

---

DOI: 10.63527/1607-8829-2025-4-76-81

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

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет, ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна;

<sup>2</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

Автор-кореспондент: Кречун М.М., e-mail: [krechun.mariia@chnu.edu.ua](mailto:krechun.mariia@chnu.edu.ua)

## Дослідження систем Fe-W-Cr та Ni-Cr-W для розробки антидифузійних покриттів підвищеної якості

---

*Представлено теоретичне дослідження металевих систем Fe-W-Cr та Ni-Cr-W як основи для антидифузійних покриттів в термоелементах. За допомогою розрахунку енергій дисоціації оцінено стабільність компонентів і їх здатність формувати ефективні бар'єрні шари. Побудовані графіки залежності енергії дисоціації від міжатомних відстаней дозволяють прогнозувати оптимальні співвідношення компонентів для підвищення дифузійної стійкості.*

**Ключові слова:** напівпровідник, термоелектричні матеріали, наноструктура, тверді розчини, телуриди, p- r-типи, опір, контакт, хімічний зв'язок, бінарні сполуки, теоретичні моделі, квантові закономірності, електронна густина, діаграми стану.

### Вступ

Антидифузійні покриття є ключовим елементом у створенні вискоефективних термоелектричних перетворювачів енергії, оскільки вони забезпечують термічну й конструкційну стабільність при підвищених температурах та запобігають дифузії атомів між напівпровідниковими гілками та металевими електродами [1]. Найбільш критичним чинником є взаємна дифузія атомів на межі «термоелектричний матеріал – металевий контакт», що призводить до утворення інтерметалідів, 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 охолоджуючих і генераторних перетворювачів з матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [2]. Для запобігання цим процесам застосовують антидифузійні бар'єрні шари та

---

**Цитування:** Кречун М.М., Маник О.М., Разіньков В.В. (2025). Дослідження систем Fe-W-Cr та Ni-Cr-W для розробки антидифузійних покриттів підвищеної якості. Термоелектрика, (4), 79–84. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-4-76-81>

комутаційні структури, оптимізовані за складом і властивостями [3]. Перспективними є багатокомпонентні системи на основі Fe, Ni, Cr та W [4, 5], які забезпечують поєднання високої електропровідності з підвищеною дифузійною та термомеханічною стійкістю. Теоретичне моделювання, включно з розрахунком енергій дисоціації, електронної густини та квантових закономірностей, дозволяє прогнозувати фазову стабільність і властивості покриттів на етапі проектування. Побудова діаграм стану та аналіз взаємодії компонентів у таких системах дають змогу оптимізувати склад для отримання покриттів із підвищеною дифузійною стійкістю та надійністю контактів [6, 7].

Металеві системи Fe-W-Cr та Ni-Cr-W мають потенціал для створення таких покриттів завдяки здатності утворювати міцні хімічні зв'язки, стабільні тверді розчини та бар'єрні шари, які перешкоджають міждифузії атомів. Бінарні та потрійні сполуки в цих системах демонструють високі енергії дисоціації, що забезпечує підвищену термічну стабільність і надійність контактів у структурі матеріалу.

Метою даної роботи є теоретичне дослідження систем Fe-W-Cr та Ni-Cr-W для розробки антидифузійних покриттів підвищеної якості шляхом розрахунку енергій дисоціації залежно від міжатомних відстаней.

### Теоретичні моделі хімічного зв'язку систем Fe-W-Cr та Ni-Cr-W.

В рамках теоретичного аналізу процесів формування антидифузійних бар'єрів на основі Fe-W-Cr та Ni-Cr-W була переглянута теорія міжатомної взаємодії. На основі кристалохімічного підходу [8], узагальненого для опису електронних конфігурацій, було введено поняття ефективних іонних радіусів  $R_{Un}$  та встановлено взаємозв'язок між ними та числом електронів на зовнішній оболонці атома через систему допоміжних рівнянь:

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

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:

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

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

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

де  $d_1$  – між'ядерна відстань А-В.

Недоліком кристалохімічного підходу є наявність мінімальної міжатомної віддалі  $d_{min}$ , що 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  $d_{min}$ . Подальший розвиток моделі був сфокусований на подоланні обмежень кристалохімічного підходу шляхом його переведення 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  $Z_{ef}A(B) = Z_{min}A(B) + \left(\frac{\Delta l}{2}\right)$  і описуються системою рівнянь:

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

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

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

Заміна  $x$  в системі рівнянь (2) – (4) на  $(Z_{min} + \frac{\Delta e}{2})$  в (5) – (7) змінює фізичний зміст цих рівнянь. Функція  $d_1 = f(Z_{ef})$  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:

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

де  $R_{UA(B)}^0$ ,  $\text{tg} \alpha_{A(B)}$  – коефіцієнти рівнянь (2) – (4) для атомів  $A$  і  $B$ ;  $R_{UA}$  і  $R_{UB}$  – ефективні радіуси їх іонів у зв'язках (A-B) 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.

Приведене рівняння (8) було використано при розрахунку енергій дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків потрійних систем Fe-W-Cr та Ni-Cr-W. Енергії дисоціації для найближчих сусідів на різних міжатомних відстанях  $d_i (1 \leq i \leq 11)$  структурних модифікацій заліза, нікелю, хрому та вольфраму приведені в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1

Енергії дисоціації  $D_i$  системи Fe-W-Cr залежно від міжатомних відстаней  $d_i$ .

$d_i(\text{Å})$	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
Fe-Fe $D_i$ (eV)	1.915	1.835	1.768	1.704	1.646	1.591	1.54	1.491	1.446	1.363	1.424
Cr-Cr $D_i$ (eV)	2.586	2.487	2.394	2.309	2.229	2.155	2.085	2.0202	1.96	1.901	1.929
W-W $D_i$ (eV)	3.5723	3.435	3.308	3.19	3.08	2.98	2.907	2.79	2.706	2.627	2.552
Cr-W $D_i$ (eV)	3.014	2.896	2.791	2.691	2.598	2.513	2.452	2.355	2.284	2.216	2.155
Fe-W $D_i$ (eV)	2.674	2.571	2.487	2.39	2.316	2.228	2.171	2.088	2.019	1.97	1.909
Fe-Cr $D_i$ (eV)	2.2	2.11	2.036	1.964	1.896	1.833	1.79	1.718	1.67	1.617	1.571

Висока міцність зв'язків W-W, Fe-W та Cr-W свідчить про ключову роль вольфраму у формуванні елементів структури, стійких до термічних і дифузійних процесів.

Як і в попередній системі, вольфрам значно збільшує енергію зв'язку. Зв'язок W-Ni є міцнішим, ніж Cr-Ni, що вказує на більш ефективний внесок вольфраму в міцність міжатомної взаємодії з нікелем.

Таблиця 2

Енергії дисоціації  $D(\varphi_i)$  системи Ni-Cr-W залежно від міжатомних відстаней  $d_i$ .

$d_i(\text{Å})$	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
Ni-Ni $D_i$ (eV)	1.574	1.514	1.458	1.406	1.361	1.312	1.27	1.23	1.1925	1.157	1.1245
Ni-Cr $D_i$ (eV)	1.9578	1.883	1.813	1.778	1.688	1.6316	1.593	1.53	1.483	1.439	1.399
Ni-W $D_i$ (eV)	3.544	3.408	3.275	3.165	3.051	2.954	2.886	2.766	2.683	2.607	2.533

За результатами розрахунків, отриманими у таблицях 1 та 2 побудовано залежності енергії дисоціації від міжатомної відстані для систем Fe-W-Cr (рис. 1) та Ni-Cr-W (рис. 2).

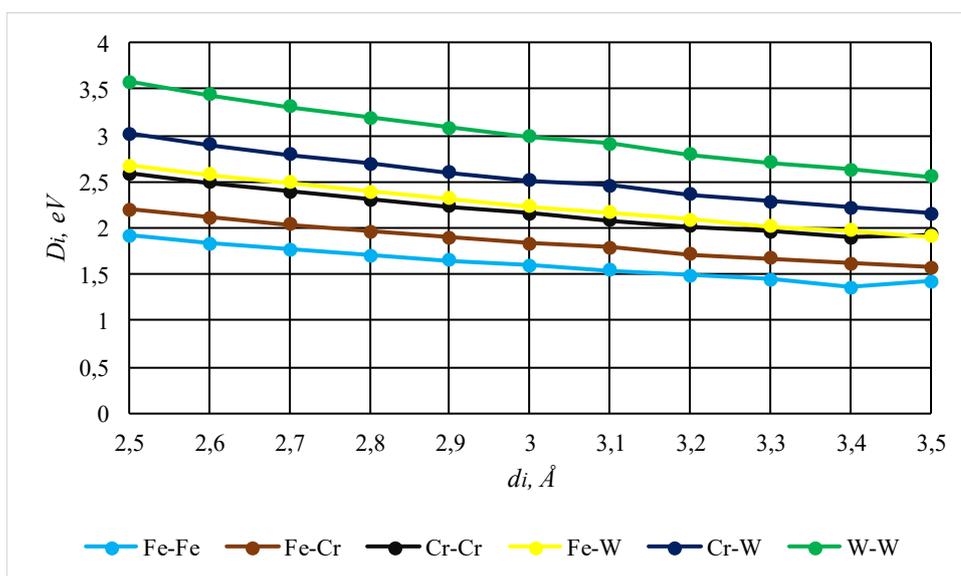


Рис. 1. Енергії дисоціації  $D_i$  системи Fe-W-Cr залежно від міжатомних відстаней  $d_i$

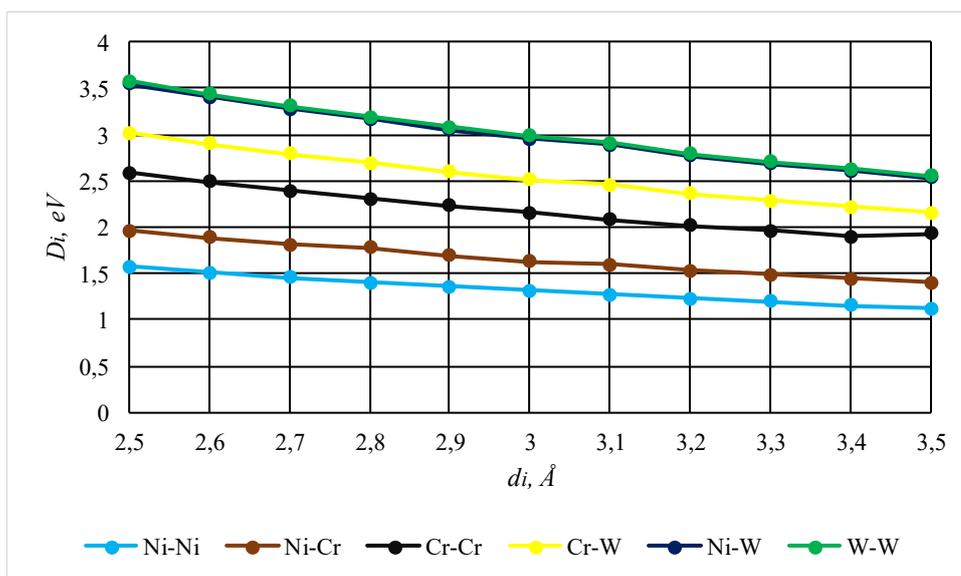


Рис. 2. Енергії дисоціації  $D_i$  системи Ni-Cr-W залежно від міжатомних відстаней  $d_i$

Візуальне представлення підтверджує загальну тенденцію зменшення міцності зв'язків зі збільшенням міжатомної відстані.

## Висновки

Використання кристалохімічного підходу з інтерпретацією на квантову хімію дозволило обчислити енергії дисоціації  $D_i$  хімічних зв'язків у системах Fe-W-Cr та Ni-Cr-W, що є вирішальним для оцінки міцності зв'язків у сплавах. Проведені розрахунки підтвердили обернену залежність енергії дисоціації від міжатомної відстані для всіх типів зв'язків. Встановлено, що вольфрам формує найбільш енергетично міцні зв'язки (W-W, Ni-W), які демонструють найвищі значення  $D_i$  у порівнянні з іншими компонентами (Fe-Fe, Ni-Ni, Cr-Cr, Fe-Cr, Ni-Cr). Висока енергія дисоціації зв'язків за участю вольфраму є теоретичним обґрунтуванням його ключової ролі у створенні високоякісних антидифузійних покриттів.

## Інформація про авторів

Кречун М.М. – Аспірантка.

Маник О.М. – Канд. фіз.-мат. наук.

Разіньков В.В. – Канд. фіз.-мат. наук.

## Література

1. 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>.
2. Vikhor L.M. (2024). Modeling of thermoelectric converter characteristics: Lecture at the Summer Thermoelectric School, June 30, 2024, Krakow, Poland. *Journal of Thermoelectricity*, 3, 5-22. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2024-3-5-22>.
3. Novomlynets O.O., Zavalna I.V., Polovetskyi E.V. (2013). Features of obtaining permanent connections in the process of manufacturing thermoelements. *Visnyk of Chernihiv Technological University. Series "Technical sciences"*, 4 (69), 82-90.
4. Antonyuk V. V., Skrypyskyi I. M. (2016). Improved reliability contact connecting structures for bismuth telluride based thermoelectric materials. *Journal of Thermoelectricity*, 1, 70-73. [http://jt-old.ite.cv.ua/jt/jt\\_2016\\_01\\_en.pdf](http://jt-old.ite.cv.ua/jt/jt_2016_01_en.pdf).
5. Wang X., Jiang Y., Ling Z., Yuan Z., Shi J. (2024). Advancements in diffusion barrier layers based on heterogeneous connection of electrode/thermoelectric materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 1001, 175185. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175185>.
6. Koo E., Jang H., Park S., Park S. H., Kang S.-b. (2025). Standard reference thermoelectric modules based on metallic combinations and geometric design. *Appl. Sci.*, 15, 10273. <https://doi.org/10.3390/app151810273>.
7. Park J. M., Hyeon D. Y., Ma H.-S., Kim S., Kim S.-T., Nguyen Y. N., Son I., Yi S., Kim K. T., Park K.-I. (2021). Enhanced output power of thermoelectric modules with reduced contact resistance by adopting the optimized Ni diffusion barrier layer. *Journal of Alloys*

- and Compounds*, 884, 161119. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161119>.
8. Manyk O. M., Manyk T. O., Bilinsky-Slotylo V. R. (2016). On the chemical bond of polymorphous iron modifications. *Journal of Thermoelectricity*, 2, 5-17. [http://jt-old.ite.cv.ua/jt/jt\\_2016\\_02\\_en.pdf](http://jt-old.ite.cv.ua/jt/jt_2016_02_en.pdf).
  9. Manyk O. M., Krechun M. M., Razinkov V. V. (2025). Theoretical models of anti-diffusion layers of ternary Fe-Ni-W systems in thermoelectric energy converters. *Journal of Thermoelectricity*, 2, 25-35. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-2-25-35>.
  10. Park S. H., Kim Y., Jang H., Hwang C. H., Choi J., Lee I., Oh M-W. (2023). Fe-Ni-Cr diffusion barrier for high-temperature operation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 932. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167537>.
  11. Chen L., Mei D., Wang Y., Li Y. (2019). Ni barrier in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based thermoelectric modules for reduced contact resistance and enhanced power generation properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 796, 314-320. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.293>.
  12. Cheng, J., Hu, X., Li, Q. (2020). Influences of different barrier films on microstructures and electrical properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based joints. *J Mater Sci: Mater Electron.*, 31, 14714-14729. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04035-w>.

Submitted: 12.12.25

**M.M. Krechun**<sup>1,2</sup> (<https://orcid.org/0009-0002-4592-1340>),

**O.M. Manyk**<sup>1,2</sup> (<https://orcid.org/0000-0003-2525-5280>),

**V.V. Razinkov**<sup>2</sup> (<https://orcid.org/0009-0004-2882-5466>)

<sup>1</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2 Kotsiubynskiy str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

<sup>2</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine

### **Study of Fe-W-Cr and Ni-Cr-W Systems for the Development of High-Quality Anti-Diffusion Coatings**

*A theoretical study of Fe-W-Cr and Ni-Cr-W metal systems as bases for anti-diffusion coatings in thermoelements is presented. Using the calculation of dissociation energies, the stability of the components and their ability to form effective barrier layers are assessed. The constructed graphs of the dependence of the dissociation energy on the interatomic distances make it possible to predict the optimal ratios of components to increase diffusion stability.*

**Keywords:** semiconductor, thermoelectric materials, nanostructure, solid solutions, tellurides, n- p-types, resistance, contact, chemical bond, binary compounds, theoretical models, quantum patterns, electron density, state diagrams.

Надійшла до редакції 12.12.25