної фази та забезпечення оптимального поєднання пластичності, корозійної стійкості й дифузійної стабільності, що визначає ефективність антидифузійних шарів у термоелектричних перетворювачах енергії.

Послідовний аналіз бінарних підсистем Fe–Ni, Cr–Fe та Ni–Cr дозволяє сформувати цілісне уявлення про систему фазових рівноваг багатокомпонентної системи Fe–Ni–Cr–W. У сукупності ці підсистеми визначають баланс пластичності, термічної стабільності та дифузійної інертності металевої основи покриття, що створює наукове підґрунтя для обґрунтування складу антидифузійних покриттів у межах концепції квантової гальванохімії.

2.3. Бінарні підсистеми Fe–W, Ni–W, Cr–W з обмеженою розчинністю та інтерметалічними фазами

На відміну від систем без участі вольфраму, бінарні підсистеми Fe–W, Ni–W та Cr–W характеризуються обмеженою взаємною розчинністю та можливістю утворення інтерметалічних фаз. Це зумовлює необхідність детального аналізу цих діаграм для визначення допустимих концентрацій компонентів у складі антидифузійних шарів.

Бінарна система Fe–W належить до металевих систем із суттєво обмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані та вираженою схильністю до формування інтерметалічних фаз. Значна різниця атомних розмірів, типів кристалічних ґраток і температур плавлення заліза та вольфраму визначає складний характер фазових рівноваг і появу низки тугоплавких сполук. У межах аналізу четверної системи Fe–Ni–Cr–W система Fe–W (рис. 2.8) розглядається як підсистема, що визначає механізми введення вольфраму до Fe-вмісних фаз і формування термічно стабільних складових антидифузійних покриттів.

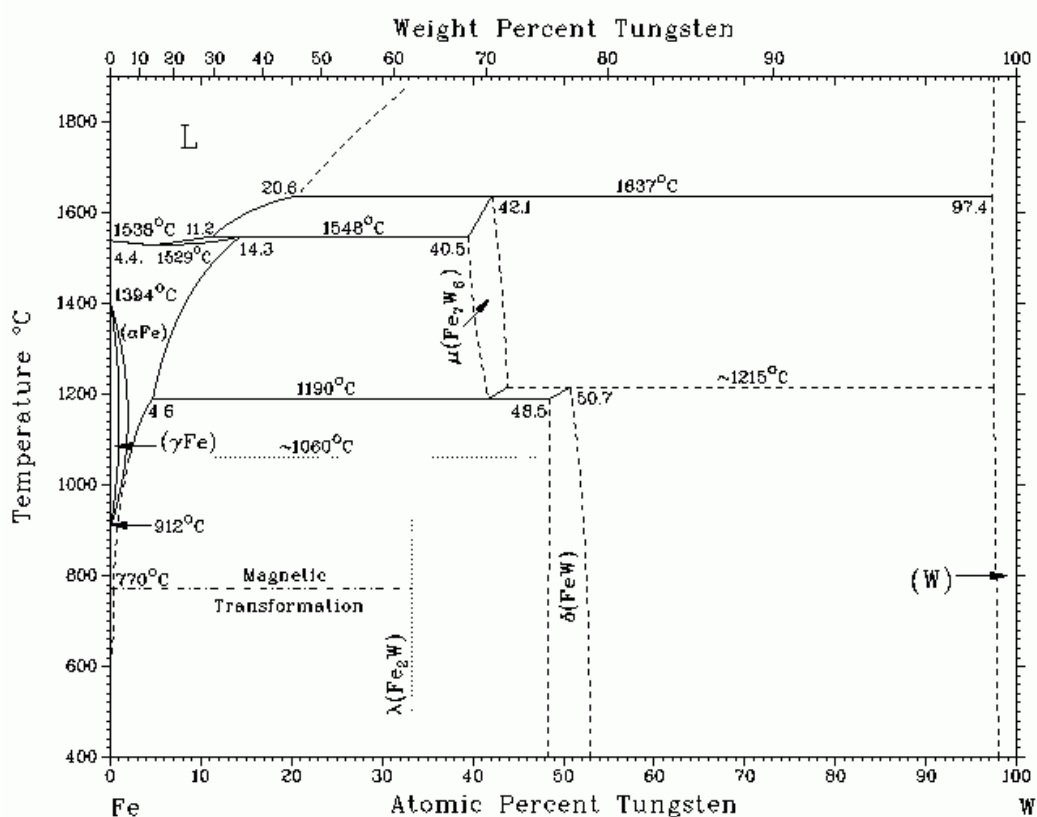


Рисунок 2.8. Бінарна діаграма стану Fe–W [163]

Фазова діаграма Fe–W характеризується існуванням α -(Fe,W) твердого розчину з об'ємноцентрованою кубічною структурою, стабільного у Fe-збагаченій області. Розчинність вольфраму в залізі є обмеженою та зменшується зі зниженням температури, що зумовлює перехід до формування проміжних фаз при зростанні вмісту W. У W-збагаченій області стабілізується твердий розчин на основі вольфраму з ОЦК-структурою, у якому розчинність заліза незначна.

Важливою особливістю системи Fe–W є утворення інтерметалічних фаз, серед яких найбільш характерними є Fe_2W та μ -фазу Fe_7W_6 . Ці сполуки формуються у проміжному інтервалі складів і відзначаються високою твердістю, тугоплавкістю та термічною стабільністю. Формування інтерметалідів відбувається за перитектичними механізмами та свідчить про суттєву хімічну взаємодію компонентів, що визначає структурну еволюцію системи при охолодженні.

З позицій формування антидифузійних покриттів система Fe–W відіграє важливу роль у забезпеченні термічної та дифузійної стабільності. Введення вольфраму до Fe-вмісних фаз сприяє зменшенню дифузійної рухливості компонентів і підвищенню жароміцності матеріалу, тоді як обмежена розчинність W у α -фазі визначає граничні умови його включення до багатокомпонентних сплавів. Таким чином, фазові рівноваги системи Fe–W відображають баланс між стабілізацією твердорозчинної фази та формуванням тугоплавких бар'єрних структур.

У контексті концепції квантової гальванохімії система Fe–W може бути інтерпретована як приклад посилення локалізованих міжатомних взаємодій зі зростанням вмісту вольфраму, що призводить до формування енергетично стабільних інтерметалічних станів. Така особливість визначає дифузійну інертність і структурну стабільність матеріалу та підтверджує роль вольфраму як елемента, що формує потенціальні бар'єри масопереносу у багатокомпонентних антидифузійних покриттях.

Отже, бінарна система Fe–W є важливою підсистемою фазових рівноваг четвертої системи Fe–Ni–Cr–W. Її особливості, пов'язані з обмеженою

розчинністю компонентів і утворенням тугоплавких інтерметалічних фаз, формують передумови для створення багатокомпонентних антидифузійних покриттів із підвищеною термічною стабільністю та зниженою дифузійною проникністю.

Бінарна система Ni–W належить до металевих систем із обмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані та вираженою схильністю до формування інтерметалічних фаз. Значна різниця атомних радіусів, типів кристалічних ґраток і температур плавлення нікелю та вольфраму зумовлює складний характер фазових рівноваг, що проявляється у виникненні кількох тугоплавких сполук. У межах аналізу четверної системи Fe–Ni–Cr–W система Ni–W (рис. 2.9) розглядається як підсистема, що визначає можливості введення вольфраму до γ -стабілізованої області та формування дифузійно-бар'єрних складових антидифузійних покриттів.

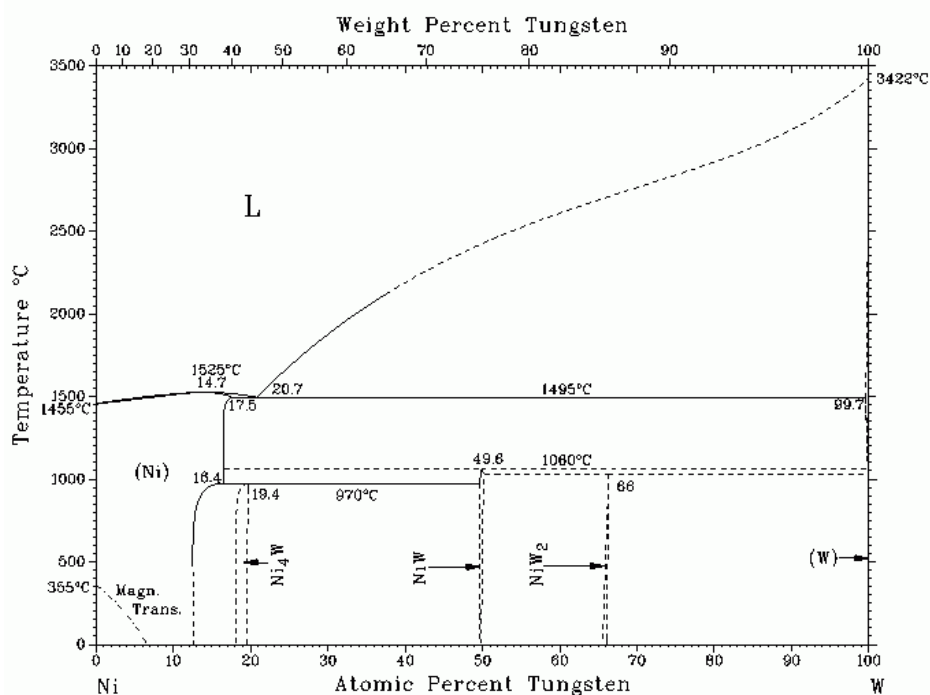


Рисунок 2.9. Бінарна діаграма стану Ni–W [164]

Фазова діаграма Ni–W характеризується наявністю γ -(Ni,W) твердого розчину з гранецентрованою кубічною структурою, стабільного у Ni-збагаченій області. Розчинність вольфраму в нікелі є обмеженою, що зумовлює поступовий

перехід до формування проміжних фаз при збільшенні вмісту W. У W-збагаченій області існує твердий розчин на основі вольфраму з об'ємноцентрованою кубічною структурою, у якому розчинність нікелю є незначною.

Важливою особливістю системи Ni–W є утворення низки інтерметалічних фаз, зокрема Ni_4W , NiW та NiW_2 , що стабілізуються у проміжному інтервалі складів. Формування цих сполук відбувається переважно за перитектичними механізмами та супроводжується зростанням твердості й температурної стабільності матеріалу. Наявність інтерметалідів свідчить про суттєву хімічну взаємодію компонентів і визначає характер структурних перетворень системи при охолодженні.

З позицій формування антидифузійних покриттів система Ni–W відіграє важливу роль у забезпеченні термічної та дифузійної стабільності. Введення вольфраму до Ni-вмісної фази сприяє зменшенню дифузійної рухливості компонентів і підвищенню температурної стійкості покриттів, тоді як обмежена розчинність W у γ -фазі визначає граничні умови його включення до багатокомпонентних сплавів. Таким чином, фазові рівноваги системи Ni–W відображають баланс між стабілізацією твердорозчинної фази та формуванням тугоплавких бар'єрних структур.

У контексті концепції квантової гальванохімії система Ni–W може бути інтерпретована як приклад переходу від делокалізованого металевого зв'язку γ -твердого розчину до локалізованих міжатомних взаємодій в інтерметалічних фазах. Такий перехід визначає енергетичну стабільність і дифузійну інертність матеріалу та підтверджує роль вольфраму як елемента, що формує енергетично глибокі потенціальні стани у багатокомпонентних покриттях.

Отже, бінарна система Ni–W є важливою підсистемою фазових рівноваг четверної системи Fe–Ni–Cr–W. Її особливості, пов'язані з обмеженою розчинністю компонентів і утворенням тугоплавких інтерметалічних фаз, формують передумови для створення багатокомпонентних антидифузійних покриттів із підвищеною термічною стабільністю та зниженою дифузійною проникністю.

Бінарна система Cr–W належить до металевих систем із практично безперервною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані та відсутністю інтерметалічних фаз у рівноважних умовах. Подібність атомних радіусів, однаковий тип кристалічної ґратки та близькі електронні характеристики хрому і вольфраму зумовлюють ізоморфний характер їх взаємодії. У межах аналізу четверної системи Fe–Ni–Cr–W система Cr–W (рис. 2.10) розглядається як підсистема, що визначає формування термічно стабільної тугоплавкої складової твердорозчинної фази антидифузійних покриттів.

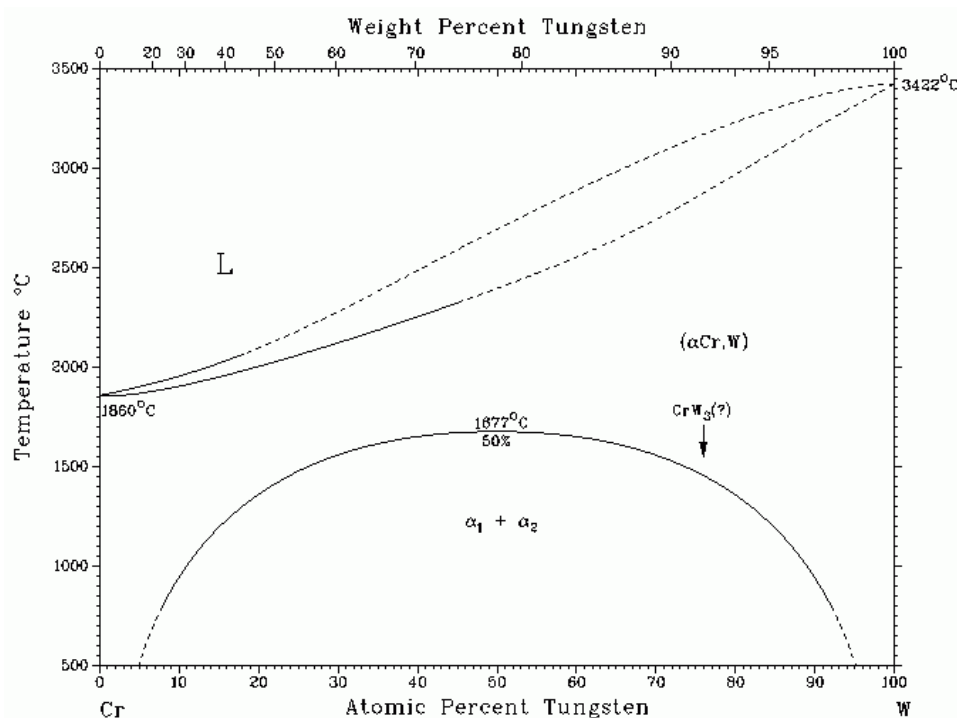


Рисунок 2.10. Бінарна діаграма стану Cr–W [165]

Фазова діаграма Cr–W характеризується існуванням α -(Cr,W) твердого розчину з об'ємноцентрованою кубічною структурою, який охоплює практично весь інтервал складів і зберігає стабільність у широкому температурному діапазоні. Взаємна розчинність компонентів у твердому стані супроводжується формуванням однорідного твердорозчинного стану без локального упорядкування, що відрізняє систему Cr–W від інших W-вмісних бінарних систем. Діаграма характеризується розривом змішуваності нижче 1677 °C, що призводить до розкладання високотемпературного ОЦК твердого розчину (α) на багаті Cr (α_1) і багаті W (α_2)

тверді розчини [166]. Автори [167] першими досліджували систему Cr–W, використовуючи для своїх досліджень термічний, металографічний та рентгенівський аналізи. Вони повідомили про евтектику близько 35 ат. % W. Точка плавлення Cr, як визначено, становить ~ 1845 °C, що трохи нижче, ніж 1860 °C, прийняте на даний момент значення.

Відсутність інтерметалічних фаз у системі Cr–W свідчить про переважання делокалізованого металевого зв'язку та високий ступінь структурної сумісності компонентів. Це забезпечує стабільність твердорозчинної фази, збереження пластичності матеріалу та високу термічну стійкість, що є важливими факторами для багатокомпонентних покриттів функціонального призначення.

З позицій формування антидифузійних покриттів система Cr–W відіграє роль підсистеми, що забезпечує підвищену тугоплавкість і дифузійну інертність без утворення крихких фаз. Включення вольфраму до Cr-вмісної фази сприяє стабілізації енергетичного стану твердого розчину та формуванню структурно однорідного матеріалу, здатного виконувати бар'єрні функції у багатокомпонентних покриттях.

У контексті концепції квантової гальванохімії система Cr–W може бути інтерпретована як приклад формування енергетично узгодженого твердорозчинного стану, у якому міжатомні взаємодії не призводять до локального впорядкування, а забезпечують стабільний потенціальний рельєф. Така особливість визначає низьку дифузійну проникність і підтверджує роль системи Cr–W як стабілізуючої складової багатокомпонентних антидифузійних покриттів.

Отже, бінарна система Cr–W є важливою підсистемою фазових рівноваг четвертої системи Fe–Ni–Cr–W, що формує передумови для створення тугоплавкої твердорозчинної складової покриттів із підвищеною термічною стабільністю та структурною однорідністю.

Аналіз бінарних підсистем Ni–W, Fe–W та Cr–W дозволяє сформувати цілісне уявлення про роль вольфраму у формуванні фазових рівноваг багатокомпонентної системи Fe–Ni–Cr–W. Сукупність особливостей визначає багатфакторну роль вольфраму як елемента, що одночасно стабілізує

твердорозчинні стани та сприяє формуванню енергетично глибоких бар'єрних структур, які забезпечують термічну та дифузійну стабільність антидифузійних покриттів.

2.4. Узагальнення результатів аналізу фазових діаграм для вибору складу та умов гальванічного формування антидифузійних шарів

Проведений аналіз бінарних фазових діаграм стану систем Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te та підсистем Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W та Cr–W дозволяє сформулювати низку узагальнюючих висновків, важливих для вибору складу та умов формування антидифузійних шарів у контактних з'єднаннях термоелектричних модулів.

Аналіз діаграм стану систем Bi–Te, Bi–Sn та Sn–Te показує наявність низькотемпературних інваріантних перетворень і фаз із обмеженою термічною стабільністю. Це вказує на потенційну небезпеку утворення крихких або нестабільних фаз у приповерхневих областях контактів за умови безпосередньої взаємодії матеріалів на основі Bi_2Te_3 з металами. З огляду на це, застосування антидифузійних шарів є необхідною умовою забезпечення стабільності контактних з'єднань.

У підсистемах Fe–Ni, Fe–Cr та Cr–Ni виявлено широкі області існування твердих розчинів без утворення інтерметалічних фаз у значному температурному інтервалі. Така фазова поведінка є сприятливою для формування структурно однорідних покриттів, що особливо важливо в умовах гальванічного осадження, де забезпечення рівномірного складу та відсутності фазового розшарування має принципове значення.

Натомість у системах з участю вольфраму (Fe–W, Ni–W, Cr–W) можливе утворення інтерметалічних фаз і обмежених областей твердих розчинів. Це накладає певні обмеження на склад покриттів і вимагає контролю концентрації вольфраму з метою запобігання формуванню крихких фаз у процесі осадження та подальшої термічної експлуатації.

Таким чином, аналіз фазових діаграм стану дозволяє обґрунтувати вибір багатокомпонентної системи Fe–Ni–Cr–W як основи для гальванічного формування антидифузійних шарів, у яких поєднуються переваги твердорозчинного зміцнення та зниженої дифузійної рухливості компонентів. Отримані висновки визначають допустимі інтервали складу покриттів і створюють теоретичну основу для вибору режимів гальванічного осадження, що мінімізують ризик фазової деградації контактних з'єднань.

Висновки до 2 розділу

У другому розділі дисертації проведено аналіз бінарних фазових діаграм стану систем Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te та підсистем Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W та Cr–W з метою обґрунтування вибору складу антидифузійних шарів для контактних з'єднань термоелектричних модулів.

Показано, що в системах Bi–Te, Bi–Sn та Sn–Te наявні низькотемпературні інваріантні перетворення та інтерметалічні фази, утворення яких може призводити до деградації контактів. Це обґрунтовує необхідність використання захисних антидифузійних шарів між матеріалами на основі Bi₂Te₃ та металами.

Встановлено, що системи Fe–Ni, Fe–Cr та Cr–Ni характеризуються широкими областями твердих розчинів і високою фазовою стабільністю, що робить їх придатними для формування структурно однорідних покриттів гальванічним методом. Водночас у підсистемах із вольфрамом можливе утворення інтерметалічних фаз, що вимагає обмеження його концентрації.

Отримані результати аналізу фазових діаграм створюють теоретичне підґрунтя для вибору багатокомпонентної системи Fe–Ni–Cr–W як основи антидифузійних шарів і визначають допустимі інтервали складу та умови їх формування, що є основою для подальших експериментальних досліджень.

РОЗДІЛ 3 ПОБУДОВА ТА АНАЛІЗ ПОТРІЙНИХ І ЧЕТВЕРНОЇ ДІАГРАМ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe–Ni–Cr–W

У попередньому розділі на основі аналізу бінарних фазових діаграм стану було обґрунтовано доцільність використання системи Fe–Ni–Cr–W як основи для формування антидифузійних шарів у контактних з'єднаннях термоелектричних модулів. Однак повноцінний вибір складу покриттів і прогноз їх фазової стабільності неможливий без урахування багатокомпонентної взаємодії елементів, яка реалізується в реальних матеріалах.

Метою цього розділу є побудова та аналіз потрійних і четверної фазових діаграм стану систем на основі Fe–Ni–Cr–W, а також системи Bi–Sn–Te, з метою визначення областей термодинамічної стабільності фаз і твердих розчинів, характерних для формування антидифузійних шарів. Особливу увагу приділено ізотермічним перерізам, які відповідають температурному інтервалу гальванічного формування покриттів і подальшої експлуатації контактних з'єднань.

Побудова багатокомпонентних фазових діаграм у цьому розділі використовується як інструмент узагальнення результатів аналізу бінарних систем і переходу до опису складніших фазових взаємодій. Отримані результати створюють теоретичне підґрунтя для вибору складу антидифузійних шарів і слугують основою для інтерпретації експериментальних даних, наведених у наступних розділах дисертації.

3.1. Методика розрахунку та побудови багатокомпонентних фазових діаграм

Побудова фазових діаграм багатокомпонентних систем є складним завданням, яке потребує узгодженого використання експериментальних даних, термодинамічних моделей і результатів аналізу простіших підсистем.

Вихідною інформаційною базою для побудови багатокомпонентних діаграм слугували експериментально встановлені бінарні фазові діаграми стану

відповідних підсистем, проаналізовані в розділі 2. Особливу увагу приділено положенню інваріантних реакцій, областям існування твердих розчинів і фазовій стабільності компонентів у температурному інтервалі, характерному для гальванічних процесів і подальшої експлуатації термоелектричних модулів.

Побудова потрібних фазових діаграм здійснювалася у вигляді ізотермічних перерізів при фіксованій температурі. Такий підхід є найбільш інформативним для аналізу фазових рівноваг у багатокомпонентних системах і широко застосовується при виборі складу функціональних покриттів. При цьому вважалося, що система перебуває в умовах термодинамічної рівноваги, а дифузійні процеси достатні для реалізації фазових перетворень.

Для кожної потрібної системи аналізувалися області однофазних і двофазних рівноваг, а також характер фазових полів, що утворюються в результаті взаємодії компонентів. Особливу увагу приділено виявленню областей складів, у яких можливе формування твердих розчинів без утворення інтерметалічних або крихких фаз. Саме такі області розглядаються як найбільш перспективні для формування антидифузійних шарів гальванічним методом.

Побудова четверної фазової діаграми системи Fe–Ni–Cr–W здійснювалася шляхом узагальнення результатів аналізу відповідних потрібних систем. З огляду на складність повного опису чотирикомпонентної системи, розглядалися характерні ізотермічні перерізи, типові для складів покриттів, що використовуються на практиці. Це дозволяє встановити роль кожного компонента у формуванні фазової стабільності системи та визначити допустимі інтервали концентрацій.

Отже, використана методика побудови багатокомпонентних фазових діаграм забезпечує послідовний перехід від аналізу бінарних систем до опису потрібних і четверної фазових взаємодій. Це дозволяє обґрунтовано прогнозувати фазовий склад антидифузійних шарів і створює надійну теоретичну основу для подальших експериментальних досліджень.

3.2. Побудова та аналіз потрійних діаграм систем

Потрійні діаграми стану є ефективним інструментом дослідження фазової рівноваги в багатокомпонентних системах та широко застосовуються як для аналізу термоелектричних матеріалів, так і для вивчення металевих і багатокомпонентних сплавів [168–170].

У даній роботі методика побудови потрійних діаграм стану застосовується до системи Bi–Sn–Te, характерної для термоелектричних матеріалів, а також підсистем на основі компонентів Fe, Ni, Cr, W, що використовується як основа для формування антидифузійних і контактних шарів.

Побудова потрійної діаграми стану здійснюється з використанням концентраційного трикутника Гіббса [171], вершини якого відповідають чистим компонентам системи. Будь-яка точка всередині трикутника однозначно визначає склад сплаву у координатах вмісту кожного з компонентів. Сторони трикутника відповідають відповідним бінарним підсистемам (Bi–Sn, Bi–Te, Sn–Te для системи Bi–Sn–Te та Fe–Ni, Fe–Cr, Ni–Cr, Fe–W, Ni–W, Cr–W для підсистем на основі компонентів Fe, Ni, Cr, W), фазові діаграми яких є вихідною інформацією для побудови потрійної системи.

На першому етапі виконується детальний аналіз бінарних діаграм стану всіх пар компонентів. Для системи Bi–Sn–Te визначаються області існування твердих розчинів на основі телуриду вісмуту, температури інваріантних реакцій та межі розчинності олова в Bi_2Te_3 -подібних фазах.

Для четверної системи Fe–Ni–Cr–W аналіз проводиться на основі відповідних бінарних та потрійних підсистем, зокрема Fe–Ni, Fe–Cr, Ni–Cr, Fe–W, Ni–W, Cr–W та їх потрійних комбінацій. Основна увага приділяється взаємній розчинності перехідних металів, утворенню твердих розчинів заміщення та стабільності фаз у широкому температурному інтервалі, що є критичним для формування термічно стабільних антидифузійних покриттів.

Наступним етапом є побудова ізотермічних перерізів потрійних діаграм стану при фіксованих температурах. Для системи Bi–Sn–Te ізотермічні перерізи

дозволяють визначити області фазової стабільності термоелектричних матеріалів у робочому температурному діапазоні, тоді як для системи Fe–Ni–Cr–W – оцінити фазовий склад і можливість утворення стабільних твердих розчинів, перспективних для антидифузійних покриттів.

Побудова ізотермічних перерізів здійснюється з урахуванням правила фаз Гіббса [172], топологічної узгодженості з бінарними діаграмами та умов термодинамічної рівноваги. Особлива увага приділяється виявленню однофазних, двофазних і трифазних областей, а також характеру фазових меж між ними.

Завершальним етапом є узагальнення результатів у вигляді просторової температурно-концентраційної моделі, що дає змогу прогнозувати фазову стабільність матеріалів при зміні складу та температури. Для системи Bi–Sn–Te це забезпечує оптимізацію складу термоелектричних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, а для системи Fe–Ni–Cr–W – обґрунтування вибору складу багатокомпонентних антидифузійних і контактних шарів з високою термічною та структурною стабільністю.

3.2.1. Діаграма системи Bi–Sn–Te

Потрійна система Bi–Sn–Te [173, 174] розглядається в цій роботі не як система матеріалів антидифузійного шару, а як система контактної та припійної взаємодії, що може реалізовуватися на межі поділу між термоелектричним матеріалом на основі Bi_2Te_3 та металевими шарами. Аналіз цієї системи є необхідним для прогнозування можливих фазових перетворень у приповерхневій області контактів і визначення потенційно небажаних фаз.

Побудова потрійної фазової діаграми стану системи Bi–Sn–Te здійснювалася у вигляді ізотермічного перерізу при фіксованій температурі, що відповідає умовам експлуатації термоелектричних модулів і можливих локальних перегрівів у зоні контактних з'єднань. При цьому враховувалися дані про фазові рівноваги в бінарних підсистемах Bi–Te, Bi–Sn і Sn–Te, проаналізованих у попередньому розділі.

При побудові схеми розподілу фазових областей Bi–Sn–Te було узагальнено результати експериментальних досліджень бінарних діаграм стану Bi–Sn, Bi–Te, Sn–Te, сформовано схеми розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані та побудовано ізотермічні перерізи потрібної системи Bi–Sn–Te при різних температурах. Отримані побудови поєднують експериментальні дані з теоретичним аналізом і розрахунками енергії взаємодії компонентів у потрібній системі.

Отримані результати подано на рисунках (3.1) – (3.5), де використано такі позначення:

- α – тверда фаза на основі Bi;
- δ – тверда фаза на основі Bi–Sn;
- β – тверда фаза на основі Te;
- γ – тверда фаза на основі Sn;
- σ – тверда фаза на основі Sn–Te;
- λ – тверда фаза на основі Bi–Te;
- θ – тверді фази на основі проміжної сполуки Bi–Sn–Te;
- L – рідина.

На рис. 3.1 наведено схему розподілу фазових областей системи Bi–Sn–Te у твердому стані. Простежується поділ потрібної системи на шість впорядкованих підсистем, що відображають характер фазових співвідношень між компонентами. Це дає можливість аналізувати міжатомну взаємодію як з позицій фазових діаграм стану так і з врахуванням особливостей хімічного зв'язку. За наявності додаткових експериментальних даних щодо проміжних сполук, твердих розчинів і механічних сумішей кількість впорядкованих підсистем може бути уточнена.

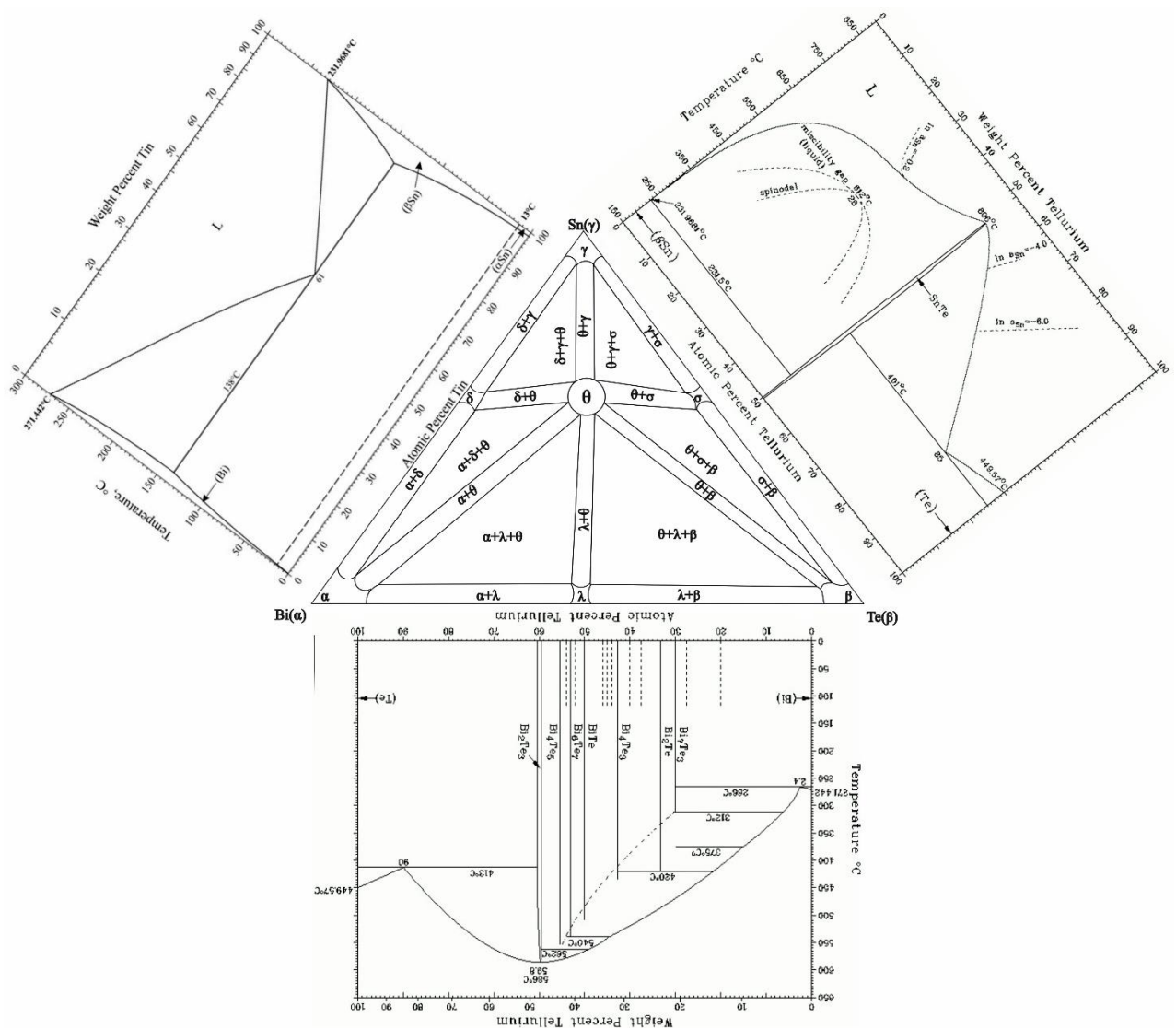


Рисунок. 3.1. Розподіл твердих фазових областей рівноваги у системі Bi–Sn–Te

Аналіз ізотермічного перерізу потрійної системи Bi–Sn–Te показує наявність кількох фазових областей, сформованих на основі стабільних бінарних сполук і твердих розчинів обмеженої протяжності. У центральній частині діаграми відсутні широкі області однофазних твердих розчинів, що свідчить про загальну термодинамічну нестабільність багатокомпонентних фаз у цій системі. Така особливість є характерною для систем, у яких компоненти мають суттєві відмінності в типі хімічного зв'язку та атомних розмірах.

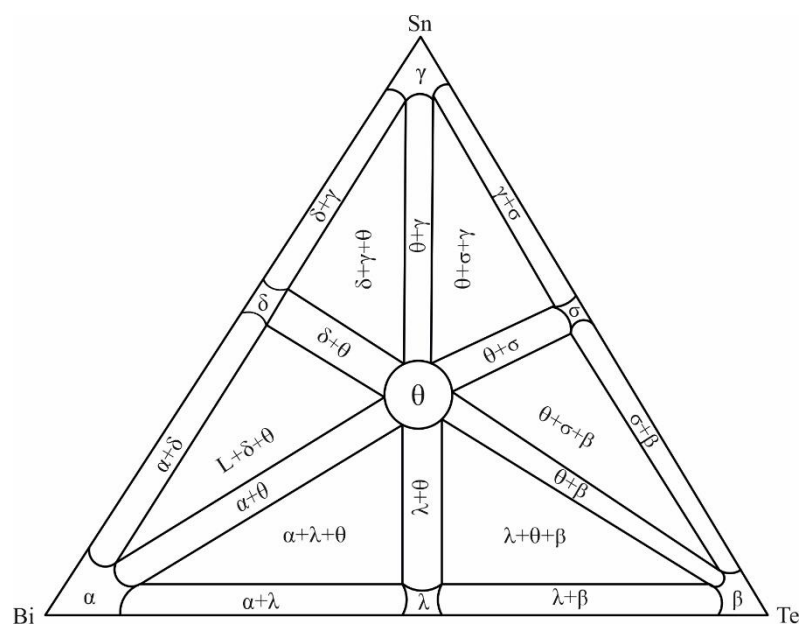


Рисунок 3.2. Ізотермічний переріз системи Bi–Sn–Te при температурі 150 °C

На рис. 3.2 наведено ізотермічний переріз системи при температурі $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка є нижчою за температуру плавлення Bi, Sn, Te та водночас вищою за температуру першої евтектики системи Bi–Sn ($139\text{ }^{\circ}\text{C}$). За цих умов реалізуються двофазні області рівноваги типу $(L + \gamma)$; $(L + \alpha)$, що відповідають співіснуванню рідкої фази з первинними кристалами α - і γ -фаз. Крім того, спостерігається рівновага між рідиною та δ -фазою на основі сполук (Bi_nSn_m) . Взаємодія зазначених фаз формує трифазну область рівноваги $(L + \delta + \theta)$, яка геометрично відповідає конодному трикутнику на ізотермічному перерізі.

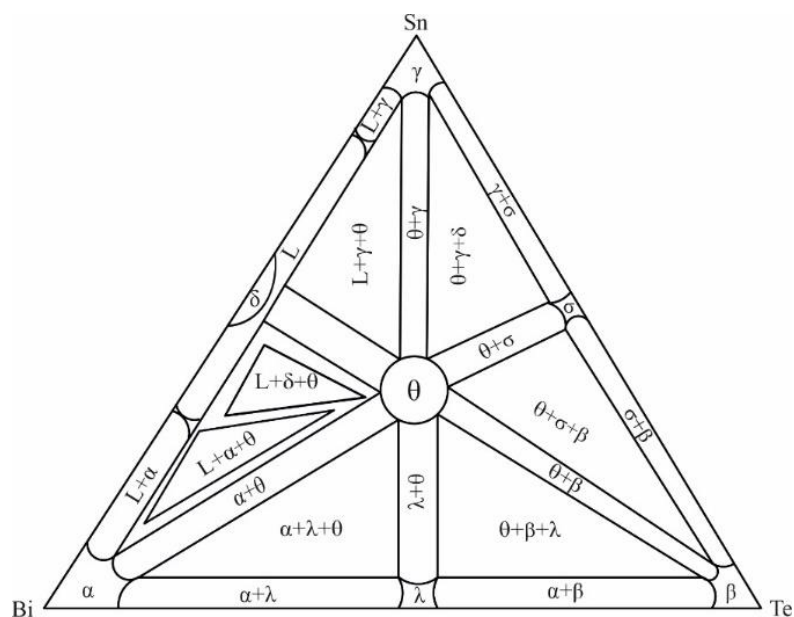


Рисунок 3.3. Ізотермічний переріз системи Bi–Sn–Te при температурі 200 °C

На рис. 3.3 наведено ізотермічний переріз системи Bi–Sn–Te при температурі $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка є нижчою за температури плавлення вихідних компонентів, але вищою, порівняно з попереднім випадком. На відміну від ізотермічного перерізу при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, у системі Bi–Sn формуються трифазні області рівноваги, що відповідають конодним трикутникам $(L + \alpha + \theta)$; $(L + \delta + \theta)$; $(L + \gamma + \theta)$. При цьому фазові співвідношення в підсистемах, не пов'язаних з Bi–Sn, істотно не змінюються.

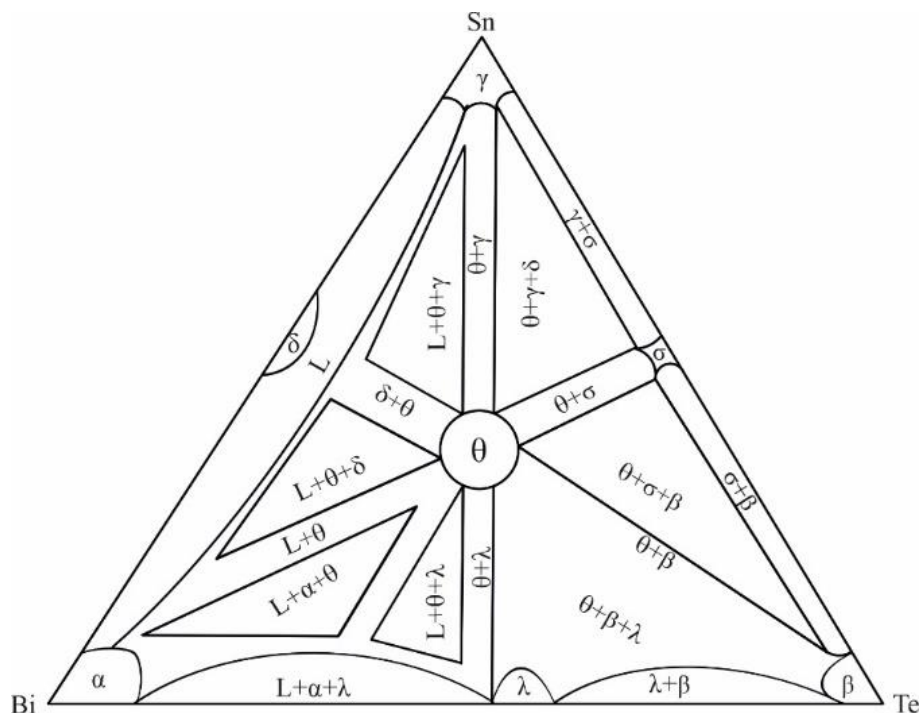


Рисунок 3.4. Ізотермічний переріз системи Bi–Sn–Te при температурі $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рис. 3.4 наведено ізотермічний переріз системи Bi–Sn–Te при температурі $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка перевищує температури плавлення Bi і Sn, але залишається нижчою за температуру плавлення Te. За цих умов підсистема Bi–Sn повністю перебуває у рідкому стані. Натомість у підсистемах Bi–Te і Sn–Te зберігаються трифазні області рівноваги, де співіснують рідка фаза з первинними кристалами β -, σ - та δ -на основі сполук Bi_nTe_m . Такий розподіл фазових областей, що відображає поділ потрійної системи на окремі сектори, пов'язані з відповідними бінарними підсистемами, дає можливість аналізувати особливості процесів нагрівання й охолодження компонентів з урахуванням їх хімічного оточення та формування ближнього порядку, зумовленого характером хімічного зв'язку.



Наведені ізотермічні перерізи дозволяють встановити кількісні співвідношення співіснуючих фаз і їх концентраційні межі, визначити області рівноваги типу «рідина-кристал», прогнозувати можливість інконгруентного плавлення проміжних сполук різного складу.

72

3.2.2. Діаграма системи Fe–Ni–W

Потрійна система Fe–Ni–W є однією з ключових для аналізу фазової стабільності антидифузійних шарів, оскільки поєднує елементи з високою взаємною розчинністю (Fe–Ni) та компонент із суттєво нижчою дифузійною рухливістю і високою температурою плавлення (W). Аналіз цієї системи дозволяє оцінити вплив вольфраму на фазовий стан твердорозчинної матриці Fe–Ni.

Побудова ізотермічного перерізу потрійної системи Fe–Ni–W [175] здійснювалася на основі даних бінарних систем Fe–Ni, Fe–W та Ni–W. Як було показано в розділі 2, система Fe–Ni характеризується практично необмеженою взаємною розчинністю компонентів, тоді як у системах Fe–W та Ni–W розчинність вольфраму є обмеженою, з можливістю утворення інтерметалічних фаз при підвищених концентраціях W.

На рис. 3.6 представлено потрійну діаграму стану системи Fe–Ni–W, що складається з центральної концентраційної трикутної діаграми та трьох приєднаних бінарних температурно-концентраційних перерізів.

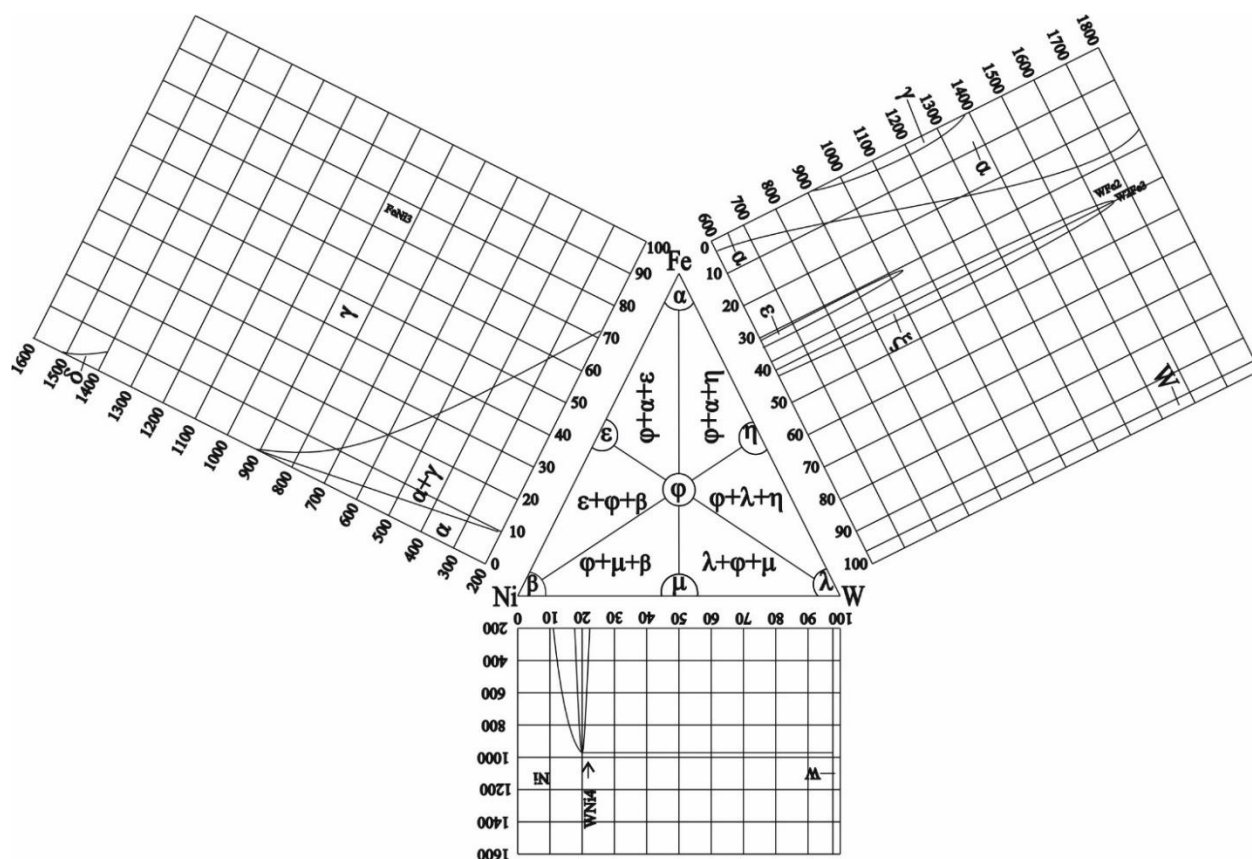


Рисунок 3.6. Потрійна діаграма стану системи Fe–Ni–W

Центральна частина рисунка відповідає концентраційному трикутнику Fe–Ni–W, у межах якого виділено області існування однофазних і багатофазних станів. Области α , β та λ , локалізовані поблизу вершин трикутника, відповідають твердим розчинам на основі Fe, Ni та W відповідно. У внутрішній частині трикутника виділяють області існування проміжних фаз (ϵ – тверді фази на основі Fe–Ni; η – тверді фази на основі Fe–W; μ – тверді фази на основі Ni–W; ϕ – тверді фази на основі Fe–Ni–W). Комбінації позначень типу $(\phi + \mu + \beta)$, $(\lambda + \phi + \mu)$, $(\epsilon + \phi + \beta)$, $(\phi + \lambda + \eta)$, $(\phi + \alpha + \epsilon)$, $(\phi + \alpha + \eta)$ відповідають трифазним рівновагам, які визначають характер фазового співіснування та межі стабільності структур у системі. Наявність таких областей свідчить про багатокомпонентний характер фазоутворення та конкуренцію між фазами з різною кристалохімічною природою.

Приєднані до сторін трикутника бінарні діаграми Fe–Ni, Fe–W та Ni–W відображають температурні інтервали стабільності фаз, характер плавлення та наявність евтектичних або перитектичних перетворень. Особливо характерним є:

- для системи Fe–Ni – формування широкої області твердих розчинів, що визначає матричну основу покриттів;
- для систем Fe–W та Ni–W – обмежена розчинність та можливість утворення інтерметалічних або метастабільних станів, що підвищують термостійкість і дифузійну інертність.

Аналіз ізотермічного перерізу показує, що в області складів, збагачених Fe та Ni, зберігається однофазна твердорозчинна область, у якій вольфрам може бути розчинений у обмежених кількостях без порушення структурної однорідності. Саме ця область є найбільш перспективною для формування антидифузійних шарів, оскільки поєднує структурну стабільність із зниженою дифузійною рухливістю компонентів.

Таким чином, потрібна діаграма стану може розглядатися як макроскопічне відображення квантово-хімічних закономірностей взаємодії компонентів, а межі фазових областей – як області зміни електронної структури та енергії зв'язку. Це дозволяє використовувати фазові співвідношення системи Fe–Ni–W як індикатор

можливості формування дифузійно стабільних антидифузійних шарів із заданими функціональними властивостями.

3.2.3. Діаграма системи Fe–Ni–Cr

На основі узагальнення літературних даних, термодинамічних розрахунків та аналізу бінарних підсистем побудовано потрійну діаграму стану системи Fe–Cr–Ni [176]. Побудована діаграма відображає закономірності фазових рівноваг у широкому інтервалі температур і концентрацій та використовується для прогнозування фазової стабільності контактних матеріалів.

Побудова ізотермічного перерізу потрійної системи Fe–Ni–Cr здійснювалася на основі даних бінарних систем Fe–Ni, Fe–Cr та Ni–Cr. На рис. 3.7 представлено потрійну діаграму стану системи Fe–Ni–Cr, що складається з центральної концентраційної трикутної діаграми та трьох приєднаних бінарних температурно-концентраційних перерізів.

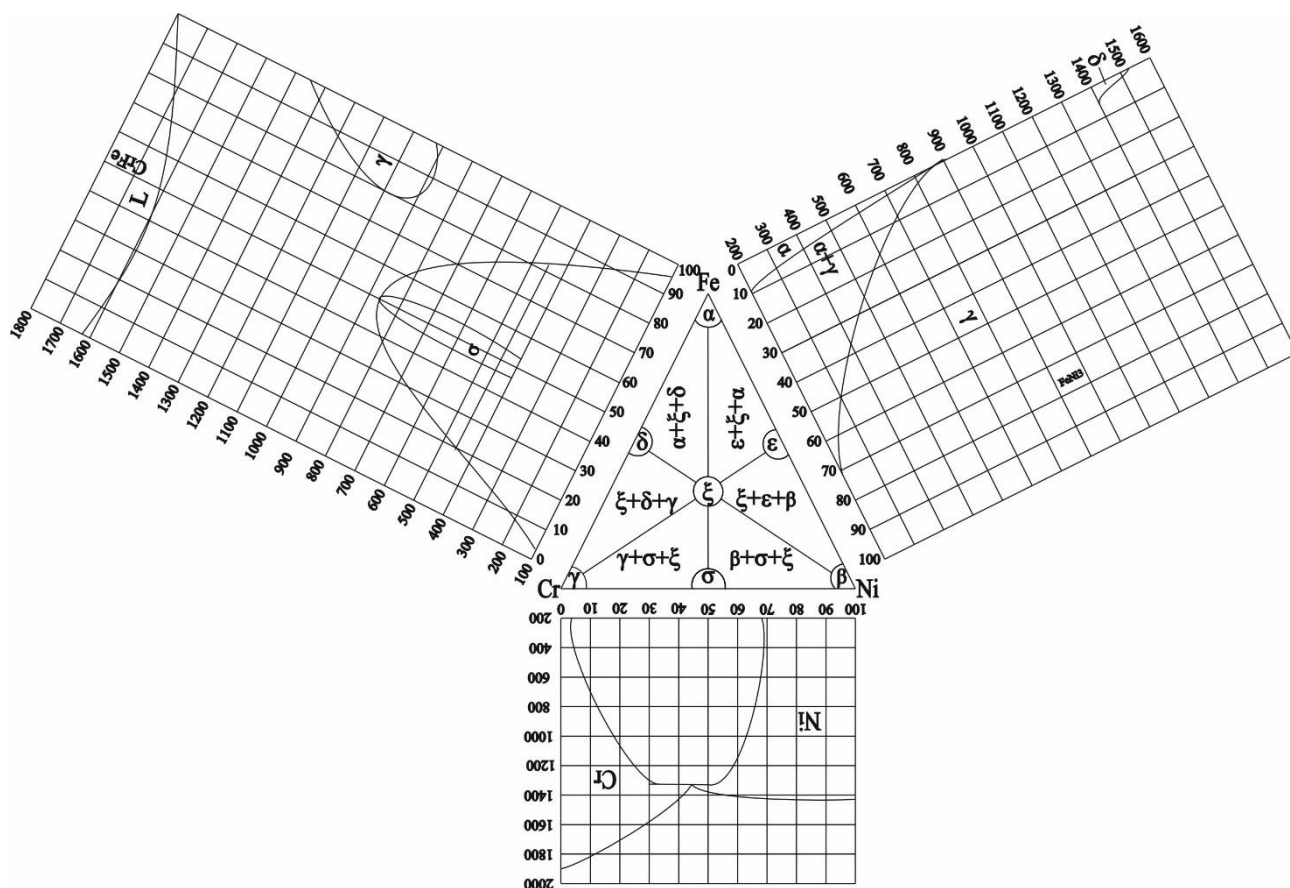


Рисунок 3.7. Потрійна діаграма стану системи Fe–Ni–Cr

Центральна частина рисунка відповідає концентраційному трикутнику Fe–Ni–Cr, у межах якого виділено області існування однофазних і багатофазних станів. Области α , γ та β , локалізовані поблизу вершин трикутника, відповідають твердим розчинам на основі Fe, Cr та Ni відповідно. У внутрішній частині трикутника виділяють області існування проміжних фаз (ϵ – тверді фази на основі Fe–Ni; δ – тверді фази на основі Fe–Cr; σ – тверді фази на основі Ni–Cr; ξ – тверді фази на основі Fe–Ni–Cr). Комбінації позначень типу ($\gamma + \sigma + \xi$), ($\beta + \sigma + \xi$), ($\xi + \delta + \gamma$), ($\xi + \epsilon + \beta$), ($\alpha + \xi + \delta$), ($\epsilon + \xi + \alpha$) відповідають трифазним рівновагам, які визначають характер фазового співіснування та межі стабільності структур у системі.

Аналіз бінарних підсистем свідчить про переважання твердих розчинів заміщення та відсутність значної кількості крихких інтерметалічних фаз. У системі Fe–Ni встановлено високу взаємну розчинність компонентів і стабільність γ -фази, тоді як система Fe–Cr характеризується формуванням феритної α -фази та областей фазового розшарування. Підсистема Cr–Ni демонструє обмежену розчинність і можливість фазових перетворень за підвищених температур.

Аналіз ізотермічних перерізів системи Fe–Ni–Cr дозволяє виділити три головні однофазні області. У Fe–Ni-збагаченій частині діаграми формується неперервна область твердих розчинів із гранецентрованою кубічною ґраткою. Наявність Ni забезпечує стабілізацію аустенітної структури, що характеризується високою пластичністю, електропровідністю та відносно низькою дифузійною анізотропією. Ця область розглядається як провідна матриця покриттів і контактних шарів.

При зростанні вмісту Cr та Fe спостерігається перехід до феритної області з об'ємноцентрованою кубічною ґраткою. Фаза α відзначається підвищеною термічною стабільністю, корозійною стійкістю та зменшеною рухливістю атомів, що зумовлює її бар'єрні властивості щодо дифузійних процесів.

У центральній Cr-збагаченій частині системи формується σ -фаза. Вона має складну тетрагональну ґратку, високу твердість і крихкість та виникає внаслідок

специфічної електронної концентрації і розмірного фактору атомів. Наявність σ -фази обмежує область допустимих складів функціональних покриттів.

У контексті створення багатокомпонентних антидифузійних покриттів система Fe–Ni–Cr виконує кілька ключових функцій:

- забезпечує формування стабільної металевої основи з керованим співвідношенням провідних і бар'єрних властивостей;
- визначає межі введення легувальних компонентів без утворення надмірної кількості крихких інтерметалічних фаз;
- формує базову структурну платформу для подальшого легування W у четвертій системі;
- задає кореляцію між складом, фазовим станом і дифузійною проникністю покриттів. Таким чином, аналіз системи Fe–Ni–Cr є необхідним етапом обґрунтування вибору складу антидифузійних шарів.

Незважаючи на те, що електрохімічне осадження покриттів у системі Fe–Cr–Ni здійснюється за відносно низьких температур (до 60 °C), аналіз фазових діаграм стану даної системи є необхідним для прогнозування структурної стабільності покриттів у процесі подальшої термічної обробки та експлуатації.

Під час електроосадження формуються метастабільні, нерівноважні або перенасичені тверді розчини, фазовий склад яких визначається кінетичними умовами процесу. У подальшому, за умов підвищених робочих температур термоелектричних модулів, у покриттях активізуються дифузійні процеси, що можуть призводити до рекристалізації та фазових перетворень.

У зв'язку з цим високотемпературні фазові діаграми використовуються як інструмент прогнозування рівноважного фазового складу покриттів після термічного навантаження. Вибір складів, що відповідають стабільним однофазним або двофазним областям діаграми, дозволяє мінімізувати ймовірність утворення крихких та нестабільних фаз у процесі експлуатації.

3.2.4. Діаграма системи Ni–Cr–W

Потрійна система Ni–Cr–W [177] є важливою для аналізу фазової стабільності антидифузійних шарів, оскільки поєднує нікель-хромову твердорозчинну матрицю з вольфрамом, який вводиться для зменшення дифузійної рухливості та підвищення термічної стабільності покриттів. Аналіз цієї системи дозволяє оцінити допустимі концентрації W у покриттях на основі Ni–Cr.

На рис. 3.8 представлено потрійну діаграму стану системи Ni–Cr–W, що складається з центральної концентраційної трикутної діаграми та трьох приєднаних бінарних температурно-концентраційних перерізів.

Центральна частина рисунка відповідає концентраційному трикутнику Ni–Cr–W, у межах якого виділено області існування однофазних і багатофазних станів. Области β , γ та λ , локалізовані поблизу вершин трикутника, відповідають твердим розчинам на основі Ni, Cr, W відповідно.

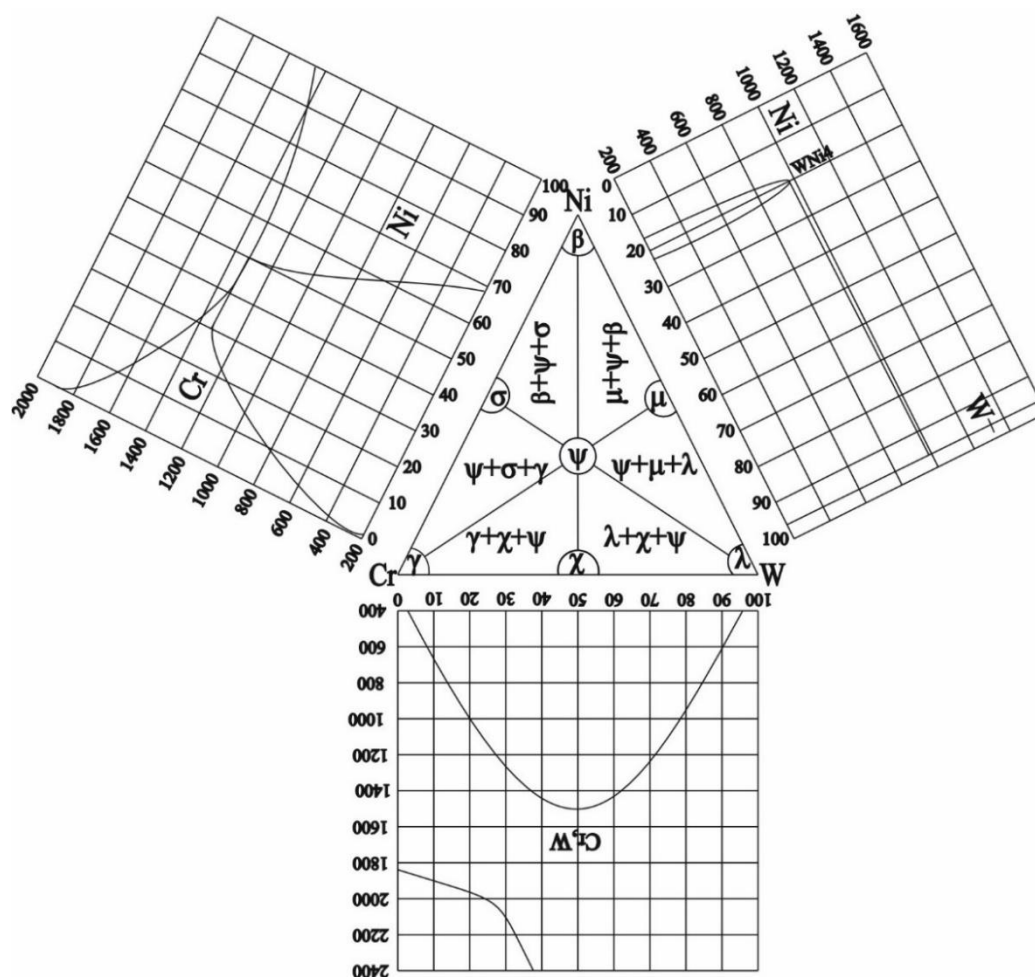


Рисунок 3.8. Потрійна діаграма стану системи Ni–Cr–W

У внутрішній частині трикутника виділяють області існування проміжних фаз (σ – тверді фази на основі Ni–Cr; χ – тверді фази на основі Cr–W; μ – тверді фази на основі Ni–W; ψ – тверді фази на основі Ni–Cr–W). Комбінації позначень типу $(\gamma + \chi + \psi)$, $(\lambda + \chi + \psi)$, $(\psi + \sigma + \gamma)$, $(\psi + \mu + \lambda)$, $(\beta + \psi + \sigma)$, $(\mu + \psi + \beta)$ відповідають трифазним рівновагам, які визначають характер фазового співіснування та межі стабільності структур у системі.

Як було встановлено в Розділі 2, система Ni–Cr характеризується широкими областями твердих розчинів, тоді як у системах з участю вольфраму взаємна розчинність є обмеженою, що створює передумови для формування двофазних областей.

Аналіз ізотермічного перерізу показує, що в області складів, збагачених нікелем і хромом, можливе існування твердорозчинної фази з розчиненням у ній вольфрамом у невеликих кількостях. Ця область характеризується відсутністю інтерметалічних фаз і є найбільш сприятливою для формування антидифузійних шарів гальванічним методом. Введення вольфраму в межах цієї області дозволяє підвищити термічну стабільність покриття без істотного порушення його структурної однорідності.

Зі зростанням концентрації вольфраму спостерігається перехід до двофазних областей, збагачених вольфрамом. Формування таких фаз є небажаним, оскільки може призводити до підвищеної крихкості та неоднорідності покриттів, особливо за умов гальванічного осадження, де контроль локального складу є обмеженим.

Зі зростанням концентрації вольфраму спостерігається перехід до двофазних областей, у яких співіснують твердорозчинна матриця Ni–Cr і фази, збагачені вольфрамом. Формування таких фаз є небажаним, оскільки може призводити до підвищеної крихкості та неоднорідності покриттів, особливо за умов гальванічного осадження, де контроль локального складу є обмеженим.

У технологіях створення багатокомпонентних антидифузійних покриттів система Ni–Cr–W виконує низку ключових функцій, зокрема визначає межі введення W без надмірного утворення крихких інтерметалічних фаз, сприяє підвищенню термодифузійної стабільності покриттів і формує структурні

передумови для створення композиційних антидифузійних шарів, унаслідок чого аналіз цієї системи є необхідним для обґрунтування ролі тугоплавких компонентів у багатокомпонентних покриттях.

3.2.5. Діаграма системи Fe–Cr–W

Потрійна система Fe–Cr–W [177] є важливою складовою аналізу багатокомпонентної системи Fe–Ni–Cr–W і належить до класу тугоплавких металевих систем, що характеризуються високою термічною стабільністю, складною топологією фазових рівноваг і схильністю до утворення інтерметалічних сполук. Взаємодія Fe як основного матричного компонента, Cr як елемента структурної та корозійної стабільності і W як тугоплавкого компонента формує фазовий простір, у якому поєднується залізо-хромова твердорозчинна структурна основа з вольфрамом – елементом, що істотно впливає на дифузійні процеси та термічну стабільність антидифузійних шарів. У зв'язку з цим аналіз системи Fe–Cr–W дозволяє оцінити межі розчинності W у матриці Fe–Cr, а також встановити умови можливого утворення небажаних інтерметалічних фаз, що визначають структурну та функціональну стабільність багатокомпонентних покриттів.

На рис. 3.9 представлено потрійну діаграму стану системи Fe–Cr–W, що складається з центральної концентраційної трикутної діаграми та трьох приєднаних бінарних температурно-концентраційних перерізів.

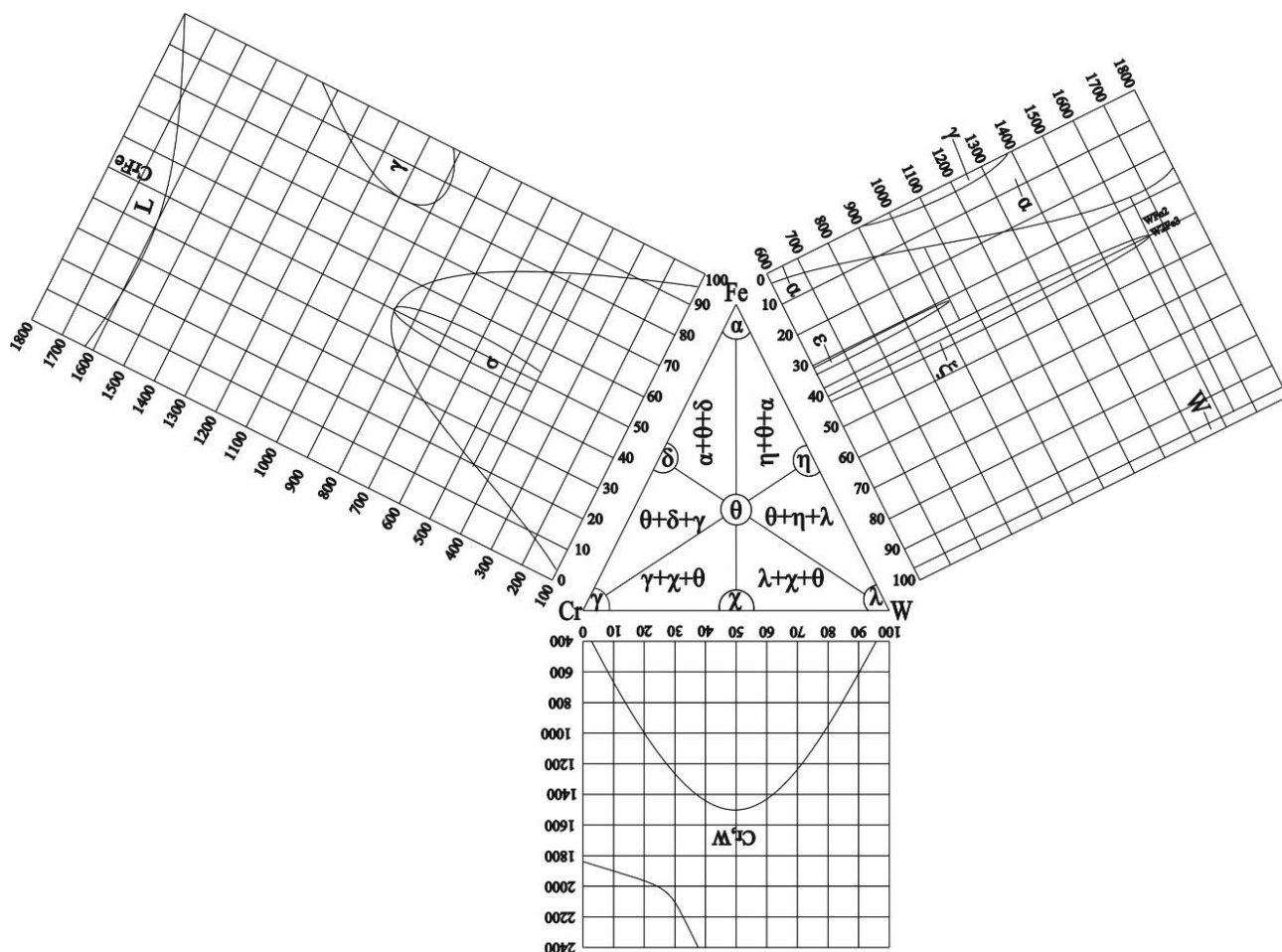


Рисунок 3.9. Потрійна діаграма стану системи Fe–Cr–W

Центральна частина рисунка відповідає концентраційному трикутнику Fe–Cr–W, у межах якого виділено області існування однофазних і багатofазних станів. Області α , γ та λ , локалізовані поблизу вершин трикутника, відповідають твердим розчинам на основі Fe, Cr та W відповідно. У внутрішній частині трикутника виділяють області існування проміжних фаз (δ – тверді фази на основі Fe–Cr; η – тверді фази на основі Fe–W; χ – тверді фази на основі Cr–W; θ – тверді фази на основі Fe–Cr–W). Комбінації позначень типу $(\gamma + \chi + \theta)$, $(\lambda + \chi + \theta)$, $(\theta + \delta + \gamma)$, $(\theta + \eta + \lambda)$, $(\alpha + \theta + \delta)$, $(\eta + \theta + \alpha)$, відповідають трифазним рівновагам, які визначають характер фазового співіснування та межі стабільності структур у системі.

Побудова ізотермічного перерізу потрійної системи Fe–Cr–W здійснювалася на основі даних бінарних систем Fe–Cr, Fe–W та Cr–W. Як показано в розділі 2, система Fe–Cr характеризується широкою областю твердих розчинів, тоді як у

бінарних системах із вольфрамом спостерігається обмежена взаємна розчинність і схильність до утворення інтерметалічних фаз.

Аналіз ізотермічного перерізу свідчить, що в області складів, збагачених Fe та Cr, можливе існування твердорозчинної фази з розчиненим у ній вольфрамом у невеликих концентраціях. У цій області система зберігає структурну однорідність і не демонструє фазових перетворень, небезпечних з точки зору механічної стабільності покриттів.

За підвищення концентрації вольфраму відбувається поява двофазних областей, пов'язаних із виділенням фаз, збагачених W. Формування таких фаз може негативно впливати на властивості антидифузійних шарів, зокрема спричиняти підвищення крихкості та неоднорідності структури. Це особливо критично для гальванічних покриттів, де рівномірність складу є одним із ключових чинників стабільності.

У контексті створення антидифузійних покриттів система Fe–Cr–W характеризується вираженим бар'єрним характером, що проявляється у зменшенні взаємної дифузії компонентів контактної пари, визначенні механізмів структурної стабілізації покриттів при підвищених температурах та формуванні передумов для створення композиційних шарів із підвищеною термостійкістю.

Послідовний аналіз потрійних систем Fe–Ni–Cr, Ni–Cr–W, Fe–Cr–W та Fe–Ni–W дозволяє сформулювати цілісне уявлення про закономірності фазоутворення у четвертій системі Fe–Ni–Cr–W. З позицій квантової гальванохімії така послідовність розгляду відображає зміну електронної структури та енергії міжатомної взаємодії при переході від бінарних до потрійних і далі до четвертих систем, що визначає умови спільного осадження компонентів і формування стабільних структурних станів покриття.

Таким чином, четверта система Fe–Ni–Cr–W виступає інтегральною багатокомпонентною моделлю, у межах якої реалізується узгоджене поєднання провідних, структурно стабільних і бар'єрних фазових станів, що створює фізико-хімічні передумови для проєктування ефективних антидифузійних шарів.

3.3. Побудова четверної діаграми системи Fe–Ni–Cr–W

Четверна система Fe–Ni–Cr–W [178–180] є однією з ключових для формування антидифузійних шарів у контактних з'єднаннях термоелектричних модулів на основі Bi–Te. Практичний інтерес до цієї системи зумовлений поєднанням компонентів з високою взаємною розчинністю (Fe, Ni, Cr) та елементу із низькою дифузійною рухливістю і високою термічною стабільністю (W). Аналіз фазових рівноваг у такій багатокомпонентній системі є необхідним для обґрунтованого вибору складу покриттів і прогнозування їх структурної стабільності.

Повний опис четверної фазової діаграми стану є надзвичайно складним через складність концентраційного простору системи, тому в цій роботі використано підхід аналізу характерних ізотермічних перерізів, які є репрезентативними для складів антидифузійних шарів, що формуються гальванічним методом. Побудова таких перерізів здійснювалася на основі узагальнення результатів аналізу відповідних потрійних систем (Fe–Ni–Cr, Fe–Ni–W, Ni–Cr–W та Fe–Cr–W), розглянутих у підрозділах 3.2.2 – 3.2.5 та подвійних підсистем, розглянутих у розділі 2.

Бінарні підсистеми формують структурно-фазову основу четверної системи та визначають механізми фазоутворення і функціональні властивості антидифузійних покриттів. Зокрема, підсистема Fe–Ni забезпечує формування металевої матриці з широкою областю взаємної твердорозчинності, що створює основу для електропровідного шару з високою адгезією. Підсистеми Fe–Cr і Ni–Cr визначають перехід до Cr-збагачених твердих розчинів і можливе утворення інтерметалічних фаз, які відіграють важливу роль у підвищенні корозійної та окисної стійкості, а також бар'єрних властивостей покриття. У підсистемах Fe–W і Ni–W реалізується можливість формування W-вмісних твердих розчинів або інтерметалідів, що сприяє підвищенню дифузійної стабільності системи, хоча може супроводжуватися зростанням крихкості та електричного опору. Особливу роль відіграє підсистема Cr–W, яка розглядається як критичне ребро фазової

стабільності та асоціюється з утворенням термостійких W-вмісних сполук, що забезпечують високотемпературну стабільність і бар'єрну ефективність багатокомпонентних покриттів.

Трикомпонентні грані системи визначають поєднання основних функціональних властивостей антидифузійних покриттів. Грань Fe–Ni–Cr відповідає за формування металевої матриці, у якій поєднуються висока електропровідність (Fe, Ni) і підвищена корозійна стійкість (Cr), тому вона є базовою для контактних шарів. Грань Fe–Ni–W показує, у яких межах можна вводити W у провідну матрицю для підвищення дифузійної стійкості без суттєвого зростання крихкості. Грані Fe–Cr–W та Ni–Cr–W характеризуються формуванням найбільш стабільних бар'єрних станів із високою термічною та дифузійною стійкістю, однак при надмірному вмісті цих компонентів можливе збільшення крихкості та контактного опору покриттів.

На рис. 3.10 наведено схему розподілу твердих фазових областей рівноваги у четверній системі Fe–Ni–Cr–W у твердому стані. Для зручності аналізу використано такі позначення:

- α – тверда фаза на основі Fe;
- β – тверда фаза на основі Ni;
- γ – тверда фаза на основі Cr;
- λ – тверда фаза на основі W;
- δ – тверді фази на основі системи Fe–Cr;
- σ – тверді фази на основі системи Ni–Cr;
- ε – тверді фази на основі системи Fe–Ni;
- χ – тверді фази на основі системи Cr–W;
- η – тверді фази на основі системи Fe–W;
- μ – тверді фази на основі системи Ni–W;
- ξ – тверді фази на основі потрійної системи Fe–Ni–Cr;
- θ – тверді фази на основі потрійної системи Fe–Cr–W;
- φ – тверді фази на основі потрійної системи Fe–Ni–W;
- ψ – тверді фази на основі потрійної системи Ni–Cr–W.

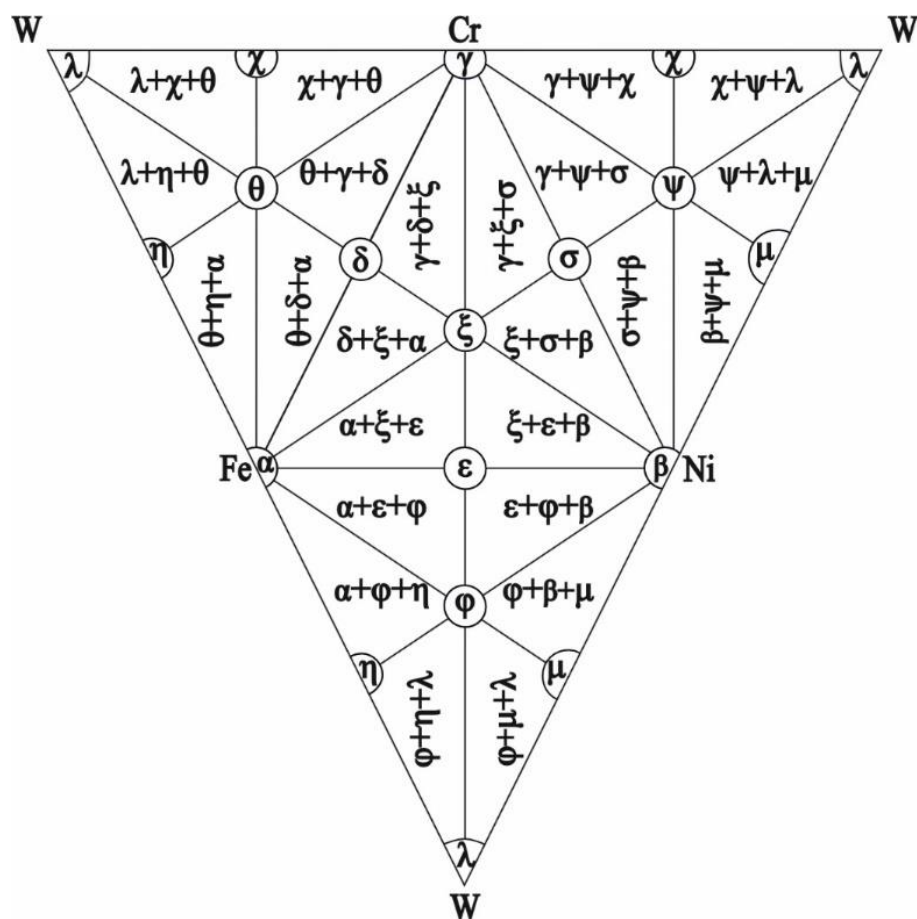


Рисунок 3.10. Четверна діаграма стану системи Fe–Ni–Cr–W

У фазовому просторі системи Fe–Ni–Cr–W можна виділити кілька характерних груп областей.

По-перше, це області на основі твердих розчинів Fe–Ni–Cr (α -, β -, γ -типу), що формують електропровідну структурну основу покриття. У межах таких полів, зокрема у центральних і нижньо-центральних ділянках діаграми, реалізуються комбінації типу ($\alpha + \varepsilon + \varphi$), ($\varepsilon + \varphi + \beta$), ($\xi + \varepsilon + \beta$), які відповідають багатофазним станам із провідною твердорозчинною складовою та додатковими зміцнювальними або бар'єрними фазами.

По-друге, W-збагачені області, локалізовані у верхній частині діаграми та крайових зонах, характеризуються стабілізацією фазових комбінацій за участю λ , χ , θ , ψ , μ ($\lambda + \chi + \theta$), ($\chi + \gamma + \theta$), ($\gamma + \psi + \chi$), ($\psi + \lambda + \mu$). Для антидифузійних шарів такі області є показовими, оскільки W-вмісні фази підвищують термостабільність і дифузійну інертність, однак їх надлишкове формування може супроводжуватися зростанням крихкості та міжфазного внеску в електричний опір.

По-третє, Cr-вмісні області поблизу вершини Cr, у яких спостерігаються поля за участю γ , δ , σ , ξ ($\theta + \gamma + \delta$), ($\gamma + \xi + \sigma$), ($\delta + \xi + \alpha$), ($\xi + \sigma + \beta$), відображають ризик формування складних або інтерметалічних фаз, здатних ефективно гальмувати дифузію, але за несприятливої морфології – погіршувати контактні властивості покриттів.

Аналіз четверної системи Fe–Ni–Cr–W показує, що в області складів, збагачених Fe, Ni та Cr, зберігається переважно твердорозчинний характер фазової структури, що створює сприятливі умови для введення вольфраму в обмежених концентраціях без утворення інтерметалічних або крихких фаз. Саме така комбінація компонентів є найбільш перспективною для формування структурно однорідних антидифузійних шарів із підвищеною термічною стабільністю. Водночас зі збільшенням вмісту W у четверній системі спостерігається поступове звуження області твердих розчинів і формування багатофазних станів, зумовлених обмеженою розчинністю вольфраму у Fe–Ni–Cr-вмісних твердорозчинних станах. Поява таких фазових комбінацій є небажаною для гальванічних покриттів, оскільки може призводити до фазової неоднорідності, підвищеної крихкості та локального зростання дифузійної проникності.

Таким чином, просторовий розподіл зазначених фазових областей у системі Fe–Ni–Cr–W визначає необхідність компромісного поєднання структурної однорідності, бар'єрних характеристик і електроконтактних властивостей, що виступає ключовим фактором проєктування ефективних антидифузійних шарів. З позицій квантової гальванохімії встановлені закономірності відображають зміну електронної структури та енергії міжатомної взаємодії при зміні складу системи, що визначає умови співосадження компонентів і стабілізацію функціональних структурних станів покриття.

Антидифузійний шар у модулях на основі Bi_2Te_3 виконує дві функції, що визначають вимоги до шару – бар'єрну, яка полягає у гальмуванні взаємної дифузії компонентів контакту і термоелектричного матеріалу, та електроконтактну, спрямовану на мінімізацію контактного опору. У системі Fe–Ni–Cr–W досягнення такого балансу забезпечується поєднанням функціональних ролей компонентів.

Хром підвищує хімічну інертність, корозійну та оксидну стійкість покриття і сприяє формуванню пасивуючих станів, однак його надлишок може зміщувати систему в області небажаних фазових перетворень і зростання електричного опору. Вольфрам істотно підвищує термостабільність і бар'єрні властивості завдяки низькій дифузійній рухливості та формуванню стабільних W-вмісних фаз, проте при підвищеному вмісті може сприяти утворенню крихких структурних включень, що призводить до зростання електричного опору та підвищує ризик утворення мікротріщин. Натомість Fe і Ni формують провідну та технологічно сумісну основу покриття, забезпечуючи адгезію, електропровідність і узгодженість із проміжними металізаціями. Сукупна дія цих факторів визначає можливість формування антидифузійного шару з оптимальним поєднанням бар'єрних і електроконтактних властивостей.

Висновки до 3 розділу

У третьому розділі дисертації застосовано методику побудови багатокомпонентних фазових діаграм стану для аналізу фазової стабільності систем, важливих для формування антидифузійних шарів у термоелектричних модулях. Такий підхід дозволяє встановити закономірності фазоутворення в багатокомпонентних металевих системах та визначити області складів, у яких забезпечується стабільність структурних станів покриттів і їх сумісність із термоелектричними матеріалами.

На основі аналізу потрійної системи Bi–Sn–Te встановлено, що в ній відсутні широкі області стабільних твердих розчинів, а наявність низькотемпературних фазових рівноваг створює ризик утворення небажаних фаз у контактній зоні. Це підтверджує необхідність ізоляції матеріалів на основі Bi_2Te_3 від безпосередньої взаємодії з компонентами припою та обґрунтовує застосування антидифузійних бар'єрних шарів.

Показано, що потрійні системи Fe–Ni–Cr, Fe–Ni–W, Ni–Cr–W та Fe–Cr–W характеризуються наявністю областей твердих розчинів, які можуть формувати

металеву основу антидифузійних покриттів. Водночас введення вольфраму супроводжується звуженням цих областей і підвищує ймовірність формування двофазних станів, що може негативно впливати на електричні та механічні властивості контактних шарів. Це зумовлює необхідність контролю вмісту W у складі антидифузійних покриттів.

У результаті аналізу четверної фазової діаграми стану Fe–Ni–Cr–W визначено області складів, у яких забезпечуються структурна однорідність і фазова стабільність антидифузійних шарів. Встановлено, що оптимальними є склади з твердорозчинною матрицею Fe–Ni–Cr та обмеженим вмістом вольфраму, які забезпечують поєднання бар'єрних властивостей, електропровідності та термічної стабільності покриття.

Отримані результати формують теоретичну основу для обґрунтованого вибору складу антидифузійних шарів, що формуються гальванічним методом, і можуть бути використані при оптимізації технологічних параметрів їх осадження та плануванні подальших експериментальних досліджень. Разом із тим для більш глибокого розуміння механізмів формування структурно стабільних покриттів необхідним є аналіз параметрів міжатомної взаємодії та електронної структури компонентів системи. У зв'язку з цим у наступному розділі досліджено параметри хімічного зв'язку в системі Fe–Ni–Cr–W і їх роль у формуванні антидифузійних контактних шарів з позицій квантової гальванохімії.

РОЗДІЛ 4. РОЗРАХУНКОВИЙ АНАЛІЗ ПАРАМЕТРІВ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ В СИСТЕМАХ Fe–Ni–Cr–W ТА ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З Bi, Te ТА Sn

У попередніх розділах дисертації було проаналізовано фазові рівноваги та побудовано потрібні й четверту фазові діаграми стану систем для формування антидифузійних шарів у контактних з'єднаннях термоелектричних модулів. Однак фазова стабільність багатокомпонентних покриттів визначається не лише термодинамічними умовами рівноваги, а й характером міжатомної взаємодії та особливостями хімічного зв'язку між компонентами.

На відміну від оглядового аналізу хімічного зв'язку, наведеного в розділі 1, у цьому розділі здійснюється кількісний розрахунковий аналіз параметрів хімічного зв'язку, який дозволяє оцінити відносну стабільність міжатомних взаємодій у підсистемах Fe–Ni–Cr–W та при їх взаємодії з компонентами термоелектричного матеріалу і припою – Bi, Te та Sn. Такий підхід дає змогу перейти від якісних уявлень про характер зв'язку до порівняльної оцінки його впливу на фазову стабільність і дифузійні процеси.

Метою цього розділу є розрахунок і аналіз параметрів хімічного зв'язку, зокрема ефективних радіусів R_{u_i} , ефективних зарядів Δq_i , та енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ для елементів антидифузійного шару Fe–Ni–Cr–W, а також для компонентів термоелектричного матеріалу (Bi, Te) та припійних систем (Sn). Отримані параметри використовуються як інформативні характеристики, що відображають схильність елементів до утворення твердих розчинів, інтерметалічних фаз і стабільних або нестабільних міжфазних контактів.

Особливу увагу в розділі приділено порівняльному аналізу параметрів хімічного зв'язку в елементах антидифузійного шару Fe–Ni–Cr–W та в компонентах систем Bi–Te–Sn. Такий підхід дозволяє виявити відмінності в характері міжатомної взаємодії, які є визначальними для дифузійної сумісності матеріалів і стабільності контактних з'єднань у термоелектричних модулях.

4.1. Загальна методика розрахунку параметрів хімічного зв'язку (R_{U_i} , Δq_i , $D(\varphi_i)$)

У цьому підрозділі наведено загальну методику розрахунку параметрів хімічного зв'язку, що використовується для порівняльного аналізу міжатомної взаємодії в підсистемах Fe–Ni–Cr–W та при їх взаємодії з компонентами термоелектричного матеріалу (Bi, Te) і припою (Sn). Методика є єдиною для всіх розрахунків, що забезпечує коректність порівняння отриманих параметрів між різними парами елементів і різними групами матеріалів.

Зазначені параметри дозволяють кількісно оцінити полярність зв'язку, характер перерозподілу електронної густини в атомній парі та відносну міцність міжатомної взаємодії. У контексті задач дисертації ці величини використовуються для інтерпретації тенденцій до утворення твердих розчинів або інтерметалічних фаз, а також для порівняння потенційної стабільності межі поділу між антидифузійним шаром і матеріалами на основі Bi_2Te_3 .

Розрахунки виконуються для атомних пар, що відповідають взаємодії елементів антидифузійного шару між собою (Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W, Cr–W) та для пар взаємодії елементів шару з компонентами контактної зони (Fe–Bi, Fe–Te; Ni–Bi, Ni–Te; Cr–Bi, Cr–Te; W–Bi, W–Te). Такий вибір забезпечує узгодженість методики з аналізом фазових діаграм і дозволяє пов'язати результати розрахунків із питаннями фазової стабільності та дифузійної сумісності.

Ефективний радіус R_{U_i} розглядається як характеристика просторового розподілу електронної густини навколо атома в умовах утворення хімічного зв'язку в парі. У порівняльному аналізі зміна R_{U_i} дозволяє оцінити, наскільки взаємодія з іншим елементом призводить до «стиснення» або «розширення» електронної оболонки, що відображає внесок ковалентної складової та ступінь локалізації електронної густини.

Ефективні радіуси важливі тим, що відмінності R_{U_i} в парах «метал – метал» і «метал – Bi/Te» можуть корелювати з тенденціями до структурної неоднорідності,

а також із ймовірністю формування локальних зон з підвищеним напруженим станом у приповерхневих шарах.

Ефективний заряд атома Δq_i використовується як міра перерозподілу електронної густини внаслідок утворення зв'язку в атомній парі. Знак і величина Δq_i відображають напрям переносу електронної густини між атомами та рівень полярності зв'язку. Для кожної атомної пари розраховуються ефективні заряди обох компонентів, при цьому виконується умова електронейтральності пари (сума ефективних зарядів дорівнює нулю). У межах порівняльного аналізу збільшення Δq_i інтерпретується як зростання полярності зв'язку та посилення електростатичної складової взаємодії. Для систем на основі перехідних металів це може бути пов'язано з відмінностями в електронній будові та електронегативності елементів, що впливає на схильність до утворення упорядкованих фаз або інтерметалічних сполук.

Енергія дисоціації $D(\varphi_i)$ використовується як характеристика міцності міжатомної взаємодії в атомній парі. Вона визначає енергетичні витрати на розрив зв'язку та може розглядатися як інтегральний показник стабільності утвореної міжатомної взаємодії. У роботі $D(\varphi_i)$ використовується в порівняльному сенсі: більші значення $D(\varphi_i)$ відповідають сильнішій взаємодії та потенційно більшій термічній стабільності відповідних зв'язків. Для задач антидифузійних покриттів аналіз $D(\varphi_i)$ має подвійне значення. З одного боку, сильна міжатомна взаємодія всередині матриці покриття сприяє його структурній стабільності. З іншого боку, надмірно висока енергія взаємодії між елементами покриття та компонентами контактної зони може бути індикатором схильності до утворення нових фаз на межі поділу. Особливого значення в роботі набуває порівняльний аналіз $D(\varphi_i)$ для взаємодій типу «метал – метал» у системі Fe–Ni–Cr–W і для контактних пар «метал – Bi» та «метал – Te».

Теоретичний аналіз, наведених емпіричних потребує переосмислення уявлень про природу міжатомної взаємодії. Зокрема, 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.

Для подолання протиріччя необхідно було узагальнити досвід і традиції статистичного, кристалохімічного та квантово-механічного підходів на випадок хімічного зв'язку [181]. Урахування статистичних закономірностей дало змогу встановити залежність кількості електронів n на зовнішній оболонці атома від радіуса Фермі r_F . Емпіричні дані, отримані в межах кристалохімічного підходу, були узагальнені шляхом введення поняття неполяризованого іонного радіуса R_{U_n} .

Оскільки функціональні залежності радіуса Фермі $r_F = f(n)$ та співвідношення, що містять R_{U_n} відоб

ражають особливості електронних конфігурацій взаємодіючих атомів залежно від міжатомної відстані та числа утворюваних зв'язків, це дало підстави розглядати радіус Фермі r_F і неполяризований іонний радіус R_{U_n} як еквівалентні характеристики. У подальшому їх було об'єднано під спільним позначенням R_U – ефективний іонний радіус.

Найбільш змістовними при пошуку графічного розв'язку задачі встановлення зв'язку між R_U та n виявилися чисельні значення електронегативності. Аналіз у координатах прямих залежностей $lgR_U = f(n)$ дозволив встановити співвідношення $tg\alpha = \frac{\Delta lgR_U}{\Delta n}$, яке корелює з величиною електронегативності атомів.

Добре узгодження експериментальних даних щодо фізико-хімічних властивостей атомів та їх іонів з величинами R_U та $tg\alpha$ описується залежністю (4.1):

$$lgR_{UA}^x = lgR_{UA}^0 - xtg\alpha, \quad (4.1)$$

де R_{UA}^0 – радіус атомів А в незбудженому стані, а x – валентність атома.

Оскільки система рівнянь іонних радіусів відображає зміну R_U атомів при зміні числа електронів на орбіталях атома, за умови рівності абсолютних значень зарядів взаємодіючих атомів, залежність (4.1) набуває вигляду:

$$lgR_{UA}^{+x} = lgR_{UA}^0 - xtg\alpha_A, \quad (4.2)$$

$$\lg R_{UB}^{-x} = \lg R_{UB}^0 + x \operatorname{tg} \alpha_B, \quad (4.3)$$

$$d_1 = R_{UA}^{+x} + R_{UB}^{-x}, \quad (4.4)$$

де d_1 – мінімальна віддаль між атомами А та В.

Однак у багатьох випадках експериментально визначені між'ядерні відстані в сполуках і сплавах є меншими за d_{min} , що вказує на обмеженість кристалохімічного підходу. Для переходу до квантово-хімічного опису необхідно врахувати порушення сферичної симетрії електронної густини в зоні локалізованих зв'язуючих орбіталей. За умови $d_1 < d_{min}$ утворення зв'язку супроводжується перерозподілом електронної густини вздовж напрямку міжатомної взаємодії і зв'язок набуває донорного характеру. За цієї умови ефективний заряд визначається як $Z_{\text{еф}A(B)} = Z_{\text{min}A(B)} + \left(\frac{\Delta e}{2}\right)$, що приводить до системи рівнянь:

$$\lg R_{UA}^{ZA} = \lg R_{UA}^0 - \left(Z_{\text{min}A} + \frac{\Delta e}{2}\right) \operatorname{tg} \alpha_A \quad (4.5)$$

$$\lg R_{UB}^{ZB} = \lg R_{UB}^0 - \left(Z_{\text{min}B} + \frac{\Delta e}{2}\right) \operatorname{tg} \alpha_B \quad (4.6)$$

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}, \quad (4.7)$$

Рівняння (4.2) – (4.4) та (4.5) – (4.7) подібні, але заміна x на $\left(Z_{\text{min}} + \frac{\Delta e}{2}\right)$ змінює їх фізичний зміст. Функція $d_1 = f(Z_{\text{еф}})$ розрахована згідно кристалохімічного підходу ($Z_A = -Z_B$), коректна лише при $d_1 = d_{min}$, але цього достатньо, щоб система (4.5) – (4.7) розв'язувалась при відомому d_1 .

У межах цієї інтерпретації отримано вираз для енергії хімічного зв'язку:

$$D_{A-B}^i = \left(\frac{C_1(R_{UA}^0 + R_{UB}^0)}{(\operatorname{tg} \alpha_A + \operatorname{tg} \alpha_B)} \right) \left(\frac{C_2 d_i}{d_i^2 - R_{UA} R_{UB}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (8)$$

де $R_{UA(B)}^0$, $\operatorname{tg} \alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2) – (4) для атомів А і В;

R_{UA} і R_{UB} – їх ефективні іонні радіуси у зв'язку (А-В) довжиною d_i ;

i – кількість нееквівалентних міжатомних відстаней;

C_1 – коефіцієнт, що пов'язує розмірні та енергетичні характеристики (eV);

C_2 – безрозмірний коефіцієнт, який залежить від кристалічної структури та хімічного зв'язку.

Інтерпретація отриманих параметрів здійснюється на основі комплексного зіставлення R_{U_i} , Δq_i і $D(\varphi_i)$. Для підсистем Fe–Ni–Cr–W пріоритетними вважаються такі тенденції:

- помірні значення Δq_i та відсутність різких змін R_{U_i} як ознака твердорозчинного характеру взаємодії й структурної однорідності;
- підвищені значення $D(\varphi_i)$ у поєднанні зі стабільністю R_{U_i} як фактор термічної стійкості покриття.

Для взаємодії з Bi, Te та Sn при оцінці антидифузійної ефективності покриттів враховуються:

- випадки, коли параметри взаємодії «метал – Bi/Te/Sn» істотно відрізняються від взаємодії в матриці Fe–Ni–Cr–W, що може свідчити про термодинамічний стимул до утворення вторинних фаз;
- поєднання високих значень $D(\varphi_i)$ та значних Δq_i як потенційний індикатор схильності до хімічно активної взаємодії на межі поділу.

У роботі виконано розрахунок залежності параметрів хімічного зв'язку від міжатомних відстаней, зокрема ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини на відповідних зв'язках та енергії їх дисоціації, що визначають стабільність кристалічної структури. Такий підхід дозволив встановити межі, за яких один і той самий хімічний зв'язок, залежно від кристалічної структури та міжатомних відстаней, може проявляти донорні або акцепторні властивості. Таким чином, застосована методика розрахунку та інтерпретації параметрів хімічного зв'язку створює кількісну основу для порівняльного аналізу міжатомної взаємодії в системі Fe–Ni–Cr–W та при її взаємодії з компонентами термоелектричного матеріалу і припою (Bi, Te, Sn).

4.2. Розрахунок та аналіз параметрів хімічного зв'язку в елементах антидифузійного шару Fe–Ni–Cr–W

Представлення параметрів хімічного зв'язку у вигляді впорядкованих таблиць фактично відповідає матричному опису міжатомних взаємодій, у якому

кожному елементу матриці відповідає певний структурний стан або міжатомна відстань. Такий підхід дозволяє виконувати узгоджений аналіз ефективних радіусів, ефективних зарядів та енергій дисоціації і встановлювати кореляції між розмірними, електронними та енергетичними характеристиками зв'язку. У межах цього підходу параметри R_{U_i} , Δq_i , і $D(\varphi_i)$ можуть розглядатися як взаємопов'язані характеристики міжатомної взаємодії, що визначають стабільність фазових станів і формування антидифузійних шарів у системі Fe–Ni–Cr–W.

У цьому підрозділі наведено узагальнений аналіз параметрів хімічного зв'язку для елементів антидифузійного шару Fe–Ni–Cr–W, виконаний на основі єдиної методики, описаної в підрозділі 4.1. Розрахунки здійснювалися з метою виявлення ролі кожного елемента в формуванні основи покриття та аналізу його впливу на фазову стабільність та антидифузійну ефективність.

Аналіз параметрів R_{U_i} , Δq_i , і $D(\varphi_i)$ для кожного елемента проводиться в контексті його взаємодії з іншими компонентами системи Fe–Ni–Cr–W. Такий підхід дозволяє оцінити, наскільки узгодженими є міжатомні взаємодії в покритті та чи створюють вони передумови для формування структурно однорідного і термічно стабільного шару. У таблиці 4.1 наведено значення коефіцієнтів R_U^0 та tga для елементів Fe, Ni, Cr і W.

Таблиця 4.1.

Коефіцієнти R_U^0 та tga вихідних компонентів у системі Fe–Ni–Cr–W

Елемент	Z	$R_U^0(\text{\AA})$	tga
Fe	26	1,26	0,08
Ni	28	1,25	0,108
Cr	24	1,28	0,066
W	74	1,42	0,053

Значення істотно відрізняються, що відображає різний характер їхньої електронної взаємодії та участі у формуванні хімічного зв'язку. Зокрема,

найбільше значення R_U^0 і найменше значення tga має вольфрам, що свідчить про його підвищену роль у структуроутворенні контактного шару.

У таблицях (4.2) – (4.5) наведено результати розрахунків параметрів хімічного зв'язку – ефективних радіусів R_{U_i} , ефективних зарядів Δq_i та енергій дисоціації $D(\varphi_i)$ для структурних модифікацій заліза, нікелю, хрому, вольфраму залежно від міжатомних віддалей d_i , що формують основу для подальшого аналізу міжатомної взаємодії у багатокомпонентній системі Fe–Ni–Cr–W.

Значення ефективних радіусів у межах кожної таблиці залишаються сталими, оскільки вони відображають власні геометричні характеристики атомів у відповідних кристалічних структурах і виступають базовими параметрами, від яких визначаються електронні та енергетичні характеристики міжатомної взаємодії.

Таблиця 4.2.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ структурних модифікацій заліза

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Fe}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,25	0,00575	1,909
φ_2	2,6	1,30	–0,0136	1,835
φ_3	2,7	1,35	–0,03	1,768
φ_4	2,8	1,40	–0,046	1,705
φ_5	2,9	1,45	–0,061	1,646
φ_6	3,0	1,50	–0,076	1,591
φ_7	3,1	1,55	–0,09	1,539
φ_8	3,2	1,60	–0,104	1,491
φ_9	3,3	1,65	–0,117	1,446
φ_{10}	3,4	1,70	–0,130	1,404
φ_{11}	3,5	1,75	–0,143	1,364

Наведені у табл. 4.2 результати показують, що ефективні заряди характеризуються незначними значеннями та зміною знака, що вказує на слабо поляризований характер металевого зв'язку в залізі. Енергія дисоціації демонструє

монотонне зменшення зі збільшенням d_i , що відповідає фізичній природі ослаблення міжатомної взаємодії при віддаленні атомів. Отримані залежності формують базову характеристику зв'язку у Fe як основному компоненту багатокомпонентних систем.

Таблиця 4.3.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ структурних модифікацій нікелю

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Ni}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i)(\text{eV})$
φ_1	2,5	1,25	0,0796	1,574
φ_2	2,6	1,30	-0,0781	1,514
φ_3	2,7	1,35	-0,23	1,458
φ_4	2,8	1,40	-0,376	1,406
φ_5	2,9	1,45	-0,517	1,361
φ_6	3,0	1,50	-0,654	1,312
φ_7	3,1	1,55	-0,785	1,27
φ_8	3,2	1,60	-0,913	1,23
φ_9	3,3	1,65	-1,037	1,193
φ_{10}	3,4	1,70	-1,157	1,157
φ_{11}	3,5	1,75	-1,273	1,124

Аналіз параметрів хімічного зв'язку нікелю (табл. 4.3) показує подібний до заліза характер зміни енергії дисоціації, що свідчить про подібність атомних розмірів і пояснює існування широкої області твердого розчину в системі Fe–Ni. Водночас ефективні заряди демонструють більш виражену зміну з міжатомною віддаллю, що може бути пов'язано з особливостями електронної структури Ni. Це підтверджує роль нікелю як елемента, що забезпечує електропровідність і структурну однорідність у покриттях.

Таблиця 4.4.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ структурних модифікацій хрому

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Cr}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,25	0,0103	2,487
φ_2	2,6	1,30	–0,0067	2,4405
φ_3	2,7	1,35	–0,023	2,394
φ_4	2,8	1,40	–0,0389	2,309
φ_5	2,9	1,45	–0,054	2,229
φ_6	3,0	1,50	–0,069	2,155
φ_7	3,1	1,55	–0,083	2,085
φ_8	3,2	1,60	–0,097	2,04
φ_9	3,3	1,65	–0,11	2,02
φ_{10}	3,4	1,70	–0,123	1,984
φ_{11}	3,5	1,75	–0,136	1,934

Для хрому (табл. 4.4) характерним є відносно стабільний діапазон ефективних зарядів, що відображає більшу електронну активність Cr у міжатомній взаємодії. Значення енергії дисоціації перевищують відповідні значення для Fe і Ni, що свідчить про підвищену міцність локальних зв'язків і узгоджується з роллю хрому як елемента, що підвищує термостійкість і корозійну стабільність покриттів.

Таблиця 4.5.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ структурних модифікацій вольфраму

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^W(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,25	1,045	3,572
φ_2	2,6	1,30	0,7235	3,435
φ_3	2,7	1,35	0,414	3,308
φ_4	2,8	1,40	0,146	3,19
φ_5	2,9	1,45	–0,171	3,08

Продовження таблиці 4.5

φ_6	3,0	1,50	-0,45	2,977
φ_7	3,1	1,55	-0,718	2,907
φ_8	3,2	1,60	-0,978	2,791
φ_9	3,3	1,65	-1,23	2,706
φ_{10}	3,4	1,70	-1,474	2,627
φ_{11}	3,5	1,75	-1,712	2,552

Параметри хімічного зв'язку вольфраму (табл. 4.5) демонструють найбільші значення енергії дисоціації серед досліджених елементів, що відображає сильний характер міжатомної взаємодії і високу енергетичну стабільність зв'язку. Значна зміна ефективних зарядів із міжатомною віддаллю свідчить про підвищену поляризованість взаємодії, що пов'язано з участю d-електронів у зміні структури зв'язку. Це підтверджує функціональну роль W як бар'єрного компонента антидифузійних шарів.

Сукупність отриманих залежностей підтверджує можливість використання цих параметрів як критеріїв прогнозування фазового утворення і стабільності контактних шарів у системі Fe–Ni–Cr–W, що узгоджується з концепцією квантової гальванохімії. Для більш наочної інтерпретації отриманих закономірностей за результатами розрахунків побудовано залежності ефективних зарядів та енергій дисоціації від міжатомних віддалей, які наведено на рисунках 4.1 та 4.2.

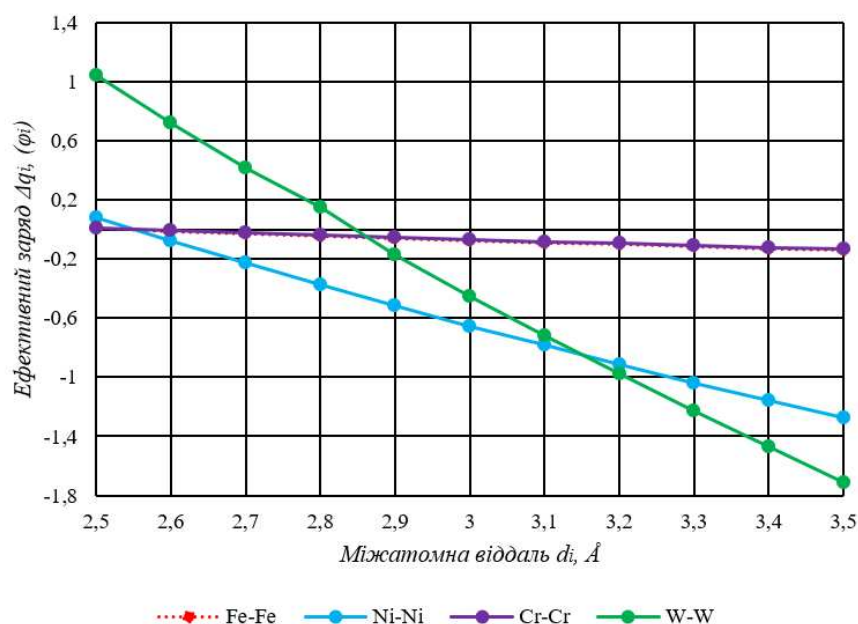


Рисунок 4.1. Залежність ефективних зарядів Δq_i структурних модифікацій заліза, нікелю, хрому та вольфраму від міжатомних віддалей d_i

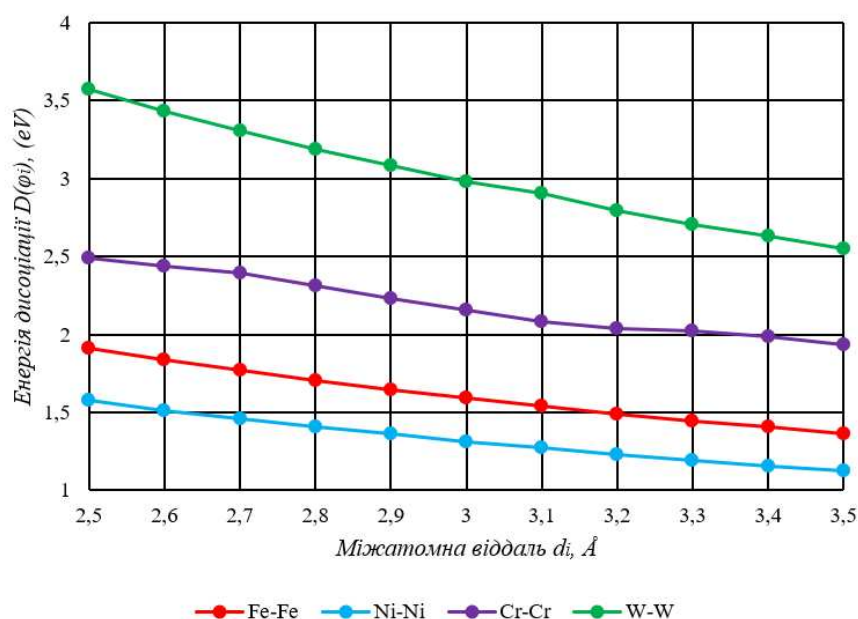


Рисунок 4.2. Залежність енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ структурних модифікацій заліза, нікелю, хрому та вольфраму від міжатомних віддалей d_i

Залежності ефективного заряду та енергії дисоціації від міжатомних віддалей, наведені на рис. 4.1 і 4.2, демонструють, що зі збільшенням міжатомної віддалі ефективні заряди змінюються у напрямку зменшення їх модуля, що

відображає послаблення електронної взаємодії між атомами. Аналогічно енергія дисоціації демонструє спадний характер, підтверджуючи зменшення міцності зв'язку при віддаленні атомів. Найбільші значення енергії дисоціації спостерігаються для W, що узгоджується з його роллю як елемента, який формує найбільш стабільні бар'єрні стани. Отримані результати підтверджують взаємозв'язок електронних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії та створюють підґрунтя для інтерпретації стабільності багатокомпонентних контактних шарів у системі Fe–Ni–Cr–W.

4.3. Розрахунок та аналіз параметрів хімічного зв'язку у компонентах термоелектричного матеріалу та припою (Bi, Te, Sn)

За допомогою наведених рівнянь виконано розрахунки ефективних радіусів, зарядів та енергій дисоціації хімічних зв'язків для Bi, Te та Sn. У таблиці 4.6 наведено значення коефіцієнтів R_U^0 та tga для Bi, Te та Sn. Тут вісмут і телур розглядаються як основні складові термоелектричного матеріалу, а олово – компонент припою, що забезпечує формування з'єднань і контактних структур.

Таблиця 4.6.

Коефіцієнти R_U^0 та tga вихідних компонентів у системі Bi–Sn–Te

Елемент	Z	$R_U^0(\text{\AA})$	tga
Bi	83	1,63	0,068
Te	52	1,57	0,076
Sn	50	1,35	0,0725

Найбільше значення ефективного радіуса спостерігається для вісмуту, що узгоджується з його більшою атомною масою та радіусом і визначає значний внесок у формування просторової структури термоелектричного матеріалу. Для телуру характерне дещо менше значення ефективного радіуса, що сприяє формуванню стабільних хімічних зв'язків у складі термоелектричних сполук.

Найменший ефективний радіус має олово, що узгоджується з його здатністю формувати щільні контактні прошарки.

У таблицях (4.7) – (4.9) наведено результати розрахунків параметрів хімічного зв'язку – ефективних радіусів R_{U_i} , ефективних зарядів Δq_i та енергій дисоціації $D(\varphi_i)$ для структурних модифікацій вісмуту, телуру та олова залежно від міжатомних віддалей d_i .

Таблиця 4.7.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Bi–Bi

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Bi}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,7	1,35	1,2037	2,96
φ_2	2,8	1,40	0,9715	2,854
φ_3	2,9	1,45	0,7473	2,755
φ_4	3,0	1,50	0,531	2,663
φ_5	3,1	1,55	0,321	2,578
φ_6	3,2	1,60	0,12	2,497
φ_7	3,3	1,65	–0,078	2,421
φ_8	3,4	1,70	–0,269	2,35
φ_9	3,5	1,75	–0,442	2,35

Наведені у табл. 4.7 результати свідчать, що зі збільшенням міжатомної віддалі у парі Bi–Bi ефективні заряди демонструють поступове зменшення, що відображає послаблення електронної взаємодії між атомами. Енергія дисоціації також має спадний характер, що відповідає зменшенню міцності хімічного зв'язку при віддаленні атомів. Отримані залежності характеризують особливості міжатомної взаємодії у вісмуті як базовому компоненті термоелектричного матеріалу.

Таблиця 4.8.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Te–Te

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Te}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i)(\text{eV})$
φ_1	2,7	1,35	0,863	2,551
φ_2	2,8	1,40	0,655	2,46
φ_3	2,9	1,45	0,454	2,374
φ_4	3,0	1,50	0,261	2,295
φ_5	3,1	1,55	0,073	2,221
φ_6	3,2	1,60	–0,108	2,152
φ_7	3,3	1,65	–0,264	2,087
φ_8	3,4	1,70	–0,455	2,025
φ_9	3,5	1,75	–0,62	1,968

Аналіз параметрів хімічного зв'язку у парі Te–Te (табл. 4.8) показує аналогічну тенденцію як у випадку з Bi–Bi. Разом із тим абсолютні значення параметрів відрізняються від Bi–Bi, що відображає специфіку електронної структури телуру та його участь у формуванні ковалентно-подібної складової зв'язку у термоелектричних матеріалах.

Таблиця 4.9.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Sn–Sn

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Sn}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i)(\text{eV})$
φ_1	2,7	1,35	0	2,3
φ_2	2,8	1,40	–0,218	2,217
φ_3	2,9	1,45	–0,428	2,14
φ_4	3,0	1,50	–0,631	2,069
φ_5	3,1	1,55	–0,828	2,002
φ_6	3,2	1,60	–1,018	1,94
φ_7	3,3	1,65	–1,202	1,881

φ_8	3,4	1,70	-1,381	1,826
φ_9	3,5	1,75	-1,554	1,774

Для пар Sn–Sn (табл. 4.9) характерною є зміна ефективних зарядів у напрямку збільшення їх модуля зі зростанням міжатомної віддалі, що відображає особливості електронної взаємодії атомів олова. Енергія дисоціації при цьому поступово зменшується, що відповідає загальній закономірності ослаблення міжатомного зв'язку.

Порівняльний аналіз параметрів хімічного зв'язку у парах Bi–Bi, Te–Te та Sn–Sn показує узгоджений характер зміни електронних та енергетичних характеристик міжатомної взаємодії зі збільшенням міжатомної віддалі. Сукупність отриманих результатів створює параметричну основу для подальшого аналізу міжфазної взаємодії у системі Bi–Sn–Te.

Для більш наочної інтерпретації отриманих закономірностей за результатами розрахунків побудовано залежності ефективних зарядів та енергій дисоціації від міжатомної віддалі, які наведено на рисунках 4.3 та 4.4.

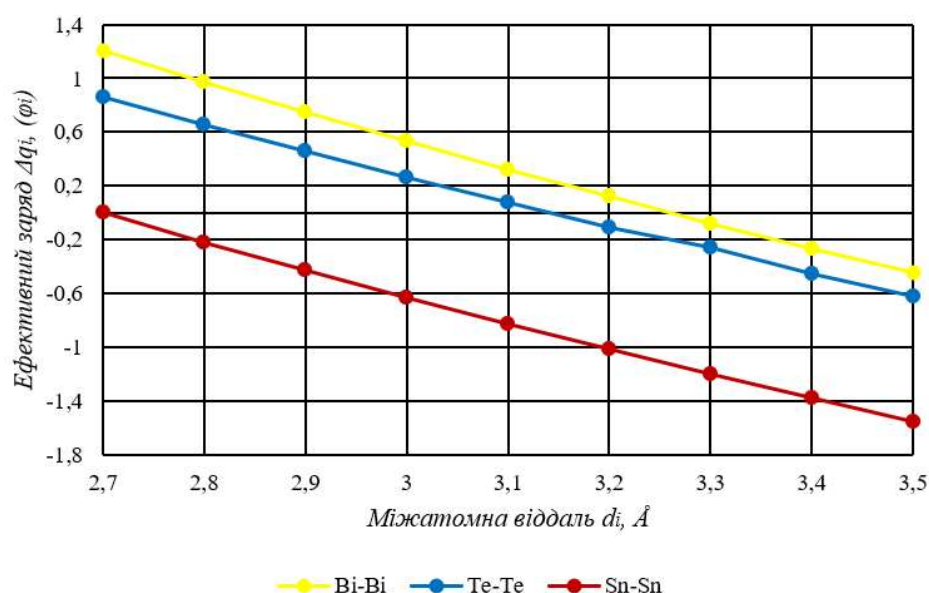


Рисунок 4.3. Залежність ефективних зарядів Δq_i у парах Bi–Bi, Te–Te, Sn–Sn від міжатомних віддалей d_i

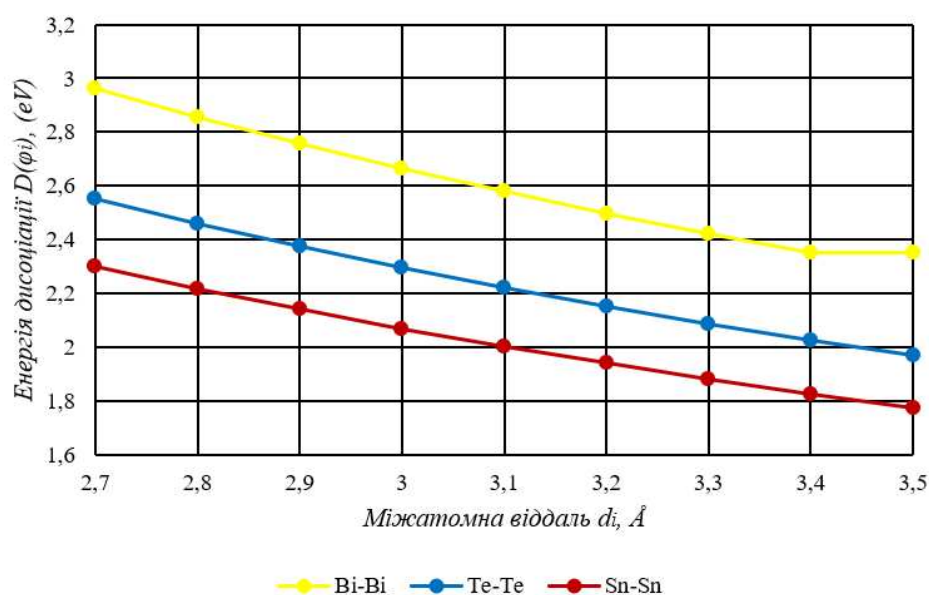


Рисунок 4.4. Залежність енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ у парах Bi–Bi, Te–Te, Sn–Sn від міжатомних віддалей d_i

Залежності ефективних зарядів і енергії дисоціації у парах Bi–Bi, Te–Te та Sn–Sn, наведені на рис. 4.3 і 4.4, демонструють узгоджений характер зміни електронних та енергетичних параметрів міжатомної взаємодії зі збільшенням міжатомної віддалі. Для всіх досліджених пар спостерігається поступове зменшення енергії дисоціації, що відповідає послабленню міцності хімічного зв'язку при віддаленні атомів. Ефективні заряди також змінюються монотонно, причому найбільші значення характерні для пар Bi–Bi, що відображає значний внесок вісмуту у формування електронної структури термоелектричного матеріалу. Для пар Te–Te спостерігається проміжний характер залежностей, тоді як Sn–Sn демонструє більш виражену зміну параметрів. Отримані результати підтверджують взаємозв'язок електронних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії та формують узгоджену систему параметрів опису міжатомної взаємодії у контактних системах термоелектричних матеріалів.

У таблицях (4.10) – (4.12) наведено результати розрахунків параметрів хімічного зв'язку – ефективних радіусів R_{U_i} , ефективних зарядів Δq_i та енергій дисоціації $D(\varphi_i)$ для пар Bi–Te, Bi–Sn та Sn–Te залежно від міжатомних віддалей d_i .

На відміну від попереднього випадку, де було розглянуто структурні модифікації одного елемента, у даному випадку досліджуються системи, що складаються з різних компонентів. Тому у таблицях наведено ефективні радіуси обох компонентів, що відображає відмінність їх розмірних характеристик та визначає особливості міжатомної взаємодії у контактній області.

Таблиця 4.10.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Ві–Те

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Bi}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Te}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,7	1,350	1,31	1	2,74
φ_2	2,8	1,438	1,362	0,8	2,643
φ_3	2,9	1,48	1,42	0,6	2,552
φ_4	3,0	1,535	1,465	0,4	2,467
φ_5	3,1	1,58	1,52	0,2	2,388
φ_6	3,2	1,63	1,57	0	2,314
φ_7	3,3	1,68	1,62	–0,2	2,262
φ_8	3,4	1,728	1,672	–0,36	2,178
φ_9	3,5	1,77	1,73	–0,54	2,116

Наведені у табл. 4.10 результати показують, що у парі Ві–Те зі збільшенням міжатомної віддалі ефективні заряди змінюються від додатних до від'ємних значень, що відображає перерозподіл електронної густини між атомами різної природи. Такий характер зміни параметрів свідчить про наявність поляризованої складової хімічного зв'язку у системі Ві–Те. Енергія дисоціації демонструє монотонне зменшення зі збільшенням віддалі, що відповідає ослабленню міжатомної взаємодії. Отримані результати підтверджують ключову роль зв'язків Ві–Те у формуванні властивостей термоелектричного матеріалу.

Таблиця 4.11.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Bi–Sn

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Bi}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Sn}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,7	1,48	1,22	0,58	2,586
φ_2	2,8	1,53	1,27	0,4	2,496
φ_3	2,9	1,588	1,312	0,1684	2,4085
φ_4	3,0	1,64	1,36	–0,0414	2,329
φ_5	3,1	1,694	1,406	–0,2443	2,2545
φ_6	3,2	1,7465	1,4535	–0,4408	2,185
φ_7	3,3	1,8	1,5	–0,631	2,1
φ_8	3,4	1,853	1,547	–0,816	2,057
φ_9	3,5	1,905	1,595	–0,9954	1,99923

Аналіз параметрів хімічного зв'язку у парі Bi–Sn (табл. 4.11) показує зміну ефективних зарядів у широкому діапазоні значень, що відображає суттєвий перерозподіл електронної густини між атомами вісмуту та олова. Енергія дисоціації поступово зменшується зі збільшенням міжатомної віддалі, що узгоджується із загальними закономірностями послаблення зв'язку. Отримані залежності характеризують особливості взаємодії компонентів термоелектричного матеріалу та припою, що визначає умови формування контактної області.

Таблиця 4.12.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Sn–Te

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Sn}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Te}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,7	1,251	1,449	0,4584	2,4102
φ_2	2,8	1,2957	1,5038	0,246	2,3237
φ_3	2,9	1,341	1,559	0,040	2,243
φ_4	3,0	1,386	1,614	–0,1583	2,168
φ_5	3,1	1,431	1,669	–0,35	2,098

Продовження таблиці 4.12

φ_6	3,2	1,475	1,725	-0,5296	2,032
φ_7	3,3	1,52	1,78	-0,716	1,97
φ_8	3,4	1,565	1,835	-0,8908	1,912
φ_9	3,5	1,61	1,89	-1,06	1,857

Наведені у табл. 4.12 результати показують, що у парі Sn–Te ефективні заряди змінюються у широкому діапазоні значень зі збільшенням міжатомної віддалі, що відображає перерозподіл електронної густини між атомами припою та термоелектричного матеріалу. Такий характер зміни параметрів свідчить про наявність поляризованої складової міжатомної взаємодії у контактній області. Енергія дисоціації при цьому демонструє монотонне зменшення зі збільшенням міжатомної віддалі, що відповідає послабленню хімічного зв'язку. Отримані залежності характеризують особливості взаємодії компонентів у зоні з'єднання припою з термоелектричним матеріалом.

Для більш наочної інтерпретації отриманих закономірностей за результатами розрахунків побудовано залежності ефективних радіусів, ефективних зарядів та енергій дисоціації від міжатомної віддалі, які наведено на рисунках (4.5) – (4.7).

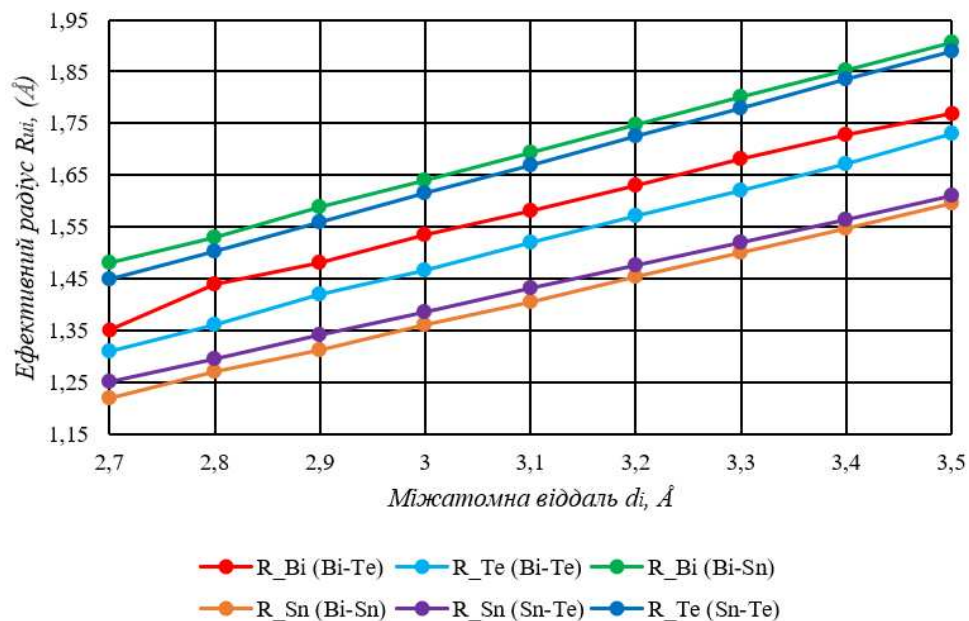


Рисунок 4.5. Залежність ефективних радіусів R_{U_i} у парах Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te від міжатомних віддалей d_i

Залежності ефективних радіусів у парах Bi–Te, Bi–Sn та Sn–Te демонструють їх зростання зі збільшенням міжатомної віддалі та наявність відмінностей між компонентами пар. Це відображає розмірну невідповідність атомів і визначає особливості міжатомної взаємодії у контактній області термоелектричного матеріалу та припою. Таким чином, ефективні радіуси виступають одним із параметрів, що характеризують умови формування міжфазної контактної області.

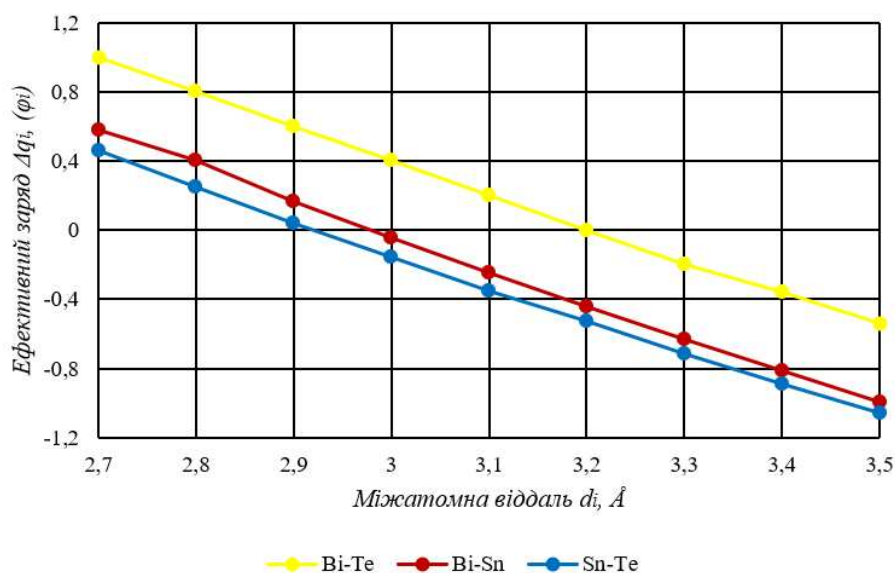


Рисунок 4.6. Залежність ефективних зарядів Δq_i у парах Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te від міжатомних віддалей d_i

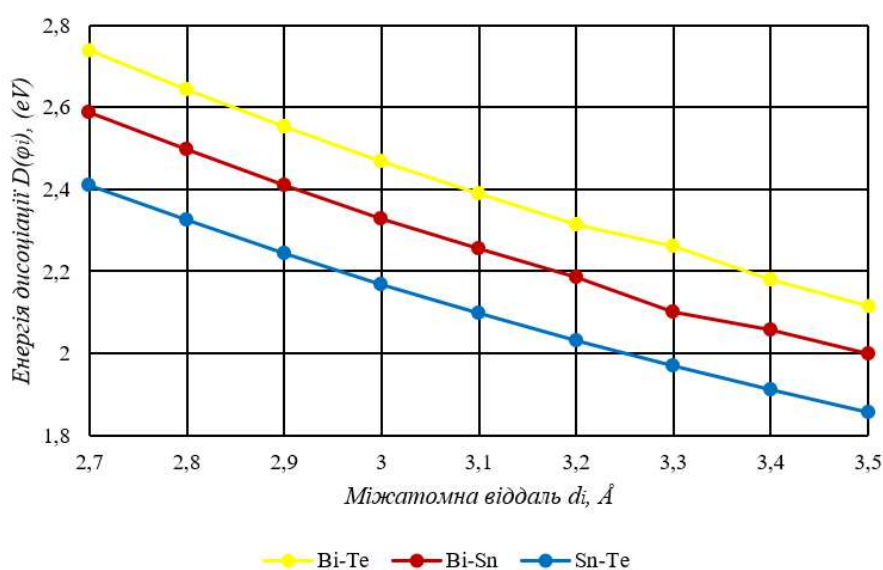


Рисунок 4.7. Залежність енергії дисоціації $D(\phi_i)$ у парах Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te від міжатомних віддалей d_i

Залежності ефективних зарядів і енергії дисоціації у парах Bi–Te, Bi–Sn та Sn–Te, наведені на рис. 4.6 і 4.7, демонструють узгоджений характер зміни електронних та енергетичних параметрів міжатомної взаємодії зі збільшенням міжатомної віддалі. Для всіх досліджених пар спостерігається зменшення енергії дисоціації, що відповідає ослабленню хімічного зв'язку при віддаленні атомів. Ефективні заряди також змінюються монотонно, що свідчить про перерозподіл електронної густини між атомами різної природи та наявність поляризованої складової зв'язку. Найбільші значення енергії дисоціації характерні для пар Bi–Te, що підтверджує їх визначальну роль у формуванні термоелектричного матеріалу, тоді як пари Bi–Sn і Sn–Te відображають особливості формування контактної області між матеріалом і припоєм.

4.4. Роль параметрів хімічного зв'язку у фазовій стабільності та антидифузійній ефективності покриттів

Отримані у підрозділах 4.2 – 4.3 результати розрахунків ефективних радіусів, ефективних зарядів та енергій дисоціації для Bi, Te та Sn дозволили встановити закономірності зміни параметрів міжатомної взаємодії у системах, що формують термоелектричний матеріал і контактну область. Показано, що розмірна невідповідність компонентів, поляризація зв'язку та енергетичні характеристики міжатомної взаємодії визначають умови формування стабільної міжфазної контактної області. Це обумовлює необхідність аналізу ролі параметрів хімічного зв'язку у фазовій стабільності та антидифузійній ефективності покриттів, що розглянуто у підрозділі 4.4.

У таблицях (4.13) – (4.18) наведено результати розрахунків параметрів хімічного зв'язку – ефективних радіусів R_{U_i} , ефективних зарядів Δq_i та енергій дисоціації $D(\varphi_i)$ для пар Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W та Cr–W залежно від міжатомних віддалей d_i .

Таблиця 4.13.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Fe–Ni

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Fe}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Ni}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,24	1,26	0,0595	1,9354
φ_2	2,6	1,28	1,32	–0,1134	1,8904
φ_3	2,7	1,34	1,36	–0,2824	1,7887
φ_4	2,8	1,39	1,41	–0,4453	1,728
φ_5	2,9	1,44	1,46	–0,6024	1,6683
φ_6	3,0	1,49	1,51	–0,7542	1,6128
φ_7	3,1	1,54	1,56	–0,901	1,5775
φ_8	3,2	1,59	1,61	–1,043	1,512
φ_9	3,3	1,64	1,66	–1,181	1,466
φ_{10}	3,4	1,69	1,71	–1,349	1,423
φ_{11}	3,5	1,74	1,76	–1,445	1,3826

Аналіз параметрів хімічного зв'язку у парі Fe–Ni показує закономірну зміну ефективних зарядів та енергії дисоціації зі збільшенням міжатомної віддалі, що відображає ослаблення міжатомної взаємодії. Відмінність ефективних радіусів компонентів визначає розмірну невідповідність атомів, яка є одним із чинників фазової стабільності твердих розчинів. Отримані залежності характеризують особливості міжатомної взаємодії у системі Fe–Ni та підтверджують можливість використання цих параметрів для прогнозування стабільності багатокомпонентних покриттів.

Таблиця 4.14.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Fe–Cr

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Fe}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Cr}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,24	1,26	0,0914	2,2
φ_2	2,6	1,29	1,31	–0,134	2,11

Продовження таблиці 4.14

φ_3	2,7	1,34	1,36	-0,352	2,036
φ_4	2,8	1,389	1,411	-0,561	1,964
φ_5	2,9	1,439	1,461	-0,763	1,896
φ_6	3,0	1,489	1,511	-0,958	1,833
φ_7	3,1	1,538	1,562	-1,147	1,79
φ_8	3,2	1,587	1,613	-1,33	1,718
φ_9	3,3	1,637	1,663	-1,507	1,67
φ_{10}	3,4	1,687	1,713	-1,679	1,617
φ_{11}	3,5	1,736	1,764	-1,846	1,571

Схожа закономірність як у випадку опису системи Fe–Ni, у парі Fe–Cr зі збільшенням міжатомної віддалі ефективні радіуси обох компонентів закономірно зростають. Ефективні заряди демонструють зміну у напрямку збільшення їх модуля, що свідчить про перерозподіл електронної густини між атомами різної природи, енергія дисоціації при цьому поступово зменшується зі збільшенням віддалі, що відповідає послабленню міжатомної взаємодії.

Таблиця 4.15.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси $-R_{U_i}$, ефективні заряди $-\Delta q_i$, енергії дисоціації $-D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Fe–W

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Fe}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^W(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,175	1,325	0,4736	2,6738
φ_2	2,6	1,222	1,378	0,2064	2,5712
φ_3	2,7	1,27	1,43	-0,0506	2,4877
φ_4	2,8	1,32	1,48	-0,2984	2,3884
φ_5	2,9	1,36	1,54	-0,5374	2,3161
φ_6	3,0	1,41	1,59	-0,7683	2,2283
φ_7	3,1	1,44	1,66	-0,9916	2,1715
φ_8	3,2	1,50	1,70	-1,2079	2,0881
φ_9	3,3	1,55	1,75	-1,4176	2,019
φ_{10}	3,4	1,6	1,8	-1,6208	1,9664

φ_{11}	3,5	1,645	1,855	-1,8183	1,909
----------------	-----	-------	-------	---------	-------

На відміну від попередніх підсистем, у парі Fe–W спостерігається виражена відмінність ефективних радіусів компонентів, що відображає значну розмірну невідповідність атомів. Така особливість зумовлює формування дифузійно уповільнених станів і визначає бар'єрну роль вольфраму у багатокомпонентних покриттях.

Таблиця 4.16.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Ni–Cr

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Ni}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Cr}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,248	1,252	0,115	1,9578
φ_2	2,6	1,297	1,303	-0,0925	1,883
φ_3	2,7	1,347	1,353	-0,293	1,813
φ_4	2,8	1,397	1,403	-0,485	1,778
φ_5	2,9	1,447	1,453	-0,671	1,688
φ_6	3,0	1,497	1,503	-0,851	1,6316
φ_7	3,1	1,547	1,553	-1,023	1,593
φ_8	3,2	1,597	1,603	-1,193	1,53
φ_9	3,3	1,647	1,653	-1,356	1,483
φ_{10}	3,4	1,697	1,703	-1,514	1,439
φ_{11}	3,5	1,747	1,753	-1,668	1,399

Система Ni–Cr характеризується близькими значеннями ефективних радіусів компонентів, що сприяє формуванню стабільних твердорозчинних станів. Отримані параметри хімічного зв'язку відображають узгоджену міжатомну взаємодію та визначають роль підсистеми Ni–Cr у формуванні корозійностійкої основи багатокомпонентних покриттів.

Таблиця 4.17.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Ni–W

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Ni}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^W(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,18	1,32	0,4587	3,5435
φ_2	2,6	1,23	1,37	0,2192	3,4083
φ_3	2,7	1,26	1,44	–0,0113	3,2753
φ_4	2,8	1,325	1,475	–0,2334	3,165
φ_5	2,9	1,372	1,528	–0,4478	3,0514
φ_6	3,0	1,42	1,58	–0,6548	2,9542
φ_7	3,1	1,47	1,63	–0,8551	2,8857
φ_8	3,2	1,51	1,69	–1,049	2,7666
φ_9	3,3	1,561	1,739	–1,237	2,683
φ_{10}	3,4	1,6	1,8	–1,4193	2,6068
φ_{11}	3,5	1,65	1,85	–1,596	2,5331

У системі Ni–W спостерігається помітна відмінність ефективних радіусів компонентів, що зумовлює розмірну невідповідність атомів і формування локальних напружених станів у твердому розчині. Отримані значення ефективних зарядів та підвищені енергії дисоціації свідчать про зміцнювальну роль вольфраму та визначають внесок підсистеми Ni–W у підвищення термічної і дифузійної стабільності багатокомпонентних покриттів.

Таблиця 4.18.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парі Cr–W

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Cr}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^W(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,185	1,315	0,568	3,014
φ_2	2,6	1,233	1,367	0,279	2,898
φ_3	2,7	1,28	1,42	0	2,791
φ_4	2,8	1,327	1,473	–0,269	2,691

Продовження таблиці 4.18

φ_5	2,9	1,375	1,525	-0,528	2,598
φ_6	3,0	1,422	1,578	-0,780	2,513
φ_7	3,1	1,47	1,63	-1,02	2,452
φ_8	3,2	1,517	1,683	-1,255	2,355
φ_9	3,3	1,564	1,736	-1,48	2,284
φ_{10}	3,4	1,612	1,788	-1,703	2,216
φ_{11}	3,5	1,66	1,84	-1,917	2,155

Параметри хімічного зв'язку в системі Cr–W характеризуються значною розмірною невідповідністю атомів та підвищеними значеннями енергії дисоціації, що відображає формування сильної міжатомної взаємодії. Отримані залежності свідчать про термостійку і дифузійно-інертну природу підсистеми Cr–W, яка визначає її роль як стабілізуючої складової багатокомпонентних покриттів та сприяє формуванню структур із підвищеною бар'єрною ефективністю.

Порівняльний аналіз параметрів хімічного зв'язку у бінарних підсистемах Fe–Ni, Fe–Cr та Ni–Cr показує, що розмірні та електронні характеристики компонентів визначають умови формування твердих розчинів і проміжних фаз. Сукупність отриманих залежностей підтверджує можливість використання параметрів хімічного зв'язку як критеріїв прогнозування фазової стабільності та антидифузійної ефективності покриттів на основі системи Fe–Ni–Cr–W.

Для встановлення закономірностей зміни розмірних параметрів атомів у бінарних підсистемах Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W та Cr–W на основі табличних даних побудовано графічні залежності ефективних радіусів компонентів від міжатомної віддалі, що наведені на рисунку 4.8.

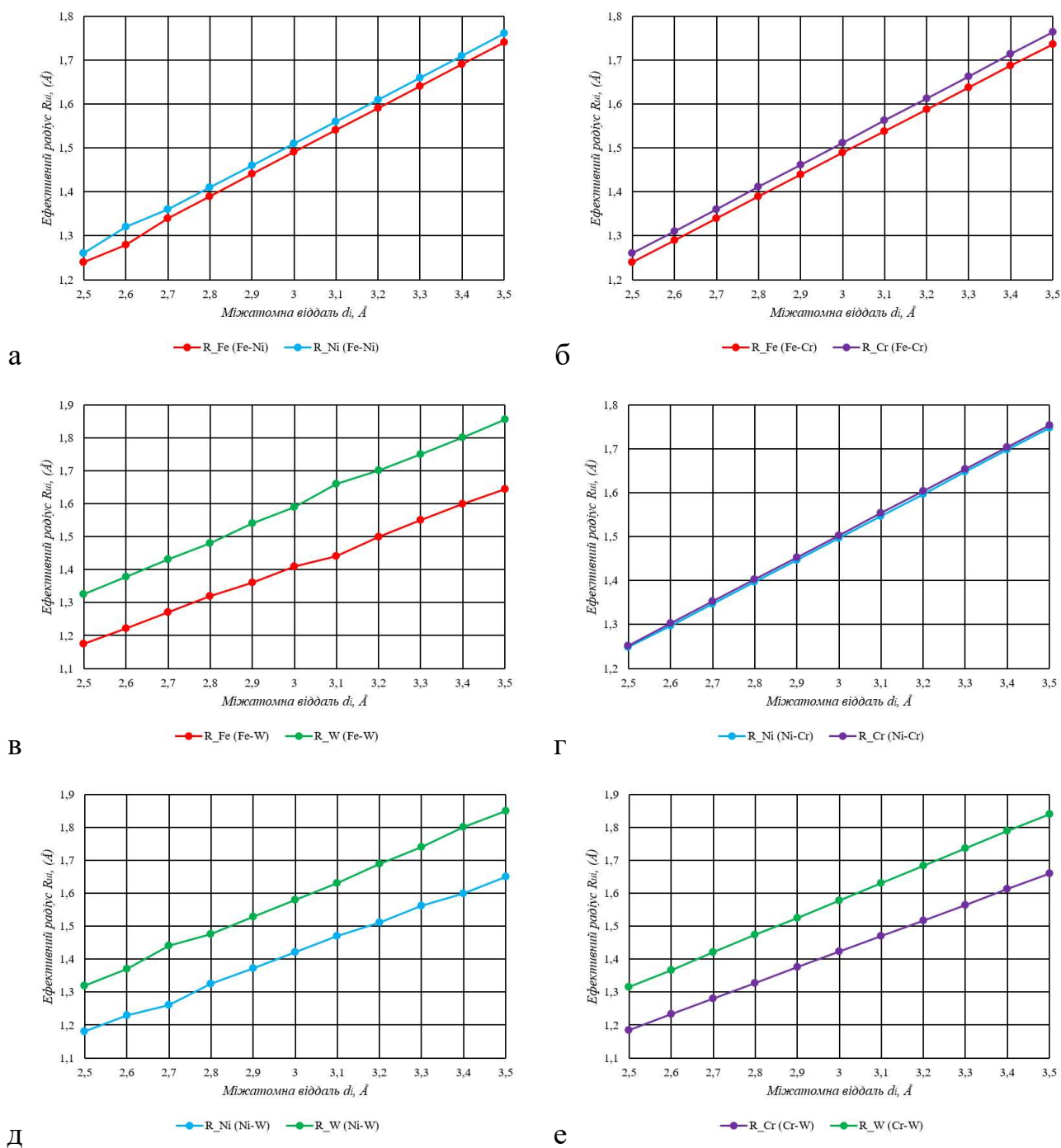


Рисунок 4.8. Залежність ефективних радіусів R_{U_i} у парах Fe–Ni (а), Fe–Cr (б), Fe–W (в), Ni–Cr (г), Ni–W (д), Cr–W (е) від міжатомних віддалей d_i

З наведених на рисунку 4.8 залежностей видно, що ефективні радіуси компонентів у всіх розглянутих бінарних підсистемах монотонно зростають зі збільшенням міжатомної віддалі. При цьому для кожної пари зберігається відмінність (крім пари Ni–Cr) у значеннях ефективних радіусів компонентів, що відображає їх розмірну невідповідність і визначає характер міжатомної взаємодії.

Отримані результати узгоджуються з уявленнями про формування контактної області та можуть бути використані для оцінювання умов стабільності багатокомпонентних покриттів.

На основі даних із таблиць (4.13) – (4.18) побудовано відповідні графічні залежності ефективних зарядів (рис. 4.9) та енергії дисоціації (рис. 4.10) від міжатомної віддалі, які наведено на рисунках.

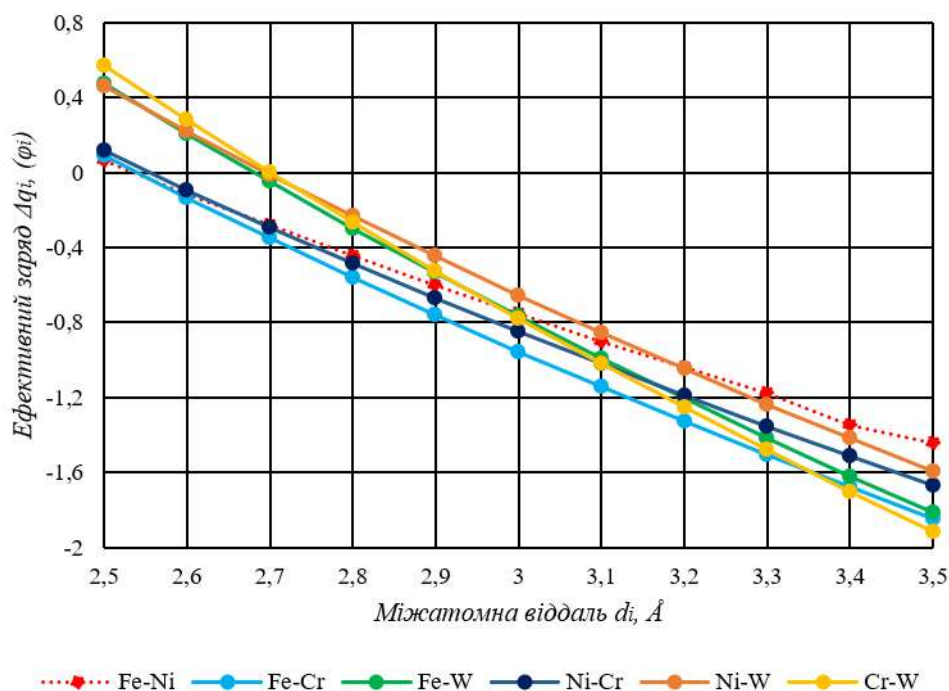


Рисунок 4.9. Залежність ефективних зарядів Δq_i у парах Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W, Cr–W від міжатомних віддалей d_i

З рисунка 4.9 видно, що для всіх досліджених бінарних пар Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W, Cr–W спостерігається монотонне зменшення ефективних зарядів зі збільшенням міжатомної віддалі, що відображає поступове послаблення електронної взаємодії між атомами. Водночас різне положення кривих свідчить про відмінності у ступені електронного перерозподілу для окремих пар, зокрема більш виражену поляризацію у системах з участю W. Отримані залежності підтверджують вплив електронної структури компонентів на характер міжатомної взаємодії у контактній області.

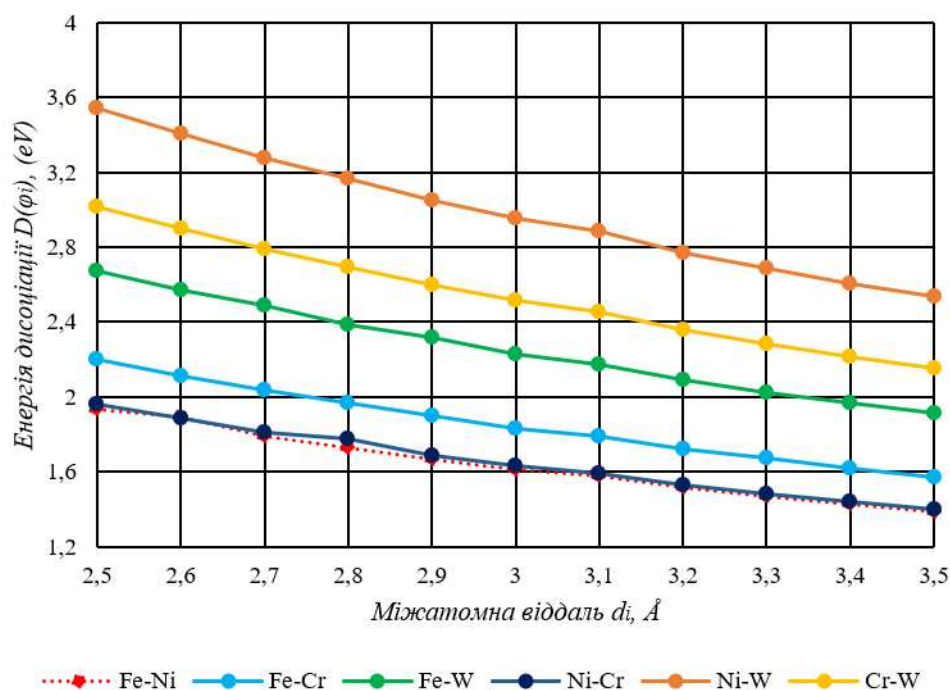


Рисунок 4.10. Залежність енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ у парах Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W, Cr–W від міжатомних віддалей d_i

З рисунка 4.10 встановлено, що для всіх досліджених бінарних систем Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W, Cr–W енергія дисоціації закономірно зменшується зі збільшенням міжатомної віддалі, що відповідає послабленню міжатомного зв'язку. Порівняльний аналіз показує, що найбільші значення енергії дисоціації характерні для пар за участю W, тоді як системи Fe–Ni та Ni–Cr характеризуються відносно меншими значеннями. Це свідчить про підвищену стабільність зв'язків у W-вмісних підсистемах та їх потенційну бар'єрну функцію у багатокомпонентних покриттях.

На відміну від попередніх досліджень, присвячених бінарним підсистемам металевої четверної системи Fe–Ni–Cr–W, у таблицях (4.19) – (4.26) наведено результати розрахунку параметрів хімічного зв'язку для пар, що описують міжфазну контактну область між антидифузійним покриттям і термоелектричним матеріалом. Розгляд систем Bi–Fe, Fe–Te, Ni–Bi, Ni–Te, Bi–Cr, Cr–Te, Bi–W та Te–W дозволяє оцінити особливості міжатомної взаємодії на межі «металеве покриття – термоелектричний матеріал» та встановити вплив розмірної і

електронної невідповідності компонентів на перерозподіл заряду та міцність зв'язку. Отримані залежності створюють підґрунтя для прогнозування стабільності контактних зон і дифузійної сумісності матеріалів у термоелектричних модулях.

Таблиця 4.19.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парах Bi–Fe

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Bi}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Fe}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,41	1,09	0,856	2,547
φ_2	2,6	1,466	1,134	0,624	2,449
φ_3	2,7	1,523	1,177	0,402	2,358
φ_4	2,8	1,58	1,22	0,187	2,274
φ_5	2,9	1,64	1,26	–0,0204	2,198
φ_6	3,0	1,692	1,308	–0,22	2,123
φ_7	3,1	1,75	1,35	–0,414	2,072
φ_8	3,2	1,805	1,395	–0,602	2,0
φ_9	3,3	1,861	1,439	–0,784	1,93
φ_{10}	3,4	1,918	1,482	–0,96	1,873
φ_{11}	3,5	1,974	1,526	–1,131	1,82

Отримані залежності для системи Bi–Fe демонструють зменшення ефективних зарядів (від 0,856 до –1,131) і енергії дисоціації (від 2,547 до 1,82) зі збільшенням міжатомної віддалі, що відображає послаблення зв'язку та специфіку міжфазної взаємодії компонентів контактної області.

Таблиця 4.20.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парах Fe–Te

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Fe}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Te}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,113	1,387	0,691	2,38
φ_2	2,6	1,158	1,442	0,472	2,289

Продовження таблиці 4.20

φ_3	2,7	1,202	1,498	0,262	2,204
φ_4	2,8	1,247	1,553	0,0594	2,125
φ_5	2,9	1,291	1,609	-0,136	2,052
φ_6	3,0	1,336	1,664	-0,325	1,985
φ_7	3,1	1,38	1,72	-0,508	1,917
φ_8	3,2	1,425	1,775	-0,685	1,86
φ_9	3,3	1,47	1,83	-0,856	1,803
φ_{10}	3,4	1,514	1,886	-1,022	1,75
φ_{11}	3,5	1,558	1,942	-1,184	1,700

Аналіз параметрів хімічного зв'язку у системі Fe–Te показує, що характерним є поєднання помірної різниці ефективних радіусів і достатньо високих енергій зв'язку, що вказує на можливість формування структурно стабільних перехідних контактних станів.

Таблиця 4.21.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парах Ni–Bi

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Ni}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Bi}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,097	1,403	0,781	2,2
φ_2	2,6	1,141	1,459	0,577	2,075
φ_3	2,7	1,185	1,515	0,381	1,997
φ_4	2,8	1,229	1,571	0,192	1,926
φ_5	2,9	1,273	1,627	0,009	1,859
φ_6	3,0	1,32	1,68	-0,167	1,80
φ_7	3,1	1,36	1,74	-0,338	1,74
φ_8	3,2	1,4045	1,7955	-0,503	1,684
φ_9	3,3	1,448	1,852	-0,663	1,635
φ_{10}	3,4	1,49	1,91	-0,819	1,585
φ_{11}	3,5	1,54	1,96	-0,97	1,547

Значна різниця ефективних радіусів нікелю і вісмуту зумовлює асиметрію розподілу електронної густини та формування поляризованого зв'язку, характерного для контактних зон у багатокомпонентних термоелектричних структурах.

Таблиця 4.22.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парах Ni–Te

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Ni}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Te}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,12	1,38	0,63	2,032
φ_2	2,6	1,165	1,435	0,438	1,953
φ_3	2,7	1,21	1,49	0,26	1,882
φ_4	2,8	1,255	1,545	0,0776	1,8145
φ_5	2,9	1,3	1,6	–0,0932	1,752
φ_6	3,0	1,345	1,655	–0,258	1,694
φ_7	3,1	1,39	1,71	–0,418	1,639
φ_8	3,2	1,434	1,766	–0,572	1,588
φ_9	3,3	1,48	1,82	–0,722	1,5398
φ_{10}	3,4	1,524	1,876	–0,8675	1,493
φ_{11}	3,5	1,581	1,93	–1,009	1,452

Для пари Ni–Te характерне поєднання відносно близьких ефективних радіусів із помірним рівнем енергії зв'язку, що створює передумови для формування дифузійно проникних, але структурно узгоджених контактів.

Таблиця 4.23.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парах Bi–Cr

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Bi}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Cr}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,4	1,1	0,985	2,84
φ_2	2,6	1,456	1,144	0,730	2,731

Продовження таблиці 4.23

φ_3	2,7	1,512	1,188	0,486	2,631
φ_4	2,8	1,568	1,232	0,25	2,536
φ_5	2,9	1,624	1,276	0,028	2,474
φ_6	3,0	1,68	1,32	-0,20	2,367
φ_7	3,1	1,736	1,364	-0,41	2,31
φ_8	3,2	1,79	1,41	-0,616	2,219
φ_9	3,3	1,85	1,45	-0,815	2,145
φ_{10}	3,4	1,904	1,496	-1,0	2,09
φ_{11}	3,5	1,96	1,54	-1,2	2,03

Система Ві–Cr демонструє поєднання великої різниці атомних розмірів і підвищеної міцності зв'язку Cr, що обумовлює формування локалізованих міжфазних областей із бар'єрними властивостями.

Таблиця 4.24.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парах Cr–Te

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Cr}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Te}(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,123	1,377	0,805	2,64
φ_2	2,6	1,168	1,432	0,564	2,538
φ_3	2,7	1,213	1,487	0,332	2,444
φ_4	2,8	1,26	1,54	0,109	2,357
φ_5	2,9	1,302	1,598	-0,107	2,274
φ_6	3,0	1,35	1,65	-0,315	2,20
φ_7	3,1	1,39	1,71	-0,48	2,143
φ_8	3,2	1,44	1,76	-0,712	2,062
φ_9	3,3	1,482	1,818	-0,901	2,0
φ_{10}	3,4	1,527	1,873	-1,085	1,94
φ_{11}	3,5	1,572	1,928	-1,263	1,885

Для пари Cr–Te характерні відносно високі енергії дисоціації при помірній різниці радіусів, що вказує на потенційну роль цієї системи у формуванні термічно стабільних контактних областей.

Таблиця 4.25.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парах Bi–W

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Bi}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^W(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,336	1,164	1,45	3,34
φ_2	2,6	1,39	1,21	1,164	3,211
φ_3	2,7	1,443	1,257	0,889	3,092
φ_4	2,8	1,5	1,3	0,623	2,980
φ_5	2,9	1,55	1,35	0,368	2,88
φ_6	3,0	1,6	1,4	0,1205	2,784
φ_7	3,1	1,657	1,443	–0,1185	2,718
φ_8	3,2	1,71	1,49	–0,35	2,61
φ_9	3,3	1,764	1,536	–0,574	2,528
φ_{10}	3,4	1,817	1,583	–0,792	2,456
φ_{11}	3,5	1,87	1,63	–1,003	2,386

Система Bi–W характеризується найбільш вираженою різницею ефективних радіусів і високою енергією взаємодії W, що підтверджує бар'єрну функцію вольфраму у багатокомпонентних контактних структурах.

Таблиця 4.26.

Параметри хімічного зв'язку: ефективні радіуси – R_{U_i} , ефективні заряди – Δq_i , енергії дисоціації – $D(\varphi_i)$ для міжатомних віддалей d_i у парах Te–W

φ_i	$d_i(\text{\AA})$	$R_{U_i}^{Te}(\text{\AA})$	$R_{U_i}^W(\text{\AA})$	Δq_i	$D(\varphi_i) (\text{eV})$
φ_1	2,5	1,313	1,187	1,245	3,08
φ_2	2,6	1,365	1,235	0,972	2,962
φ_3	2,7	1,42	1,28	0,709	2,86

Продовження таблиці 4.26

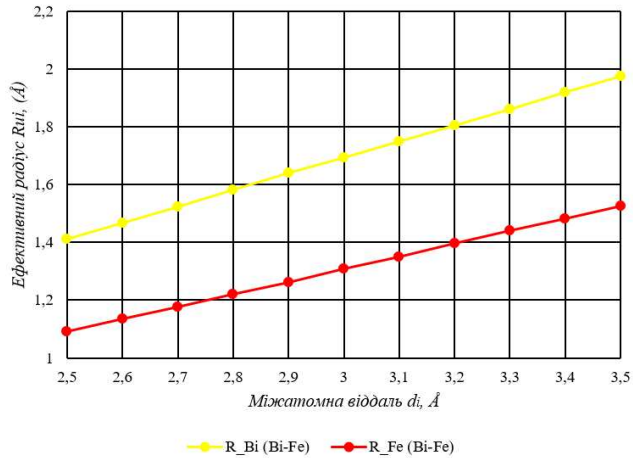
φ_4	2,8	1,47	1,33	0,457	2,75
φ_5	2,9	1,52	1,38	0,213	2,656
φ_6	3,0	1,575	1,425	-0,023	2,565
φ_7	3,1	1,628	1,472	-0,251	2,507
φ_8	3,2	1,68	1,52	-0,472	2,406
φ_9	3,3	1,73	1,57	-0,686	2,334
φ_{10}	3,4	1,79	1,61	-0,894	2,264
φ_{11}	3,5	1,84	1,66	-1,1	2,2

Для пари Te–W спостерігається поєднання значної міцності зв'язку W і підвищеної поляризованості Te, що визначає формування дифузійно інертних та енергетично стабільних контактних станів.

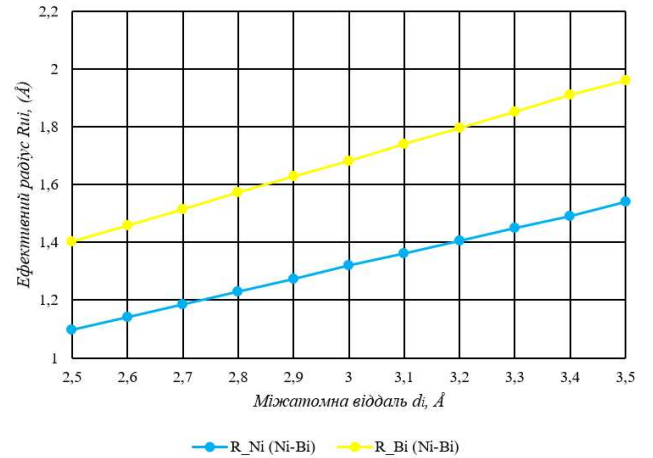
Аналіз параметрів хімічного зв'язку табл. (4.19) – (4.26) для розглянутих систем показав, що ефективні радіуси компонентів змінюються в межах від 1,09 до 1,974 Å, ефективні заряди – від -1,263 до 1,245 e, а енергії дисоціації – від 1,452 до 3,84 eV залежно від природи атомної пари та міжатомної віддалі. Встановлені діапазони відображають, що зі збільшенням міжатомної віддалі відбувається закономірне зменшення ефективних зарядів та енергії дисоціації, що відповідає послабленню міжатомної взаємодії. Водночас відмінності ефективних радіусів компонентів визначають ступінь поляризації зв'язку та специфіку електронної взаємодії у контактній області. Отримані закономірності створюють фізико-хімічне підґрунтя для аналізу формування контактних і бар'єрних шарів у багатокомпонентних термоелектричних структурах.

На основі розрахункових даних, наведених у таблицях (4.19) – (4.26), побудовано залежності ефективних радіусів R_{U_i} від міжатомних віддалей d_i для пар Bi–Fe, Ni–Bi, Bi–Cr та Bi–W. Відповідні графічні залежності наведено на рис. 4.11.

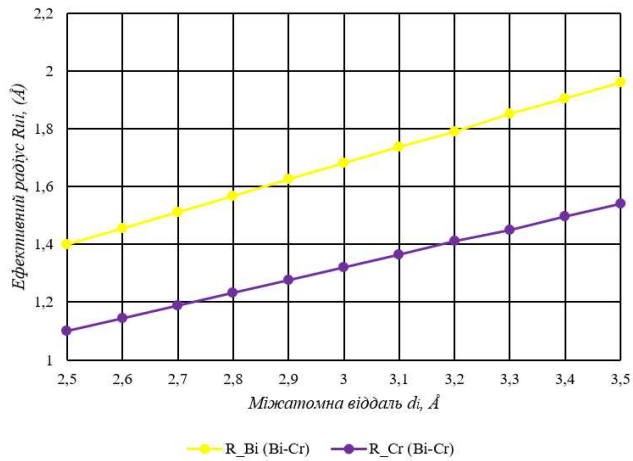
а



б



в



г

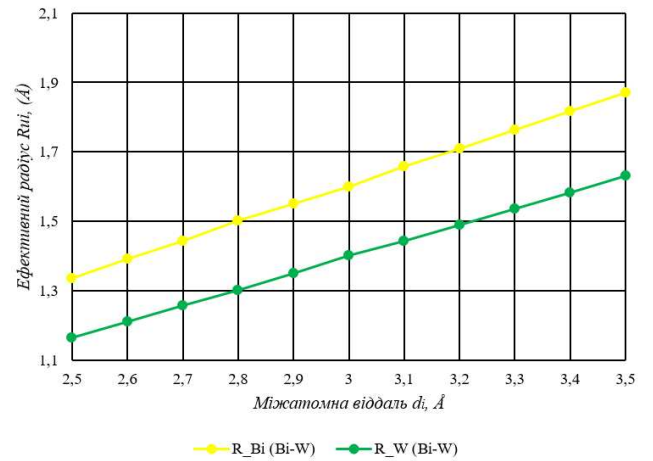
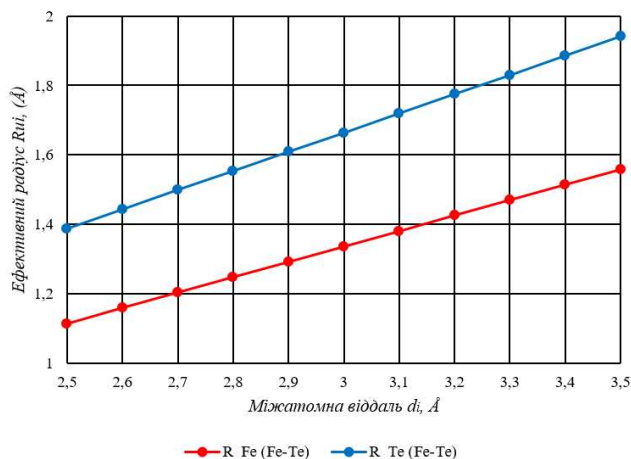


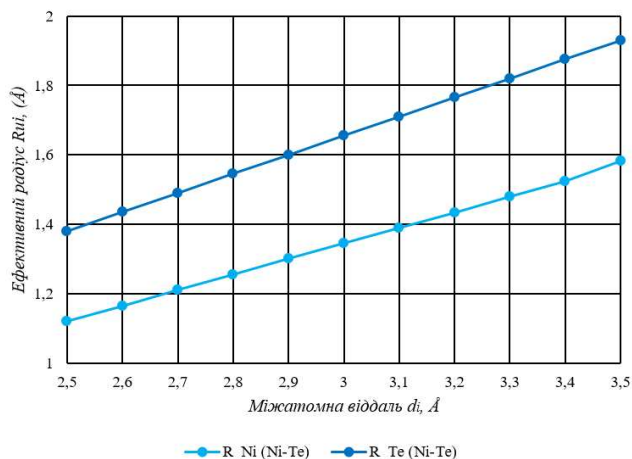
Рисунок 4.11. Залежність ефективних радіусів R_{U_i} у парах Bi–Fe, Ni–Bi, Bi–Cr та Bi–W від міжатомних віддалей d_i

Аналогічні залежності ефективних радіусів R_{U_i} від міжатомних віддалей d_i для пар Fe–Te, Ni–Te, Cr–Te та Te–W побудовані на основі даних таблиць (4.19) – (4.26), наведено на рис. 4.12.

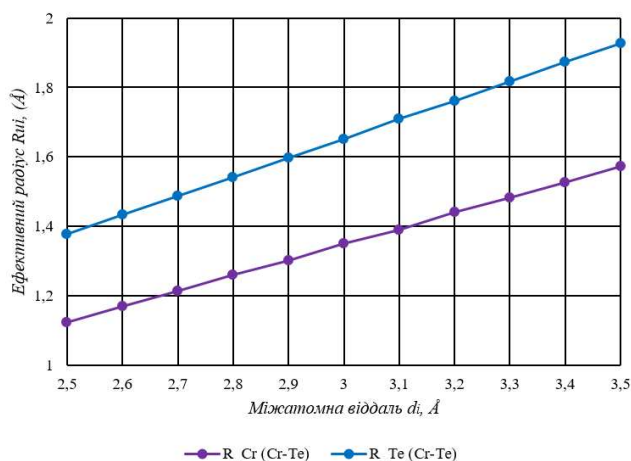
а



б



в



г

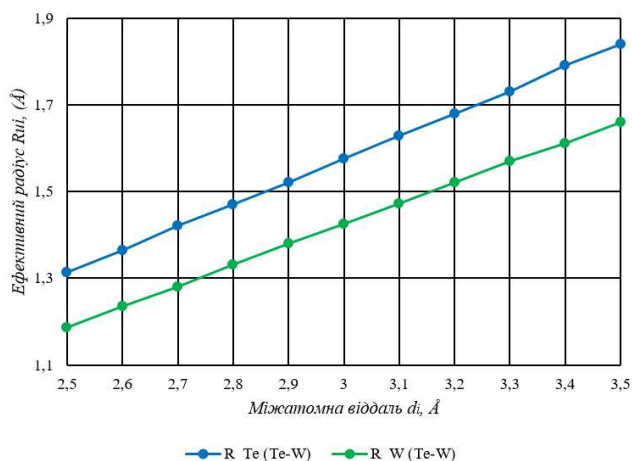


Рисунок 4.12. Залежність ефективних радіусів R_{U_i} у парах Fe–Te, Ni–Te, Cr–Te та Te–W від міжатомних віддалей d_i

Для всіх систем спостерігається закономірне зростання ефективних радіусів зі збільшенням міжатомної віддалі, що узгоджується із загальними закономірностями зміни параметрів хімічного зв'язку. Водночас різниця між кривими відображає індивідуальні особливості взаємодії атомів телуру з металами різної природи та їх потенційну дифузійну сумісність.

На основі даних, представлених у таблицях (4.19) – (4.26), побудовано залежності ефективних зарядів Δq_i (рис. 4.13) та енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ (рис. 4.14) у парах Bi–Fe, Ni–Bi, Bi–Cr, Bi–W, Fe–Te, Ni–Te, Cr–Te та Te–W від міжатомних віддалей d_i .

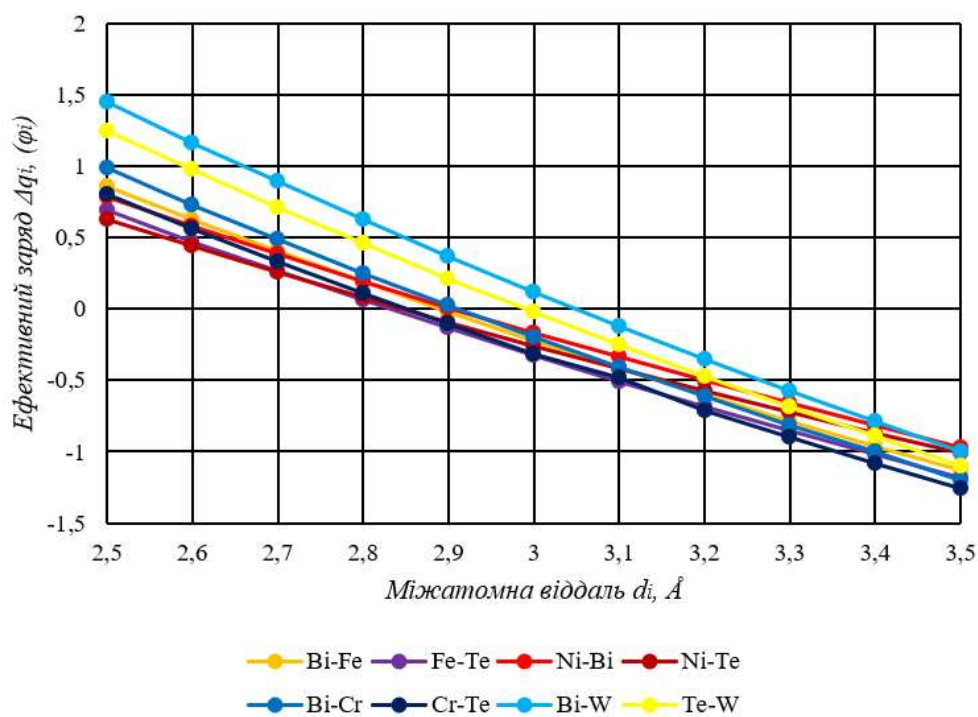


Рисунок 4.13. Залежність ефективних зарядів Δq_i у парах Bi–Fe, Fe–Te, Ni–Bi, Ni–Te, Bi–Cr, Cr–Te, Bi–W та Te–W від міжатомних віддалей d_i

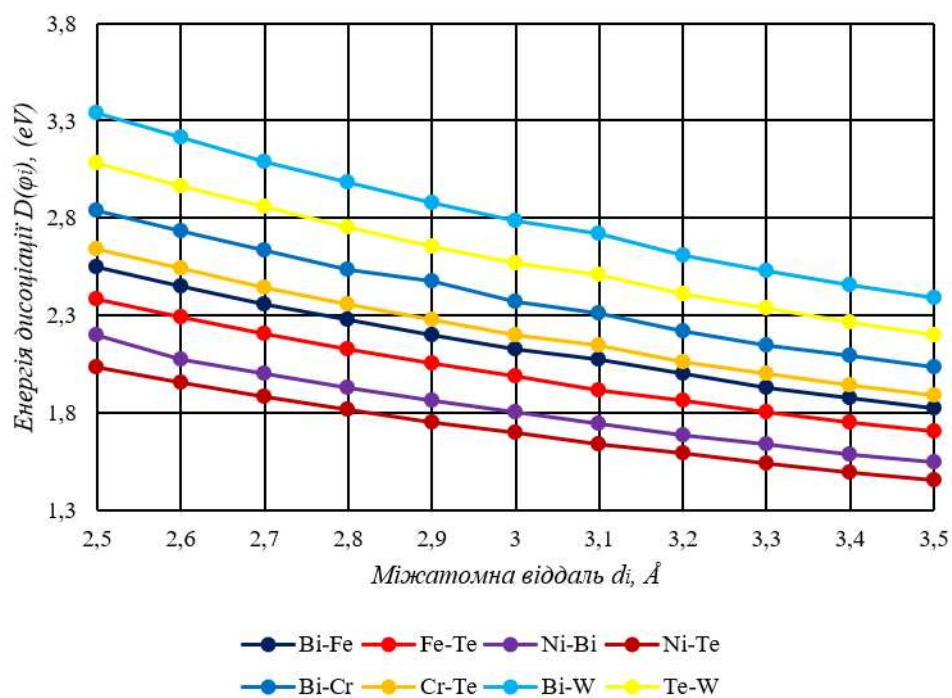


Рисунок 4.14. Залежність енергії дисоціації $D(\phi_i)$ у парах Bi–Fe, Fe–Te, Ni–Bi, Ni–Te, Bi–Cr, Cr–Te, Bi–W та Te–W від міжатомних віддалей d_i

Аналіз побудованих графічних залежностей показав узгоджене зменшення ефективних зарядів і енергії дисоціації зі збільшенням міжатомної віддалі для всіх розглянутих систем, що відображає послаблення міжатомної взаємодії та зниження перекриття електронних оболонок. Водночас відмінності у рівнях значень Δq_i та $D(\varphi_i)$ між різними парами свідчать про різну природу та інтенсивність хімічного зв'язку, що визначає їх функціональну роль у контактних зонах термоелектричних матеріалів.

Висновки до 4 розділу

Аналіз ефективних атомних радіусів компонентів багатоконпонентної системи дозволяє встановити геометричні передумови формування твердих розчинів та інтерметалічних фаз. Проте структурні чинники не є достатніми для повного опису міжатомної взаємодії, оскільки стабільність фазових станів визначається також електронною будовою атомів і характером хімічного зв'язку. Тому подальший аналіз доцільно проводити із залученням ефективних атомних зарядів, які відображають ступінь перерозподілу електронної густини між компонентами сплаву.

Сукупне врахування розмірних і електронних параметрів створює основу для оцінювання енергії міжатомної взаємодії, що кількісно характеризується енергією дисоціації зв'язку. Показано, що для більшості пар елементів системи Fe–Ni–Cr–W характерні вищі значення енергії міжатомної взаємодії порівняно зі зв'язками у системі Bi–Te, що забезпечує підвищену механічну та дифузійну стабільність контактної області.

Таким чином, послідовний розгляд ефективних радіусів, ефективних зарядів та енергії дисоціації формує єдину систему параметрів, яка дозволяє інтерпретувати закономірності фазового утворення та процеси формування антидифузійних шарів у межах концепції квантової гальванохімії.

ВИСНОВКИ

У першому розділі дисертації проаналізовано теоретичні основи термоелектричного перетворення енергії з акцентом на матеріали на основі телуриду вісмуту та проблеми формування контактних з'єднань у термоелектричних модулях.

Показано, що структурно-електронні властивості Bi_2Te_3 визначаються його шаруватою кристалічною будовою, змішаним ковалентно-іонним характером хімічного зв'язку та складною багатодолинною зонною структурою, які зумовлюють анізотропію електричних і теплових властивостей матеріалу. Встановлено, що дефектна структура Bi_2Te_3 відіграє ключову роль у формуванні концентрації носіїв заряду та типу провідності.

Проаналізовано особливості хімічного зв'язку та електронних процесів на межі поділу «термоелектричний матеріал – метал», які визначають характер контактних з'єднань. Показано, що формування контактного опору зумовлюється як електронною структурою приповерхневої області, так і хімічною взаємодією між компонентами, а також наявністю поверхневих і дефектних станів.

Розглянуто основні варіанти конструкцій термоелектричних модулів на основі Bi_2Te_3 та встановлено, що контактні з'єднання є одним із найбільш уразливих елементів таких систем. Показано, що міжфазна дифузія та термічні напруження є ключовими чинниками деградації контактів при тривалій експлуатації.

Проаналізовано сучасні підходи до запобігання дифузійній деградації контактних з'єднань, зокрема використання антидифузійних бар'єрів. Обґрунтовано доцільність застосування багатокомпонентних систем на основі перехідних металів як перспективних матеріалів для підвищення стабільності контактів.

На підставі аналізу фізико-хімічних властивостей та фазової стабільності обґрунтовано вибір системи Fe-Ni-Cr-W як основи для формування

антидифузійних шарів. Показано, що використання діаграм стану є ефективним інструментом для прогнозування фазового складу та оптимізації складу покриттів, що створює теоретичне підґрунтя для подальших експериментальних досліджень.

У другому розділі дисертації проведено аналіз бінарних фазових діаграм стану систем Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te та підсистем Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–W, Ni–Cr, Ni–W та Cr–W з метою обґрунтування вибору складу антидифузійних шарів для контактних з'єднань термоелектричних модулів.

Показано, що в системах Bi–Te, Bi–Sn, Sn–Te наявні низькотемпературні інваріантні перетворення та інтерметалічні фази, утворення яких може призводити до деградації контактів. Це обґрунтовує необхідність використання захисних антидифузійних шарів між матеріалами на основі Bi_2Te_3 та металами.

Встановлено, що системи Fe–Ni, Fe–Cr та Fe–W, характеризуються широкими областями твердих розчинів і високою фазовою стабільністю, що робить їх придатними для формування структурно однорідних покриттів гальванічним методом. Водночас у підсистемах із вольфрамом можливе утворення інтерметалічних фаз, що вимагає обмеження його концентрації.

Отримані результати аналізу фазових діаграм створюють теоретичне підґрунтя для вибору багатокомпонентної системи Fe–Ni–Cr–W як основи антидифузійних шарів і визначають допустимі інтервали складу та умови їх формування, що є основою для подальших експериментальних досліджень.

У третьому розділі дисертації застосовано методику побудови багатокомпонентних фазових діаграм стану для аналізу фазової стабільності систем, оптимальних для формування антидифузійних шарів у термоелектричних модулях.

На основі аналізу потрійної системи Bi–Sn–Te встановлено, що в ній відсутні широкі області стабільних твердих розчинів, а наявність низькотемпературних фазових рівноваг створює ризик утворення небажаних фаз у контактній зоні. Це підтверджує необхідність ізоляції матеріалів на основі Bi_2Te_3 від безпосередньої взаємодії з компонентами припою.

Показано, що потрійні системи Fe–Ni–Cr, Fe–Ni–W, Ni–Cr–W та Fe–Cr–W характеризуються наявністю областей твердих розчинів, проте введення вольфраму супроводжується звуженням цих областей і можливістю утворення двофазних станів. Це зумовлює необхідність контролю вмісту W у складі антидифузійних шарів.

У результаті аналізу четверної фазової діаграми стану Fe–Ni–Cr–W визначено області складів, у яких забезпечується структурна однорідність і фазова стабільність антидифузійних шарів. Встановлено, що оптимальними є антидифузійні покриття на основі Fe–Ni–Cr та обмеженим вмістом вольфраму.

У четвертому розділі обґрунтовано та реалізовано єдину методику розрахункового аналізу параметрів хімічного зв'язку: ефективних радіусів R_{U_i} , ефективних зарядів Δq_i та енергії дисоціації $D(\varphi_i)$, яка дозволила кількісно порівняти характер міжатомної взаємодії в системі Fe–Ni–Cr–W та у взаємодії з компонентами Bi, Te та Sn.

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 зниженням дифузійної рухливості компонентів, але потребує контролю концентрації з метою запобігання фазовій неоднорідності.

Порівняльний аналіз параметрів хімічного зв'язку у парах Bi–Bi, Te–Te та Sn–Sn показує узгоджений характер зміни електронних та енергетичних характеристик міжатомної взаємодії зі збільшенням міжатомної віддалі. Сукупність отриманих результатів створює параметричну основу для подальшого аналізу міжфазної взаємодії у системі Bi–Sn–Te.

На основі поєднання аналізу фазових діаграм і параметрів хімічного зв'язку обґрунтовано доцільність застосування антидифузійних шарів на основі Fe–Ni–Cr–W для підвищення фазової стабільності та довговічності контактних з'єднань термоелектричних модулів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Anatychuk L. I. Thermoelectricity: in 5 vol. Chernivtsi: Bukrek, 2005. Vol. 2: Thermoelectric power converters. 348 p.
2. Zheng X. F., Liu C. X., Yan Y. Y., Wang Q. A review of thermoelectrics research – Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 32. P. 486–503. DOI: 10.1016/j.rser.2013.12.053.
3. Anatychuk L. I., Vikhor L. M., Matsenko I. D. Physical models of optical-electronic systems of the ir spectrum range with thermoelectric cooling (review). *Journal of Thermoelectricity*. 2023. No 2. P. 18–37. DOI: 10.63527/1607-8829-2023-2-18-37.
4. Lysko V. V., Konstantynovych I. A., Kuz R. V., Derevianko T. V. Possibilities of reducing the specific cost of thermoelectric generator energy converters. *Journal of Thermoelectricity*. 2024. No 3. P. 44–52. DOI: 10.63527/1607-8829-2024-3-44-52.
5. Lysko V. V., Konstantynovych I. A., Havryliuk M. V., Rusnak O. S. Experimental studies on the parameters of thermoelectric generator energy converters with different height of legs. *Journal of Thermoelectricity*. 2024. No 4. P. 50–60. DOI: 10.63527/1607-8829-2024-4-50-60.
6. Krechun M. M. Galvanic interconnects for thermoelectric cooling modules. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, No 1. P. 83–88. DOI: 10.15330/pcss.20.1.88.
7. Cao T., Shi X.-L., Li M., Hu B., Chen W., Liu W.-D., Lyu W., MacLeod J., Chen Z.-G. Advances in bismuth-telluride-based thermoelectric devices: Progress and challenges. *eScience*. 2023. Vol. 3, No 3. DOI: 10.1016/j.esci.2023.100122.
8. Nitsovich O. V., Serbyn M. V. Fragments from the history of the invention of Bi_2Te_3 and its first practical uses. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2018. Vol. 19, No 4. P. 297–302. DOI: 10.15330/pcss.19.4.297-302.
9. Hosokawa Y., Tomita K., Takashiri M. Growth of single-crystalline Bi_2Te_3 hexagonal nanoplates with and without single nanopores during temperature-controlled

solvothermal synthesis. *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. DOI: 10.1038/s41598-019-47356-5.

10. Materials Project. Materials Explorer URL: https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-34202#crystal_structure (Last accessed: 06.10.2025).

11. Kaibe H., Tanaka Y., Sakata M., Nishida I. Anisotropic galvanomagnetic and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ single crystal with the composition of a useful thermoelectric cooling material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1989. Vol. 50, No 9. P. 945–950. DOI: 10.1016/0022-3697(89)90045-0.

12. Yamauchi K., Takashiri M. Highly oriented crystal growth of nanocrystalline bismuth telluride thin films with anisotropic thermoelectric properties using two-step treatment. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 698. P. 977–983. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.284.

13. Kudo S., Tanaka S., Miyazaki K., Nishi Y., Takashiri M. Anisotropic analysis of nanocrystalline bismuth telluride thin films treated by homogeneous electron beam irradiation. *Materials Transactions*. 2017. Vol. 58, No 3. P. 513–519. DOI: 10.2320/matertrans.M2016295.

14. Nakajima S. The crystal structure of Bi₂Te_{3-x}Se_x. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1963. Vol. 24, No 3. P. 479–485. DOI: 10.1016/0022-3697(63)90207-5.

15. Zhang H. et al. Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*. 2009. Vol. 5, No 6. P. 438–442. DOI: 10.1038/nphys1270.

16. Greenaway D. L., Harbeke G. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1965. Vol. 26, No 10. P. 1585–1604. DOI: 10.1016/0022-3697(65)90092-2.

17. Mishra S. K., Satpathy S., Jepsen O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997. Vol. 9, No 2. P. 461–470. DOI: 10.1088/0953-8984/9/2/014.

18. Puthran S., Hegde G. S., Prabhu A. N., Wang Y.-L., Kuo Y. K., Joshi S.,

Udayashankar N. K., Nayak R. Defect-engineered single crystal Bi_2Te_3 via Sb and Se doping for enhanced thermoelectric performance. *Journal of Materials Science*. 2025. Vol. 60. P. 20529–20557. DOI: 10.1007/s10853-025-11567-1.

19. Hashibon A., Elsässer C. First-principles density functional theory study of native point defects in Bi_2Te_3 . *Physical Review B*. 2011. Vol. 84. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.144117.

20. Delves R. T., Bowley A. E., Hazelden D. W., Goldsmid H. J. Anisotropy of the electrical conductivity in bismuth telluride. *Proceedings of the Physical Society*. 1961. Vol. 78, No 5. P. 838. DOI: 10.1088/0370-1328/78/5/329.

21. Xie Y., Chen Y., Li R., Ou W., Luo Y., Ren D., Ang R. Enhancing thermoelectrics of Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 alloys via anion-cation dual-site doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025. Vol. 1020. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.179578.

22. Ge Z.-H., Ji Y.-H., Qiu Y., Chong X., Feng J., He J. Enhanced thermoelectric properties of bismuth telluride bulk achieved by telluride-spilling during the spark plasma sintering process. *Scripta Materialia*. 2018. Vol. 90–93. P. 90–93. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.09.020.

23. Yu Y., Wuttig M. From phase-change materials to thermoelectrics: The role of metavalent bonding. *Journal of Materials Research*. 2025. Vol. 40. P. 1747–1756. DOI: 10.1557/s43578-025-01619-2.

24. Drabble J. R., Goodman C. H. L. Chemical bonding in bismuth telluride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1958. Vol. 5, No 1–2. P. 142–144. DOI: 10.1016/0022-3697(58)90139-2.

25. Manik O. M., Manik T. O., Bilinsky-Slotylo V. R. Models of chemical bonding in Bi_2Te_3 . *Journal of Thermoelectricity*. 2017. No 3. P. 13–22.

26. Kashi S., Keshavarz M. K., Vasilevskiy D., Masut R. A., Turenne S. Effect of surface preparation on mechanical properties of Ni contacts on polycrystalline $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ alloys. *Journal of Electronic Materials*. 2012. Vol. 41. P. 1227–1231. DOI: 10.1007/s11664-011-1895-3.

27. Tashiro M., Sukenaga S., Ikemoto K., Shinoda K., Kajitani T., Suzuki S., Shibata H. Investigation of interfacial reactions between metallic substrates and n-type

bulk bismuth telluride thermoelectric material. *Journal of Materials Science*. 2021. Vol. 56. P. 14170–14180. DOI: 10.1007/s10853-021-06198-1.

28. Hofmann Ph. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. *Progress in Surface Science*. 2006. Vol. 81, No 5. P. 191–245. DOI: 10.1016/j.progsurf.2006.03.001.

29. Elsner N. B. Review of lead-telluride bonding concepts. *MRS Online Proceedings Library*. 1991. Vol. 234. P. 167–177. DOI: 10.1557/PROC-234-167.

30. Gurtaran M., Zhang Z., Li X., Dong H. Characterisation of electro-brush plated nickel coatings on p-type (Zr,Ti)Co(Sn,Sb) half-Heusler thermoelectric materials for stable contact layers. *Materials*. 2025. Vol. 18, No 22. DOI: 10.3390/ma18225108.

31. Chen L., Mei D., Wang Y., Li Y. Ni barrier in Bi₂Te₃-based thermoelectric modules for reduced contact resistance and enhanced power generation properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 796. P. 314–320. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.293.

32. Vikhor L. M. Modeling of thermoelectric converter characteristics: Lecture at the Summer Thermoelectric School, June 30, 2024, Krakow, Poland. *Journal of Thermoelectricity*. 2024. No 3. P. 5–22. DOI: 10.63527/1607-8829-2024-3-5-22.

33. Park H., Lee D., Kim D., Cho H., Eom Y., Hwang J., Kim H., Kim J., Han S., Kim W. High power output from body heat harvesting based on flexible thermoelectric system with low thermal contact resistance. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018. Vol. 51, No 36. DOI: 10.1088/1361-6463/aad270.

34. Hasan M. K., Haque M. M., Üstüner M. A., Mamur H., Bhuiyan M. R. A. Optimizing the performance of Bi₂Te₃ TECs through numerical simulations using COMSOL Multiphysics. *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*. 2024. Vol. 5. DOI: 10.1016/j.jalmes.2024.100056.

35. Zhang A., Wang B., Pang D., Chen J., Wang J., Du, J. Influence of leg geometry configuration and contact resistance on the performance of annular thermoelectric generators. *Energy Conversion and Management*. 2018. Vol. 166. P. 337–342. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.04.042.

36. Kim C. N. Development of a numerical method for the performance analysis

of thermoelectric generators with thermal and electric contact resistance. *Applied Thermal Engineering*. 2018. Vol. 130. P. 408–417. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.10.158.

37. He H., Wu Y., Liu W., Rong M., Fang Z., Tang X. Comprehensive modeling for geometric optimization of a thermoelectric generator module. *Energy Conversion and Management*. 2018. Vol. 183. P. 645–659. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.12.087.

38. Xu G., Duan Y., Chen X., Ming T., Huang X. Effects of thermal and electrical contact resistances on the performance of a multi-couple thermoelectric cooler with non-ideal heat dissipation. *Applied Thermal Engineering*. 2020. Vol. 169. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2020.114933.

39. Bhatt R., Kumar R., Bhattacharya S., Bhatt P., Patro P., Dasgupta T., Singh A., Muthe K. P. Bismuth telluride based efficient thermoelectric power generator with electrically conducive interfaces for harvesting low-temperature heat. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2022. Vol. 7, No 3. DOI: 10.1016/j.jsamd.2022.100447.

40. Thimont Y., LeBlanc S. The impact of thermoelectric leg geometries on thermal resistance and power output. *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 126, No 9. DOI: 10.1063/1.5115044.

41. Twaha S., Zhu J., Yan Y., Li B. A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 65. P. 698–726. DOI: 10.1016/j.rser.2016.07.034.

42. Xu H., Zhang Q., Yi L., Huang S., Yang H., Li Y., Guo Z., Hu H., Sun P., Tan X., Liu G.-Q., Song K., Jiang J. High performance of Bi₂Te₃-based thermoelectric generator owing to pressure in fabrication process. *Applied Energy*. 2022. Vol. 326. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.119959.

43. Siddique A. R. M., Ibeagwu O. I., Mahmud S., Van Heyst B. Non-conventional thermoelectric leg geometry for energy conversion technology: A comprehensive survey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2026. Vol. 226. DOI: 10.1016/j.rser.2025.116362.

44. Ming T., Yang W., Huang X., Wu Y., Li X., Liu J. Analytical and numerical investigation on a new compact thermoelectric generator. *Energy Conversion and Management*. 2017. Vol. 132. P. 261–271. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.11.043.
45. Aljaghtham M. A comparative performance analysis of thermoelectric generators with a novel leg geometries. *Energy Reports*. 2024. Vol. 11. P. 859–876. DOI: 10.1016/j.egyr.2023.12.041.
46. Ibeagwu O. I. Modelling and comprehensive analysis of TEGs with diverse variable leg geometry. *Energy*. 2019. Vol. 180. P. 90–106. DOI: 10.1016/j.energy.2019.05.088.
47. Wang X., Qi J., Deng W., Li G., Gao X., He L., Zhang S. An optimized design approach concerning thermoelectric generators with frustum-shaped legs based on three-dimensional multiphysics model. *Energy*. 2021. Vol. 233. DOI: 10.1016/j.energy.2021.120810.
48. Karana D. R., Sahoo R. R. Influence of geometric parameter on the performance of a new asymmetrical and segmented thermoelectric generator. *Energy*. 2019. Vol. 179. P. 90–99. DOI: 10.1016/j.energy.2019.04.199.
49. Fabián-Mijangos A., Min G., Alvarez-Quintana J. Enhanced performance thermoelectric module having asymmetrical legs. *Energy Conversion and Management*. 2017. Vol. 148. P. 1372–1381. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.06.087.
50. Rezanian A., Rosendahl L. A., Yin H. Parametric optimization of thermoelectric elements footprint for maximum power generation. *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 255. P. 151–156. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.002.
51. Ferreira-Teixeira S., Pereira A. M. Geometrical optimization of a thermoelectric device: Numerical simulations. *Energy Conversion and Management*. 2018. Vol. 169. P. 217–227. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.05.030.
52. Liu Z., Zhu S., Ge Y., Shan F., Zeng L., Liu W. Geometry optimization of two-stage thermoelectric generators using simplified conjugate-gradient method. *Applied Energy*. 2017. Vol. 190. P. 540–552. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.01.002.
53. Erturan U., Erermis K., Mossi K. Influence of leg sizing and spacing on power generation and thermal stresses of thermoelectric devices. *Applied Energy*. 2015.

Vol. 159. P. 19–27. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.08.112.

54. Barry M. M., Agbim K. A., Rao P., Clifford C. E., Reddy B. V. K., Chyu M. K. Geometric optimization of thermoelectric elements for maximum efficiency and power output. *Energy*. 2016. Vol. 112. P. 388–407. DOI: 10.1016/j.energy.2016.05.048.

55. Li G., Shittu S., Ma X., Zhao X. Comparative analysis of thermoelectric elements optimum geometry between photovoltaic-thermoelectric and solar thermoelectric. *Energy*. 2019. Vol. 171. P. 599–610. DOI: 10.1016/j.energy.2019.01.057.

56. Wu Y., Yang J., Chen S., Zuo L. Thermo-element geometry optimization for high thermoelectric efficiency. *Energy*. 2018. Vol. 147. P. 672–680. DOI: 10.1016/j.energy.2018.01.104.

57. Wu G., Yu X. A holistic 3D finite element simulation model for thermoelectric power generator element. *Energy Conversion and Management*. 2014. Vol. 86. P. 99–110. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.04.040.

58. Wang J., Li Y., Zhao C., Cai Y., Zhu L., Zhang C., Wang J., Zhao W., Cao P. An optimization study of structural size of parameterized thermoelectric generator module on performance. *Energy Conversion and Management*. 2018. Vol. 160. P. 176–181. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.01.043.

59. Ouyang Z., Li D. Modelling of segmented high-performance thermoelectric generators with effects of thermal radiation, electrical and thermal contact resistances. *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. DOI: 10.1038/srep24123.

60. Kishore R. A., Sanghadasa M., Priya S. Optimization of segmented thermoelectric generator using Taguchi and ANOVA techniques. *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. DOI: 10.1038/s41598-017-16372-8.

61. Lim H., Kang Y.-K., Jeong J.-W. Thermoelectric radiant cooling panel design: Numerical simulation and experimental validation. *Applied Thermal Engineering*. 2018. Vol. 144. P. 248–261. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.08.065.

62. Abid M., Somdalen R., Rodrigo M. S. Design optimization of a thermoelectric cooling module using finite element simulations. *Journal of Electronic Materials*. 2018. Vol. 47. P. 4845–4854. DOI: 10.1007/s11664-018-6369-4.

63. Naphon P., Wiriyasart S., Hommalee C. Experimental and numerical study on thermoelectric liquid cooling module performance with different heat sink configurations. *Heat and Mass Transfer*. 2019. Vol. 55. P. 2445–2454. DOI: 10.1007/s00231-019-02598-x.
64. Zhang J., Zhao H., Feng B., Song X., Zhang X., Zhang R. Numerical simulations and optimized design on the performance and thermal stress of a thermoelectric cooler. *International Journal of Refrigeration*. 2023. Vol. 146. P. 314–326. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2022.11.010.
65. Fraisse G., Ramousse J., Sgorlon D., Goupil C. Comparison of different modeling approaches for thermoelectric elements. *Energy Conversion and Management*. 2013. Vol. 65. P. 351–356. DOI: 10.1016/j.enconman.2012.08.022.
66. Ji D., Wei Z., Pou J., Mazzoni S., Rajoo S., Romagnoli A. Geometry optimization of thermoelectric modules: Simulation and experimental study. *Energy Conversion and Management*. 2019. Vol. 195. P. 236–243. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.05.003.
67. Hou L.-C., Chien S.-Y., Liao C.-N. Energy harvesting and active heat dissipation of dispenser-printed thick-film thermoelectric modules. *Materials Today Physics*. 2026. Vol. 60. Art. 101972. DOI: 10.1016/j.mtphys.2025.101972.
68. Nozariasbmarz A., Saparamadu U., Li W., Kang H. B., Dettor C., Zhu H., Poudel B., Priya S. High-performance half-Heusler thermoelectric devices through direct bonding technique. *Journal of Power Sources*. 2021. Vol. 493. Art. 229695. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229695.
69. Barako M. T., Park W., Marconnet A. M., Asheghi M., Goodson K. E. Thermal cycling, mechanical degradation, and the effective figure of merit of a thermoelectric module. *Journal of Electronic Materials*. 2013. Vol. 42. P. 372–381. DOI: 10.1007/s11664-012-2366-1.
70. Liu W., Bai S. Thermoelectric interface materials: A perspective to the challenge of thermoelectric power generation module. *Journal of Materiomics*. 2019. Vol. 5, No 3. P. 321–336. DOI: 10.1016/j.jmat.2019.04.004.
71. Lin W. P., Wesolowski D. E., Lee C. C. Barrier/bonding layers on bismuth

telluride (Bi_2Te_3) for high temperature thermoelectric modules. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2011. Vol. 22. P. 1313–1320. DOI: 10.1007/s10854-011-0306-0.

72. Method of forming electroplated thermoelectric junction and resultant article: пат. США № 3279955; заявл. 08.01.1963; опубл. 18.10.1966.

73. Термоелемент: пат. 81556 Україна: H01L35/02. № а200605816; заявл. 26.05.2006; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1.

74. Jiang C., Fan X., Rong Z., Zhang C., Li G., Feng B., Hu J., Xiang Q. Elemental diffusion and service performance of Bi_2Te_3 -based thermoelectric generation modules with flexible connection electrodes. *Journal of Electronic Materials*. 2017. Vol. 46. P. 1363–1370. DOI: 10.1007/s11664-016-5135-8.

75. Tseng Y.-C., Lee H., Hau N. Y., Feng S.-P., Chen C.-M. Electrodeposition of Ni on Bi_2Te_3 and interfacial reaction between Sn and Ni-coated Bi_2Te_3 . *Journal of Electronic Materials*. 2018. Vol. 47. P. 27–34. DOI: 10.1007/s11664-017-5777-1.

76. Lan Y. C., Wang D. Z., Chen G., Ren Z. F. Diffusion of nickel and tin in p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectric materials. *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92, No 10. DOI: 10.1063/1.2896310.

77. Термoeлектричний модуль: пат 81334 Україна: H01L35/00. № а200601022; заявл. 03.02.2006; опубл. 25.12.2007, Бюл. № 21.

78. Новомлинець О. О., Завальна І. В., Половецький Є. В. Особливості отримання нероз'ємних з'єднань у процесі виготовлення термоелементів. *Вісник Чернігівського державного технологічного університету*. 2013. № 4(69). С. 82–90.

79. Legese S. S., Chattopadhyay K. Beyond inertness: a critical perspective on design strategies for stable thermoelectric interfaces. *Journal of Materials Chemistry A*. 2026. DOI: 10.1039/D5TA09366J.

80. Yin L., Yang F., Bao X., Xue W., Du Z., Wang X., Cheng J., Ji H., Sui J., Liu X., Wang Y., Cao F., Mao J., Li M., Ren Z., Zhang Q. Low-temperature sintering of Ag nanoparticles for high-performance thermoelectric module design. *Nature Energy*. 2023. Vol. 8. P. 665–674. DOI: 10.1038/s41560-023-01245-4.

81. Liu D.-W., Li J.-F., Chen C., Zhang B.-P., Li L. Fabrication and evaluation

of microscale thermoelectric modules of Bi₂Te₃-based alloys. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2010. Vol. 20, No 12. DOI: 10.1088/0960-1317/20/12/125031.

82. Lin W.-C., Li Y.-S., Wu A. T. Study of diffusion barrier for solder/n-type Bi₂Te₃ and bonding strength for p- and n-type thermoelectric modules. *Journal of Electronic Materials*. 2018. Vol. 47. P. 148–154. DOI: 10.1007/s11664-017-5906-x.

83. Wang C.-H., Hsieh H.-C., Lee H.-Y., Wu A. T. Co-P diffusion barrier for p-Bi₂Te₃ thermoelectric material. *Journal of Electronic Materials*. 2019. Vol. 48. P. 53–57. DOI: 10.1007/s11664-018-6633-7.

84. Cheng J., Hu X., Li Q. Influences of different barrier films on microstructures and electrical properties of Bi₂Te₃-based joints. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. Vol. 31. P. 14714–14729. DOI: 10.1007/s10854-020-04035-w.

85. Yusufu E., Sugahara T., Okajima M., Nambu S., Suganuma K. Effects of microstructure of Ni barrier on bonding interface diffusion behaviors of Bi–Te-based thermoelectric material. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 817. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152731.

86. Zhu W., Wei P., Zhang J., Li L., Zhu W., Nie X., Sang X., Zhang Q., Zhao W. Fabrication and excellent performances of bismuth telluride-based thermoelectric devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022. Vol. 14, No 10. DOI: 10.1021/acsami.1c24627.

87. Wang X., Jiang Y., Ling Z., Yuan Z., Shi J. Advancements in diffusion barrier layers based on heterogeneous connection of electrode/thermoelectric materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. Vol. 1001. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.175185.

88. Aswal D. K., Ranita B., Ajay S. Key issues in development of thermoelectric power generators: High figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects. *Energy Conversion and Management*. 2016. Vol. 114. P. 50–67. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.01.065.

89. He J., Tritt T. M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*. 2017. Vol. 357. DOI: 10.1126/science.aak9997.

90. Le W., Yang W., Sheng W., Shuai J. Research progress of interfacial design between thermoelectric materials and electrode materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2023. Vol. 15, No 10. P. 12611–12621. DOI: 10.1021/acsami.2c21035.
91. Wang C.-H., Chiu C.-W., Li M.-H. Interfacial reactions between Sn-based solders and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectric material. *Materials*. 2024. Vol. 17, No 9. DOI: 10.3390/ma17092158.
92. Sun Y., Guo F., Feng Y., Li C., Zou Y., Cheng J., Dong X., Wu H., Zhang Q., Liu W., Liu Z., Cai W., Ren Z., Sui J. Performance boost for bismuth telluride thermoelectric generator via barrier layer based on low Young's modulus and particle sliding. *Nature Communications*. 2023. Vol. 14. DOI: 10.1038/s41467-023-43879-8.
93. Nguyen Y. N., Kim K.-T., Chung S.-H., Son I. Performance of Bi_2Te_3 -based thermoelectric modules tailored by diffusion barriers. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 895. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162716.
94. Nguyen Y. N., Son I. Thermomechanical stability of Bi_2Te_3 -based thermoelectric modules employing variant diffusion barriers. *Intermetallics*. 2022. Vol. 140. DOI: 10.1016/j.intermet.2021.107404.
95. Antoniuk V. V., Skrypskyi I. M., Krechun M. M. Effect of surface preparation on mechanical properties of contacts of anti-diffusion structures for TEM based on bismuth telluride. *Journal of Thermoelectricity*. 2016. № 2. P. 28–30.
96. Спосіб травлення поверхні термоелектричного матеріалу Р-типу на основі Bi_2Te_3 : пат 132658 Україна: С25F 3/00, H01L 35/00. № u201808109; заявл. 23.07.2018; опубл. 11.03.2019, Бюл. № 5.
97. Електроліт нікелювання: пат 107921 Україна: С25D3/02, B23H9/00. № u201512932; заявл. 28.12.2015; опубл. 24.06.2016, Бюл. № 12.
98. Електроліт для гальванічного осадження плівок сурми: пат. 111517 Україна: С25D3/00, С23C16/06. № u201605451; заявл. 19.05.2016; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.
99. Багатошарова антидифузійна структура: пат. 116269 Україна: С25D3/00, С25D3/12, С25D5/00, С25D5/10. № u201612658; заявл. 12.12.2016; опубл. 10.05.2017, Бюл. № 9.

100. Спосіб формування антидифузійного бар'єрного шару на комутаційних пластинах: пат. 123764 Україна: C25F3/00, H01L35/00. № u201708558; заявл. 21.08.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. № 5.
101. Спосіб нанесення антидифузійного бар'єру на поверхню термоелектричного матеріалу: пат. 108561 Україна: C25D5/00, H01L35/00. № u201512936; заявл. 28.12.2015; опубл. 25.07.2016, Бюл. № 14.
102. Спосіб осадження бар'єрного антидифузійного покриття на поверхню термоелектричного матеріалу BiTe (Р-тип): пат. 142968 Україна: C25D 5/00, H01L 35/00; № u201911324; заявл. 21.11.2019; опубл. 10.07.2020, Бюл. № 13.
103. Antoniuk V. V., Skrypskyi I. M. Improved reliability contact connecting structures for bismuth telluride based thermoelectric materials. *Journal of Thermoelectricity*. 2016. № 1. P. 70–73.
104. Li C. B., Zhang Y., Wang Z. Q., Shen D. Y., Wang K. G., Liu L. B., Zhang L. G. Experimental investigation and thermodynamic re-assessment of the Fe–Ni–W phase diagram. *CALPHAD*. 2025. Vol. 88. DOI: 10.1016/j.calphad.2024.102793.
105. Li X., Li Z., Chen C., Ren Z., Wang C., Liu X., Zhang Q., Chen S. CALPHAD as a powerful technique for design and fabrication of thermoelectric materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021. Vol. 9, № 11. P. 6678–6693. DOI: 10.1039/D0TA12620A.
106. Ohnuma I., Shimenouchi S., Omori T., Ishida K., Kainuma R. Experimental determination and thermodynamic evaluation of low-temperature phase equilibria in the Fe–Ni binary system. *CALPHAD*. 2019. Vol. 67. DOI: 10.1016/j.calphad.2019.101677.
107. Guillermet A. F., Östlund L. Experimental and theoretical study of the phase equilibria in the Fe–Ni–W system. *Metallurgical Transactions A*. 1986. Vol. 17, № 10. P. 1809–1823. DOI: 10.1007/BF02817278.
108. Tomiska J. The system Fe–Ni–Cr: revision of the thermodynamic description. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 379, No 1–2. P. 176–187.
109. Yen Y. W., Su J. W., Huang D. P. Phase equilibria of the Fe–Cr–Ni ternary systems and interfacial reactions in Fe–Cr alloys with Ni substrate. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 457, No 1–2. P. 270–278. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.03.053.

110. Park S. H., Kim Y., Jang H., Hwang C., Choi J., Lee I., Oh M.-W. Fe–Ni–Cr diffusion barrier for high-temperature operation of Bi₂Te₃. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 932. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167537.
111. Lee B. J. Revision of thermodynamic descriptions of the Fe–Cr & Fe–Ni liquid phases. *CALPHAD*. 1993. Vol. 17, No 3. P. 251–268. DOI: 10.1016/0364-5916(93)90004-U.
112. Luo C., Min Y., Guo P., Chen F., Jiao S., Liu C. Molecular dynamics simulation of the structure and transport properties of Fe–Cr–Ni alloy melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2025. Vol. 650. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.123362.
113. Kattner U. R. The CALPHAD method and its role in material and process development. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2016. Vol. 13, No 1. P. 3–15. DOI: 10.4322/2176-1523.1059.
114. Zhang X., Wang X., Wang W., Yuan Z., Peng J., Shi J., He P., Chang Y. Machine learning–driven thermoelectric materials: Review on prediction, optimization, and discovery. *Journal of Alloys and Compounds*. 2026. Vol. 1050. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.185711.
115. Park S. H., Jin Y., Cha J., Hong K., Kim Y., Yoon H., Yoo C.-Y., Chung I. High-power-density skutterudite-based thermoelectric modules with ultralow contact resistivity using Fe–Ni metallization layers. *ACS Applied Energy Materials*. 2018. Vol. 1, No 4. P. 1603–1611. DOI: 10.1021/acsaem.8b00064.
116. Ferreres X. R., Yamini S. A., Nancarrow M., Zhang C. One-step bonding of Ni electrode to n-type PbTe – A step towards fabrication of thermoelectric generators. *Materials & Design*. 2016. Vol. 107. P. 90–97. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.06.038.
117. Nguyen Y. N., Son I. Diffusion bonding at the interface of Bi₂Te₃ thermoelectric modules. *Materials Chemistry and Physics*. 2022. Vol. 292. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126813.
118. CRC handbook of chemistry and physics / ed. by W. M. Haynes. 95th ed. Boca Raton : CRC Press ; Taylor & Francis Group, 2014. URL: <https://archive.org/details/crc-handbook-of-chemistry-and-physics-95-th-edition> (Last accessed: 06.10.2025).

119. Deng P. Y., Yen W. T., Tsai Y. F., Jen I. L., Chen B. C., Wu H. J. Eliciting high-performance thermoelectric materials via phase diagram engineering: A review. *Adv. Energy Sustainability Res.* 2021. Vol. 2, No 9. DOI: 10.1002/aesr.202100054.
120. Ohno S., Aydemir U., Amsler M., Pöhls J.-H., Chanakian S., Zevalkink A., White M. A., Bux S. K., Wolverton C., Snyder G. J. Achieving $zT > 1$ in inexpensive Zintl phase $\text{Ca}_9\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_9$ by phase boundary mapping. *Advanced Functional Materials.* 2017. Vol. 27, No 20. DOI: 10.1002/adfm.201606361.
121. Wu H.-J., Yen W.-T. High thermoelectric performance in Cu-doped Bi_2Te_3 with carrier-type transition. *Acta Materialia.* 2018. Vol. 157. P. 33–41. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.07.022.
122. Lin C., Yen W. T., Tsai Y. F., Wu H. J. Unravelling p–n conduction transition in high thermoelectric figure of merit gallium-doped Bi_2Te_3 via phase diagram engineering. *ACS Applied Energy Materials.* 2020. Vol. 3, No 2. P. 1311–1318. DOI: 10.1021/acsaem.9b02500.
123. Deng P.-Y., Wang K.-K., Du J.-Y., Wu H.-J. From dislocation to nano-precipitation: Evolution to low thermal conductivity and high thermoelectric performance in n-type PbTe. *Advanced Functional Materials.* 2020. Vol. 30, No 49. DOI: 10.1002/adfm.202005479.
124. Wu H.-J., Lan T.-W., Chen S.-W., Chen Y.-Y., Day T., Snyder G. J. State of the art $\text{Ag}_{50-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{50-y}\text{Te}_y$ alloys: Their high zT values, microstructures and related phase equilibria. *Acta Materialia.* 2015. Vol. 93. P. 38–45. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.04.011.
125. Wu H.-J., Dong Z.-J. Phase diagram of ternary Cu–Ga–Te system and thermoelectric properties of chalcopyrite CuGaTe_2 materials. *Acta Materialia.* 2016. Vol. 118. P. 331–341. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.060.
126. Liu C.-H., Wu H.-J., Chen S.-W. Liquidus projection of the ternary Bi–Sb–Te thermoelectric material system. *Metallurgical and Materials Transactions A.* 2013. Vol. 44, No 12. P. 5424–5433. DOI: 10.1007/s11661-013-1883-8.
127. Huang D., Xia D., Ye T., Fujita T. New experimental studies on the phase relationship of the Bi–Pb–Te system. *Materials & Design.* 2022. Vol. 224. DOI:

10.1016/j.matdes.2022.111384.

128. Caillat T., Carle M., Perrin D., Scherrer H., Scherrer S. Study of the Bi–Sb–Te ternary phase diagram. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1992. Vol. 53, No 2. P. 227–232. DOI: 10.1016/0022-3697(92)90049-J.

129. Drzewowska S., Onderka B. Different approach to thermodynamic description of Bi–Te binary system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2023. Vol. 44. P. 429–444. DOI: 10.1007/s11669-023-01049-9.

130. Cao W., Chen S.-L., Zhang F., Wu K., Yang Y., Chang Y. A., Schmid-Fetzer R., Oates W. A. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation. *CALPHAD*. 2009. Vol. 33, No 2. P. 328–342. DOI: 10.1016/j.calphad.2008.08.004.

131. Anatychuk L. I., Lysko V. V., Zaparov S. F., Krechun M. M. Methods and equipment for the preparation of samples of thermoelectric material for measuring their properties by the absolute method. *Journal of Thermoelectricity*. 2022. No 3–4. P. 31–42. DOI: 10.63527/1607-8829-2022-3-4-31-42.

132. Razinkov V. V., Kuz R. V., Krechun M. M. Ways to increase the resistance of thermoelectric cooling modules to mechanical impacts. *Journal of Thermoelectricity*. 2024. No 4. P. 40–49. DOI: 10.63527/1607-8829-2024-4-40-49.

133. Кречун М. М. Гальванічні комутації для термоелектричних генераторних модулів. *Лаїшкарівські читання – 2024: матеріали конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю*. Київ, 2024. С. 85–86. URL: https://drive.google.com/file/d/1fU15ao7F_qCoqB_hBhs37vhWnsb9n-iI/view (дата звернення: 18.11.2025).

134. Кречун М. М. Гальванічний метод комутації для термоелектричних модулів. *Молодіжна наука заради миру та розвитку: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф., присвяч. Всесвітньому дню науки*. Чернівці, 2022. С. 325–328. URL: <https://archer.chnu.edu.ua/xmlui/handle/123456789/6979> (дата звернення: 18.11.2025).

135. Mao C., Tan M., Zhang L., Wu D., Bai W., Liu L. Experimental reinvestigation and thermodynamic description of Bi–Te binary system. *CALPHAD*.

2018. Vol. 60. P. 81–89. DOI: 10.1016/j.calphad.2017.11.007.

136. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the Bi–Te system and the thermodynamic properties of lower bismuth tellurides. *JOM*. 2021. Vol. 73, No 5. P. 1511–1521. DOI: 10.1007/s11837-021-04621-1.

137. Паранський М. Д., Ткачук П. М. Фізичні основи матеріалознавства: навчальний посібник. Чернівці: Рута, 2002. 158 с.

138. Salzberg H. W. Constitution of binary alloys [Review]. *Journal of The Electrochemical Society*. 1958. Vol. 105, No 12. P. 260–261. DOI: 10.1149/1.2428695.

139. Brown A., Lewis B. The systems bismuth–tellurium and antimony–tellurium and the synthesis of the minerals hedleyite and wehrlite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1962. Vol. 23, No 11. P. 1597–1604. DOI: 10.1016/0022-3697(62)90242-1.

140. Glatz A. C. An evaluation of the bismuth–tellurium phase system. *Journal of The Electrochemical Society*. 1965. Vol. 112, No 12. P. 1204–1207. DOI: 10.1149/1.2423400.

141. Brebrick R. F. Homogeneity ranges and Te_2 -pressure along the three-phase curves for $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{c})$ and a 55–58 at.% Te, peritectic phase. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1969. Vol. 30, No 3. P. 719–731. DOI: 10.1016/0022-3697(69)90026-2.

142. Zhou J., Wang J., Hu B., Cui D. Thermodynamic modeling of the Bi–Se and Bi–Te binary systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024. Vol. 45. P. 89–113. DOI: 10.1007/s11669-024-01093-z.

143. Adekoya A. H., Snyder G. J. Thermodynamic modeling of Bi_2Te_3 in the defect energy formalism. *Materials Today Electronics*. 2024. Vol. 6. DOI: 10.1016/j.mtelec.2024.100109.

144. Kumar B., Tiwary C. S., Paek M.-K., Paliwal M. Thermodynamic modelling of the ternary Bi–Ga–Te system for potential application in thermoelectric materials. *CALPHAD*. 2021. Vol. 74. DOI: 10.1016/j.calphad.2021.102326.

145. Feutelais Y., Legendre B., Rodier N., Agafonov V. A study of the phases in

the bismuth–tellurium system. *Materials Research Bulletin*. 1993. Vol. 28, No 6. P. 591–596. DOI: 10.1016/0025-5408(93)90055-I.

146. Witting I. T., Chasapis T. C., Ricci F., Peters M., Heinz N. A., Hautier G., Snyder G. J. The thermoelectric properties of bismuth telluride. *Advanced Electronic Materials*. 2019. Vol. 5, No 6. Art. 1800904. DOI: 10.1002/aelm.201800904.

147. Witting I. T., Ricci F., Chasapis T. C., Hautier G., Snyder G. J. The thermoelectric properties of n-type bismuth telluride: Bismuth selenide alloys $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. *Research*. 2020. DOI: 10.34133/2020/4361703.

148. Jana M. K., Biswas K. Crystalline solids with intrinsically low lattice thermal conductivity for thermoelectric energy conversion. *ACS Energy Letters*. 2018. Vol. 3, No 6. P. 1315–1324. DOI: 10.1021/acsenenergylett.8b00435.

149. Lee B.-J., Oh C.-S., Shim J.-H. Thermodynamic assessments of the Sn–In and Sn–Bi binary systems. *Journal of Electronic Materials*. 1996. Vol. 25, No 6. P. 983–991. DOI: 10.1007/BF02666734.

150. Tan X. F., Hao Q., Zhou J., McDonald S. D., Sweatman K., Nogita K. The Effect of Temperature on the Electrical Resistivity of Sn–Bi Alloys. *J. Electron. Mater.* 2024. Vol. 53. P. 1183–1191. DOI: 10.1007/s11664-023-10849-1

151. Hao Q., Tan X. F., Gu Q., Sweatman K., McDonald S. D., Nogita K. The effects of temperature and solute diffusion on volume change in Sn–Bi solder alloys. *JOM*. 2022. Vol. 74. P. 1739–1750. DOI: 10.1007/s11837-021-05145-4.

152. Wu C., Miao X., Zhang A., Guo M., Lin J., Jin A., Fan W., Chen S. Conversion efficiency improvement of Te-based thermoelectric devices through introduction of the SnTe alloy barrier layer. *ACS Applied Energy Materials*. 2025. Vol. 8, No 9. P. 6213–6221. DOI: 10.1021/acsaem.5c00734.

153. Lin T. Y., Liao C. N., Wu A. T. Evaluation of diffusion barrier between lead-free solder systems and thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*. 2012. Vol. 41, No 1. P. 153–158. DOI: 10.1007/s11664-011-1740-8.

154. Chen S., Hutabalian Y., Hu Z., Chen H., Shih H., Wang W. Liquation phenomena in Sn/ Bi_2Te_3 , In/ Bi_2Te_3 and Cu/ Bi_2Te_3 couples. *Acta Materialia*. 2020. Vol. 196. P. 418–429. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.06.057.

155. Cacciamani G., Dinsdale A., Palumbo M., Pasturel A. The Fe–Ni system: Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18, No 6. P. 1148–1162. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.02.026.
156. Okamoto H. Supplemental literature review of binary phase diagrams: Au–La, Ce–Pt, Co–Pt, Cr–S, Cu–Sb, Fe–Ni, Lu–Pd, Ni–S, Pd–Ti, Si–Te, Ta–V, and V–Zn. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019. Vol. 40, No 6. P. 743–756. DOI: 10.1007/s11669-019-00760-w.
157. Cacciamani G., de Keyser J., Ferro R., Klotz U. E., Lacaze J., Wollants P., Saunders N. Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems. *Intermetallics*. 2006. Vol. 14, No 10–11. P. 1312–1325. DOI: 10.1016/j.intermet.2005.11.028
158. Yakel H. L. Atom distributions in sigma phases. I. Fe and Cr atom distributions in a binary sigma phase equilibrated at 1063, 1013 and 923 K. *Acta Cryst. Section B*. 1983. Vol. 39, No 1. P. 20–28. DOI: 10.1107/S0108768183001974.
159. Joubert J.-M. Crystal chemistry and CALPHAD modeling of the σ phase. *Progress in Materials Science*. 2008. Vol. 53, No 3. P. 528–583. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2007.04.001.
160. Jacob A., Povoden-Karadeniz E., Kozeschnik E. Revised thermodynamic description of the Fe–Cr system based on an improved sublattice model of the σ phase. *CALPHAD*. 2018. Vol. 60. P. 16–28. DOI: 10.1016/j.calphad.2017.10.002.
161. Vilar R., Cizeron G. Evolutions structurales developpees au sein de la phase σ Fe–Cr. *Acta Metallurgica*. 1987. Vol. 35, No 6. P. 1229–1236. DOI: 10.1016/0001-6160(87)90003-4.
162. Turchi P. E. A., Kaufman L., Liu Z.-K. Modeling of Ni–Cr–Mo based alloys: Part I – phase stability. *CALPHAD*. 2006. Vol. 30, No 1. P. 70–87. DOI: 10.1016/j.calphad.2005.10.003.
163. Von Goldbeck O. K. Fe–W Iron–Tungsten. *IRON–Binary Phase Diagrams*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1982. 164 p.
164. Inomata S., Kajihara M. Solid-state reactive diffusion between Ni and W. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. P. 4958–4966.

165. Nagender Naidu S. V., Sriramamurthy A. M., Rama Rao P. The Cr–W (chromium–tungsten) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1984. Vol. 5, No 3. P. 289–292. DOI: 10.1007/BF02868555.
166. Trzebiatowski W., Ploszek H., Lobzowski J. X-ray analysis of chromium–molybdenum and chromium–tungsten alloys. *Analytical Chemistry*. 1947. Vol. 19, No 2. P. 93–95. DOI: 10.1021/ac60002a006.
167. Kimoto K., Nishida I. An electron diffraction study on the crystal structure of a new modification of chromium. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1967. Vol. 22, No 3. P. 744–756.
168. Belotskii D. P., Manik O. N. On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. Regularizes of elevate manifestation in the state diagrams. *Journal of Thermoelectricity*. 1996. No 1. P. 21.
169. Manyk O. M., Manyk T. O., Bilynskyi-Slotylo V. R. Theoretical models of ordered alloys of thermoelectric materials based on Bi–Sb–Te. *Journal of Thermoelectricity*. 2023. No 4. P. 5–16. DOI: 10.63527/1607-8829-2023-4-5-16.
170. Belotskii D. P., Manik O. N. On the relationship between electronic properties and structure of melts of thermoelectric materials with state diagrams. Classification of electronic melts of semiconductors. *Journal of Thermoelectricity*. 2004. No 1. P. 33.
171. Raghavan V. On the Gibbs triangle. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2008. Vol. 29. P. 213–215. DOI: 10.1007/s11669-008-9308-x.
172. West D. R. F. Ternary equilibrium diagrams. 2nd ed. Berlin: Springer, 1982.
173. Manyk O. M., Krechun M. M., Lysko V. V., Razinkov V. V. Theoretical models of ordered alloys of Bi–Sn–Te based thermoelectric materials. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2025. Vol. 26, No 2. P. 370–376. DOI: 10.15330/pcss.26.2.370-376.
174. Кречун М. М., Маник О. М. Теоретичні моделі фазової рівноваги потрійної термоелектричної системи Ві–Sn–Те. *Лашкарьовські читання – 2025: матеріали конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю* (Київ, 3–4 квітня 2025 р.). 2025. С. 27–28. URL:

<https://drive.google.com/file/d/1R5O7OOSuI3zTcNTqA3K0RsEhMOBSmwnV/view>
(дата звернення: 18.11.2025).

175. Manyk O. M., Krechun M. M., Razinkov V. V. Theoretical models of anti-diffusion layers of ternary Fe–Ni–W systems in thermoelectric energy converters. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No 2. P. 25–35. DOI: 10.63527/1607-8829-2025-2-25-35.

176. Кречун М. М., Маник О. М. Кореляційні моделі антидифузійних і комутаційних структур на основі Fe–Ni–Cr. *Актуальні проблеми фундаментальних наук (АПФН-2025): матеріали VI Міжнар. наук. конф. (09–12 червня 2025 р.)*. Луцьк: Вежа-Друк, 2025. С. 85–88. URL: <http://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/28719> (дата звернення: 18.11.2025).

177. Krechun M. M., Manyk O. M., Razinkov V. V. Study of Fe–W–Cr and Ni–Cr–W systems for the development of high-quality anti-diffusion coatings. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No 4. P. 76–81. DOI: 10.63527/1607-8829-2025-4-76-81.

178. Krechun M., Manyk O. Correlation models of anti-diffusion and connecting structures in thermoelectric energy converters. *Proceedings of SPIE*. 2025. Vol. 13813. DOI: 10.1117/12.3093673.

179. Krechun M. M., Manyk O. M. Theoretical models of anti-diffusion layers and phase transitions in quaternary systems Fe–Ni–Cr–W. *XX International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems* (Ivano-Frankivsk, October 06–10, 2025): materials. Ivano-Frankivsk, 2025. P. 77. URL: https://conference.pnu.edu.ua/icpttfn/wp-content/uploads/sites/10/2025/11/Abstract-book_ICPTTFN-XX_2025.pdf (дата звернення: 18.11.2025).

180. Manyk O. M., Krechun M. M. Correlation models of anti-diffusion and connecting structures in thermoelectric energy converters. *Correlation Optics 2025* (Chernivtsi, Ukraine, September 8–12, 2025). URL: <https://zoom.us/jb/doc/sRb3cYGvT5O7e9hacZYzSQ/p/238256191242240> (дата звернення: 18.11.2025).

181. Manik O. M. Multifactorial approach in theoretical materials science. Chernivtsi: Prut, 1999. 432 p.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus:

1. Krechun M., Manyk O. Correlation models of anti-diffusion and connecting structures in thermoelectric energy converters. *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. Seventeenth International Conference on Correlation Optics*. 2025. Vol. 13813. P. 138133O. <https://doi.org/10.1117/12.3093673> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та здійснено побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей; Маник О. М.: обговорення результатів). (Scopus).

2. Manyk O. M., Krechun M. M., Razinkov V. V. Theoretical models of anti-diffusion layers of ternary Fe–Ni–W systems in thermoelectric energy converters. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No. 2. P. 25-35. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-2-25-35> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: виконано розрахунки параметрів хімічних зв'язків у системі Fe-Ni-W; Маник О. М. та Разінков В. В.: обговорення результатів). (Scopus).

3. Razinkov V. V., Kuz R. V., Krechun M. M. Ways to increase the resistance of thermoelectric cooling modules to mechanical impacts. *Journal of Thermoelectricity*. 2024. No. 4. P. 40-49. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2024-4-40-49> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: електрохімічне формування бандажного антидифузійного покриття та експериментальна перевірка його ефективності; Кузь Р. В.: комп'ютерне моделювання термоелементів з бандажним антидифузійним покриттям; Разінков В. В.: обговорення результатів). (Scopus).

4. Anatychuk L. I., Lysko V. V., Zaparov S. F., Krechun M. M. Methods and equipment for the preparation of samples of thermoelectric material for measuring their properties by the absolute method. *Journal of Thermoelectricity*. 2022. No. 3-4. P. 31-42.

<https://doi.org/10.63527/1607-8829-2022-3-4-31-42> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: технологічна підготовка зразків та електрохімічне формування контактних структур; **Анатичук Л. І.**: постановка задачі дослідження, аналіз та обговорення результатів; **Лисько В. В.**: методологія вимірювань та аналіз похибок; **Запаров С. Ф.**: розробка обладнання для підготовки зразків). (Scopus).

5. Krechun M. M., Manyk O. M., Razinkov V. V. Study of Fe–W–Cr and Ni–Cr–W Systems for the Development of High-Quality Anti-Diffusion Coatings. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No. 4. P. 76-81. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-4-76-81> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: виконано розрахунки параметрів хімічних зв'язків у системі Fe–W–Cr та Ni–Cr–W; **Маник О. М.** та **Разіньков В. В.**: обговорення результатів). (Scopus).

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

6. Manyk O. M., Krechun M. M., Lysko V. V., Razinkov V. V. Theoretical models of ordered alloys of Bi–Sn–Te based thermoelectric materials. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2025. Vol. 26, No. 2. P. 370-376. <https://doi.org/10.15330/pcss.26.2.370-376> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: виконання розрахунків, аналіз результатів і їх інтерпретація з позицій технології комутації термоелементів; **Маник О. М.**: формування системи рівнянь для розрахунку ефективних радіусів та енергій міжатомної взаємодії, обговорення результатів; **Лисько В. В.**: узагальнення результатів у контексті практичного застосування для термоелектричних модулів, обговорення результатів; **Разіньков В. В.**: узагальнення результатів у контексті практичного застосування для термоелектричних модулів, обговорення результатів). (Web of Science, Scopus).

7. Krechun M. M. Galvanic Interconnects for Thermoelectric Cooling Modules. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, No. 1. P. 83-88. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.1.88>. (Web of Science, Scopus).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Krechun M. M. Manyk O. M. Theoretical models of anti-diffusion layers and phase transitions in quaternary systems Fe–Ni–Cr–W. *XX International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. Materials. / Ed. by L.I. Nykyruy, T. S. Potiatynnyk, M. D. Krainova, I. R. Mishchuk. (Ivano-Frankivsk, October 06-10, 2025). Ivano-Frankivsk: Publisher Vasyl Stefanyk Carpathian National University, 2025. P. 77. https://conference.pnu.edu.ua/icpttfn/wp-content/uploads/sites/10/2025/11/Abstract-book_ICPTTFN-XX_2025.pdf (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та здійснено побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей; Маник О. М.: обговорення результатів).
2. Manyk O. M., Krechun M. M. Correlation models of anti-diffusion and connecting structures in thermoelectric energy converters. *Correlation Optics 2025*, Chernivtsi, Ukraine, September 8-12, 2025. <https://zoom.us/jb/doc/sRb3cYGvT5O7e9hacZYzSQ/p/238256191242240> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та здійснено побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей; Маник О. М.: обговорення результатів).
3. Кречун М. М., Маник О. М. Кореляційні моделі антидифузійних і комутаційних структур на основі Fe–Ni–Cr. *Актуальні проблеми фундаментальних наук (АПФН-2025)*: матеріали VI Міжнародної наукової конференції, присвяченої пам'яті Джордано Бруно (09-12 червня 2025 р., Луцьк – Світязь, Україна). Луцьк: Вежа-Друк, 2025. С.85-88. <http://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/28719> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та здійснено побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей; Маник О. М.: обговорення результатів).
4. Кречун М. М., Маник О. М. Теоретичні моделі фазової рівноваги потрійної термоелектричної системи Bi–Sn–Te. *Лашкарівські читання – 2025*: матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю (м. Київ, 3-4 квітня 2025 р.). С. 27-28.

<https://drive.google.com/file/d/1R5O7OOSuI3zTcNTqA3K0RsEhMOBSmwnV/view>

(Внесок авторів: **Кречун М. М.**: проведено розрахунки енергії дисоціації хімічних зв'язків та здійснено побудову ізотермічних перерізів і діаграм фазових областей; Маник О. М.: обговорення результатів).

5. Кречун М. М. Гальванічні комутації для термоелектричних генераторних модулів. *Лашкарівські читання – 2024*: матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю (м. Київ, 4 квітня 2024 р.). С. 85-86. https://drive.google.com/file/d/1fU15ao7F_qCoqB_hBhs37vhWnsb9n-iI/view.

6. Кречун М. М. Гальванічний метод комутації для термоелектричних модулів. *Молодіжна наука заради миру та розвитку*: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої Всесвітньому дню науки (м. Чернівці, 9-11 листопада 2022 р.). Чернівці. 2022. С. 325-328. <https://archer.chnu.edu.ua/xmlui/handle/123456789/6979>.

Патенти на корисні моделі:

1. Багатошарова антидифузійна структура: пат. 116269 Україна: C25D3/00, C25D3/12, C25D5/00, C25D5/10. № u201612658; заявл. 12.12.2016; опубл. 10.05.2017, Бюл. № 9. Антонюк В. В., Скрипський І. М., Сліпенюк О. Т., Кречун М. М. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/359823/> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: участь у розробленні технології формування багатошарової антидифузійної структури, експериментальна реалізація гальванічного осадження шарів, підбір режимів нанесення та аналіз отриманих покриттів; Антонюк В. В.: формування технічної ідеї та конструктивного рішення багатошарової структури; Скрипський І. М.: участь у розробленні складів електролітів та оптимізації технологічних параметрів осадження; Сліпенюк О. Т.: експериментальна перевірка ефективності антидифузійної структури та оцінка її експлуатаційних характеристик).

2. Спосіб формування антидифузійного бар'єрного шару на комутаційних пластинах: пат. 123764 Україна: C25F3/00, H01L35/00. № u201708558; заявл. 21.08.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. № 5. Антонюк В. В., Скрипський І. М.,

Сліпенюк О. Т., Кречун М. М. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/689101/> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: участь у розробленні технології формування антидифузійного шару на комутаційних пластинах, експериментальна реалізація осадження покриттів; Антонюк В. В.: формування технічної ідеї та конструктивного рішення осадження антидифузійного бар'єрного шару на комутаційних пластинах, обговорення результатів; Скрипський І. М.: участь у розробленні складів електролітів та оптимізації технологічних параметрів осадження; Сліпенюк О. Т.: експериментальна перевірка ефективності антидифузійних шарів).

3. Спосіб травлення поверхні термоелектричного матеріалу Р-типу на основі Bi_2Te_3 : пат 132658 Україна: C25F3/00, H01L35/00. № u201808109; заявл. 23.07.2018; опубл. 11.03.2019, Бюл. № 5. Антонюк В. В., Сліпенюк О. Т., Мицканюк Н. В., Кречун М. М. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1281614/> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: участь у розробленні технологічних режимів травлення поверхні термоелектричного матеріалу, проведення експериментальної апробації способу; Антонюк В. В.: формування технічної ідеї способу травлення та визначення основних технологічних принципів його реалізації; Сліпенюк О. Т.: підбір складу травильного розчину та оптимізація технологічних параметрів процесу; Мицканюк Н. В.: експериментальна перевірка відтворюваності способу та оцінка його ефективності щодо підвищення адгезії контактних шарів).

4. Спосіб осадження бар'єрного антидифузійного покриття на поверхню термоелектричного матеріалу BiTe (Р-тип): пат. 142968 Україна: C25D5/00, H01L35/00; № u201911324; заявл. 21.11.2019; опубл. 10.07.2020, Бюл. № 13. Антонюк В. В., Сліпенюк О. Т., Кречун М. М. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1442870/> (Внесок авторів: **Кречун М. М.**: розробка та експериментальна реалізація режимів осадження бар'єрного антидифузійного покриття; Антонюк В. В.: формування технічної ідеї та конструктивного рішення осадження антидифузійного бар'єрного покриття, обговорення результатів; Сліпенюк О. Т.: оптимізація складу електроліту та технологічних параметрів процесу).

Апробація матеріалів дисертації

1. XX International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials, Ivano-Frankivsk, October 06-10, 2025. (онлайн).
2. Seventeenth International Conference on Correlation Optics, Chernivtsi, September 8-12, 2025. (онлайн).
3. VI Міжнародна наукова конференція, присвячена пам'яті Джордано Бруно «Актуальні проблеми фундаментальних наук (АПФН-2025)», м. Луцьк – Світязь, 09-12 червня 2025 р. (заочна участь).
4. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю «Лашкарьовські читання – 2025», м. Київ, 3-4 квітня 2025 р. (заочна участь).
5. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю «Лашкарьовські читання – 2024», м. Київ, 4 квітня 2024 р. (заочна участь).
6. Міжнародна науково-практична конференція, присвячена Всесвітньому дню науки «Молодіжна наука заради миру та розвитку», м. Чернівці, 9-11 листопада 2022 р. (онлайн).