
DOI: 10.63527/1607-8829-2025-2-25-35

Маник О.М.^{1,2} (<https://orcid.org/0000-0003-2525-5280>),
Кречун М.М.^{1,2} (<https://orcid.org/0009-0002-4592-1340>),
Разіньков В.В.² (<https://orcid.org/0009-0004-2882-5466>)

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;

²Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

Автор-кореспондент: Маник О.М., e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua

Теоретичні моделі антидифузійних шарів потрійних систем Fe-Ni-W в термоелектричних перетворювачах енергії

Розроблено теоретичні моделі та проведені розрахунки параметрів хімічного зв'язку перспективних антидифузійних шарів на основі потрійних систем Fe-Ni-W. Представлено розрахунки ефективних радіусів міжатомної взаємодії, перерозподілу електронної густини та енергії нееквівалентних хімічних зв'язків Fe-Ni, Fe-W, Ni-W в системі Fe-Ni-W в залежності від міжатомних відстаней.

Ключові слова: термоелектричні матеріали, антидифузійні шари, теоретичні моделі, хімічний зв'язок, квантові закономірності, ефективні радіуси, енергія дисоціації, діаграми стану, нееквівалентні хімічні зв'язки.

Вступ

Термоелектричні матеріали (ТЕМ) на основі потрійних систем Bi-Sb-Te р-типу та Bi-Se-Te n-типу провідності знайшли широке застосування при виготовленні термоелектричних охолоджувачів та генераторів [1].

Одним з важливих етапів при виготовленні термоелектричних модулів є створення надійних комутаційних структур. Комутація – складний технологічний процес, який включає створення сумісних за фізико-хімічними властивостями контактних з'єднань між гілками термоелектричного матеріалу р- і n-типів при високій стабільності, достатній механічній міцності і стійкості до теплових змін [2].

Створення ефективної комутації вимагає вирішення цілого комплексу матеріалознавчих і технологічних питань. Першочерговим є вибір матеріалів, які призначені для безпосереднього контакту з напівпровідниковими гілками. Найкращими

Цитування: Маник О.М., Кречун М.М., Разіньков В.В. (2025). Теоретичні моделі антидифузійних шарів потрійних систем Fe-Ni-W в термоелектричних перетворювачах енергії. *Термоелектрика*, (2), 25–35. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-2-25-35>

для комутації гілок є використання металів з високою тепло- і електропровідністю, наприклад, міді, срібла. При використанні мідної комутації необхідно наносити на гілки ТЕМ антидифузійні шари, які сприяють зменшенню дифузії міді в термоелектричний матеріал [3].

Враховуючи те, що останнім часом істотно зростає потреба в термоелектричних модулях охолодження з робочою температурою вище 200 °С – питання створення високопродуктивних технологій нанесення ефективних антидифузійних структур, що забезпечать надійне функціонування модулів охолодження при підвищених температурах стає особливо актуальним.

Антидифузійний шар повинен бути інертним по відношенню до термоелектричного матеріалу, характеризуватися високою адгезією, мати низьке значення контактного опору, мати значення коефіцієнту теплового розширення близьке до значення коефіцієнту теплового розширення ТЕМ.

Відомі різні способи створення антидифузійного бар'єру, наприклад, метод паяння, спільного гарячого пресування термоелектричних гілок і комутаційного матеріалу. Однак різна термічна дія на термоелектричні зразки приводить до зростання дифузії домішок із припоїв у напівпровідник і погіршує його властивості. В той же час поєднання методів електрохімічного травлення і електролітичного осадження потрібного металу дозволяє створити на поверхні термоелектричного матеріалу антидифузійний бар'єр з адгезійною міцністю, що перевищує когезійну міцність самого матеріалу.

У зв'язку з цим метою даної роботи була розробка теоретичних моделей антидифузійних структур для забезпечення надійного функціонування модулів охолодження при підвищених температурах.

Особливістю такого підходу є те, що ряд розглядуваних факторів пов'язані між собою і їх вплив на властивості досліджуваних матеріалів виявляється опосередковано через параметри теоретичних моделей [4, 5, 6]. Наявність такої інформації дає можливість описати теоретично процеси комутації і узагальнити можливості вже існуючих моделей шляхом об'єднання термодинамічного, статистичного, квантово-механічного підходів з урахуванням хімічного зв'язку.

Фізико-хімічні властивості та діаграми стану антидифузійних структур на основі Fe-Ni-W

При побудові теоретичних моделей антидифузійних структур Fe-Ni-W необхідно було узагальнити результати досліджень фізико-хімічних властивостей та квантових закономірностей вихідних компонентів та обґрунтувати їх вибір [7].

Наступний етап досліджень присвячений встановленню динаміки формування хімічного зв'язку шляхом аналізу міжатомної взаємодії у вихідних компонентів (Fe, Ni, W), бінарних систем вихідних компонентів (Fe-Ni, Fe-W, Ni-W) шляхом аналізу ізотермічних перерізів їх діаграм стану та ізотермічних перерізів потрійних систем Fe-Ni-W при різних температурах.

Результати теоретичних досліджень особливостей хімічного зв'язку заліза (Fe) приведені в роботі [8]. Аналіз різнобічної інформації про кристалічну структуру, термодинамічні та квантові закономірності Fe дав можливість встановити теоретичну модель хімічного зв'язку, визначити постійні мікроскопічної теорії, характеристичні температури, що необхідно враховувати при виборі технологічних рішень при синтезі нових матеріалів, до складу яких входить Fe.

Наступний елемент потрійної системи Fe-Ni-W – нікель. Цей елемент у природі зустрічається у сполуках із сіркою, киснем, миш'яком. Ni – сріблясто-білий метал, дуже ковкий і тягучий, феромагнітний. За звичайних умов на повітрі не окислюється, стійкий проти дії атмосферних газів, сірки, галогенів. У сполуках буває дво- і тривалентним. Легко утворює комплекси різних модифікацій. Фізична природа їх виникнення ще не визначена.

Завершує розгляд вихідних компонент досліджуваної потрійної системи – вольфрам. Це світло-сірий метал. Температура плавлення 3410 °С. У звичайних умовах хімічно стійкий. У сполуках виявляє змінну валентність. Найбільш стійкі сполуки шестивалентного вольфраму. Сплави вольфраму використовують у техніці для виготовлення різного ріжучого і бурового інструментів, для виробництва легованих сталей, для виготовлення ниток розжарювання в електролампах, нагрівників в електропечах.

Наступний етап дослідження присвячений встановленню динаміки формування хімічного зв'язку вихідних компонентів при переході до структур подвійних сплавів. Для опису залежності температур первинної кристалізації від складу подвійних систем використовувались діаграми стану Fe-Ni, Fe-W, Ni-W, приведені на рис. 1, де введено наступні позначення:

- α – тверда фаза на основі Fe;
- β – тверда фаза на основі Ni;
- γ – тверда фаза на основі W;
- σ – тверда фаза на основі Fe-W;
- Δ – тверда фаза на основі Fe-Ni;
- λ – тверда фаза на основі Ni-W;
- θ – тверді фази на основі проміжної сполуки Fe-Ni-W;
- L – рідина.

Із аналізу приведених на рис. 1 діаграм стану Fe-Ni [9] слідує, що дані відносно перитектичних рівноваг в різних роботах відрізняються внаслідок утворення метастабільних структур, що змінюються в широких межах в залежності від складу і термообробки, а також внаслідок малої швидкості дифузії при температурах нижче 500 °С. Встановлено також, що перетворення в залізі при нагріві і охолодженні носить характер бездифузійного перетворення мартенситного типу, для якого характерний взаємозв'язок низькотемпературної поліморфної модифікації кристалічної ґратки і високотемпературної. Що стосується кристалічної структури сплавів Fe-Ni, то крім упорядкованої фази FeNi₃ зі структурою Cu₃Au, були виявлені лише об'ємно-центрована

кубічна (ОЦК) α -фаза із структурою типу A2 і гранецентрована кубічна (ГЦК) γ -фаза зі структурою типу A1. Вимірювання періоду ґратки показали, що введення Ni в Fe веде до розширення ґратки. Період γ -фази досягає максимального значення при 39 ат. % Ni. Пояснення існування цього максимуму немає. Приведені також періоди сплавів з 50–80 % Ni в неупорядкованому і упорядкованому станах. Сплав із 75 ат. % Ni має період $a = 3.5544 \text{ \AA}$ в неупорядкованому стані і $a = 3.5522 \text{ \AA}$ в упорядкованому.

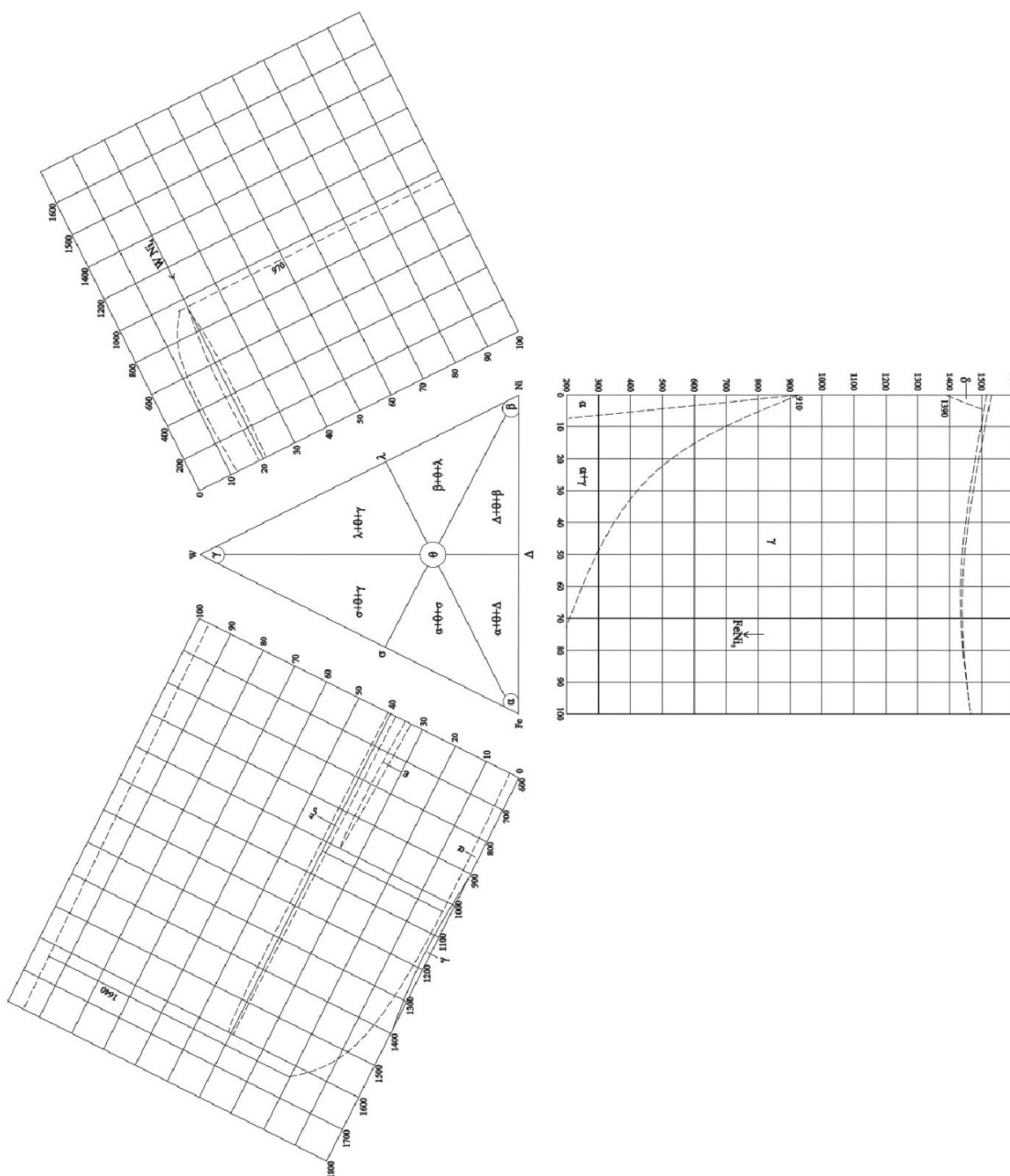


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей у твердому стані Fe-Ni-W

Із аналізу діаграм стану Fe-W [10], приведених на рис. 1 – слідує, що фази WFe_3 , W_2Fe про існування яких повідомлялось в ранніх роботах не існують зовсім. Встановлено також, що добавки W понижують температуру перетворення $\alpha \leftrightarrow \delta$ і підвищують температуру $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення заліза. Розчинність W твердому Fe (наявні

в літературі дані співпадають добре) складають 33 ваг. (13 ат.) %. З пониженням температури розчинність зменшується. Багато сперечались про те скільки і які сполуки існують в системі Fe-W. Правильної відповіді ще немає. Розчинність Fe в твердому W. Спочатку було встановлено, що при 1600 °C розчинність складає 1.2 ваг. %, пізніше 1.1 ваг. (3.5 ат.) % і в останньому огляді величина 0.8 ваг. (2.6 ат.) % Fe при 1640 °C. Спостерігаються невеликі зміни розчинності з температурою. Розчинені атоми W збільшують період ґратки α -заліза. Для сполук WFe_2 (ϵ -фаза) – гексагональна елементарна комірка типу $MgZn_2$, для сполук W_2Fe_3 (ξ -фаза) – ромбоєдрична з $a = 9.04 \text{ \AA}$ і $a = 30^\circ 30.5'$. Пізніше спостерігали крім ξ ще дві структури, близькі до ξ , що мають різну інтенсивність і деяке зміщення рентгенівських ліній.

Аналогічно був проведений аналіз діаграм стану Ni-W [11]. Як показують більш пізні роботи, термічні та мікроскопічні дослідження багатих нікелем сплавів мають лише історичний інтерес. В ранніх дослідженнях вважали, що при 940 °C із твердого розчину Ni утворюється проміжна фаза WNi_6 , яка розпадається по евтектоїдній реакції при 905 °C і 920 °C. Однак пізніше було знайдено, що при складі WNi_6 все ще існує ґратка Ni і єдина проміжна фаза, що утворюється по перитектоїдній реакції має формулу WNi_4 . Сполука WNi_4 має інтервал гомогенності біля 2 ваг. (3 ат.) % при 900 °C і передбачалось, що нижче 850 °C її межа з боку Ni лежить біля 17.6 ат. % W. Що стосується структури WNi_4 то ґратка являється об'ємноцентрованою тетрагональною (ОЦТ) (просторова група 14/m) із $a = 5.730 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 3.553 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c/a = 0.620$ з 10 атомами на елементарну комірку. Відносно розчинності Ni в W в твердому стані приводяться суперечливі дані (4–5 ваг. %), що, напевно, є завищеними. Значення періоду ґратки для W, насиченого Ni при 1150 °C, дещо нижче ніж у чистого W.

Приведений вище аналіз результатів експериментальних досліджень вихідних компонентів для створення антидифузійних бар'єрів та діаграм стану бінарних систем на їх основі дозволили зробити співставлення отриманих результатів з потрійними системами ТЕМ (Bi-Sb-Te) p-типу та (Bi-Se-Te) n-типу провідності і прийти до висновку, що цілий ряд технологічних проблем в них вирішується на різних температурних інтервалах і не зв'язані між собою. В той же час приведені ізотермічні перерізи дають можливість відділити межі рівноваги фаз для діаграм евтектичного та перитектичного типу та оптимізувати технологічні режими отримання нових матеріалів для створення антидифузійних бар'єрів для ТЕМ у високотемпературних інтервалах роботи.

Теоретичні моделі хімічного зв'язку Fe-Ni-W

Теоретичний аналіз процесів формування антидифузійних бар'єрів вимагає перегляду основ теорії міжатомної взаємодії. Наявні теоретичні підходи протирічать утворенню хімічного зв'язку, що супроводжується перебудовою структури ближнього порядку взаємодіючих атомів та перерозподілом електронної густини вздовж хімічних зв'язків.

З іншого боку врахування статистичних закономірностей дозволило отримати залежність концентрації електронів n на зовнішній оболонці атома від радіуса Фермі r_F .

Аналіз емпіричної інформації про властивості атомів та на основі кристалохімічного підходу дозволив узагальнити поняття радіуса Фермі на випадок електронних конфігурацій взаємодіючих атомів в залежності від довжини і числа утворюваних ними зв'язків, ввівши представлення про ефективні іонні радіуси R_{U_n} .

Найбільш корисним при пошуках зв'язку R_U з n виявився взаємозв'язок $\text{tg}\alpha = \frac{\Delta \lg R_U}{\Delta n}$ з властивостями атомів в координатах $\Delta n \lg R_U = f(n)$. Добре узгодження дослідних даних про властивості атомів та їх іонів з величинами R_U та $\text{tg}\alpha$ дає постульована залежність:

$$\lg R_{UA}^x = \lg R_{UA}^0 - x \text{tg}\alpha, \quad (1)$$

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

Оскільки згідно кристалохімічного підходу рівняння (1) описує зміну R_U обох атомів А і В при зміні числа електронів на орбіталях кожного, то залежність (1) приймає вигляд системи рівнянь:

$$\lg R_{UA}^{+x} = \lg R_{UA}^0 - x \text{tg}\alpha_A, \quad (2)$$

$$\lg R_{UB}^{-x} = \lg R_{UB}^0 + x \text{tg}\alpha_B, \quad (3)$$

$$d_1 = R_{UA}^{+x} + R_{UB}^{-x}, \quad (4)$$

де d_1 – між'ядерна відстань А–В.

Недоліком такого підходу є наявність мінімальної міжатомної віддалі d_{min} , що з позицій кристалохімічного підходу обґрунтовується збільшенням між'ядерної відстані при зміні іонності між одними і тими ж атомами. Однак, в багатьох випадках між'ядерні відстані А-В в сполуках і сплавах менші від значення d_{min} . Подолати труднощі можна лише відмовившись від способу трактувати розв'язок системи (2) – (4) з позицій кристалохімічного підходу і перевести систему (2) – (4) перевести на мову квантової хімії. Необхідно враховувати, що при утворенні зв'язків сферична симетрія електронної густини атомів А і В порушується і супроводжується перерозподілом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії.

Ця умова виконується, якщо вилучення ($+\Delta e$) електронів, чи їх локалізація ($-\Delta e$) змінюють значення зарядів, які має дана пара при $d_1 = d_{min}$, тобто $Z_{e\phi}A(B) = Z_{min}A(B) + \left(\frac{\Delta l}{2}\right)$ і описуються системою рівнянь:

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}, \quad (5)$$

$$\lg R_{UA}^{ZA} = \lg R_{UA}^0 - \left(Z_{minA} + \frac{\Delta e}{2}\right) \text{tg}\alpha_A, \quad (6)$$

$$\lg R_{UB}^{ZB} = \lg R_{UB}^0 - \left(Z_{minB} + \frac{\Delta e}{2}\right) \text{tg}\alpha_B. \quad (7)$$

Заміна x в системі рівнянь (2) – (4) на $\left(Z_{min} + \frac{\Delta e}{2}\right)$ в (5) – (7) змінює фізичний зміст цих рівнянь. Функція $d_1 = f(Z_{e\phi})$ розрахована з позицій кристалохімічного підходу, ($Z_A = -Z_B$) коректна з квантової точки зору лише при $d_1 = d_{min}$, але цього достатньо, щоб система (5) – (7) розв'язувалась при відомому d_1 і були знайдені ефективні радіуси та перерозподіл електронної густини при всіх можливих значеннях d_1 в розглядуваних

сполуках. Таким чином, врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу, дало можливість отримати вираз для енергії хімічних зв'язків у вигляді:

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

де $R_{UA(B)}^0$, $\operatorname{tg} \alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2)–(4) для атомів А і В; R_{UA} і R_{UB} – ефективні радіуси їх іонів у зв'язках (А–В) довжиною d_i ; i – кількість нееквівалентних міжатомних відстаней в розглядуваних сполуках; C_1 – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії (вимірюється в електрон-вольтах); C_2 – коефіцієнт, залежний від типу кристалічної структури та хімічного зв'язку і вибирається безрозмірним.

Приведені рівняння були використані при розрахунках ефективних зарядів, ефективних радіусів і енергій дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків потрійних систем Fe-Ni-W.

Результати розрахунків коефіцієнтів рівнянь (2)–(4) R_U^0 та $\operatorname{tg} \alpha$ вихідних компонентів приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь вихідних компонентів.

Z	Елемент	R_U^0 (Å)	$\operatorname{tg} \alpha$
26	Fe	1.26	0.08
28	Ni	1.275	0.108
74	W	1.42	0.053

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{Ui} і енергії дисоціації для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i ($1 \leq i \leq 11$) структурних модифікацій заліза приведені в таблиці 2. Результати розрахунків для нікелю та вольфраму приведені в таблицях 3 та 4.

Таблиця 2

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{Ui}) і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ структурних модифікацій заліза

φ_i Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_{11}
d_i (Å)	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
R_{Fe} (Å)	1.25	1.3	1.35	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75
Δq_i (φ_i)	0.00575	-0.0136	-0.030	-0.0458	-0.061	-0.0757	-0.090	-0.1038	-0.1171	-0.1301	-0.1427
$D(\varphi_i)$ (eV)	1.90907	1.8353	1.7677	1.7045	1.6458	1.5909	1.5393	1.4915	1.4463	1.4237	1.404

Таблиця 3

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{Ui}) і енергії
 дисоціації $D(\varphi_i)$ структурних модифікацій нікелю

φ_i Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_{11}
d_i (Å)	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
R_{Ni} (Å)	1.25	1.3	1.35	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75
Δq_i (φ_i)	0.0796	-0.0781	-0.2298	-0.3761	-0.5172	-0.6535	-0.7854	-0.913	-1.0368	-1.1568	-1.2734
$D(\varphi_i)$ (eV)	1.574	1.5736	1.4575	1.4055	1.361	1.312	1.27	1.23	1.193	1.1574	1.1245

Таблиця 4

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{Ui}) і енергії
 дисоціації $D(\varphi_i)$ структурних модифікацій вольфраму

φ_i Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_{11}
d_i (Å)	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
R_W (Å)	1.25	1.3	1.35	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75
Δq_i (φ_i)	1.0449	0.7235	0.4142	0.1461	-0.1713	-0.4491	-0.7178	-0.578	-1.123	-1.4747	-1.7122
$D(\varphi_i)$ (eV)	3.5723	3.435	3.3077	3.1903	3.08	2.977	2.907	2.7909	2.706	2.6266	2.552

Що стосується вказаних вище параметрів для сполук Fe-Ni, Fe-W, Ni-W, то вони
 приведені в таблицях 5, 6, 7.

Таблиця 5

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{Ui}) і енергії
 дисоціації $D(\varphi_i)$ в залежності від міжатомних відстаней d_i Fe-Ni.

φ_i Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_{11}
d_i (Å)	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
R_{UFe} (Å)	1.24	1.28	1.34	1.39	1.44	1.49	1.54	1.59	1.64	1.69	1.74
R_{UNi} (Å)	1.26	1.32	1.36	1.41	1.46	1.51	1.56	1.61	1.66	1.71	1.76
Δq_i (φ_i)	0.0595	-0.1134	-0.2824	-0.4453	-0.6024	-0.7542	-0.901	-1.043	-1.181	-1.349	-1.445
$D(\varphi_i)$ (eV)	1.9354	1.8904	1.7887	1.728	1.6683	1.6128	1.5775	1.512	1.466	1.423	1.3826

Таблиця 6

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{U_i}) і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ в залежності від міжатомних відстаней d_i Fe-W.

φ_i Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_{11}
d_i (Å)	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{U_{Fe}}$ (Å)	1.175	1.222	1.27	1.32	1.36	1.41	1.44	1.50	1.55	1.6	1.645
R_{U_W} (Å)	1.325	1.378	1.43	1.48	1.54	1.59	1.66	1.70	1.75	1.8	1.855
Δq_i (φ_i)	0.4736	0.2064	-0.0506	-0.2984	-0.5374	-0.7683	-0.9916	-1.2079	-1.4176	-1.6208	-1.8183
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.6738	2.5712	2.4877	2.3884	2.3161	2.2283	2.1715	2.0881	2.019	1.9664	1.909

Таблиця 7

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{U_i}) і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ в залежності від міжатомних відстаней d_i Ni-W.

φ_i Параметри	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_{11}
d_i (Å)	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{U_{Ni}}$ (Å)	1.18	1.23	1.26	1.325	1.372	1.42	1.47	1.51	1.561	1.6	1.65
R_{U_W} (Å)	1.32	1.37	1.44	1.475	1.528	1.58	1.63	1.69	1.739	1.8	1.85
Δq_i (φ_i)	0.4587	0.2192	-0.0113	-0.2334	-0.4478	-0.6548	-0.8551	-1.049	-1.237	-1.4193	-1.596
$D(\varphi_i)$ (eV)	3.5435	3.4083	3.2753	3.165	3.0514	2.9542	2.8857	2.7666	2.683	2.6068	2.5331

В приведених таблицях значення коефіцієнтів C_1 і C_2 при розрахунках в першому наближенні вибрані рівними одиниці.

Обговорення результатів

Як слідує з отриманих у роботі результатів, приведених на рисунку 1 та в таблицях (1)–(7), застосування комплексного підходу до технологічних задач дало можливість систематизувати і узагальнити наявні емпіричний та теоретичний матеріал про фізико-хімічні властивості вихідних компонентів Fe, Ni, W; інформацію про діаграми стану бінарних систем Fe-Ni, Fe-W та Ni-W на основі цих компонентів, а також враховуючи

статистичний та квантово-хімічні закономірності побудувати теоретичні моделі для опису процесів упорядкування в сплавах потрійних систем на основі Fe-Ni-W.

Такий підхід дозволив описати процеси формування міжатомної взаємодії на різних технологічних рівнях з позицій хімічного зв'язку. Щоб відслідкувати різні можливі варіанти утворення, руйнування, динаміку формування різних типів хімічних зв'язків в досліджуваній системі в роботі були проведені розрахунки параметрів хімічного зв'язку в залежності від міжатомних відстаней: $2.5 \text{ \AA} \leq d_i \leq 3.5 \text{ \AA}$.

Це дозволило встановити межі появи донорного ефекту (зміни знаку електронної густини в залежності від певних відстаней). Так, для Fe, Ni, W, а також для бінарних сполук на їх основі це відбувалося в межах: Fe ($2.5 \text{ \AA} \leq d_i \leq 2.6 \text{ \AA}$); Ni ($2.5 \text{ \AA} \leq d_i \leq 2.6 \text{ \AA}$); W ($2.8 \text{ \AA} \leq d_i \leq 2.9 \text{ \AA}$); Fe-Ni ($2.5 \text{ \AA} \leq d_i \leq 2.6 \text{ \AA}$); Fe-W ($2.6 \text{ \AA} \leq d_i \leq 2.7 \text{ \AA}$); Ni-W ($2.5 \text{ \AA} \leq d_i \leq 2.7 \text{ \AA}$).

Отримані результати підтверджують експериментально встановлений факт, що вихідні елементи Fe, Ni, W можуть мати різні ступені окиснення, а в сполуках ступінь окиснення може приймати значення від -3 до $+5$.

Отримані розрахунки параметрів хімічного зв'язку дозволили підтвердити тонку структуру хімічного зв'язку, визначити гістерезисні закономірності як окремих елементів (наприклад в залізі), так і в інтерметалідах проміжних сполук вихідних елементів.

Отримані результати можуть бути використані для створення антидифузійних бар'єрних шарів для пригнічення взаємодифузії в сполуках з традиційними контактними з'єднаннями на основі Cu, Pb, Sn, Te.

Інформація про авторів

Маник О.М. – Кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри термоелектрики та медичної фізики.

Кречун М.М. – Аспірант кафедри термоелектрики та медичної фізики.

Разіньков В.В. – Кандидат фізико-математичних наук, заступник директора з наукової роботи.

Література

1. Anatyshuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
2. Krechun M.M. (2019). Galvanic interconnects for thermoelectric cooling modules. *Physics and Chemistry of Solid State*, 20(1), 83–88. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.1.88>
3. Novomlynets O.O., Zavalna I.V., & Polovetsky, E.V. (2013). Peculiarities of obtaining non-separable connections in the process of manufacturing thermoelements. *Bulletin of Chernihiv Technological University. Series "Technical Sciences"*, (4)(69), 82–90.
4. Belotskii D.P., & Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. Regularities of elevate manifestation in the state diagrams. *Journal of Thermoelectricity*, (1), 21–47.

5. Belotskii D.P., & Manik O.N. (1996). On the relationship of electronic properties and structures of melts to the diagrams of state in the thermoelectric materials. 2. Phase changes and electronic properties of melts. *Journal of Thermoelectricity*, (2), 23–57.
6. Manyk O.M. (1999). *Multifactorial approach in theoretical materials science*. Chernivtsi: Prut.
7. Ashcheulov A.A., Manyk O.M., Manyk T.O., & Bilynskyi-Slotilo V.R. (2011). Peculiarities of the structure of the chemical bond of iron. *Physics and Chemistry of Solids*, 12(4), 960–965.
8. Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., & Kacprzak L. (1990). Fe-Ni (Iron-Nickel). In *Binary Alloy Phase Diagrams* (2nd ed., pp. 1735–1738). ASM International.
9. Unknown author(s). (2015). Modeling of Fe-W phase diagram using first principles and phonons calculations. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 50, 92–104.
10. Inomata S., & Kajihara M. (2011). Solid-state reactive diffusion between Ni and W. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4958–4966.

Submitted: 21.05.2025

O.M. Manyk^{1,2} (<https://orcid.org/0000-0003-2525-5280>),
M.M. Krechun^{1,2} (<https://orcid.org/0009-0002-4592-1340>),
V.V. Razinkov² (<https://orcid.org/0009-0004-2882-5466>)

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;
²Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES
of Ukraine, 1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine

Theoretical Models of Anti-Diffusion Layers of Ternary Fe-Ni-W Systems in Thermoelectric Energy Converters

Theoretical models were developed and calculations of the chemical bond parameters of promising antidiffusion layers based on ternary systems Fe-Ni-W were performed. Calculations of the effective radii of interatomic interaction, redistribution of electron density and energy of nonequivalent chemical bonds Fe-Ni, Fe-W, Ni-W in the Fe-Ni-W system depending on the interatomic distances were presented.

Key words: thermoelectric materials, antidiffusion layers, theoretical models, chemical bonding, quantum laws, effective radii, dissociation energy, phase diagrams, nonequivalent chemical bonds.

Submitted: 21.05.2025