

Міністерство освіти і науки України
Національний університет “Львівська політехніка”

ПАШКЕВИЧ ВОЛОДИМИР ЗЕНОВІЙОВИЧ



УДК 621.36.536

**РОЗВИТОК ФІЗИЧНИХ ЗАСАД СТВОРЕННЯ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ
ТЕРМОМЕТРІВ ОПОРУ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ**

Спеціальність 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин

РЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2024

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті “Львівська політехніка”

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор
ФІАЛКО Наталія Михайлівна,
Інститут технічної теплофізики НАН України (м. Київ),
завідувач відділу теплофізики енергоефективних
теплотехнологій;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
ДЕКУША Леонід Васильович
Інститут технічної теплофізики НАН України (м. Київ),
провідний науковий співробітник;

доктор технічних наук, професор
ГОТРА Олександра Зенонівна,
Технічний університет «Люблінська політехніка»
(Польща),
завідувач відділу телеінформатики і медичної
діагностики кафедри електроніки і інформаційних
технологій;

Захист відбудеться 22 листопада 2024 р. о 14-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.21 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, аудиторія 226.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.21,
док. техн. наук, професор



Роман БАЙЦАР

Обґрунтування вибору теми дослідження. Дисертаційна робота присвячена розвитку фізичних засад термометрії, зокрема, створенню нових чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками з досліджених напівпровідникових матеріалів (інрметалідів), встановленню основних закономірностей функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів та розробленню принципів керування ними шляхом запровадженням сучасних *методів моделювання* властивостей, зокрема, лінійного методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT), що розширює діапазон температурних вимірювань, підвищує точність та стабільність характеристик у діапазоні 4,2÷1300 К.

Сучасний рівень розвитку наукових досліджень є основою для створення та запровадження принципово нових технологій, засобів та систем у всіх сферах життєдіяльності, а пошук нових методів та засобів температурних вимірювань є одним з пріоритетних напрямків фундаментальних та прикладних досліджень. Використання нових ефективних термометричних матеріалів для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів та сучасних методів моделювання їхніх властивостей дозволяє підвищити метрологічні характеристики у широкому температурному діапазоні.

Одними з найбільш чутливих кінетичних властивостей термометричних матеріалів є електроопір та термо-ерс, а зміна їхніх значень з температурою використовується у термометрах опору та термоелектричних перетворювачах. Напівпровідникові матеріали набули широкого впровадження для виготовлення чутливих елементів термометрів опору та володіють низкою переваг перед термометрами з металів, зокрема мають невеликі розміри, високу чутливість та швидкодію до температурних коливань, а температурний коефіцієнт опору (ТКО) у таких термометрах є у рази більшим, ніж ТКО термометрів з металів тощо. Однак низька межа температурних вимірювань та нелінійна залежність опору від температури робить неможливим їхнє використання за високих температур.

Водночас стабільність та відтворюваність кінетичних властивостей чутливих елементів залежить від стабільності кристалічної та електронної структур матеріалів, з яких вони виготовлені. Усунення та мінімізація неконтрольованих змін термометричних характеристик є можливою при запровадженні нових напівпровідникових матеріалів та фізичних принципів оптимізації їхніх властивостей, а також сучасних методів моделювання цих властивостей.

Вагомий внесок у розвиток основ сучасної термометрії зробили, зокрема, О. А. Геращенко, Б. І. Стадник, В. П. Бабак, В. І. Лах, В. А. Ромака, Я .Т. Луцик, Т. Г. Грищенко, Л. А. Назаренко та інші.

З огляду на наведене вище, *розвиток фізичних засад створення* нових чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними і експлуатаційними характеристиками та принципів керування ними шляхом *запровадження сучасних методів моделювання*

властивостей є безумовно *актуальним* і *доцільним* як для розуміння природи фізичних процесів у чутливих елементах термоперетворювачів, так і при *отриманні та впровадженні нових* та ефективних чутливих елементів для роботи у діапазоні 4,2÷1300 К. Науковий доробок дисертанта однозначно вказує на пріоритетність вітчизняних досліджень та *отримання* чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних з сучасних напівпровідникових матеріалів.

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

Дисертацію виконано у Національному університеті “Львівська політехніка” у межах пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки України, визначених Законами України “Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки” та “Про пріоритетні напрями інноваційної діяльності в Україні” відповідно до планів НДР МОН України за фаховим напрямом “Метрологія та інформаційно-вимірвальна техніка”:

– “Дослідження температурної та часової стабільності і відтворюваності характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі інтерметалічних напівпровідників” (2015-2019 рр., № ДР 0114U005464).

– “Дослідження стабільності термометричних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів” (2022-2026 рр., № ДР 0122U002092).

Мета і завдання дослідження.

Мета дослідження – розвиток фізичних засад створення нових чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками, встановлення основних закономірностей функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів та розроблення принципів керування ними шляхом *запровадження сучасних методів моделювання* їхніх властивостей.

Для досягнення мети належало розв'язати наступні наукові *завдання*:

– *провести аналіз сучасних* методів та засобів температурних вимірювань у діапазоні 4,2÷1300 К, зокрема, термометрами опору та термоелектричними перетворювачами із застосуванням напівпровідникових матеріалів для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів;

– *розвинути принципи керування* термометричними характеристиками (функціями перетворення) чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів шляхом використання сучасних методів моделювання, зокрема, лінійного методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціонала густини (DFT) з використанням пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 та циклічного покрокового корегування початкових умов розрахунків з параметрами експериментальних вимірювань функцій перетворення, що дозволило підвищити точність моделювання і отримати чутливі елементи термоперетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками;

– для отримання параметрів моделювання властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів – дослідити особливості кристалічної структури матеріалів чутливих елементів, зокрема, період елементарної комірки, ступінь упорядкованості структури тощо;

– методом Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) (пакет програм AkaiKKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) та локальної густини (LDA) для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams провести експрес-моделювання властивостей матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, що дозволить *вибрати термометричні матеріали з найкращими характеристиками*;

– провести моделювання властивостей матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, зокрема, питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α , питомої магнітної сприйнятливості χ , розподілу густини електронних станів (DOS), зонної структури, ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F , термодинамічних властивостей, зокрема, ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ та вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца), а також структурних параметрів, зокрема, періоду елементарної комірки $a(x)$ шляхом *запровадження* розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT), що дозволило підвищити точність моделювання, встановити умови існування однозначних залежностей функцій перетворення, межі існування та використання матеріалів термоперетворювачів, а також отримати чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

– з досліджених термометричних матеріалів виготовити чутливі елементи термометрів опору з використанням контактів з платини та *чутливі елементи* термоелектричних перетворювачів шляхом формування з провідників електронного та діркового типів провідності термоелектричної пари платина-термометричний матеріал, платиноройд-термометричний матеріал та термометричний матеріал (1)-термометричний матеріал (2);

– дослідити закономірності зміни з температурою значень електроопору та термо-ерс (функції перетворення) отриманих чутливих елементів термоперетворювачів за температур 4,2÷1300 К, а також вплив зовнішнього магнітного поля H на зміну їхніх термометричних характеристик;

– дослідити вплив зовнішнього магнітного поля та термічних циклів нагрів-охолодження за температур 300÷1300 К на зміну функції перетворення отриманих чутливих елементів термоперетворювачів.

Об'єкт дослідження – процес вимірювання температури отриманими чутливими елементами термометрів опору та термоелектричними перетворювачами у широкому температурному діапазоні.

Предмет дослідження – чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі досліджених термометричних

матеріалів, моделі кінетичних, енергетичних, термодинамічних та структурних властивостей.

Методи дослідження.

Методологічною основою дисертаційного дослідження є комплексний підхід до аналізу фізичних засад функціонування чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, а також методів метрологічних досліджень. Дослідницький комплекс містить:

- математичне моделювання кінетичних, енергетичних, структурних та термодинамічних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів;
- експериментальні вимірювання температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс, питомого електроопору та магнітної сприйнятливості, дослідження кристалічної структури матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів методами рентгенівського та спектрального аналізів, металографії, температурної та часової стабільності та відтворюваності їхніх властивостей.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі отримано та сформульовано наступні нові наукові результати:

1. *Розвинуто принципи керування* термометричними характеристиками (функціями перетворення) чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів (інтерметалідів) шляхом використання сучасних методів моделювання, зокрема, лінійного методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) та циклічного покрового корегування початкових умов розрахунків з параметрами експериментальних вимірювань функцій перетворення, що дозволило підвищити точність моделювання і отримати чутливі елементи термоперетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

2. *Вперше проведено моделювання* властивостей досліджених матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, зокрема, питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α , питомої магнітної сприйнятливості χ , розподілу густини електронних станів (DOS), зонної структури, ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F , термодинамічних властивостей, зокрема, ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ та вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца), а також структурних параметрів шляхом *запровадження* розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT), що дозволило підвищити точність моделювання, встановити умови існування однозначних залежностей функцій перетворення, межі існування та використання матеріалів термоперетворювачів, а також отримати чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

3. *Вперше встановлено закономірності* функцій перетворення отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс, що підвищує точність та розширює

діапазон температурних вимірювань одним термометром. Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлені з термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ та $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ можуть використовуватися для температурних вимірювань за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі.

4. Вперше отримана лінійка чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками у діапазоні 4,2–1300 К, в яких залежно від знака термо-ерс провідників формувалася термоелектрична пара платина-термометричний матеріал, платиноройд-термометричний матеріал або термометричний матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2), що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром.

5. Вперше отримана лінійка чутливих елементів термометрів опору на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними залежностями та високими значеннями температурного коефіцієнта опору (ТКО), що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром.

Практичне значення отриманих результатів. Наукові положення дисертаційної роботи, висновки та рекомендації є важливим внеском у створення науково-технологічних засад моделювання та отримання нових чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів зі стабільними та відтворюваними характеристиками за температур $T=4,2\div 1300$ К.

Використання результатів дослідження. Результати дисертаційного дослідження впроваджені та використовуються в ПрАТ НВО “Термоприлад”, м. Львів, Акт про впровадження від 25.01.2024 р.; АТ “Львівський хімічний завод”, м. Львів, Акт про впровадження від 07.02.2024 р.; у навчальному процесі та при виконанні науково-дослідних робіт у Національному університеті “Львівська політехніка” на кафедрах інформаційно-вимірювальних технологій (Акт про впровадження від 20.02.2024 р.) та електронних засобів інформаційно-комп’ютерних технологій (Акт про впровадження від 15.02.2024 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано **43** наукові праці, серед яких: **30** статей у міжнародних та вітчизняних періодичних фахових виданнях, з яких **16** статей індексується у **Scopus**, **8 – Index Copernicus**, **6** статей у фахових виданнях України, **1** патент України на винахід, **12** публікацій у збірниках матеріалів міжнародних науково-технічних конференцій.

Особистий внесок дисертанта. **Особистий внесок дисертанта.** Усі наукові положення та результати отримані автором особисто при виконанні досліджень, та на основі узагальнень та висновків з колективно отриманих результатів. В дисертації не використано ідеї та розробки, що належать співавторам спільно опублікованих наукових праць. У роботах [1, 3–10, 14–21, 33–40] у співавторстві здобувачу належить участь у визначенні задач, теоретичних дослідженнях [2, 11–13, 22–26], розробленні методів дослідження [27–30], моделюванні [31, 32], а також в їхній

експериментальній перевірці та реалізації результатів досліджень [41–43]. Внесок здобувача у згаданих наукових працях є визначальним.

Апробація результатів наукових досліджень. Основні положення та результати роботи обговорено на профільних наукових конференціях: XVIII Intern. Freik Conf. Phys. Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021; V Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 15 квітня, 2021, Житомир. – 2021; XVIII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2021”. 31 травня – 2 червня, 2021, Львів. – 2021; “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1–3 червня, 2022. Луцьк, Україна. – 2022; “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 5 жовтня, 2022, Житомир. Україна. – 2022; “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1–3 червня, 2023. Луцьк, Україна. – 2023; Abstract XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic compounds. Lviv, Ukraine, September, 25–28. – 2023; “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 1 травня, 2024, Житомир. Україна. – 2024; XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine. Uzhhorod, Ukraine. 3–6 June 2024.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаної літератури з 112 найменувань та п’яти додатків. Загальний обсяг дисертації 268 сторінок, з них 244 – основного тексту, та включає 109 рисунків і 15 таблиць.

Основний зміст роботи. Дисертаційна робота присвячена розвитку фізичних засад термометрії, зокрема, отриманню нових чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками з досліджених напівпровідникових матеріалів, встановленню основних закономірностей функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів та розробленню принципів керування ними шляхом запровадженням сучасних *методів моделювання* властивостей, зокрема, лінійного методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT), що розширює діапазон температурних вимірювань, підвищує точність та стабільність характеристик у діапазоні $4,2\div 1300$ К.

У *Вступі* відображено актуальність даного напряму досліджень та обґрунтовано вибір теми дисертаційної роботи, зв’язок з науковими програмами, темами, планами, грантами, методами досліджень, сформульовано мету і завдання дослідження, наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача, стан публікацій та апробацію результатів дисертаційного дослідження, наведено відомості про їхнє впровадження та зазначено структуру роботи.

У *першому розділі* «Аналіз сучасного стану температурних вимірювань термометрами опору та термоелектричними перетворювачами» проведено аналіз сучасних методів та засобів температурних вимірювань у температурному діапазоні $4,2\div 1300$ К. Детально розглянуто термометри опору та термоелектричні

перетворювачі, виготовлені з використанням широко відомих матеріалів, зокрема напівпровідникових. Сучасні термоелектричні перетворювачі володіють відносно широким діапазоном застосування, а найкращі з них представлено у табл. 1.

Таблиця 1

Сучасні термоелектричні перетворювачі

Тип перетворювача	Матеріал віток термоперетворювача		Діапазон заст. (°C)	Гран. T, (°C)
	Додатного	Від'ємного		
ТПП 13 Платиноройд-платинові	Сплав ПР 13(87%Pt+13%Rh)	Платина (Pt)	0 ÷ 1300	1600
ТЗК Залізо-константанові	Залізо (Fe)	Сплав константан (55%Cu+45%Ni,Mn,Fe)	-200 ÷ 750	900
ТМКн Мідь-константанові	Мідь (Cu)	Сплав константану (55%Cu+45%Ni,Mn,Fe)	-200 ÷ 350	400
ТНН Ніхросил-нісиліві	Сплав ніхросил (84%Ni+14%Cr+1,5%Si+0,15%Fe+0,05%С+0,01Mg)	Сплав нісил (95%Ni+0,02%Cr+4,5%Si+0,15%Fe+0,05%С+0,01Mg)	-270 ÷ 1200	1300
ТХКН Хромель-константанові	Сплав хромель ТНХ 9,5 (90,5%Ni+9,5%Cr)	Сплав константан (55%Cu+45%Ni,Mn,Fe)	-200 ÷ 700	900
ТСС Сільх-силінові	Нікелевий сплав (88%Ni+9,5%Cr+1,5%Si+1%Mn,Fe)	Нікелевий сплав (92%Ni+2,5%Si+1%Mn, Fe)	0 ÷ 800	800

Можемо бачити, що лише термоелектричний перетворювач ТНН ніхросил-нісил забезпечує вимірювання температури у діапазоні 4,2÷1300 К. Однак виробництво таких перетворювачів не налагоджене в Україні через складність отримання матеріалів провідників та формування віток термоперетворювача. У термометрах опору з традиційних напівпровідників значення електроопору є відносно високими, що забезпечує достатню чутливість до температурних коливань. Такі термометри опору придатні для вимірювань від гелієвих температур до 400 К.

Запровадження термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, чутливі елементи яких виготовлені з матеріалів на основі напівпровідників *n*-TiNiSn, *n*-ZrNiSn та *n*-HfNiSn та *p*-TiCoSb, дозволило розширити діапазон температурних вимірювань від гелієвих температур до 1300 К. Розроблений метод ітераційного моделювання властивостей матеріалів передбачає проведення розрахунків за допомогою методу ККР з урахуванням результатів вимірювань дозволив отримувати чутливі елементи з наперед заданими властивостями. Однак у процесі використання термоперетворювачів на основі напівпровідників *n*-TiNiSn, *n*-ZrNiSn та *n*-HfNiSn було виявлено, що результати моделювання кінетичних властивостей отриманих чутливих елементів термоперетворювачів не завжди співпадали з результатами вимірювань значень електроопору чи термо-ерс.

1. Моделювання розподілу густини електронних станів DOS (density of states, далі DOS), що характеризує властивості чутливих елементів, проводили методом KKR (пакет програм AkaiKKR), що дає енергетичну картину з урахуванням лише валентних електронів атомів, що суттєво спотворює результати розрахунків.

2. Аналіз фазових рівноваг систем Ti-Ni-Sn, Zr-Ni-Sn та Hf-Ni-Sn показав, що поряд зі сполукою, наприклад, ZrNiSn (пр. група $F\bar{4}3m$) існує сполука ZrNi₂Sn (пр. група $Fm\bar{3}m$). Структури цих сполук є спорідненими. Було встановлено, що їхні елементарні комірки містять тетраедричні пустоти, які займають ~24% їх об'єму і здатні захоплювати як атоми Ni, так і атоми легуючої домішки, що приводить до утворення за певних умов, наприклад, сполуки ZrNi₂Sn. Як результат, властивості такого термометричного матеріалу є нестабільними за високих температур.

3. Наявність атомів у тетраедричних пустотах змінює магнітний стан чутливих елементів з Паулівського парамагнетика до парамагнетика Кюрі-Вейса, які стають чутливими до дії зовнішнього магнітного поля.

4. Оскільки кристалічна структура базових напівпровідників *n*-TiNiSn, *n*-ZrNiSn та *n*-HfNiSn є неупорядкованою через часткове (до 1%) взаємне заміщення атомів, наприклад, Zr та Ni, то легування базових напівпровідників частково упорядковує їхню структуру, однак процес легування стає непрогнозованим.

5. При моделюванні функцій перетворення чутливих елементів на основі *p*-TiCoSb не були враховані параметри, які визначають їхні властивості. Зокрема, при визначенні області існування матеріалу використано лише рентгенівські методи.

Як висновок, використання чутливих елементів термоперетворювачів на основі базових напівпровідників *n*-TiNiSn, *n*-ZrNiSn та *n*-HfNiSn та *p*-TiCoSb є обмеженим за високих температур та наявності зовнішнього магнітного поля.

Отже, проблема підвищення точності та розширення діапазону температурних вимірювань термометрами опору та термоелектричними перетворювачами, що забезпечує прогнозованість та стабільність термометричних характеристик, може бути вирішена шляхом **розвитку фізичних засад термометрії із запровадженням нових термічно стабільних чутливих елементів** на основі досліджених термометричних матеріалів та **сучасних методів моделювання** їхніх властивостей.

Другий розділ «Методи та засоби експериментальних та теоретичних досліджень властивостей чутливих термоелементів» присвячений опису методів дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. Моделювання властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів полягає в отриманні математичних моделей кристалічної та електронної структур, кінетичних та енергетичних властивостей. Для цього проводили моделювання розподілу густини електронних станів (DOS), функції локалізації електрона (ELF), заселеності орбіталей кристалу (COOP), термодинамічних властивостей, зокрема, ентропійного та ентальпійного факторів утворення та температурної стабільності матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів. Для оптимізації параметрів кристалічної

та електронної структур, термодинамічних, енергетичних та кінетичних властивостей матеріалів, з яких виготовлені чутливі елементи, використано лінійний метод приєднаних плоских хвиль (FLAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) за допомогою програм WIEN-97, а також методи LMTO, KKR і APW у межах теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, далі DFT).

Моделювання електронної структури матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів дозволяє отримати інформацію про практично всі властивості. Порівняння результатів розрахунку та експерименту дозволяє встановити ступінь адекватності отриманих моделей, а також визначити фактори, які мають найбільший вплив на їхні властивості. Такими факторами можуть бути концентрація домішки, спосіб уведення, температура та тривалість гомогенізуючого відпалу для приведення матеріалу у термодинамічно рівноважний стан тощо.

Розроблення теорії функціоналу електронної густини (DFT) та наближення локальної електронної густини (LDA) є проривом у дослідженні електронної структури твердих тіл. Квантово-механічні розрахунки з перших принципів, засновані на LDA, є одним з найточніших інструментів дослідження електронної структури матеріалів. Моделювання електронної структури складається з двох етапів: розв'язання рівняння Шредінгера (1) та пошук ефективного потенціалу. Відповідно до теорії DFT можна звести багаточастинкову проблему моделювання до одночастинкової, використавши для цього обмінно-кореляційний потенціал.

$$\left\{ -\nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}), \quad (1)$$

де $V(\vec{r})$ – потенціал, у якого періодичність співпадає з періодичністю структури матеріалу чутливого елемента термоперетворювача. А тому можемо записати:

$$V(\vec{r} + \vec{R}_V) = V|\vec{r}|. \quad (2)$$

У даному виразі вектор \vec{R}_V визначає періодичність структури матеріалу чутливого елемента. Функція Ψ , яка фігурує в (1) задовольняє умові Блоха, що дозволяє отримати зв'язок розв'язків рівняння (2) від хвильового вектора електрона:

$$\psi_r(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{r}} u_r(\vec{r}). \quad (3)$$

Функція $u_r(\vec{r})$ має періодичність елементарної комірки матеріалу: $u_r(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r})$.

Запровадження варіаційного методу Рітца зводить розв'язування рівняння Шредінгера до алгебраїчної задачі на власні значення та власні функції:

$$\sum_i (H_{ij} - \varepsilon O_{ij}) C_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

де N – кількість базисних функцій:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \varphi_i^*(r) \hat{H} \varphi_j(r) dr, \\ O_{ij} &= \int \varphi_i^*(r) \varphi_j(r) dr. \end{aligned} \quad (5)$$

У такому разі функція енергії електрона $\varepsilon(\vec{k})$ визначається нулями секулярного детермінанта наступним чином:

$$\det|H_{ij} - \varepsilon O_{ij}| = 0. \quad (6)$$

Результати експериментальних досліджень термометричних матеріалів є реперними точками для порівняння з результатами моделювання, що дозволяє внести корективи у параметри розрахунків їхніх властивостей. У цьому випадку результати моделювання є максимально близькими до реальних процесів у матеріалах чутливих елементів термоперетворювачів.

Саме за такою логікою було розвинуто принципи моделювання структурних, енергетичних та термодинамічних властивостей термометричних матеріалів – шляхом запровадження розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT) з наступним циклічним покроковим корегуванням початкових умов розрахунків з результатами експерименту, що дозволило підвищити точність моделювання.

Розрахунки у межах теорії функціоналу густини DFT проведено на ліцензованому програмному забезпеченні за допомогою пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 з потенціалами типу PAW. Використовувався обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Enzerhoff в узагальненому градієнтному у наближенні (GGA) Monkhorst-Pack для k -сітки $11 \times 11 \times 11$. У розрахунках відсікання плоскої хвилі було встановлено на 400 еВ. Для кристалічних структур зі змішаним розміщенням використано підхід суперкомірки. У цьому випадку була понижена симетрія решіток і всі унікальні розподіли атомів генерували за допомогою комбінаторного підходу. Параметри решітки для таких структур були оптимізовані зміною її об'єму, який потім підбирався рівнянням стану. Моделювання питомої провідності та коефіцієнта термо-ерс здійснювалось на основі рівнянь (7) та (8) з використанням коду Exciting (метод FLAPW) шляхом розв'язання лінійного рівняння Больцмана у наближенні сталого часу релаксації:

$$\sigma = \sigma_M \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{k_B T}\right), \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{2\pi^2 k^2 T}{3 e} \left(\frac{d}{d\varepsilon} \ln g(\varepsilon_F) \right). \quad (8)$$

Попереднє експрес-моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) проводили методом функцій Гріна, модифікованим для кристалічних речовин Корінгою, Коном та Ростокером (KKR) у наближенні когерентного потенціалу CPA та локальної густини LDA. Розрахунки електронної структури методом KKR проведено на ліцензованому програмному забезпеченні (пакет програм AkaiKKR та SPR-KKR) у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW). Зона Бріллюена розбивалася на 1000 k -точок, які використовувались як для розрахунків зонного енергетичного

спектру та густини електронних станів DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 eV і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. Точність розрахунку енергії Фермі $\epsilon_F \pm 6$ меВ.

Рентгенівський аналіз використано для визначення фазового складу матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів. Суть методу полягала у порівнянні набору дифракційних даних з еталонами. Дослідження кристалічної структури матеріалів здійснювали методом порошку на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu K_α -випромінювання). Для усунення інструментальних похибок у зразок матеріалу термоперетворювача додавали еталонну домішку порошку Si ($a=0,543107$ нм) або Ge ($a=0,565791$ нм). Розрахунок кристалічної структури здійснено за допомогою ліцензованого програмного забезпечення: пакети програм PowderCell, CSD та WinPLOTR. Візуалізацію математичної моделі кристалічної структури здійснювали з використанням ліцензованого програмного забезпечення VESTA.

Дослідження поверхні термометричних матеріалів щодо однорідності хімічного складу проводили на електронному мікрозондовому аналізаторі (JEOL JSM-5900) з невизначеністю вимірювання ~ 0.5 ат. %.

Вимірювання температурних залежностей електроопору ρ та термо-ерс α чутливих елементів перетворювачів температури проводили на комплексі ZEM-3 фірми ULMAC (Японія), який містить високо- та низькотемпературну приставки. Значення питомого опору ρ матеріалів та опору R чутливих елементів перетворювачів отримали з використанням методу чотирьох контактів. Зразки для досліджень вирізали у вигляді прямокутного паралелепіпеда розміром $0,5 \times 0,5 \times 5$ мм³, а похибка вимірювання розмірів чутливого елемента не перевищує $\pm 0,02\%$.

Вимірювання коефіцієнта термо-ерс α матеріалів та термо-ерс E чутливих елементів проводили відносно міді, платини та платиноріду. Вимірювання електроопору та термо-ерс за низьких температур ($4,2 \div 300$ К) проводили з використанням гелієвого термостату, а за температур $300 \div 1300$ К у вакуумних камерах комплексу ZEM-3. За температур $4,2 \div 400$ К температура вимірювалися мідь-константановою термопарою, а за $300 \div 1300$ К – платина-платинородієвою.

Оскільки чутливі елементи перетворювачів виготовлені з напівпровідникових термометричних матеріалів, то можливі паразитні ефекти у місцях контактів усували шляхом вимірювання значень напруги за протилежних напрямів струму.

Температурні вимірювання коефіцієнта термо-ерс α за температур $4,2 \div 400$ К проводили шляхом закріплення зразка між мідними фіксаторами із впаяними в них двома мідь-константановими термопарами. При вимірюванні у діапазоні температур $300 \div 1300$ К зразок закріплювався між платиновими фіксаторами із впаяними в них двома платино-платинородієвими термопарами. Фіксатори використовували як провідники тепла. Нагрівач на фіксаторі створював перепад температури у $3 \div 5$ К. Значення опору та термо-ерс, а також похибки вимірювань обчислювали за допомогою програмного забезпечення OriginPro 8.6 32Bit.

Дослідження питомої магнітної сприйнятливості $\chi_{\text{пит}}$ проводили методом Фарадея ($80 \div 300$ К) з використанням унікальної установки з електронною

мікровагою ЭМ-5-ЗМП за напруженості магнітного поля до 10 кГс та методом SQUID (4,2÷300 К). Похибка приладу не перевищує $\pm 0,01\%$.

Вимірювання термодинамічних властивостей термометричних матеріалів проводили із застосуванням методу диференційної скануючої калориметрії (DSC) та термогравіметричного аналізу (TGA). Дослідження проводились з використанням приладу NETZSCH STA449C Jupiter за температур 300÷1500 К в атмосфері аргону. Швидкість нагріву від 5 до 10 К/хв. Зміна маси визначалась з точністю до 0,1 мкг, а роздільна здатність DSC становила <1 мкВт.

Основою чутливого елемента термометра опору на основі досліджених термометричних матеріалів були зразки прямокутної форми розмірами $0,5 \times 0,5 \times 5$ (мм³), до яких лазерним зварюванням приєднані контакти платиного або мідного дроту. Функції перетворення та номінальні статичні характеристики описуються інтерполяційним рівнянням $R(T) = R_0(1 + B_1^*T + B_2^*T^2 + B_3^*T^3 + B_4^*T^4 + B_5^*T^5)$ (Ом).

Залежно від знака термо-ерс формувалася термоелектрична пара **платина-термометричний матеріал** або **платинород-термометричний матеріал**, яка була основою чутливого елемента термоелектричного перетворювача для вимірювання температури за 4,2–1300 К. На основі результатів кінетичних досліджень чутливих елементів, які володіють як додатними, так і від'ємними значеннями термо-ерс, була сформована термоелектрична пара **термометричний матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2)**, придатна для вимірювання температури у діапазоні 4,2–1300 К. *Нижня межа* вимірювання температури $T=4,2$ К є умовною і обмежена технічними можливостями експериментальних досліджень. Для даного класу термоперетворювачів *верхня межа* температурних вимірювань становить $T \leq 1300$ К та обмежена стабільністю структури матеріалу. Впродовж року була досліджена часова стабільність (ΔT) характеристик чутливих елементів термоперетворювачів шляхом вимірювання значень електроопору та термо-ерс у залежності від кількості циклів N нагрів-охолодження за температур 300–1300 К.

Отже, використані у дисертаційному дослідженні *сучасні методи моделювання та експериментальних вимірювань* властивостей матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів є гарантими **достовірності** отриманих результатів.

Третій розділ «Моделювання, отримання та дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового термометричного матеріалу LuNiSb» присвячений *розвитку фізичних засад* отримання лінійки чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками, виготовлених з матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, отриманих легуванням p -LuNiSb атомами Sc, Zr та V.

Для отримання чутливих елементів на основі напівпровідника p -LuNiSb зі стабільними властивостями спочатку необхідно дослідити особливості кристалічної та електронної структур, термодинамічні, енергетичні, кінетичні та магнітні властивості. Це зробить зрозумілими фізичні процеси легування p -LuNiSb для

отримання матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів. Рентгенівський аналіз у p -LuNiSb не виявив відхилень від упорядкованого варіанту розташування атомів (рис. 1а), що використано при моделюванні комірки Вігнера-Зейтца.

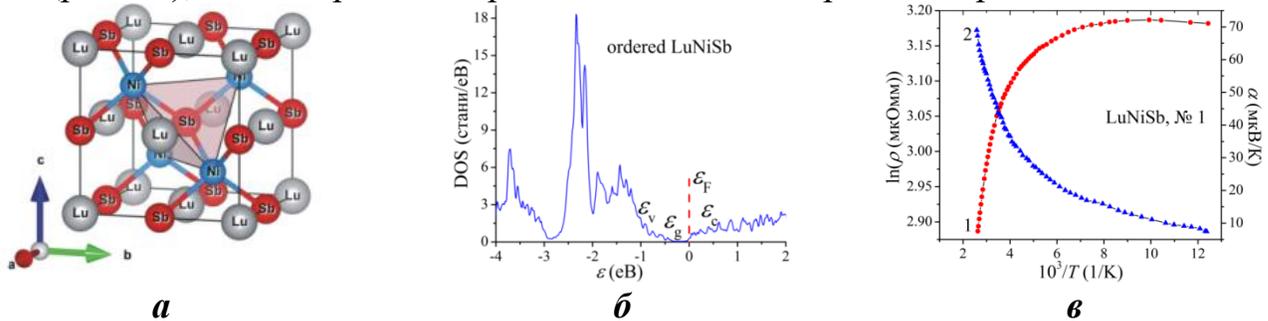


Рис. 1. Моделювання кристалічної (а) та електронної структури (AkaiKKR) (б), зміна питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) (ϵ) p -LuNiSb

Моделювання DOS методом KKR AkaiKKR для упорядкованого варіанту кристалічної структури (рис. 1а) p -LuNiSb показує електрони основними носіями, а рівень Фермі ϵ_F лежить біля зони провідності ϵ_C (рис. 1б). Експериментальні дослідження p -LuNiSb показали, що він є напівпровідником p -типу (рис. 1в).

Отже, існує невідповідність результатів експерименту та моделювання методом KKR AkaiKKR, а причиною невідповідності є схема самоузгодження методу KKR, яка включає лише валентні електрони.

Для вирішення даної проблеми моделювання електронної структури виконане лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT), в якому схема самоузгодження включає як остовні, так і валентні електрони. Використання даного методу дозволило **розвинути принципи моделювання** структурних, енергетичних, кінетичних та термодинамічних властивостей термометричних матеріалів. При цьому було модифіковано метод оптимізації моделі кристалічної та електронної структур термометричного матеріалу, при якому параметри моделювання обирають у такий спосіб, щоб результати розрахунку електронної структури узгоджувалися з результатами вимірювання фізичних властивостей з наступним циклічним покроковим корегуванням початкових умов розрахунків з результатами експерименту, що дозволило підвищити точність моделювання.

З іншого боку, для отримання адекватної картини моделювання властивостей матеріалів термоперетворювачів необхідно володіти інформацією про механізми структурних перетворень при легуванні базового напівпровідника. Для уточнення кристалічної структури p -LuNiSb, максимально наближеної до результатів експерименту, методом FLAPW проведено моделювання електронної структури для різних варіантів просторового розташування атомів та наявності вакансій. Так на рис. 2 показано розподіл густини електронних станів DOS для упорядкованої моделі кристалічної структури p -LuNiSb, коли позиція 4а зайнята атомами Lu на 99%, а

позиція 4с атомів Ni зайнята від 100% до 95%. Незайняті позиції (вакансії) формують структурні дефекти акцепторної природи.

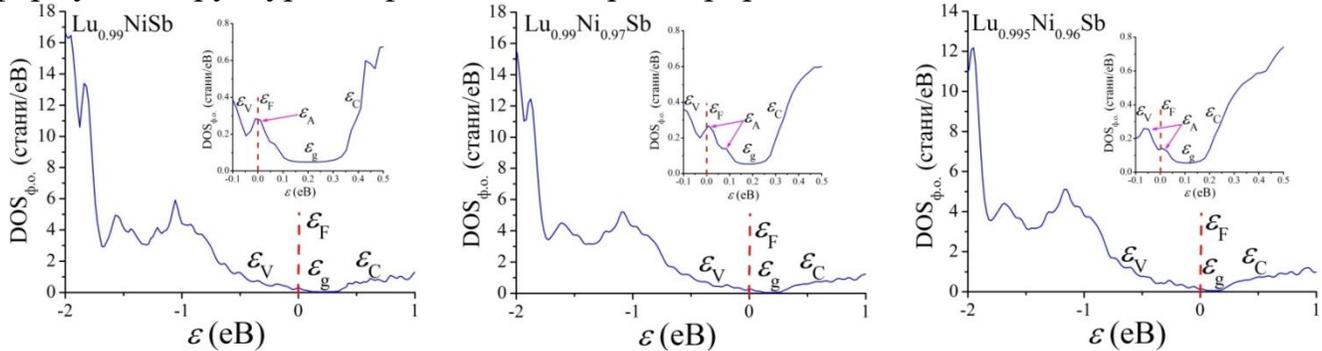


Рис. 2. Моделювання електронної структури (DOS) базового термометричного матеріалу p -LuNiSb за наявності вакансій у позиціях 4а та 4с атомів Lu та Ni

Якщо у гіпотетичному термометричному матеріалі $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$ є вакансії у позиції 4с атомів Ni, то у матеріалах зі складами $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{0.99}\text{Sb}$, $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{0.97}\text{Sb}$ та $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{0.95}\text{Sb}$ додатково генеруються акцепторні стани ϵ_A (рис. 2). При цьому буде зменшуватися ширина забороненої зони ϵ_g зі швидкістю $\Delta\epsilon_g/\Delta y=30$ меВ/ат.%, а рівень Фермі зійде у валентну зону ϵ_V . А тому в $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$ в експерименті має бути відсутньою активація дірок у валентну зону ϵ_V . Таке положення рівня Фермі ϵ_F не відповідає даними експерименту, де він лежить біля валентної зони ϵ_V (~10 меВ).

У випадку меншого числа вакансій у позиції 4а атомів Lu, наприклад, у гіпотетичному матеріалі $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$ також генеруються два акцепторні стани ϵ_A (рис. 2), що приведе до зменшення ширини забороненої зони ϵ_g зі швидкістю $\Delta\epsilon_g/\Delta y=40$ меВ/ат.%. Модель електронної структури гіпотетичного термометричного матеріалу $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$, у якій присутні вакансії у позиції 4с атомів Ni, передбачає наявність забороненої зони ϵ_g , а рівень Фермі ϵ_F лежить біля валентної зони ϵ_V (рис. 2). Розрахунки показали, що за оптимального варіанту структури p -LuNiSb рівень Фермі ϵ_F знаходиться на відстані $\epsilon_F=25,4$ меВ від краю валентної зони ϵ_V , що у межах похибки ± 3 меВ відповідає даним експериментальних вимірювань $\epsilon_F=23,9$ меВ.

Отже, кристалічна структура базового напівпровідникового матеріалу p -LuNiSb є упорядкованою, що є запорукою отримання матеріалів для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів з наперед заданими властивостями.

Запровадження комплексного підходу дослідження як базового матеріалу p -LuNiSb, так і чутливих елементів термоперетворювачів на його основі передбачає вивчення кристалічної та електронної структур, а також проведення термодинамічних, електрофізичних та магнітних досліджень.

Розглянемо для прикладу властивості чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, отриманого легуванням p -LuNiSb атомами Sc, уведеними у структуру шляхом заміщення атомів Lu. Атоми Sc у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ використані для оптимізації функцій перетворення чутливих елементів Враховуючи подібність електронної будови атомів Lu ($4f^4 5d^1 6s^2$) та Sc ($3d^1 4s^2$), прогнозували як незмінність p -типу провідності Lu_{1-x} .

$x\text{Sc}_x\text{NiSb}$, так і стабільність структури, коли заміщення одного великого атома Lu ($r_{\text{Lu}}=0,173$ нм) на інший великий атом Sc ($r_{\text{Sc}}=0,164$ нм) не приведе до зайняття атомами Sc інших позицій. Це забезпечить стабільність кристалічної та електронної структур матеріалів чутливих елементів, а також стабільність функцій перетворення.

Важливою експлуатаційною характеристикою чутливого елемента є мінімізація впливу магнітного поля на його властивості. Оскільки Sc та Lu не володіють локальним магнітним моментом, то чутливі елементи на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ будуть парамагнетиками Паулі, а магнітне поле не впливатиме на їхні характеристики.

Мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні чутливих елементів показав відповідність вихідним складам шихти (рис. 3), а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,1$, не містять слідів інших фаз (рис. 4а).

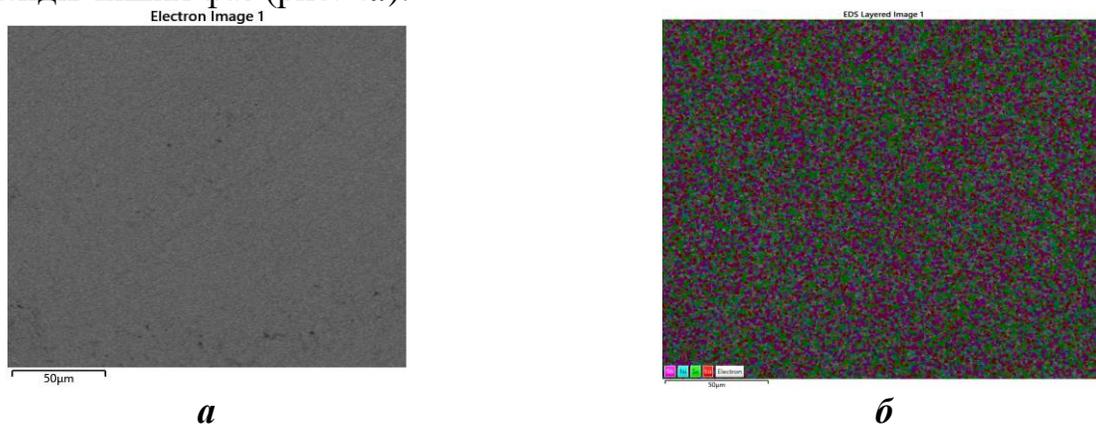


Рис. 3. Фотографія поверхні (а) та розподілу компонентів (б) чутливого елемента з термометричного матеріалу $\text{Lu}_{0,98}\text{Sc}_{0,02}\text{NiSb}$

Аналіз поведінки періоду $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, показує, що він монотонно зменшується (рис. 4б), як очікувалося при заміщенні атомів Lu на атоми Sc. Уточнення структури матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ показало, що вона є упорядкованою за всіх концентрацій Sc.

Якщо кристалічна структура матеріалу чутливого елемента на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є упорядкованою, то вона передбачає її стійкість до температурних змін за різних температур. **Стойкість та незмінність кристалічної структури означає стійкість та незмінність електронної структури матеріалів та їхніх кінетичних властивостей.** Саме це є необхідною умовою отримання чутливих елементів перетворювачів температури зі стабільними та відтворюваними характеристиками.

За умови існування упорядкованого варіанту структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-1,0$, розраховано зміну періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 5а) з використанням пакетів програм AkaiKKR та Elk. Отримані результати узгоджуються з даними рентгеноструктурних досліджень зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 4б).

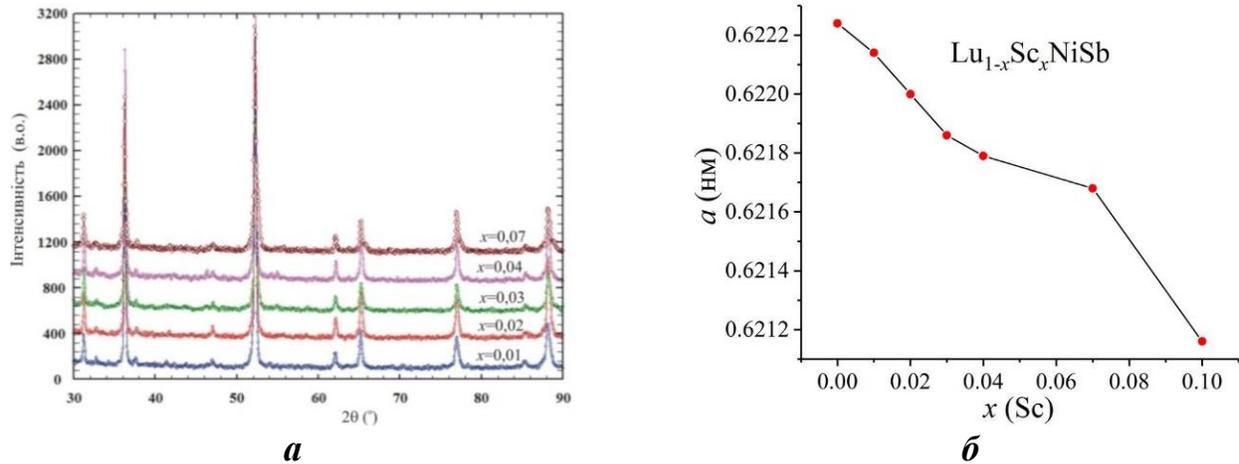


Рис. 4. Дифрактограми (а) та зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Важливо отримати відповідь на питання, а чи є енергетично доцільним утворення термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, а якщо так, то в яких межах? Моделювання методом FLAPW (пакет програм Elk) зміни ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-1,0$ (рис. 5б) показує енергетичну доцільність існування термометричного матеріалу, на що вказують від'ємні та невисокі значення $\Delta H_{\text{mix}}(x)$.

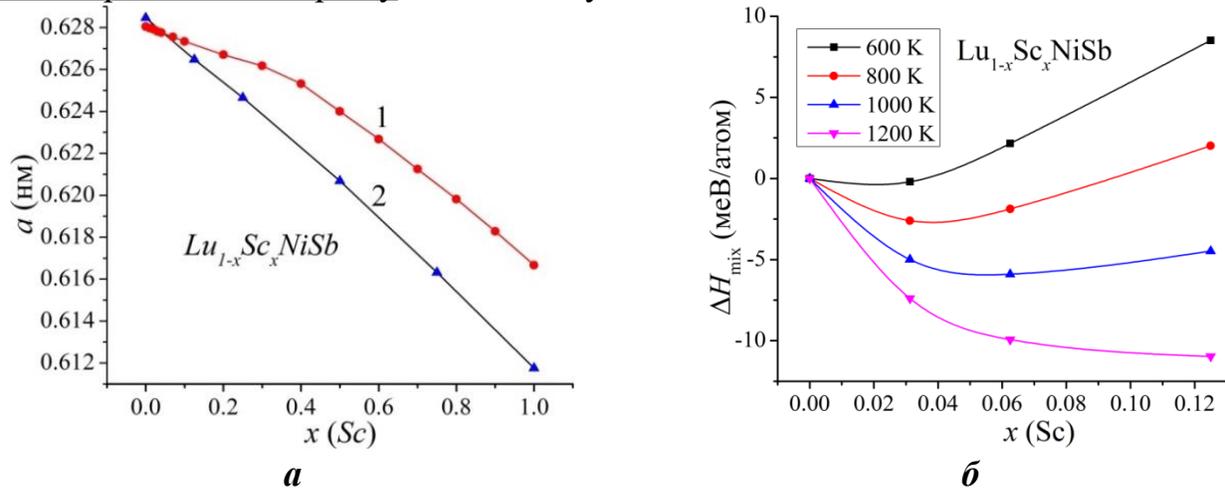


Рис. 5. Моделювання зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ (а) та ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ (б) матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$: 1 – пакет програм AkaiKKR, 2 – пакет програм Elk

Для моделювання електронної структури (DOS) матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ розраховано поведінку енергії Фермі ε_F , ширину забороненої зони ε_g тощо (рис. 6а). Видно, що у $p\text{-LuNiSb}$ рівень Фермі ε_F лежить по середині забороненої зони ε_g , а її ширина становить $\varepsilon_g=190,5$ меВ. Моделювання DOS для термометричного матеріалу $\text{Lu}_{0.875}\text{Sc}_{0.125}\text{NiSb}$ показують перерозподіл DOS (рис. 6а) та збільшення ширини забороненої зони ε_g , а рівень Фермі ε_F надалі лежить по середині забороненої зони ε_g , оскільки генеровані дефекти мають нейтральну

природу. Моделювання функції локалізації електрона $E|f$ при легуванні p -LuNiSb атомами Sc (рис. 6б) дають уявлення про зміни у кристалічній та електронній структурах термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

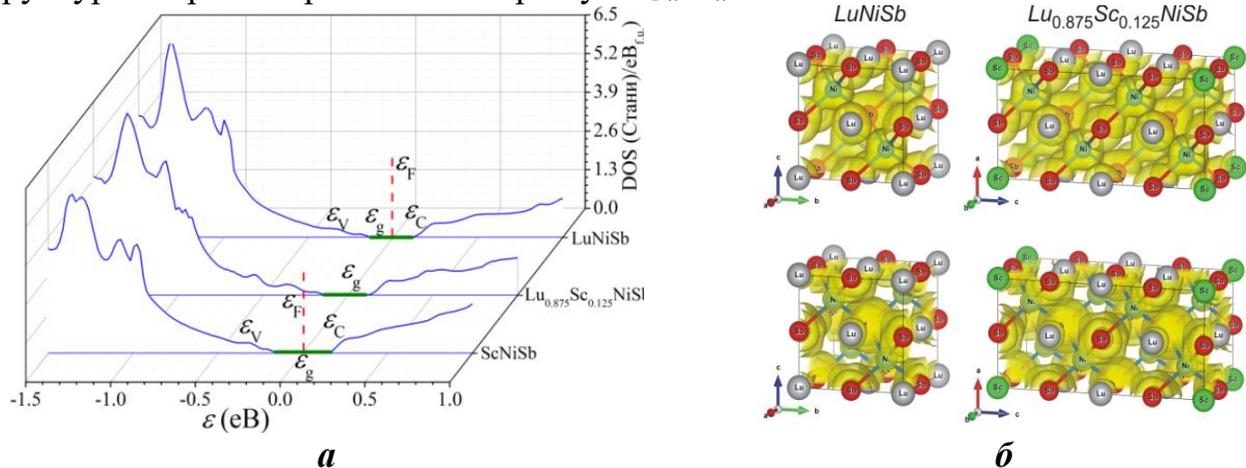


Рис. 6. Розрахунок DOS (а) та електронної густини (б) $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (пакет програм Elk) для упорядкованого варіанту структури матеріалу термоперетворювача

На рис. 7 наведено температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T, x))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$. Високо- та низькотемпературні активаційні ділянки на залежностях $\ln(\rho(1/T, x))$ та $\alpha(1/T, x)$ свідчить, що досліджені зразки є напівпровідниками, рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g біля валентної зони ε_V , а дірки є основними носіями струму.

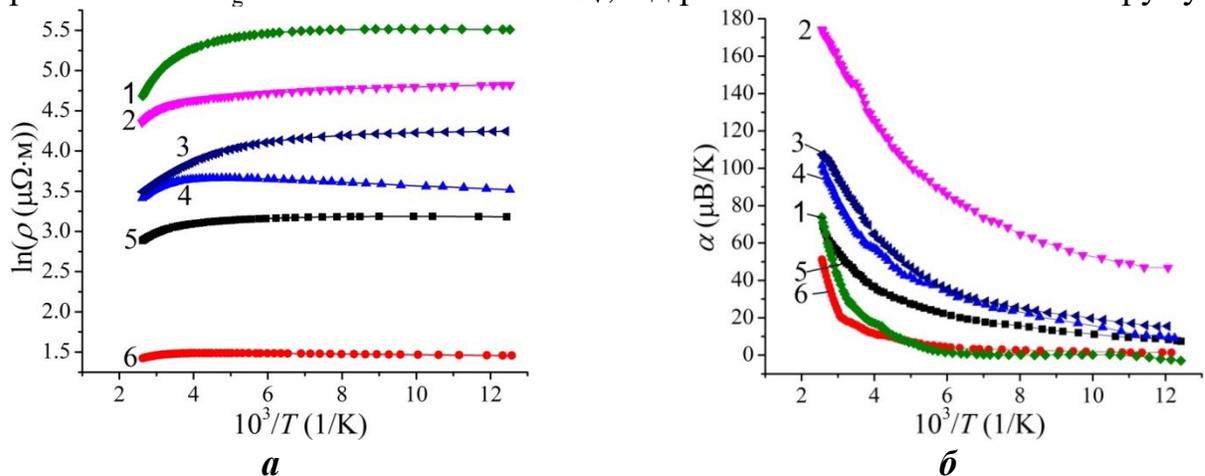


Рис. 7. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (б) $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$; 1 – $x=0,1$; 2 – $x=0,07$; 3 – $x=1$; 4 – $x=0,04$; 5 – $x=0$; 6 – $x=0,01$

Зміна питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ описується відомим виразом (9):

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon^p}{k_B T}\right), \quad (9)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F у зону неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових станах $\varepsilon_3^p(x)$.

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 7б) описуються за допомогою виразу (10):

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\frac{\varepsilon_1^\alpha}{k_B} - \gamma + 1 \right), \quad (10)$$

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. З високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергій активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ та $\varepsilon_3^\alpha(x)$, які пропорційні амплітуді флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації легованого напівпровідника.

Аналіз поведінки енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V показує, що за концентрацій $x=0-0,07$ залежність є практично лінійною (рис. 8а, крива 1). Це дозволяє визначити швидкість руху рівня Фермі ε_F , яка складає $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 4,9$ меВ/%Sc. З концентрацій $x \geq 0,07$ кут нахилу залежності $\varepsilon_1^p(x)$ зростає, засвідчуючи збільшення швидкості до $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 11,2$ меВ/%Sc.

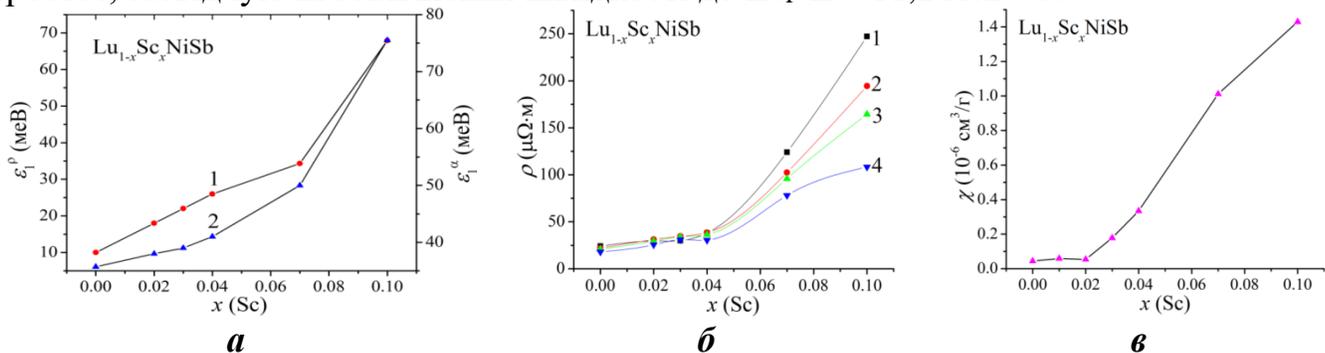


Рис. 8. Зміна енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) (а), опору $\rho(xT)$ (б) та питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (в) чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Той факт, що на двох концентраційних ділянках швидкість руху рівня Фермі ε_F відрізняється в ~ 2 рази свідчить про зміни в електронній структурі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, пов'язані з генеруванням донорів. Доказом того, що у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ генеруються донори, є характер зміни енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$, обчисленої з ділянок залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 8а, крива 2).

За характером поведінки $\varepsilon_1^\alpha(x)$ можна судити про співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. Так у $p\text{-LuNiSb}$ амплітуда модуляції зон неперервних енергій дорівнює $\varepsilon_1^\alpha \approx 35,7$ меВ, а за концентрації $x=0,02$ – $\varepsilon_1^\alpha(x=0,02) \approx 39,1$ меВ, показуючи ріст ступеня компенсації. За більшої концентрації Sc енергія активації зростає від $\varepsilon_1^\alpha(x=0,04) \approx 41,2$ меВ до $\varepsilon_1^\alpha(x=0,07) \approx 50,1$ меВ та $\varepsilon_1^\alpha(x=0,10) \approx 75,4$ меВ. У напівпровіднику p -типу ріст ступеня компенсації викликає збільшення концентрації

донорів, що доводить наявність механізму генерування донорів, коли атоми Sc займають вакансії у позиції $4a$, генеруючи в забороненій зоні ε_g донорні стани ε_D^1 .

Результати зміни значень енергії Фермі ε_F (рис. 8а, крива 1), питомого опору $\rho(x, T)$ (рис. 8б) узгоджуються з результатами вимірювань питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, (рис. 8в). Дослідження показали, що $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є парамагнетиком Паулі, в якого магнітна сприйнятливість визначається електронним газом і пропорційна густині станів на рівні Фермі ε_F . Як можна бачити з рис. 8, залежність $\chi(x)$, як і $\rho(x, T)$ та $\varepsilon_F(x)$, незначно змінюється за концентрацій $x=0-0,02$ через невелику концентрацією електронів. За більших концентрацій Sc швидкість зміни $\chi(x)$, як і $\rho(x, T)$ та $\varepsilon_F(x)$ (рис. 8) зростає, показуючи збільшення швидкості генерування донорів та електронів.

Отже, дослідження кристалічної та електронної структур, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, встановило залежність швидкості генерування енергетичних станів та положення рівня Фермі ε_F від концентрації домішки Sc, що визначає механізм провідності. Парамагнетизм Паулі є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик чутливих елементів за наявності зовнішнього магнітного поля.

Результати комплексного дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, із **запровадженням розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW)** у межах теорії функціоналу густини (DFT), дозволили підвищити точність моделювання, а також отримати чутливі елементи з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками. Отримані результати вирішують заявлену наукову проблему розширення діапазону температурних вимірювань з одночасним покращенням характеристик чутливих елементів. Нижче, як приклад, для деяких чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів наведено результати досліджень і їхні характеристики (рис. 9).

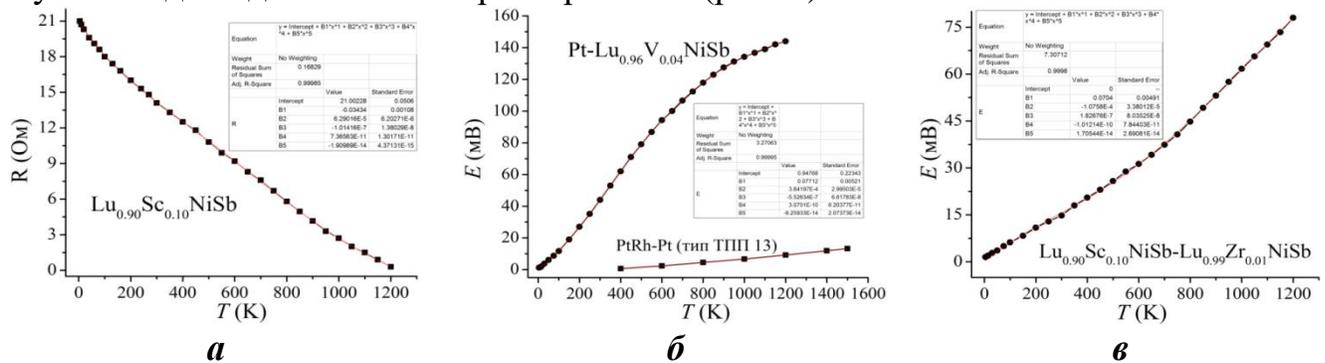


Рис. 9. Функції перетворення термометра опору на основі $\text{Lu}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$ (а), термоелектричного перетворювача $\text{Pt-Lu}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{NiSb}$ (б) та термоелектричного перетворювача $\text{Lu}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb-Lu}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{NiSb}$ (в)

Як видно з представлених результатів функції перетворення є гладкими кривими, що забезпечує однозначність вимірювань температури (рис. 9, табл. 2). Високі значення амплітуди зміни кінетичних властивостей чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є запорукою високої точності температурних вимірювань, яка перевищує промислові термометри. Температурний коефіцієнт опору отриманих чутливих елементів термометрів опору є більшим від металічних термометрів опору.

Таблиця 2

Характеристики чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

Чутливі елементи термоелектричних перетворювачів		Чутливі елементи термометрів опору (контакти платинові)		
Перетворювач	Межі вик., К	Перетворювач	ТКО, K^{-1}	Межі вик., К
Pt- $\text{Lu}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{NiSb}$	4,2÷1300	$\text{Lu}_{0.995}\text{V}_{0.005}\text{NiSb}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$	4,2÷1300	$\text{Lu}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{NiSb}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
PP- $\text{Lu}_{0.90}\text{V}_{0.10}\text{NiSb}$	4,2÷1300	$\text{Lu}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{NiSb}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
PP- $\text{Lu}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{NiSb}$	4,2÷1300	$\text{Lu}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{NiSb}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
PP- $\text{Lu}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{NiSb}$	4,2÷300	$\text{Lu}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{NiSb}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
PP- $\text{Lu}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{NiSb}$	4,2÷1300	$\text{Lu}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{NiSb}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Lu}_{0.96}\text{Sc}_{0.04}\text{NiSb}$	4,2÷1300	$\text{Lu}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{NiSb}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Lu}_{0.98}\text{Sc}_{0.02}\text{NiSb}$	4,2÷1300	$\text{Lu}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Lu}_{0.93}\text{Sc}_{0.07}\text{NiSb}$	4,2÷1300	$\text{Lu}_{0.93}\text{Sc}_{0.07}\text{NiSb}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Lu}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$	4,2÷1300	$\text{Lu}_{0.94}\text{Sc}_{0.06}\text{NiSb}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$\text{Lu}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$ - $\text{Lu}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{NiSb}$	4,2÷1300	$\text{Lu}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300

Дослідження часової стабільності (ΔT) характеристик чутливих елементів на основі термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ впродовж року показало, що після 25 циклів нагрів-охолодження у діапазоні $T=300\div 1300$ К значення температури, отримані при вимірюванні опору та термо-ерс, є стабільними з непевностями вимірювань $\pm 0,045$ К та $\pm 0,05$ К, відповідно. Отже, отримані чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів володіють стабільними та відтворюваними характеристиками за температур $T=4,2\div 1300$ К.

У четвертому розділі «Моделювання, отримання та дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базових термометричних матеріалів ErNiSb та TmNiSb » представлено результати моделювання, отримання та дослідження лінійки чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками, отриманих з

термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ шляхом легування базових напівпровідників $p\text{-ErNiSb}$ та $p\text{-TmNiSb}$. Використаний нами комплексний підхід дослідження як базових матеріалів $p\text{-ErNiSb}$ та $p\text{-TmNiSb}$, так і чутливих елементів перетворювачів на їхній основі **передбачає вивчення кристалічної та електронної структур, а також проведення термодинамічних, електрофізичних та магнітних досліджень.** Нижче, для прикладу, наведено результати досліджень чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричного матеріалу $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, отриманого легуванням $p\text{-TmNiSb}$ атомами V. Легування $p\text{-TmNiSb}$ атомами V ($3d^34s^2$) шляхом заміщення атомів Tm ($5d^96s^2$) генерує в $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ структурні дефекти та енергетичні стани донорної природи.

Передусім важливо переконатися, чи існує термометричний матеріал у вигляді твердого розчину заміщення $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, а якщо існує, то в яких межах? Іншими словами, чи є енергетично доцільним його утворення. Для цього методом FLAPW (пакет програм Elk) проведено розрахунки зміни ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ (рис. 10а) та можливого періоду комірки $a(x)$ (рис. 10б, крива 1) $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0\text{--}0,125$. Розрахунки показали енергетичну доцільність існування термометричного матеріалу за $x=0\text{--}0,06$, про що свідчать невисокі та від'ємні значення $\Delta H_{\text{mix}}(x)$. За більших концентрацій V, $x>0,06$ залежність $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ зростає та змінює знак, відбувається спіноїдальний розпад фази, а існування $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є енергетично недоцільним.

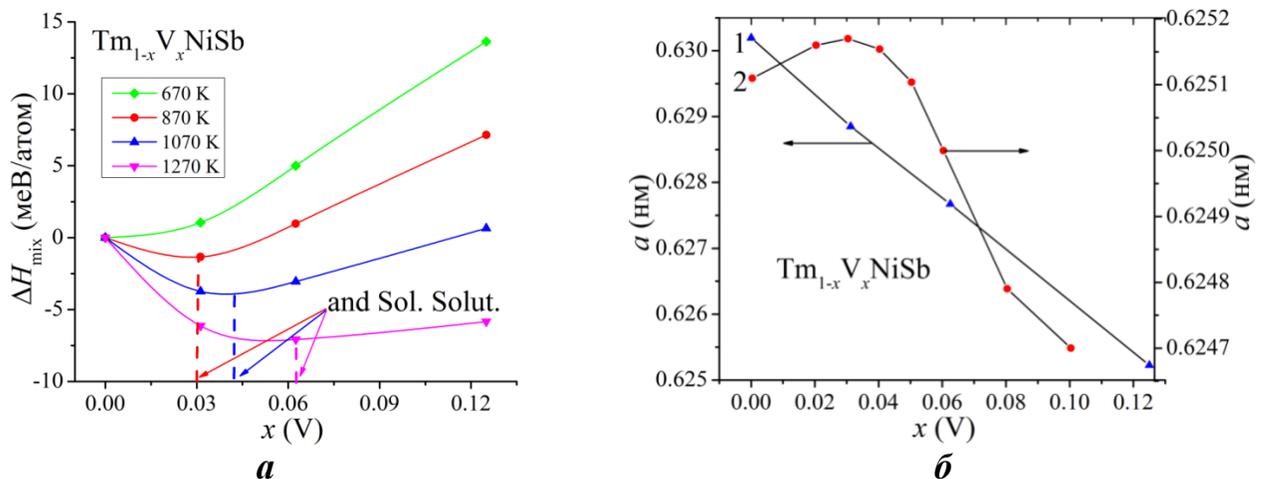


Рис. 10. Моделювання методом FLAPW зміни ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ (а) та періоду комірки $a(x)$ (1) і результатів експерименту (2) (б) матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

Моделювання поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0\text{--}0,125$, (рис. 10б, крива 1) показує лінійне її зменшення. Отриманий результат є логічним, адже атомний радіус V ($r_V=0,134$ нм) менший за радіус Tm ($r_{\text{Tm}}=0,174$ нм). Однак результати рентгеноструктурного аналізу $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ показують складну поведінку $a(x)$ (рис. 10б, крива 2). За концентрацій $x=0\text{--}0,03$ значення $a(x)$ зростають, проходять через максимум і за $x>0,03$ зменшуються, що відповідає результатам моделювання. Немонотонна зміна значень фундаментального структурного

параметра $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є експериментальним доказом того, що атоми V не лише заміщають атоми Tm, а також частково займають інші позиції. Збільшення періоду $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x=0-0,03$ спричинило часткове зайняття атомами V вакансій у позиції $4a$ атомів Tm, які виступали дефектами акцепторної природи, що одночасно ліквідує ці дефекти та генерує донорні стани у забороненій зоні ϵ_g .

Наведені нижче результати моделювання методу FLAPW (пакет програм VASP) електронної та зонної структур та експериментальні дослідження властивостей $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дозволять встановити причини змін в електронній структурі матеріалу.

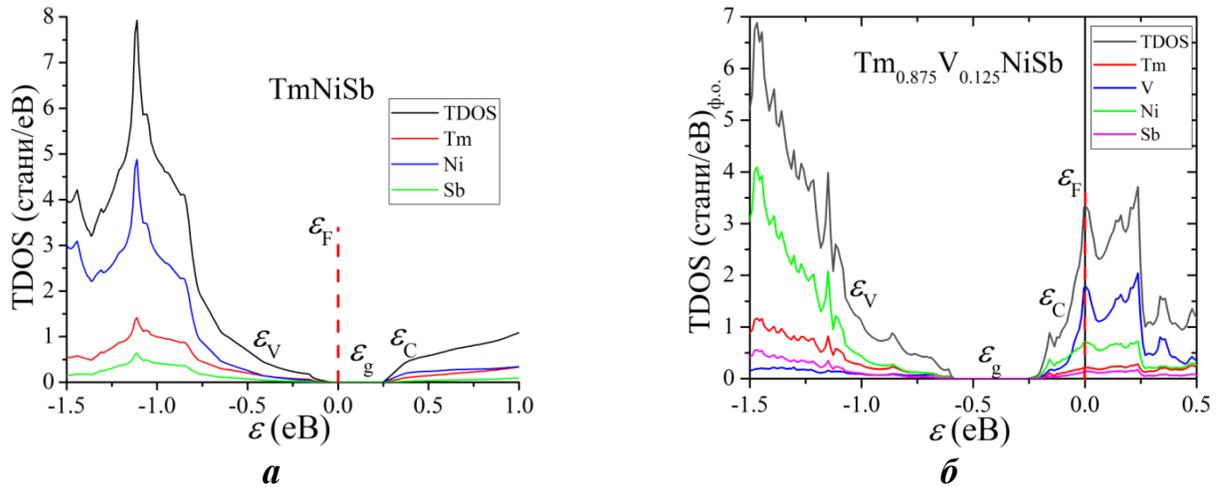


Рис. 11. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS базового напівпровідника p - $TmNiSb$ (а) та $Tm_{0.875}V_{0.125}NiSb$ (б) (пакет програм VASP)

Моделювання DOS для p - $TmNiSb$ (рис. 11а) та $Tm_{0.875}V_{0.125}NiSb$ (рис. 11б) показало, що базовий термометричний матеріал є напівпровідником p -типу провідності, оскільки рівень Фермі ϵ_F лежить біля валентної зони ϵ_V , що узгоджується з експериментом. Основний внесок у формування як валентної зони ϵ_V та зони провідності ϵ_C p - $TmNiSb$ роблять атоми Ni, а найменший – атоми Sb.

Легування базового напівпровідника p - $TmNiSb$ атомами V ($3d^34s^2$) шляхом заміщення атомів Tm, які мають більше d -електронів, ніж атоми Tm ($5d^06s^2$), приведе до перерозподілу густини електронних станів. Так у $Tm_{0.875}V_{0.125}NiSb$ (рис. 11б) рівень Фермі ϵ_F покинув заборонену зону ϵ_g та лежить у зоні провідності ϵ_C , а основний внесок у її формування дають атоми V. А тому логічною є зміна основних носіїв струму від дірок (для p - $TmNiSb$) до електронів у $Tm_{0.875}V_{0.125}NiSb$.

Розрахунки також показали, що при збільшенні концентрації легуючої домішки V стрімко зростає густина станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ (рис. 12а). Отриманий результат є зрозумілим, адже легування приводить до збільшення донорних станів у забороненій зоні ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Моделювання електронної густини $Tm_{0.875}V_{0.125}NiSb$ (рис. 12б) показує сильну локалізацію електронів біля атомів V, які виступають донорами.

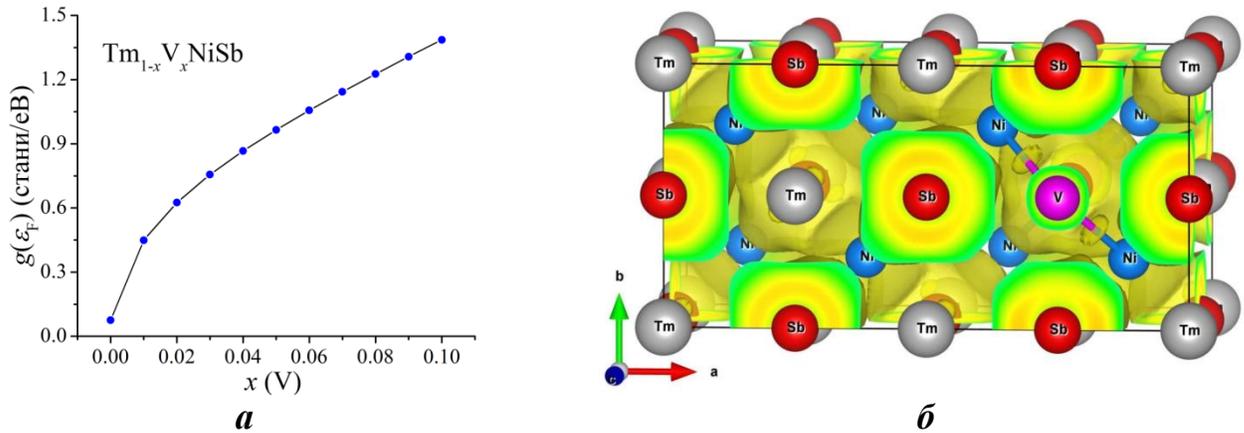


Рис. 12. Зміна значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (а) та моделювання електронної густини для $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (б) (пакет програм VASP)

Моделювання зонної структури у різних напрямках симетрії за допомогою пакету програм VASP дозволило отримати зони Бріллюена як для p - TmNiSb (рис. 13а), так і для $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (рис. 13б). Оскільки вигляд першої зони Бріллюена для всіх кубічних гранецентрованих ґраток є подібним (рис. 13а, вставка), то у випадку $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ комірка є подвоєною, а тому її симетрія є нижчою (рис. 13б, вставка), а точки симетрії зони Бріллюена є такими, як для примітивної тетрагональної кристалічної системи.

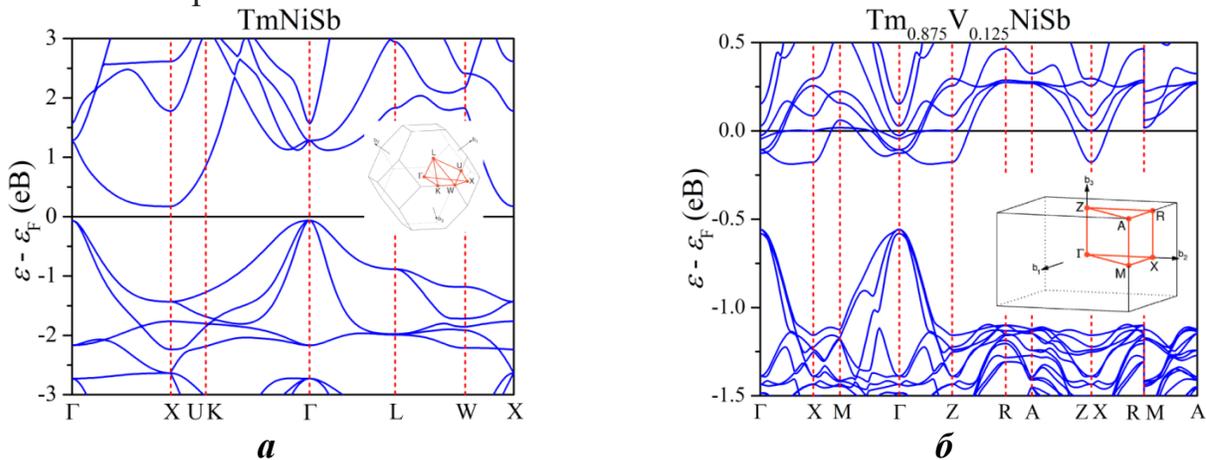


Рис. 13. Моделювання зонної структури та зон Бріллюена (вставки) для TmNiSb (а) та $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (б) (пакет програм VASP)

Підсумовуючи результати моделювання, можемо зазначити, що використання методу FLAPW дозволяє отримати результати, які принципово узгоджуються з наведеними нижче результатами експериментальних досліджень властивостей чутливих елементів перетворювачів температури на основі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$.

Легування p - TmNiSb найменшою в експерименті концентрацією атомів V за концентрацій $x=0-0,02$ супроводжується зменшенням значень питомого опору $\rho(x, T)$ для всіх досліджених температур (рис. 14а). При цьому значення коефіцієнта термо-

ерс $\alpha(x, T)$ за цих концентрацій залишаються додатними, вказуючи на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g біля валентної зони ε_V (рис. 14б).

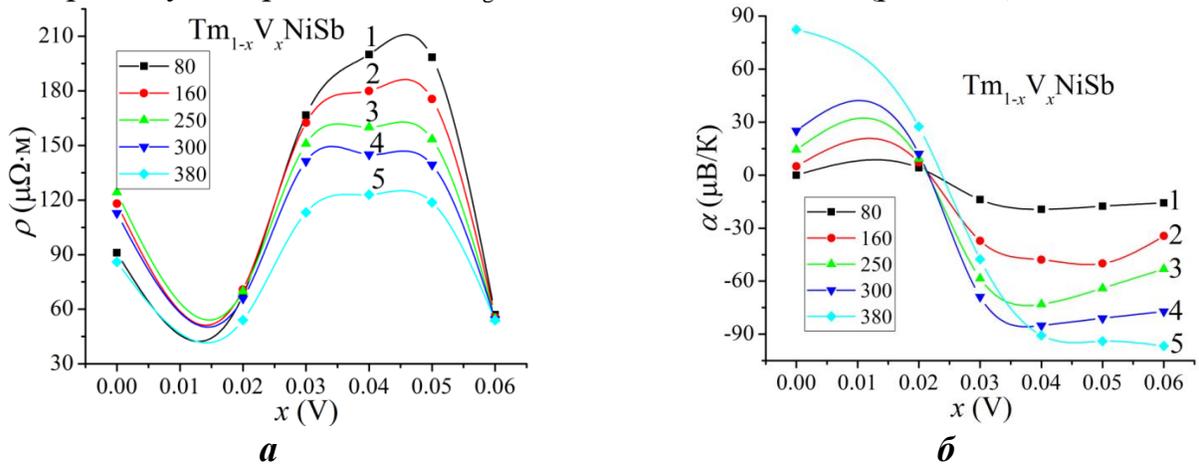


Рис. 14. Зміна значень питомого опору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) матеріалів чутливих елементів на основі $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Зменшення питомого опору $\rho(x, T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x=0-0,02$ у напівпровіднику p -типу є можливим лише у випадку збільшення концентрації дірок. Нагадаємо, що за цих концентрацій відбувалося збільшення періоду комірки $a(x)$ (рис. 10б), а таке є можливим лише при зайнятті атомами V позиції $4c$ атомів Ni . Оскільки V ($3d^34s^2$) має менше d -електронів, ніж Ni ($3d^84s^2$), то це генерує дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні акцепторні стани. Саме їхній внесок є визначальним у зменшенні значень питомого опору $\rho(x, T)$ термометричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x=0-0,02$.

Аналіз поведінки рівня Фермі ε_F на ділянці концентрацій $x=0-0,02$ також вказує на збільшення концентрації акцепторних станів у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 15). Якщо у p - $TmNiSb$ рівень Фермі ε_F розташовується на відстані $\varepsilon_F=53,4$ меВ від стелі валентної зони ε_V , то у $Tm_{0,98}V_{0,02}NiSb$ він наблизився до валентної зони на відстань $\varepsilon_F=32,2$ меВ. А таке у напівпровіднику p -типу є можливим лише за умови збільшення концентрації акцепторних станів. За більших концентрацій атомів V на ділянці $0,02 < x \leq 0,04$ значення питомого опору $\rho(x, T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ зростають, а при $x \approx 0,03$ має місце зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ з додатного на від'ємний і електрони стають основними носіями струму за концентрацій $0,03 < x$.

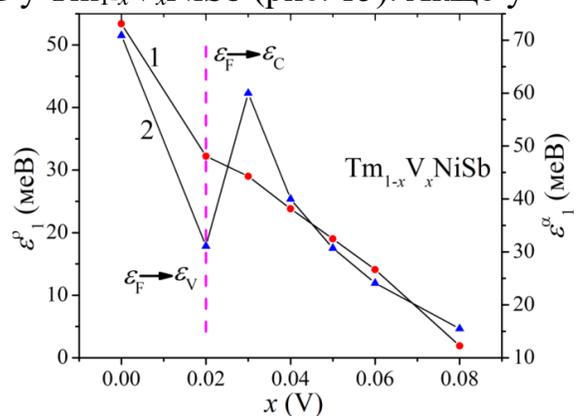


Рис. 15. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ (1) та $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ (2) $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Збільшення значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ на ділянці концентрацій $0,02 < x \leq 0,04$ та зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ є свідченням появи у

напівпровіднику потужного джерела вільних електронів, які захоплюються акцепторами, що приводить до зменшення концентрації дірок. Збільшення концентрації донорних станів супроводжується дрейфом рівня Фермі ε_F до зони провідності ε_C практично за лінійним законом (рис. 15). Так, якщо у $Tm_{0,96}V_{0,04}NiSb$ рівень Фермі ε_F лежав на відстані $\varepsilon_F=24,1$ меВ від дна зони провідності ε_C , то в $Tm_{0,94}V_{0,06}NiSb$ глибина залягання становить $\varepsilon_F=14,1$ меВ. У $Tm_{0,97}V_{0,03}NiSb$ концентрації акцепторних та донорних станів урівноважуються (нульові значення коефіцієнта термо-ерс). За більших концентрацій електрони стають основними носіями струму $Tm_{1-x}V_xNiSb$, що приводить до зменшення значень питомого опору (рис. 14а). Зменшення значень питомого опору $\rho(x,T)$ та від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $0,04 < x$ (рис. 14б) ми пов'язуємо зі збільшенням концентрації вільних електронів. Встановити їхнє походження дозволяють результати структурних досліджень. Так за концентрацій $0,03 < x$ має місце зменшення періоду комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 10б). А таке є можливим при заміщенні атомів Tm ($r_{Tm}=0,174$ нм) на атоми V ($r_V=0,134$ нм). Враховуючи, що V ($3d^34s^2$) має більше d -електронів, ніж Tm ($5d^06s^2$), то в $Tm_{1-x}V_xNiSb$ в забороненій зоні ε_g виникають відповідні донорні стани.

За результатами комплексного дослідження термодинамічних, структурних, кінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $Tm_{1-x}V_xNiSb$, отриманих уведенням до структури p -TmNiSb атомів V шляхом заміщення атомів Tm, виявлено складний характер структурних змін. Показано, що атоми V можуть одночасно у різних співвідношеннях займати різні позиції, генеруючи дефекти акцепторної та донорної природи. Це породжує у забороненій зоні ε_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ відповідні акцепторні та донорні стани. Встановлено механізм формування у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ двох сортів акцепторних станів з різною глибиною залягання: дрібні акцептори, породжені вакансіями у структурі p -TmNiSb, та глибокі акцептори, утворені дефектами при заміщенні у позиції $4c$ атомів Ni на V. Співвідношення концентрацій генерованих дефектів визначає положення рівня Фермі ε_F та механізми електропровідності. Розуміння механізму структурних та енергетичних перетворень у термоелектричному матеріалі $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дозволило моделювати та отримати чутливі елементи перетворювачів температури зі стабільними та відтворюваними характеристиками. У термометричних матеріалах $Tm_{1-x}V_xNiSb$ залежно від концентрації домішки вдалося отримати високі значення питомого опору, а коефіцієнт термо-ерс мав додатні або від'ємні значення, що використано як додатну та від'ємну вітки термоелектричного перетворювача.

Отримані результати дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі термометричних матеріалів $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ і $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ із **запровадженням розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) дозволило підвищити точність моделювання**, а також **отримати лінійку нових чутливих елементів з покращеними метрологічними характеристиками**, що вирішує заявлену наукову проблему розширення діапазону температурних вимірювань з одночасним покращенням їхніх

характеристик. Нижче, як *приклад*, наведено результати досліджень деяких чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. Легування базових напівпровідників p -ErNiSb та p -TmNiSb атомами Sc, Zr та V дозволило за певних концентрацій отримати високі значення електроопору та термо-ерс обох знаків за температур $T=4,2\div 1300$ К.

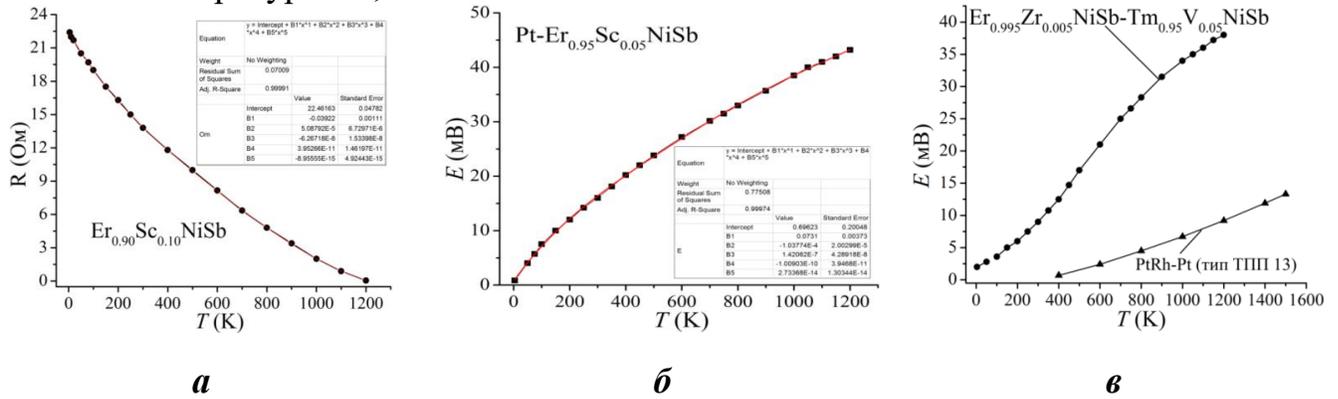


Рис. 16. Функції перетворення термометра опору на основі $\text{Er}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$ (а), термоелектричних перетворювачів $\text{Pt-Er}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$ (б) та $\text{Er}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{NiSb-Tm}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{NiSb}$ (в)

Стабільність роботи отриманих чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є результатом стабільності їхньої кристалічної структури у широкому температурному діапазоні. Нижня межа температурних вимірювань чутливими елементами становить $T=4,2$ К, а верхня – 1300 К. Як *приклад*, для деяких чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів наведено результати досліджень і їхні характеристики (рис. 16).

Як видно з представлених результатів досліджень чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів температурні залежності зміни значень електроопору та термо-ерс є гладкими кривими, що забезпечує однозначність вимірювань температури (рис. 16, табл. 3). Високі значення амплітуди зміни кінетичних властивостей чутливих елементів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є запорукою високої точності температурних вимірювань, яка перевищує усі відомі промислові термометри. Температурний коефіцієнт опору отриманих та досліджених чутливих елементів термометрів опору на основі термометричних матеріалів є більшим від термометрів опору, виготовлених з металів. Більшими значеннями ТКО володіють лише термоперетворювачі на основі напівпровідників, однак вони обмежені відносно низьким діапазоном температур і не забезпечують температурні вимірювання за $T=4,2\div 1300$ К.

Дослідження часової стабільності (ΔT) характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ у залежності від кількості циклів нагрів-охолодження у діапазоні $T=300\div 1300$ К показало, що після 21 термоциклів значення температури, отримані з

вимірювань опору та термо-ерс чутливих елементів перетворювачів, є стабільними у межах $\pm 0,045$ К та $\pm 0,05$ К.

Таблиця 3

Характеристики чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Чутливі елементи термоелектричних перетворювачів температури		Чутливі елементи термометрів опору (контакти платинові)		
Перетворювач	Межі вик., К	Перетворювач	ТКО, K^{-1}	Межі вик., К
Pt- $Er_{0.90}Sc_{0.10}NiSb$	4,2÷1300	$Er_{0.90}Sc_{0.10}NiSb$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt- $Er_{0.995}Zr_{0.005}NiSb$	4,2÷1300	$Er_{0.95}Sc_{0.05}NiSb$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
ПП- $Er_{0.95}Zr_{0.05}NiSb$	4,2÷1300	$Er_{0.995}Zr_{0.005}NiSb$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
ПП- $Er_{0.93}Zr_{0.07}NiSb$	4,2÷1300	$Er_{0.99}Zr_{0.01}NiSb$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
ПП- $Tm_{0.97}V_{0.03}NiSb$	4,2÷300	$Tm_{0.96}V_{0.04}NiSb$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
ПП- $Tm_{0.95}V_{0.05}NiSb$	4,2÷1300	$Tm_{0.93}V_{0.07}NiSb$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
ПП- $Tm_{0.92}V_{0.08}NiSb$	4,2÷1300	$Tm_{0.95}V_{0.05}NiSb$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$Er_{0.995}Zr_{0.005}NiSb$ - $Tm_{0.95}V_{0.05}NiSb$	4,2÷1300	$Tm_{0.97}V_{0.03}NiSb$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$Er_{0.95}Sc_{0.05}NiSb$ - $Er_{0.99}Zr_{0.071}NiSb$	4,2÷1300	$Tm_{0.92}V_{0.08}NiSb$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300

Отже, отримані чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів володіють стабільними та відтворюваними характеристиками за температур $T=4,2\div 1300$ К.

У н'ятому розділі «Моделювання, отримання та дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового термометричного матеріалу $VFeSb$ » наведено результати моделювання, отримання та дослідження лінійки чутливих елементів з покращеними метрологічними і експлуатаційними характеристиками, отриманих з матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ шляхом легування n - $VFeSb$ атомами Ti у різний спосіб.

Для отримання чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ з прогнозованими та стабільними властивостями спочатку досліджено властивості базового напівпровідника n - $VFeSb$, зокрема, структурні, енергетичні, термодинамічні, кінетичні та магнітні. Це дозволить зрозуміти фізичні процеси при легуванні n - $VFeSb$ для отримання матеріалів чутливих елементів.

Рентгенівський аналіз не виявив відхилень від упорядкованого варіанту розташування атомів у структурі n - $VFeSb$. На цій основі проведено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS n - $VFeSb$, а порівняльний аналіз з результатами структурних досліджень показав наявність вакансій у позиції атомів Sb . Оскільки атоми Sb формують валентну зону n - $VFeSb$, то рівень Фермі ε_F лежить в забороненій зоні ε_g біля провідності ε_C (рис. 17а). При цьому формула базового матеріалу $VFeSb$ трансформується у $VFeSb_{1-z}$, де z – кількість вакансій у позиції Sb .

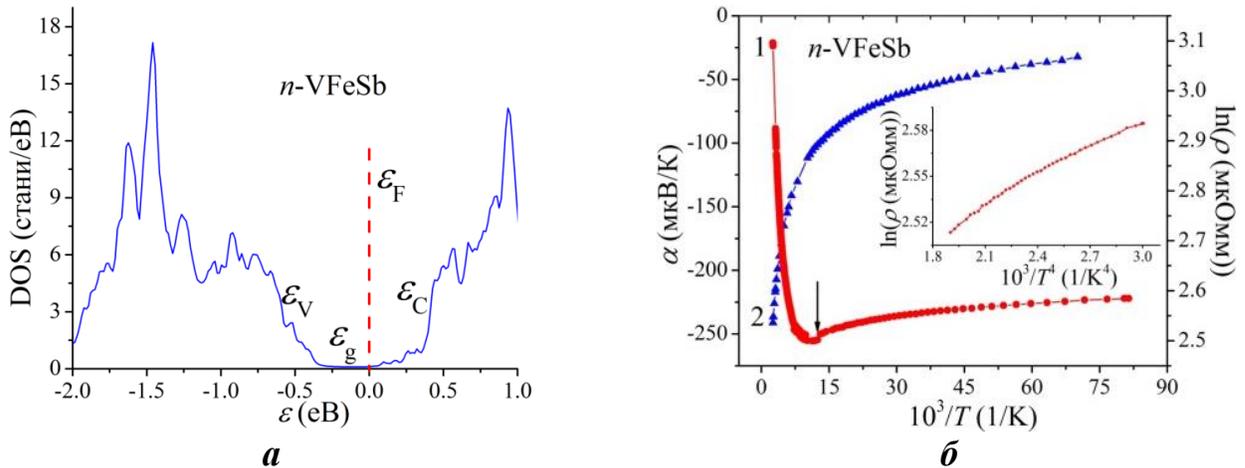


Рис. 17. Розрахунок DOS (а) та температурні залежності $\ln(\rho(1/T))$ (1) і $\alpha(1/T)$ (2) (\bar{b}) n -VFeSb. Вставка \bar{b} : залежність $\ln(\rho(1/T^{1/4}))$ у діапазоні $T=12\div 80$ К

Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ n -VFeSb (рис. 17 \bar{b}) є типовими для напівпровідників, а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ вказують на електрони як основних носіїв струму, що співпадає з результатами моделювання (рис. 17а). З ростом температури ($T > 80$ К) активаційна провідність переходить у металічну, рівень Фермі ϵ_F переходить у зону провідності ϵ_C , а опір $\rho(T)$ зростає через механізми розсіювання.

Розрахунок ізоповірки електронної густини (рис. 18а) виявив її локалізацію між атомами Fe та Sb. Така локалізація свідчить про наявність ковалентних зв'язків, що є характерним для напівпровідників. Аналіз функції локалізації електрона також показує підвищену локалізацію електронної густини між атомами V та Fe (рис. 18 \bar{b}), що також свідчить про високу частку ковалентної складової у хімічному зв'язку.

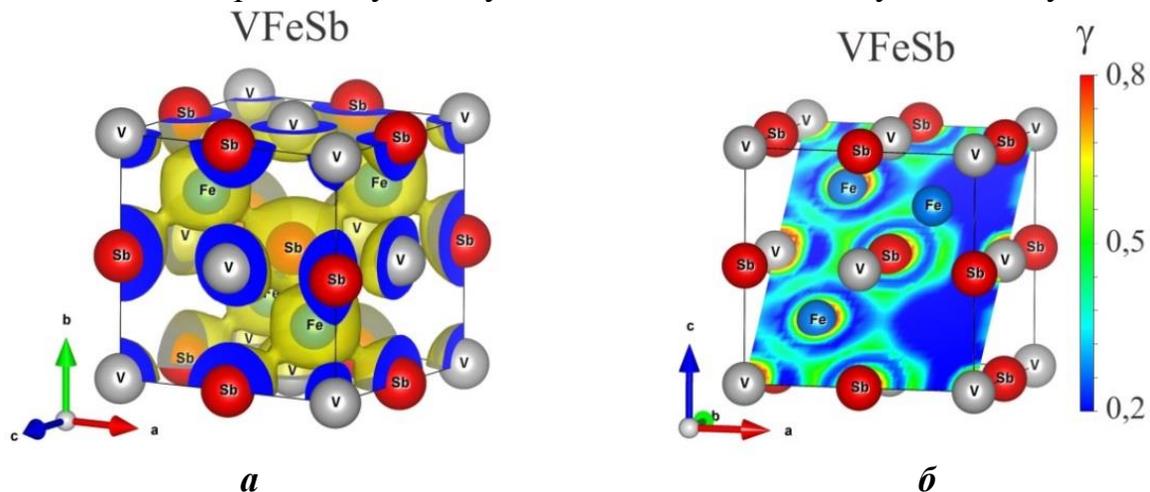


Рис. 18. Розрахунок ізоповірки електронної густини ($0,064$ е/ 10^3 нм 3) (а) та розподілу функції локалізації електрона (\bar{b}) у базовому матеріалі n -VFeSb

Отже, структура базового напівпровідникового матеріалу n -VFeSb є упорядкованою, що дозволяє отримувати матеріали із заданими властивостями.

Комплексне дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі n -VFeSb включало дослідження кристалічної та електронної структур, а також проведення термодинамічних (рис. 19а), електрофізичних та магнітних досліджень. Розглянемо для прикладу властивості чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$, отриманого легуванням n -VFeSb атомами Ti, уведеними у структуру заміщенням атомів V. Оскільки V ($3d^34s^2$) має більше $3d$ -електронів, ніж Ti ($3d^24s^2$), прогнозували зміну типу провідності з електронного у n -VFeSb до p -типу у $V_{1-x}Ti_xFeSb$, що дозволило отримати обидві вітки термопари.

Моделювання термодинамічного потенціалу Гібса $\Delta G(x)$ для упорядкованої структури $V_{1-x}Ti_xFeSb$ показує енергетичну доцільність його утворення до $x \approx 0,25$ (рис. 19а). Моделювання поведінки функції локалізації електрона у $V_{0,75}Ti_{0,25}FeSb$ (рис. 19б) демонструє, що електронна густина між Ti та Fe зсувається до атомів Fe. Це зумовлено більшою відносною електронегативністю V у порівнянні з Ti.

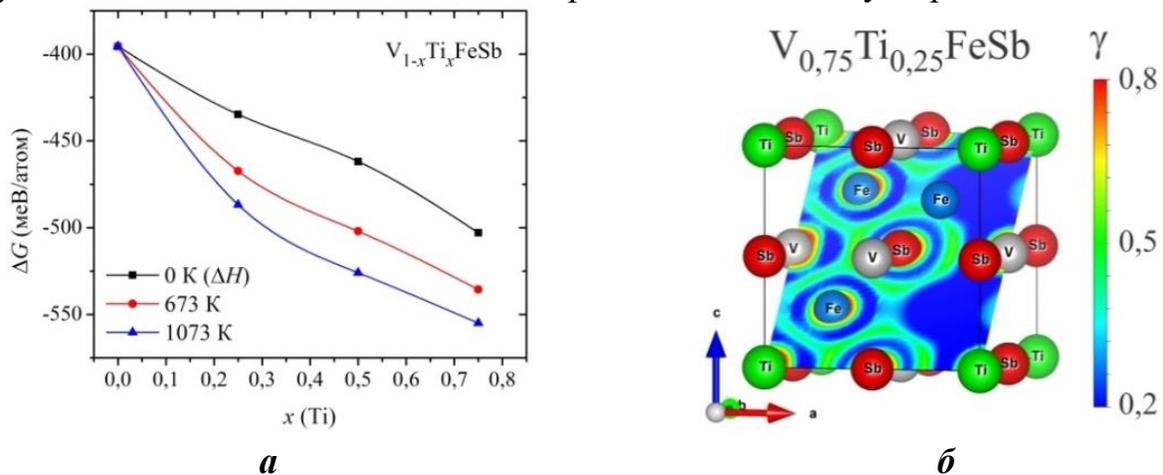


Рис. 19. Зміна значень термодинамічного потенціалу Гібса $\Delta G(x)$ $V_{1-x}Ti_xFeSb$ за різних температур (а) та розподіл функції локалізації електрона для термометричного матеріалу $V_{0,75}Ti_{0,25}FeSb$ (б)

Для упорядкованого варіанту моделі структури термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 20).

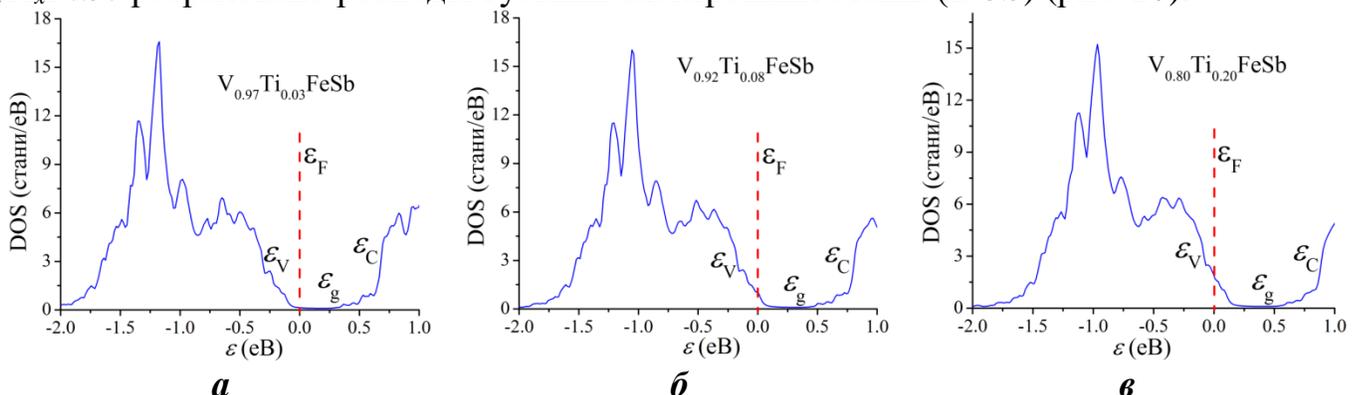


Рис. 20. Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ для упорядкованого варіанту структури

Результати моделювання засвідчують, що за концентрації атомів Ti, $x=0,03$, змінюється тип провідності з електронного на дірковий, а рівень Фермі ε_F лежить біля валентної зони ε_V . Отримані результати узгоджуються з даними експерименту, які наведено нижче. У напівпровідниковому матеріалі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ за концентрації $x \approx 0,08$ рівень Фермі ε_F знайде у валентну зону ε_V .

Моделювання властивостей $V_{1-x}Ti_xFeSb$ (рис. 21а) також вказує на зміну типу провідності. При цьому, як показують розрахунки, питомий електроопір $\rho(x, T)$ $V_{1-x}Ti_xFeSb$ зростає (рис. 21б), вказуючи на зменшення концентрації вільних носіїв.

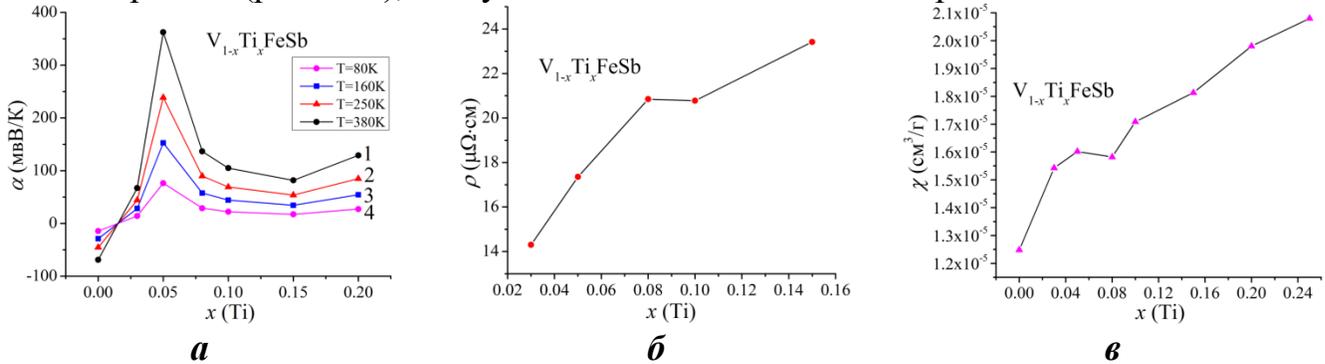


Рис. 21. Моделювання поведінки $\alpha(x, T)$ (а), (б) $\rho(x)$ та $\chi(x)$ (в) для упорядкованої структури термометричного матеріалу термоперетворювачів $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Моделювання питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (рис. 21в) свідчить, що термометричний матеріал $V_{1-x}Ti_xFeSb$ є парамагнетиком Паулі, а отже функції перетворення чутливих елементів термоперетворювачів на його основі є нечутливими до дії зовнішнього магнітного поля.

Для упорядкованого варіанту моделі структури $n-VFeSb$ розрахована зміна періоду комірки a (рис. 22).

Моделювання показало, експериментально отримані значення періоду комірки a базового напівпровідника $n-VFeSb$ є меншими, ніж отримані з розрахунків: $a_{екс.} = 0,5818$ нм і $a_{мод.} = 0,5827$ нм. Відсутність атомів у будь-якій позиції деформує та зменшує період комірки. Отже різниця у значеннях періоду комірки $n-VFeSb$ є доказом стосовно присутності вакансій у позиції $4b$ атомів Sb.

Мікросондовий аналіз поверхні зразків $V_{1-x}Ti_xFeSb$ виявив дефіцит атомів Sb на $\sim 1\%$, що пояснює наявність вакансій у позиції $4b$ атомів Sb.

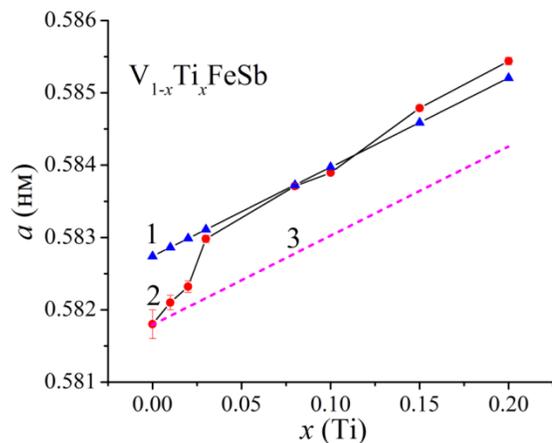


Рис. 22. Зміна періоду комірки $a(x)$ $V_{1-x}Ti_xFeSb$: 1 – розрахунок; 2 – експеримент; 3 – припущення

Оскільки атомний радіус Ti ($r_{\text{Ti}}=0,146$ нм) є більшим за такий V ($r_{\text{V}}=0,135$ нм) в експерименті отримали збільшення значень періоду комірки $a(x)$ термометричного матеріалу $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ (рис. 22, крива 2). Оскільки відсутність атомів у будь-якій позиції деформує та зменшує період комірки, то різниця у значеннях періоду $n\text{-VFeSb}$ є доказом наявності вакансій у позиції атомів Sb.

Цікавою є поведінка періоду комірки $a(x)$ $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ за концентрацій $0 \leq x \leq 0,03$. Якщо у $n\text{-VFeSb}$ існують вакансії в позиції Sb, то у $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ число таких вакансій мало би бути незмінним. А тому зміна $a(x)$ $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ описувала би залежність, яка виходить з точки $a_{\text{екс}}$ і є паралельною розрахованій (рис. 22, крива 3). Як можемо бачити з рис. 22, за концентрацій $0 \leq x \leq 0,03$ кут нахилу залежності $a(x)$ $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ є більшим, ніж дають результати моделювання. Враховуючи, що атомний радіус Ti є більшим за такий у V та Fe ($r_{\text{Fe}}=0,127$ нм) і менший від Sb ($r_{\text{Sb}}=0,159$ нм), то ріст залежності $a(x)$ $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ вказує на структурні зміни, викликані у позиції атомів Sb. Оскільки залежність зміни періоду комірки $a(x)$ $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ за концентрацій $x \geq 0,03$ є близькою до розрахованої при заміщенні V на Ti, то можемо припустити наявність кількох структурних змін за концентрацій $0 \leq x \leq 0,03$. Так заміщення атомів V на Ti генерує у $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ донорні стани (V має менше $3d$ -електронів, ніж Ti). Такі структурні зміни дозволяють скорегувати формулу термометричного матеріалу $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$, яка трансформується у $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}_{1-z}$, де z – число вакансій у позиції Sb.

Результати досліджень питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ наведені на рис. 23.

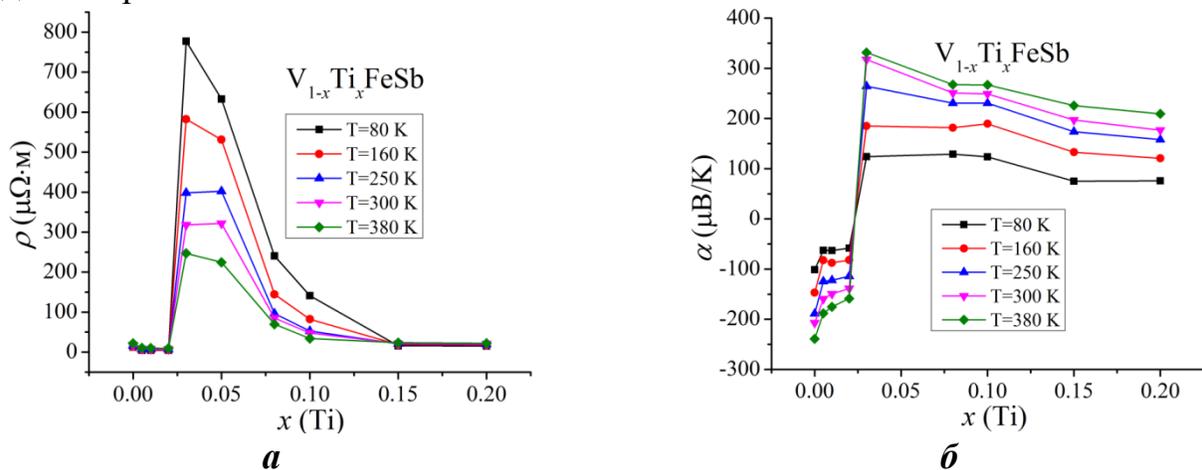


Рис. 23. Зміна питомого опору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$

За концентрацій $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$, $x \leq 0,03$, рівень Фермі ε_{F} лежить у зоні провідності ε_{C} , а ріст електропровідності вказує на збільшення концентрації електронів. Отже, у $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ одночасно генеруються акцепторні та донорні стани. За концентрацій $x=0,03 \div 0,05$ значення питомого опору $\rho(x, T)$ (рис. 23а) зростають, при цьому змінюється тип провідності $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ і дірки є основними носіями, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 23б, 24а). Одночасно зростає ступінь компенсації $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$, про що свідчить ріст залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$ за

концентрацій $x=0\div 0,02$ (рис. 23б). При $x=0,03$ маємо максимальні значення амплітуди модуляції флуктуації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$, в якого основними носіями є дірки (додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$).

У $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $0,03 < x \leq 0,20$, концентрація акцепторних станів є більшою за концентрацію донорних, що зменшує ступінь компенсації, а амплітуда модуляції великомасштабної флуктуації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ зменшуються (рис. 24б).

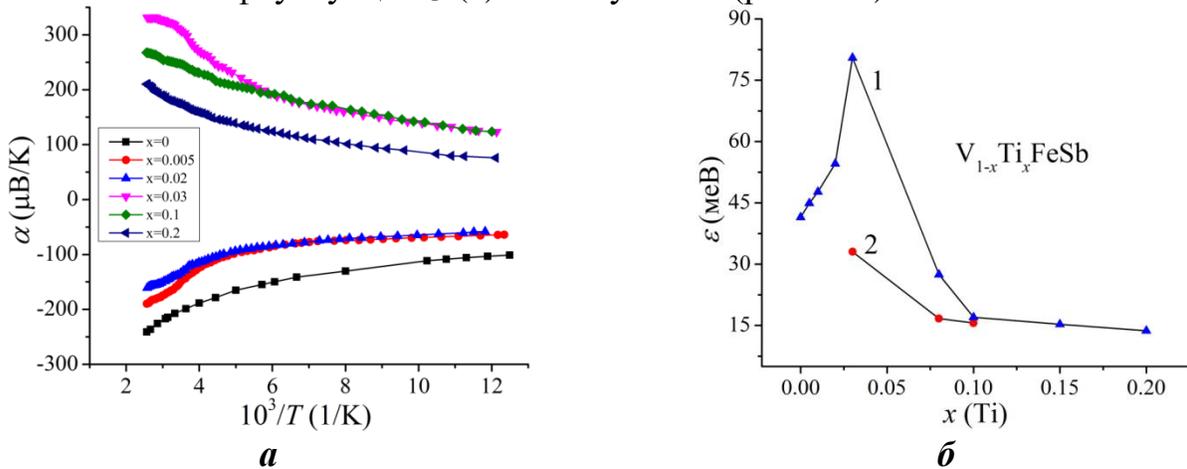


Рис. 24. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (а) та енергій активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (1) і $\varepsilon_1^\rho(x)$ (2) (б) матеріалів чутливих елементів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Висновок про зміну положення рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g $V_{1-x}Ti_xFeSb$ при його рухові до валентної зони ε_V , яку перетне, зроблено на основі зміни енергії активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ (рис. 24б). Можемо бачити, що значення енергії активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ зменшуються від $\varepsilon_1^\rho(x)$ ($x=0,03$)=33,1 меВ до $\varepsilon_1^\rho(x)$ ($x=0,10$)=15,1 меВ. За концентрації $x > 0,10$ провідність термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ носить металічний характер, що свідчить про перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони ε_V .

На рис. 25а представлено заключні результати моделювання структурних дефектів $V_{1-x}Ti_xFeSb$, які показують динаміку зміни дефектів, що відповідає результатам експериментальних вимірювань. Дослідження властивостей чутливих елементів перетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ показало одночасне генерування донорних та акцепторних станів, які визначають механізм електропровідності. Встановлено, що донорні стани у базовому напівпровіднику $n-VFeSb$ виникають у результаті появи вакансій у позиції $4b$ атомів Sb , а його легування атомами Ti супроводжується наступними структурними перетвореннями:

а) поява структурних дефектів акцепторної природи у позиції $4a$ атомів Ti та відповідних акцепторних станів у забороненій зоні ε_g $V_{1-x}Ti_xFeSb$;

б) за концентрацій $0 \leq x \leq 0,03$ у $V_{1-x}Ti_xFeSb$ відбувається зменшення кількості донорних станів у результаті ліквідації вакансій у позиції $4b$ атомів Sb ;

в) вакансій у позиції $4c$ атомів Fe генерують у забороненій зоні ε_g донорні стани.

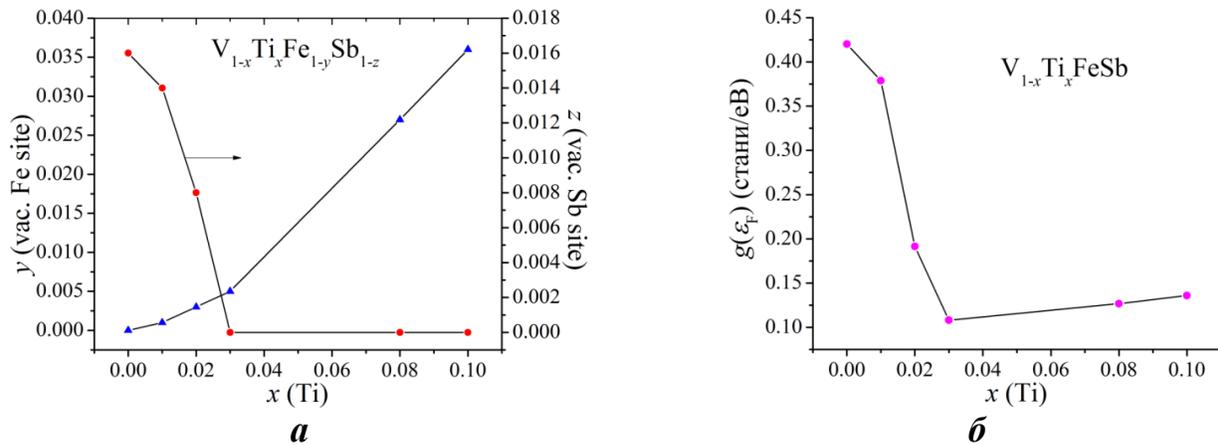


Рис. 25. Зміна концентрації структурних дефектів (а) та густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ (б) за наявності структурних дефектів $V_{1-x}Ti_xFe_{1-y}Sb_{1-z}$

Комплексне дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ встановило можливість генерування дефектів донорної і/або акцепторної природи та появи у забороненій зоні ϵ_g відповідних енергетичних станів. Співвідношення іонізованих донорів та акцепторів визначає у $V_{1-x}Ti_xFeSb$ положення рівня Фермі ϵ_F , а керування його положенням здійснюється відповідним легуванням напівпровідника та дозволяє прогнозовано змінювати значення електроопору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$. Це дає змогу отримати термометричні матеріали зі стабільними властивостями за температур $1,7 \div 1300$ К та побудувати на їхній основі чутливі елементи термоперетворювачів, функції перетворення яких є не чутливими до дії магнітного поля. Зміна знака коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $V_{1-x}Ti_xFeSb$ дозволяє отримати додатну та від'ємну вітки термоелектричного перетворювача (термопари).

Отже, отримано лінійку чутливих елементів перетворювачів температури на основі нових термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ для температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні з одночасним покращенням їхніх характеристик, зокрема, метрологічних та експлуатаційних. Нижче, для прикладу, показано результати досліджень деяких чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. Легування n - $VFeSb$ атомами Ti у різний спосіб дозволило за певних концентрацій отримати у температурному діапазоні $T=4,2 \div 1300$ К високі значення електроопору та термо-ерс. У першому випадку домішкові атоми Ti уведено до структури n - $VFeSb$ шляхом заміщення у атомів V , а у другому випадку – шляхом заміщення атомів Fe .

Як видно з представлених результатів досліджень чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ (рис. 26, табл. 4) температурні залежності зміни електроопору та термо-ерс є гладкими кривими, що забезпечує однозначність вимірювань.

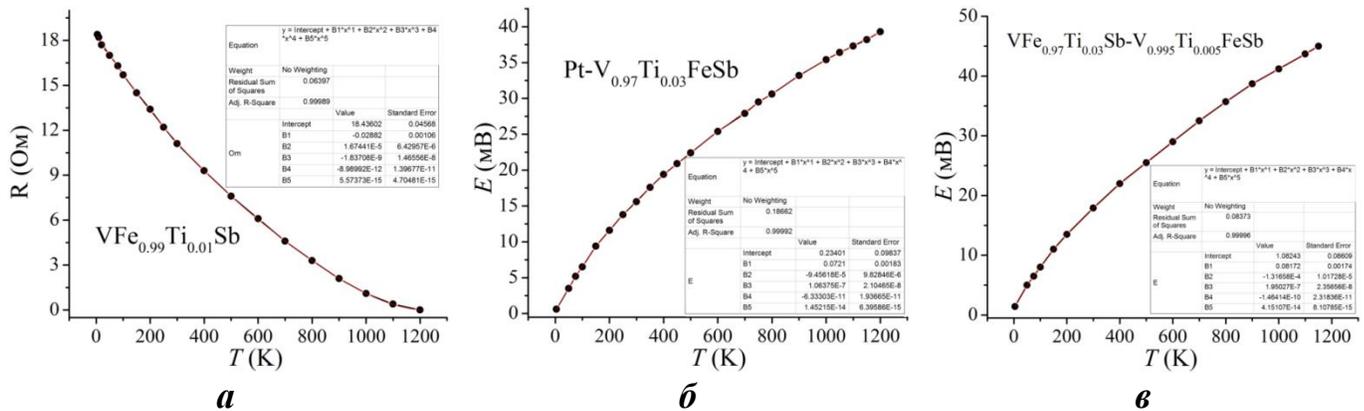


Рис. 26. Функції перетворення термометра опору на основі $VFe_{0.99}Ti_{0.01}Sb$ (а), термоелектричних перетворювачів $Pt-V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$ (б) та $VFe_{0.97}Ti_{0.03}Sb-V_{0.995}Ti_{0.005}FeSb$ (в)

Таблиця 4

Характеристики чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Чутливі елементи термоелектричних перетворювачів температури		Чутливі елементи термометрів опору (контакти платинові)		
Перетворювач	Межі вик., К	Перетворювач	ТКО, K^{-1}	Межі вик., К
$Pt-V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$	4,2÷1300	$V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$Pt-V_{0.92}Ti_{0.08}FeSb$	4,2÷1300	$V_{0.92}Ti_{0.08}FeSb$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$Pt-V_{0.90}Ti_{0.10}FeSb$	4,2÷1300	$V_{0.90}Ti_{0.10}FeSb$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$Pt-VFe_{0.97}Ti_{0.03}Sb$	4,2÷1300	$V_{0.95}Ti_{0.05}FeSb$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$Pt-VFe_{0.95}Ti_{0.05}Sb$	4,2÷300	$VFe_{0.97}Ti_{0.03}Sb$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$PP-V_{0.98}Ti_{0.02}FeSb$	4,2÷1300	$VFe_{0.95}Ti_{0.05}Sb$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$PP-V_{0.995}Ti_{0.005}FeSb$	4,2÷1300	$VFe_{0.99}Ti_{0.10}Sb$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$PP-VFe_{0.98}Ti_{0.02}Sb$	4,2÷1300	$VFe_{0.85}Ti_{0.15}Sb$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
$VFe_{0.97}Ti_{0.03}Sb-V_{0.995}Ti_{0.005}FeSb$	4,2÷1300	$VFe_{0.995}Ti_{0.005}Sb$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300

Високі значення амплітуди зміни кінетичних властивостей отриманих чутливих елементів термоперетворювачів є запорукою високої точності температурних вимірювань. Досліджені чутливі елементи термоелектричних перетворювачів мають високу чутливість та швидкодію до температурних коливань, яка перевищує усі відомі промислові термомпари.

Температурний коефіцієнт опору отриманих та досліджених чутливих елементів термометрів опору на основі термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ є більшим від термометрів опору, виготовлених з металів. Більшими значеннями ТКО володіють лише термоперетворювачі на основі напівпровідників,

однак вони обмежені відносно низьким діапазоном робочих температур і не забезпечують вимірювання температури за $T=4,2\div 1300$ К. Дослідження часової стабільності (ΔT) характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ залежно від числа циклів нагрів-охолодження у діапазоні $T=300\div 1300$ К показало, що після 21 термоциклів значення температури, отримані з вимірювань опору та термо-ерс чутливих елементів перетворювачів, є стабільними з непевностями $\pm 0,04$ К та $\pm 0,05$ К, відповідно. Отже, отримані чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ володіють стабільними та відтворюваними характеристиками у діапазоні $T=300\div 1300$ К.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі наведено **обґрунтування та нове вирішення важливої науково-технічної проблеми** підвищення точності та стабільності температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні, що виявляється у *розвитку фізичних засад* створення чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками та *розроблення принципів* керування ними шляхом запровадженням *сучасних методів* моделювання їхніх властивостей.

1. *Розвинуто принципи керування* термометричними характеристиками (функціями перетворення) чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів (інтерметалідів) *шляхом використання сучасних методів моделювання*, зокрема, лінійного методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) та циклічного покрокового корегування початкових умов розрахунків з параметрами експериментальних вимірювань функцій перетворення, що дозволило підвищити точність моделювання і отримати чутливі елементи термоперетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

2. *Вперше запроваджено моделювання* властивостей досліджених матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, зокрема, питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α , питомої магнітної сприйнятливості χ , термодинамічних властивостей, зокрема, ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ та вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца), розподілу густини електронних станів (DOS), ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F , структурних параметрів шляхом *запровадження* розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT) за допомогою пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4, що дозволило підвищити точність моделювання та встановити умови існування однозначних залежностей функцій перетворення, межі існування та використання матеріалів термоперетворювачів, а також отримати чутливі елементи

термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

3. *Вперше експериментально встановлено* закономірності функцій перетворення отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс у широкому температурному діапазоні. Часова стабільність та відтворюваність термометричних характеристик отриманих чутливих елементів досліджувалася шляхом вимірювання зміни значень електроопору та термо-ерс впродовж календарного року після 25 циклів нагрів-охолодження в інтервалі 300÷1300 К. Було встановлено, що значення електроопору та термо-ерс залишалися стабільними з непевностями $\pm 0,015$ К та $\pm 0,025$ К, відповідно, що дозволяє рекомендувати їх для температурних вимірювань. Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлені з термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ та $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ можуть використовуватися для температурних вимірювань за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі в діапазоні температур 4,2–1300 К.

4. *Вперше отримана лінійка* чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками у діапазоні 4,2–1300 К, в яких залежно від знака термо-ерс провідників формувалася термоелектрична пара **платина-термометричний матеріал, платиноройд-термометричний матеріал або термометричний матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2)**. Отримані чутливі елементи термоелектричних перетворювачів підвищують чутливість у 3÷5 разів, а також дозволяють одним термометром вимірювати температуру в діапазоні 4,2–1300 К. Відношення термо-ерс термоперетворювачів з отриманих чутливих елементів до діапазону температурних вимірювань перевищують сучасні промислові термопари.

5. *Вперше отримана лінійка* чутливих елементів термометрів опору на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними залежностями та високими значеннями температурного коефіцієнта опору (ТКО), що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром від 4,2 до 1300 К. ТКО отриманих чутливих елементів термометрів опору у 4-6 разів перевищує ТКО чутливих елементів, виготовлених з металів, а відомі напівпровідникові термометри опору не застосовуються для вимірювання середніх та високих температур.

6. Результати дисертаційного дослідження *впроваджені та використовуються* в ПрАТ НВО “Термоприлад”, м. Львів, Акт про впровадження від 25.01.2024 р.; АТ “Львівський хімічний завод”, м. Львів, Акт про впровадження від 07.02.2024 р.; у навчальному процесі та при виконанні науково-дослідних робіт у Національному університеті “Львівська політехніка” на кафедрах інформаційно-вимірювальних технологій (Акт про впровадження від 20.02.2024 р.) та електронних засобів інформаційно-комп’ютерних технологій (Акт про впровадження від 15.02.2024 р.).

Публікації, які відображають основний зміст дисертації

Публікації у журналах, що індексуються у SCOPUS:

1. Romaka V.A. Study of the structural, electrokinetic and magnetic characteristics of the $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ semiconductor / V A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, V. Krayovskyy, A. Horyn, P. Klyzub, **V. Pashkevych** // Phys. Chem. Solid State. – 2020. – Vol. 21, № 4. – P. 689–694. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.689-694>.
2. Romaka V.A. Features of structural, energetic, electrokinetic investigation of energy and electrokinetic characteristics of thermoelectric material $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, I.M. Romaniv, **V.Z. Pashkevych**, A.Ya. Horpeniuk // J. Thermoelectricity. – 2020. – Vol. 3. – P. 5–18. DOI: http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2020_03_en.pdf.
3. Romaka L. Synthesis and electrical transport properties of $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ semiconducting solid solution / L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, P. Klyzub, **V. Pashkevych**, A. Horyn, P. Garanyuk // Phys. Chem. Solid State – 2021. – Vol. 22, № 1. – P. 146–152. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.146-152>.
4. Konyk M. Phase equilibria in the Gd–Cr–Ge system at 1070 K / M. Konyk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, **V. Pashkevych**. // Phys. Chem. Solid State. – 2021. – Vol. 22, N 2. – P. 248–254. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.248-254>.
5. Stadnyk Yu. Modeling of Structural and Energetic Parameters of $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ Semiconductor / Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka, L. Romaka, P. Klyzub, **V. Pashkevich**, // Phys. Chem. Solid State. – 2021. – Vol. 22, № 3. – P. 509–515. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.3.509-515>.
6. Romaka V.A. Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, **V.Z. Pashkevich**, V.V. Romaka, A.M. Horyn, P.Yu. Demchenko // J. Thermoelectricity. – 2021. – Vol. 1. – P. 32–50. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_01_en.pdf.
7. Romaka V.A. Investigation of properties of new thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, P.Yu. Demchenko, L.P. Romaka, **V.Z. Pashkevich**, A.M. Horyn, A.Ya. Horpeniuk // J. Thermoelectricity. – 2021. – Vol. 2. – P. 18–30. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_02_en.pdf.
8. Romaka L. Phase equilibrium diagram of the Hf–Fe–Sn system at 1070 K / L. Romaka, V.V. Romaka, Yu. Stadnyk, **V. Pashkevych** / Phys. Chem. Solid State. – 2021. – Vol. 22, № 4. – P. 761–766. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.761-766>.
9. Romaka V.A. Investigation of Thermoelectric Material Based on $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ Solid Solution. I. Experimental Results / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, **V. Pashkevich**, H. Nychporuk, P. Garanyuk // Phys. Chem. Solid State. – 2022. – Vol. 23, № 2. – P. 235–241. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.235-241>.
10. Romaka V.A. Investigation of thermoelectric material based $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution. II. Modeling of characteristics / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka,

- V.V. Romaka, P. Demchenko, **V. Pashkevich**, A. Horyn // Phys. Chem. Solid State. – 2022. – Vol. 23, № 3. – P. 497–504. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.497-504>.
11. Romaka V.V. Features of mechanisms of electrical conductivity in semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, P.Yu. Demchenko, **V.Z. Pashkevich**, A.M. Horyn // Ukr. J. Phys. – 2022. – Vol. 67, № 5. – P. 370–379. <https://doi.org/10.15407/ujpe67.5.370>.
12. Romaka V.A. Peculiarities of structural, kinetic, energetic and magnetic properties semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, P. Demchenko, A. Horyn, **V. Pashkevych**, P. Haraniuk // Phys. Chem. Solid State. – 2023. – Vol. 24, № 1. – P. 84–91. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.84-91>.
13. Romaka V.V. Features of the generation of the energy states in the semiconductor $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Y.O. Plevachuk, **V.Z. Pashkevich**, P.I. Haraniuk // Ukr. J. Phys. – 2023. – Vol. 68, № 4. – P. 274–283. <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.274>.
14. Romaka V.A. Research of the thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$: modeling of properties / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.O. Plevachuk, V.V. Romaka, A.M. Horyn, **V.Z. Pashkevych**, A.V. Zelinskiy // J. Thermoelectricity. – 2022. – Vol. 1. – P. 28–40. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2022_01_en.pdf.
15. Romaka V.V. Modelling of the properties of the semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ in the presence of magnetic ordering / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, Yu. Plevachuk, A. Horyn, **V. Pashkevych**, P. Haraniuk // Phys. Chem. Solid State. – 2023. – Vol. 24, № 3. – P. 503–508. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.503-508>.
16. Stadnyk Yu. Experimental studies of a new thermoelectric material based on semiconductor solid solution $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ / Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, **V. Pashkevych** // Phys. Chem. Solid State. – 2024. – Vol. 25, № 1. – P. 157–163. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.157-163>.

Публікації у наукових фахових виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз

17. Krayovsky V. Kinetic and energetic performances of thermometric material $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$: modeling and experiment / V. Krayovsky, **V. Pashkevych**, A. Haranuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 1. – P. 19–25. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.01.019>. (*Index Copernicus*).
18. Krayovsky V. Research of thermoelectric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. I. Modeling of performances / V. Krayovsky, **V. Pashkevych**, A. Horpenuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V. Romaka // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 2. – P. 16–21. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.02.016>. (*Index Copernicus*).

19. Krayovskyy V. Study of thermometric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. II. Experimental results / V. Krayovskyy, **V. Pashkevych**, A. Horpenuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 3. – P. 5–11. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.03.005>. (*Index Copernicus*).
20. Krayovskyy V. Features simulation of characteristics of thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V. Krayovskyy, **V. Pashkevych**, A. Horpenuk, V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 4. P. 12–17. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.04.012>. (*Index Copernicus*).
21. **Pashkevych V.** Studies of thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ / V. Pashkevych, V. Krayovskyy, M. Rokomanyuk, P. Haranuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, D. Fruchart // Measuring equipment and metrology. – 2022. – Vol. 83, № 1. P. 10–16. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2022.01.010>. (*Index Copernicus*).
22. **Pashkevych V.** Characteristics of thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V. Pashkevych, V. Krayovskyy, A. Horpenyuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka // Measuring equipment and metrology – 2022. – Vol. 83, № 2. P. 21–25. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2022.02.021>. (*Index Copernicus*).
23. **Pashkevych V.** Investigation of sensitive elements of temperature transducers based on thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V. Pashkevych, V. Krayovskyy, P. Haranuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology – 2022. – Vol. 83, № 3. P. 16–22. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2022.03.016>. (*Index Copernicus*).
24. Krayovskyy V. Sensitive elements of temperature converters based on $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ thermometric material / Krayovskyy V., Rokomanyuk M., Luzhetska N., **Pashkevych V.**, Romaka V., Stadnyk Yu., Romaka L., Horyn A. // Measuring equipment and metrology – 2023. – Vol. 84, № 1. P. 11–17. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2023.01.011>. (*Index Copernicus*).
25. Стадник Ю. В. Енергетичні та електрокінетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ / Ю. В. Стадник, Л.П. Ромака, В.А. Ромака, М.Б. Коник, **В.З. Пашкевич**, А.М. Горинь, М.В. Рокоманюк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2021. – Вип. 62(1). – С. 88–98. DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.088>.
26. Горинь А. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / А. Горинь, Ю. Стадник, Л. Ромака, П. Демченко, **В. Пашкевич**, М. Коник // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2022. – Вип. 63. – С. 134–142. DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.134>.
27. Пашкевич В.З. Особливості моделювання характеристик термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / **В.З. Пашкевич**, П.І. Гаранюк, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, М.В. Рокоманюк, Л.П. Ромака, А.М. Горинь // Комп'ютерні технології друкарства – 2022. № 1 (47). – С. 191–199. DOI: <https://doi.org/10.32403/2411-9210-2022-1-47-191-199>.

- 28.** Пашкевич В.З. Комп'ютерне моделювання властивостей термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / **В.З. Пашкевич**, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, П.І. Гаранюк, А.Я. Горпенюк, А.М. Горинь // Комп'ютерні технології друкарства – 2022. № 2 (48). – С. 232–244. DOI: <https://doi.org/10.32403/2411-9210-2022-2-48-232-244> .
- 29.** Стадник Ю.В. Дослідження властивостей напівпровідника $n\text{-TiNiS}$, легованого донорною домішкою Nb / Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, В.А. Ромака, П.Ю. Демченко, **В.З. Пашкевич**, П.І. Гаранюк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2023. – Вип. 64. – С. 120–127. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.120> .
- 30.** Ромака Л.П. Особливості структурних, кінетичних та енергетичних властивостей твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ / Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2023. – Вип. 64. – С. 128–135. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.128> .

Публікації, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

- 31.** Romaka V.A. Features of structural, thermodynamic, energetic, kinetic and magnetic characteristics of $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, **V.Z. Pashkevych**, M.V. Rokomanuk // Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys. Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 87.
- 32.** Stadnyk Yu.V. Investigation of semiconductive thermoelectric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, V.V. Romaka, M.V. Rokomanuk, **V.Z. Pashkevych** // Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys. Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 88.
- 33.** Горинь А.М. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ / А.М. Горинь, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, І.М. Романів, **В.З. Пашкевич** // Матеріали V Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 15 квітня, 2021, Житомир. – 2021. – С. 156–157.
- 34.** Стадник Ю. Структурні, термодинамічні, енергетичні та кінетичні характеристики твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Ю. Стадник, В. Ромака, А. Горинь, Л. Ромака, П. Клизуб, **В. Пашкевич** // Зб. наук. праць XVIII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2021”. 31 травня-2 червня, 2021, Львів. – 2021. – С. Н8.
- 35.** Стадник Ю.В. $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Матеріали II Міжнар. конф. “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1-3 червня, 2022. Луцьк, Україна. – 2022. – С. 62-65. **36.** Ромака Л.П. Моделювання характеристик термоелектричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Л.П. Ромака, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, А.М. Горинь, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк, П.Ю. Демченко // Матеріали II Міжнар. конф. “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1-3 червня, 2022. Луцьк, Україна. – 2022. – С. 81-84. **37.** Ромака Л.П. Моделювання характеристик твердого

розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 05 жовтня, 2022, Житомир. Україна. – 2022. – С. 47–48.

38. Стадник Ю.В. Експериментальні дослідження твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 05 жовтня, 2022, Житомир. Україна. – 2022. – 50–51.

39. Ромака Л.П. Моделювання властивостей фази пів-Гейслера $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за різного валентного стану ванадія / Л.П. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, **В.З. Пашкевич** // Матеріали III Міжнар. конф. “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1–3 червня, 2023. Луцьк, Україна. – 2023. – С. 86-89.

40. Stadnyk Yu. Features of the kinetic properties of the half-Heusler phase $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ / Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, **V. Pashkevych** / Abstract XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic compounds. Lviv, Ukraine, September, 25–28. – 2023. – P. 123.

41. Стадник Ю.В. Дослідження властивостей твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ / Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, В.А. Ромака, А.М. Горинь, **В.З. Пашкевич** // Матеріали VII Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 01 травня, 2024, Житомир. Україна. – 2024. – с. 96–97.

42. Romaka L. Research of new thermoelectric material $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ / L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Horyn, V.A. Romaka, **V. Pashkevych** / Abstract XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine. Uzhhorod 3-6 June 2024. – P. 89.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

43. Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, П.Ю. Демченко, А.М. Горинь, **В.З. Пашкевич**. Термоелектричний сплав на основі олова. *Патент України на винахід*, № 127468, Бюлетень № 35 від 30.08.2023 р.

АНОТАЦІЯ

Пашкевич В.З. Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.11.04 – Прилади та методи вимірювання теплових величин. – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2024.

Дисертаційна робота присвячена розвитку фізичних засад термометрії, зокрема, створенню нових чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками з досліджених напівпровідникових матеріалів (інтерметалідів), встановленню основних закономірностей функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів та розробленню принципів керування ними шляхом запровадження сучасних методів моделювання властивостей, зокрема, лінійного методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT), що розширює діапазон температурних вимірювань, підвищує точність та стабільність характеристик у діапазоні $4,2 \div 1300$ К.

У дисертаційній роботі наведено обґрунтування та нове вирішення важливої науково-технічної проблеми підвищення точності та стабільності температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні, що виявляється у розвитку фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками та розроблення принципів керування ними шляхом запровадження сучасних методів моделювання їхніх властивостей.

Розвинуто принципи керування термометричними характеристиками (функціями перетворення) чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів (інтерметалідів) шляхом використання сучасних методів моделювання, зокрема, методу FLAPW та циклічного покрокового корегування початкових умов розрахунків з параметрами експериментальних вимірювань функцій перетворення, що дозволило підвищити точність моделювання і отримати чутливі елементи термоперетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

Вперше запроваджено моделювання властивостей матеріалів досліджуваних чутливих елементів термоперетворювачів, зокрема, питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α , питомої магнітної сприйнятливості χ , термодинамічних властивостей, зокрема, ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ та вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца), розподілу густини електронних станів (DOS), ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F , структурних параметрів шляхом запровадження розрахунків методом FLAPW у межах теорії функціоналу густини (DFT) за допомогою пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package

VASP v. 5.4.4, що дозволило підвищити точність моделювання та встановити умови існування однозначних залежностей функцій перетворення, межі існування та використання термометричних матеріалів, а також отримати чутливі елементи на їхній основі з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

Вперше експериментально встановлено закономірності функцій перетворення отриманих чутливих термоелементів на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс у широкому температурному діапазоні. Часова стабільність та відтворюваність термометричних характеристик отриманих чутливих елементів досліджувалася шляхом вимірювання зміни значень електроопору та термо-ерс на протязі календарного року після 25 циклів нагрів-охолодження в інтервалі 300÷1300 К. Було встановлено, що значення електроопору та термо-ерс залишалися стабільними з непевностями $\pm 0,015$ К та $\pm 0,025$ К, відповідно, що дозволяє рекомендувати їх для температурних вимірювань. Чутливі елементи термоперетворювачів, виготовлені з термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ та $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ можуть використовуватися для температурних вимірювань за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі в діапазоні температур 4,2–1300 К.

Вперше отримана лінійка чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками у діапазоні 4,2–1300 К, в яких у залежності від знака термо-ерс провідників формувалася термоелектрична пара платина-термометричний матеріал, платинород-термометричний матеріал або термометричний матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2). Отримані чутливі елементи термоелектричних перетворювачів підвищують чутливість у 3÷5 разів, а також дозволяють одним термометром вимірювати температуру в діапазоні 4,2–1300 К. Відношення термо-ерс термоперетворювачів з отриманих чутливих елементів до діапазону температурних вимірювань перевищують сучасні промислові термометри.

Вперше отримана лінійка чутливих елементів термометрів опору на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними залежностями та високими значеннями температурного коефіцієнта опору (ТКО), що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром до 4,2–1300 К. ТКО отриманих чутливих елементів термометрів опору у 4–6 разів перевищує ТКО чутливих елементів, виготовлених з металів, а відомі напівпровідникові термометри опору не застосовуються для вимірювання середніх та високих температур.

Результати дисертаційного дослідження впроваджені та використовуються у низці підприємств та організацій України.

Ключові слова: чутливий елемент термоперетворювача (датчик температури), моделювання фізичних властивостей, інтерметаліди, термоелектрорушійна сила, електроопір, метрологічні характеристики, електрони, вакансії, вимірювання кінетичних властивостей та температури, термодинамічні властивості, кристалічна структура, електронна структура, теплопровідність.

ABSTRACT

Pashkevych V.Z. Development of the physical principles of creating sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters. – Qualification scientific work manuscript copyright.

Thesis for the degree obtaining of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.11.04 «Devices and Methods of Thermal Quantities Measurements». – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Ukraine, Lviv 2024.

The dissertation provides justification and a new solution to the important scientific and technical problem of increasing the accuracy and stability of temperature measurements in a wide temperature range, which is manifested in the development of the physical principles of creating sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters with improved metrological and operational characteristics and the development of principles of their management by introduction of modern methods of modeling their properties.

The principles of controlling the thermometric characteristics (transformation functions) of the sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters from the investigated thermometric materials have been developed by using modern modeling methods, in particular, the linear coupled plane wave (FLAPW) method and cyclic step-by-step adjustment of the initial calculation conditions with the parameters of experimental measurements. For the first time, the modeling of the properties of the materials of the sensitive elements of heat converters was introduced by introducing calculations by the FLAPW method within the limits of the density functional theory (DFT) using the Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4. For the first time, the regularities of the conversion functions of the received sensitive elements based on the investigated thermometric materials with unambiguous dependencies and high values of electrical resistance and thermo-erc in the temperature range of 4,2÷1300 K were established experimentally. For the first time, the lines of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters were obtained from the investigated thermometric materials with improved metrological and operational characteristics in the range of 4,2÷1300 K. The results of the dissertation research are implemented and used in a number of enterprises and organizations of Ukraine.

Keywords: sensitive element of the thermoconverter (temperature sensor), modeling of physical properties, intermetallids, thermoelectromotive force, electrical resistance, metrological characteristics, electrons, vacancy, measurement of kinetic properties and temperature, thermodynamic properties, crystal structure, electronic structure, thermal conductivity.