

У спеціалізовану вчену раду Д 35.052.21
Національного університету «Львівська політехніка»

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
ПАШКЕВИЧА ВОЛОДИМИРА ЗЕНОВІЙОВИЧА
на тему «*Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів
термометрів опору та термоелектричних перетворювачів*», представлену на
здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю
05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин

Актуальність теми

Дисертаційна робота *Пашкевича В.З.* 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, 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÷1300 К.

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

У даному контексті дисертаційне дослідження *Пашкевича В.З.* заслуговує на особливу увагу, а 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 *актуальною науково-прикладною проблемою*. Науковий доробок дисертанта однозначно вказує на *пріоритетність вітчизняних досліджень та отримання* чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з сучасних напівпровідникових матеріалів.

З огляду на наведене вище, дисертаційне дослідження «*Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору та*

термоелектричних перетворювачів» є актуальним і доцільним як в суто теоретичному аспекті 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.

Дисертаційна робота *Пашкевича В.З.* виконана у Національному університеті “Львівська політехніка” у межах пріоритетних напрямів 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-вимірювальна 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 дисертаційного дослідження *Пашкевича В.З.* полягала у розвитку фізичних засад створення нових чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками, встановленню основних закономірностей функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів та розробленню принципів керування ними шляхом *запровадження сучасних методів моделювання* їхніх властивостей.

Об’єктом дослідження дисертаційної роботи був процес вимірювання температури отриманими чутливими елементами термометрів опору та термоелектричними перетворювачами у широкому температурному діапазоні, а предметом дослідження – чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі досліджених термометричних матеріалів, моделі кінетичних, енергетичних, термодинамічних та структурних властивостей.

Для досягнення мети *здобувач* виконав значний комплекс фізичних та технологічних досліджень, що потребувало освоєння низки сучасних методів дослідження, зокрема: 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.

У процесі виконання дисертаційного дослідження *здобувач* вирішив наступні завдання:

– провів 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;

– *розвинув 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 дослідив 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 провів експрес-моделювання властивостей матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, що дозволить вибрати термометричні матеріали з найкращими характеристиками;

– *провів 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 виготовив 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);

– дослідив 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;

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

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження *Пашкевича В.З.* полягає у *розвитку фізичних засад* створення чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками та *розробленні принципів* керування ними шляхом запровадження *сучасних методів* моделювання їхніх властивостей.

До основних наукових здобутків *здобувача* необхідно віднести:

1. *Розвинуто 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) 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 проведено 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 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 розширяє 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, платинород-термометричний матеріал або термометричний матеріал (М1)-термометричний матеріал (М2), 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.

Результати дисертаційного дослідження *Пашкевича В.З.* мають також важливе **практичне значення**. 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.

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.).

Основні наукові результати *Пашкевича В.З.* достатньою мірою **обґрунтовані**. Їхня **достовірність** не викликає сумнівів, оскільки результати аналітичних досліджень отримані з використанням фізичних і математичних моделей властивостей чутливих елементів термоперетворювачів та підтверджені численними експериментами. Автор дисертації чітко окреслив мету роботи і

логічно побудував завдання дослідження та шляхи їхнього виконання. **Достовірність** практичної частини дисертації підтверджена відповідними актами.

Апробація основних наукових положень та прикладних аспектів дисертаційної роботи проведена шляхом доповідей та обговорень на низці міжнародних науково-технічних конференцій.

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.

Структура та зміст дисертації.

Дисертація складається із анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел з 112 найменувань, 5 додатків та включає 268 сторінок, з них 244 – основного тексту, 109 рисунків і 15 таблиць.

У вступі розкрито актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, наведено наукову новизну і практичне значення роботи, зазначено особистий внесок здобувача, відомості щодо апробації та структури роботи.

У першому розділі проведено комплексний аналіз сучасних методів та засобів температурних вимірювань у температурному діапазоні 4,2÷1300 К. Детально розглянуто термометри опору та термоелектричні перетворювачі, виготовлені з використанням широко відомих матеріалів, зокрема, напівпровідникових.

Показано, що 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 інтерметалічних напівпровідників (*n*-TiNiSn, *n*-ZrNiSn та *n*-HfNiSn та *p*-TiCoSb), дозволило розширити діапазон температурних вимірювань від гелієвих температур до 1300 К. Однак, у процесі їхнього використання було виявлено, що результати моделювання кінетичних властивостей отриманих чутливих елементів термоперетворювачів не завжди співпадали з результатами вимірювань значень електроопору чи термо-ерс.

Окрім того, **здобувач встановив**, що кристалічна структура цих напівпровідників містить тетраедричні порожнини, які займають ~24% їхнього об'єму і здатні захоплювати як атоми Ni, так і атоми легуючої домішки, що приводить до нестабільності властивостей термоперетворювачів за високих температур. У свою чергу, наявність атомів у тетраедричних порожнинах змінює магнітний стан чутливих елементів з Паулівського парамагнетика до парамагнетика Кюрі-Вейса, які стають чутливими до дії зовнішнього магнітного поля.

Пашкевич В.З. показав, що 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.

Проведений ґрунтовний аналіз сучасних методів та засобів температурних вимірювань дозволив **Пашкевичу В.З.** *сформулювати науково-прикладну проблему дисертаційного дослідження, мету та завдання дослідження*, що, у кінцевому результаті, дозволило створити нові чутливі елементи термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками з досліджених напівпровідникових матеріалів у діапазоні 4,2÷1300 К.

Другий розділ 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 їхніх кристалічної та електронної структур, кінетичних та енергетичних властивостей. Для цього **Пашкевич В.З.** провів моделювання запровадженим лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) та використав програму WIEN-97 у межах теорії функціоналу густини (Density Functional Theory (DFT)):

- розподілу густини електронних станів (DOS);
- функції локалізації електрона (ELF);
- заселеності орбіталей кристалу (COOP);
- термодинамічні властивості, зокрема, ентропійний та ентальпійний фактори утворення та температурної стабільності матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів;
- температурні та концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термо-ерс, питомої магнітної сприйнятливості

Використаний здобувачем комплекс *експериментальних досліджень* властивостей чутливих елементів термоперетворювачів містив:

- рентгеноструктурні дослідження використано для визначення фазового складу матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів та структурних параметрів;
- рентгеноспектральні дослідження поверхні термометричних матеріалів щодо однорідності її хімічного складу;
- вимірювання температурних залежностей електроопору ρ та термо-ерс α чутливих елементів перетворювачів температури;

– дослідження питомої магнітної сприйнятливості $\chi_{\text{пит}}$. Для визначення магнітного стану чутливих елементів проводили методами Фарадея ($80 \div 300$ K) та SQUID ($4,2 \div 300$ K);

– дослідження термодинамічних властивостей термометричних матеріалів проводили із застосуванням методу диференційної скануючої калориметрії (DSC) та термогравіметричного аналізу (TGA).

Результати експериментальних досліджень чутливих елементів слугували для **Пашкевича В.З.** реперними точками для порівняння з результатами моделювання, що дозволило внести корективи у параметри розрахунків їхніх властивостей. У цьому випадку результати моделювання є максимально близькими до реальних процесів у матеріалах чутливих елементах термоперетворювачів. Така логіка дозволила **Пашкевичу В.З.** 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.

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

Третій розділ 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. На основі проведених досліджень чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів було *отримано лінійку нових чутливих елементів* для електрорезистивної та термоелектричної термометрії зі стабільними та відтворюваними властивостями у температурному інтервалі $4,2 \div 1300$ K.

Запорукою стабільності та прогнозованості роботи отриманих *здобувачем* 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 $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є стабільність їхньої кристалічної структури, яка була досягнута шляхом упорядкування структури базового напівпровідника. У залежності від типу та концентрації домішкових атомів Sc, Zr та V було отримано термометричні матеріали з додатними та від'ємними знаками термо-ерс. Ця обставина була використана для отримання термоелектричних перетворювачів (отримання двох віток термопари з різними знаками) для температурних вимірювань у діапазоні $T=4,2 \div 1300$ K.

Отримані *Пашкевичем В.З.* 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) дозволило 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.

Основою чутливого елемента термометра опору, отриманого *Пашкевичем В.З.*, були зразки прямокутної форми розмірами $0,5 \times 0,5 \times 5$ (мм³), до яких лазерним зварюванням приєднані контакти платиного або мідного дроту. Залежно від знака термо-ерс термометричного матеріалу формувалася термоелектрична пара платина-термометричний матеріал або платиноройд-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, *здобувачем* була сформована термоелектрична пара термометричний матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2), придатні для вимірювання температури у діапазоні 4,2–1300 К.

У результаті досліджень у третьому розділі *Пашкевич В.З.* встановив:

1. *Вперше* експериментально встановлено закономірності функцій перетворення отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлених з термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, 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 у межах $\pm 0,02$ К та $\pm 0,03$ К, відповідно, що дозволяє рекомендувати їх для температурних вимірювань.

2. *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками за температур 4,2–1300 К, в яких термоелектрична пара формувалася за участі провідників з досліджених термометричних матеріалів.

У четвертому розділі представлено результати моделювання, отримання та дослідження лінійки чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними

характеристиками, отриманих з термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$ шляхом легування базових напівпровідників p - $ErNiSb$ та p - $TmNiSb$. Використаний **Пашкевичом В.З.** комплексний підхід дослідження як базових матеріалів p - $ErNiSb$ та p - $TmNiSb$, так і чутливих елементів перетворювачів на їхній основі передбачає вивчення кристалічної та електронної структур, а також проведення термодинамічних, електрофізичних та магнітних досліджень.

За результатами досліджень **здобувач встановив:**

1. Вперше експериментально встановлено закономірності функцій перетворення отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлених з термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$, з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс у широкому температурному діапазоні, значення електроопору та термо-ерс залишалися стабільними у межах $\pm 0,025$ К та $\pm 0,035$ К, відповідно.

2. *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками за температур 4,2–1300 К, в яких термоелектрична пара формувалася за участі провідників з досліджених термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$. 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.

3. *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термометрів опору з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками за температур 4,2–1300 К, виготовлених з досліджених термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$, 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.

У п'ятому розділі 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.

Комплексне дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі n - $VFeSb$ включало дослідження кристалічної та електронної структур, а також проведення термодинамічних,

електрофізичних та магнітних досліджень. Проведені *Пашкевичем В.З.* 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). Отримані результати досліджень дозволили *Пашкевичу В.З.* отримати 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.

Характеризуючи зміст роботи в цілому, необхідно визначити комплексність та багатогранність задач, розв'язаних автором на шляху *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. Запорукою успішного виконання завдань дисертаційної роботи є запровадження здобувачем наукових досліджень, на стиках кількох наукових напрямів із проблем, які формально належать до різних наук.

За результатами досліджень *здобувачем* обґрунтовано та вирішено важливу науково-технічну проблему 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.

Здобувач розвинув принципи керування термометричними характеристиками (функціями перетворення) чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів 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.

Проведений *здобувачем* комплекс теоретичних та експериментальних досліджень дозволив вперше отримати лінійку чутливих елементів термометрів опору та 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). Результати дисертаційного дослідження впроваджені та використовуються у низці підприємств та організацій України.

В цілому, дисертація *Пашкевича*. характеризується завершеністю, вдалою структурою і логічною послідовністю викладення матеріалу. Висновки у розділах, а також загальні висновки відповідають отриманим у дисертації науковим і практичним результатам.

Зміст автореферату й основних положень дисертації ідентичні. Практична частина роботи представлена відповідними актами впровадження.

Зауваження до тексту дисертації

1. У роботі, зокрема, у Вступі, положеннях наукової новизни та у Висновках стверджується, що *моделювання* властивостей матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів шляхом *запровадження* розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) на відміну від використаного раніше метода KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) дозволило підвищити точність моделювання, встановити умови існування однозначних залежностей функцій перетворення, межі існування та використання матеріалів термоперетворювачів тощо. Однак, відсутнє пояснення, за рахунок чого отримується такий суттєвий позитивний ефект моделювання властивостей.

2. Кристалічна структура досліджених раніше інтерметалідів TiNiSn, ZrNiSn та HfNiSn (дисертація Крайовського В.Я.) є такою ж, як і структура досліджених у роботі *здобувача* інтерметалічних напівпровідників RNiSb (R – Lu, Er, Tm). Раніше було встановлено, що елементарні комірки інтерметалідів TiNiSn, ZrNiSn та HfNiSn містять тетраедричні пустоти, які займають ~24% їхнього об'єму і здатні захоплювати як атоми Ni, так і атоми легуючої домішки, що приводить за високих температур до нестабільності термометричних властивостей чутливих елементів на їхній основі. Потребує пояснення, чому за умови однаковості кристалічної структури раніше досліджених інтерметалідів і представлених у роботі відсутні пустоти такого ж об'єму в інтерметалічних напівпровідниках RNiSb. Адже саме

наявність таких пустот є джерелом спотворень термометричних властивостей термоперетворювачів.

3. У Розділах 3 та 4 досліджуються чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базових термометричних матеріалів RNiSb (R – Lu, Er, Tm). В дисертації відсутнє обґрунтування доцільності розбивати таке дослідження на 2 окремих розділи: у Розділі 2 представлено результати досліджень термоперетворювачів на основі матеріалу LuNiSb, а в Розділі 4 – на основі базових термометричних матеріалів ErNiSb та TmNiSb.

4. У дисертації неодноразово стверджується, що стабільність роботи отриманих чутливих елементів термоперетворювачів на основі досліджених термометричних матеріалів є результатом стабільності їхньої кристалічної структури у широкому температурному діапазоні. Однак у роботі не наведені результати відповідних структурних досліджень за різних температур. Отже недостатньо обґрунтованим є твердження про стабільності кристалічної структури чутливих елементів, а відтак і стабільності їхніх властивостей за різних температур.

5. У представленій роботі описано метрологічне забезпечення експериментальних вимірювань та процесів моделювання. Однак на численних графіках досліджень відсутня інформація про значення невизначеності, що утруднює їхнє сприйняття.

6. У тексті дисертації зустрічаються стилістичні та граматичні помилки.

Висновок

Наведені зауваження та побажання жодним чином не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи *Пашкевича В.З.*, яка є завершеним науковим дослідженням, що містить отримані особисто здобувачем нові наукові результати, які вирішують важливу науково-прикладну проблему 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.

Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки та рекомендації повністю відображені у наукових статтях, опублікованих у фахових виданнях, доповідалися на міжнародних науково-технічних конференціях та захищені Патентом України на винахід.

У представленій дисертаційній роботі відсутні результати кандидатської дисертації *Пашкевича В.З.*

Дисертація й автореферат **Пашкевича В.З.** цілком відповідають паспорту спеціальності 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин (Перелік наукових спеціальностей, затверджений Наказом Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України 14 вересня 2011 року № 1057) та профілеві спеціалізованої вченої ради Д 35.052.21.

Дисертація містить результати власних досліджень **здобувача**. За результатами перевірки рукопису дисертації **Пашкевича В.З.** на академічний плагіат у представленій роботі відсутні академічний плагіат, фабрикації та фальсифікації.

На підставі проведеного аналізу дисертаційної роботи **Пашкевича В.З.** «**Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів**» можна зробити висновок про те, що за актуальністю вирішеної науково-прикладної проблеми, отриманими науковими результатами і практичною цінністю вона відповідає вимогам МОН України щодо оформлення дисертацій (наказ МОН України №40 від 12.01.2017 разом зі змінами згідно наказу МОН України №759 від 31.05.2019) та пунктам 7 та 9 Постанови Кабінету міністрів України від 17 листопада 2021 р. № 1197, а її автор **Пашкевич Володимир Зеновійович** заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин.

Офіційний опонент,

член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук,
професор, завідувачка відділу теплофізики енергоефективних
теплотехнологій Інституту технічної теплофізики НАН України (м. Київ)



Наталія ФІАЛКО,

