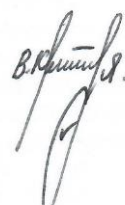


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ТЕХНІЧНОЇ ТЕПЛОФІЗИКИ**

КРАЙОВСЬКИЙ ВОЛОДИМИР ЯРОСЛАВОВИЧ

УДК 537.311.322



**РОЗВИТОК ФІЗИЧНИХ ОСНОВ ТЕРМОМЕТРІЇ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ
НОВИХ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ**

05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин
(152 – метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка)

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України, м. Львів

Науковий консультант:

доктор технічних наук, доцент
Ромака Володимир Афанасійович,
Національний університет “Львівська політехніка”
МОН України, професор кафедри захисту інформації;

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Назаренко Леонід Андрійович,
Національний науковий центр “Інститут метрології”
МЕРТ України, головний науковий співробітник;

доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Грищенко Тетяна Георгіївна,
Інститут технічної теплофізики НАН України,
провідний науковий співробітник;

доктор технічних наук, професор
Куц Юрій Васильович,
Національний технічний університет “Київський
політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
МОН України, професор кафедри приладів та систем
неруйнівного контролю.

Захист відбудеться **21 червня 2019** р. о 10-00 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.224.02 Інституту технічної теплофізики Національної академії наук України за адресою: 03057, м. Київ, вул. Марії Капніст, 2а, актовий зал.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту технічної теплофізики НАН України за адресою: 03057, м. Київ, вул. Марії Капніст, 2а та у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розіслано “___” травня 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 26.224.02, д.-р. техн. наук



С.І. Ковтун

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Дисертаційна робота присвячена розвитку фізичних основ термометрії шляхом запровадження *нових чутливих елементів* засобів вимірювання температури та *методів моделювання* їхніх характеристик, отриманих на основі новітніх термометричних матеріалів, що розширяє діапазон температурних вимірювань, підвищує точність, стабільність та відтворюваність термометричних характеристик у діапазоні $4,2 \div 1300$ К.

Аналіз проблеми температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні, зокрема, за температур вищих половини температури плавлення матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів показав, що визначальним фактором є стабільність структури матеріалу чутливого елемента, яка у процесі експлуатації змінюється за рахунок рекристалізаційних процесів. Іншими словами, при вимірюванні високих температур об'єктивно існують обмежувальні фактори стабільності та відтворюваності характеристик термоперетворювачів, обумовлені стабільністю та відтворюваністю характеристик термометричних матеріалів, використаних при виготовленні чутливих елементів перетворювачів.

Вагомий внесок у становлення основ термометрії зробили О.А. Геращенко, Л.І. Анатичук, А.Н. Гордов, Б.І. Стадник, В.П. Бабак, Т.Г. Грищенко, О.Я. Лусте, Л.А. Назаренко, В.І. Лах, І.П. Курітник, Г.С. Барханов та інші.

З появою нових завдань у термометрії, пов'язаних, зокрема, із забезпеченням температурних вимірювань та моніторингу теплових процесів в одно- та двовимірних структурах, в умовах космосу та реакторах термоядерного синтезу, виникає необхідність запровадження наукових досліджень із проблем, які формально належать до різних наук. *Саме результати наукових досліджень, отримані на стиках кількох наукових напрямів, здатні забезпечити науково-технічний прорив і в температурних вимірюваннях.*

Використання новітніх підходів фізики конденсованого стану, сучасних методів дослідження структури речовини та її електронного спектра дали змогу зрозуміти, описати та використати фізичні процеси для моделювання й отримання принципово нових чутливих елементів термоперетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів зі стабільними та відтворюваними характеристиками у діапазоні $4,2 \div 1300$ К. З іншого боку, термометричні матеріали, що використовують для виготовлення чутливих елементів засобів вимірювання температури, повинні задовольняти низку часто суперечливих вимог, однак найважливішими є вимоги однозначності залежності, стабільності та високої чутливості, що забезпечується значними змінами питомого електроопору (термометри опору) чи термо-ерс (термоелектричні термометри).

А тому *актуальність* теми представленої дисертаційного дослідження зумовлена необхідністю запровадження нових принципів та підходів як для аналізу вже досліджених чутливих елементів термоперетворювачів, так і обґрунтування запровадження нових термоелементів з кращими метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

З огляду на наведене вище, розвиток фізичних засад термометрії шляхом запровадження нових чутливих елементів термоперетворювачів, отриманих на основі новітніх термометричних матеріалів зі стабільними та відтворюваними

характеристиками у температурному діапазоні $T=4,2\div 1300$ К є *актуальним і доцільним* і в суто теоретичному аспекті для розуміння природи фізичних процесів у чутливих елементах засобів вимірювання температури, і в практичному аспекті, що дозволяє отримати чутливі елементи перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

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 Законом України “Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки” відповідно до планів НДР МОН України за фаховим напрямом “Метрологія і приладобудування”:

– “Вимірювання температури мікро- та наноструктурованих об’єктів методом комбінаційного розсіювання світла” (2015-2016 рр., № ДР 0115U000431);

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

Метою роботи є розвиток фізичних основ термометрії із *запровадженням нових чутливих елементів* засобів вимірювання температури та *методів моделювання* їхніх характеристик з використанням новітніх термометричних матеріалів.

Для досягнення мети належало вирішити такі *наукові завдання*:

– провести *аналіз проблем* температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні і, зокрема, з використанням напівпровідникових чутливих елементів у засобах вимірювання температури в діапазоні $4,2\div 1300$ К;

– створити *теоретичні основи* розв’язання науково-технічної проблеми запровадження термічно стійких чутливих елементів засобів вимірювання температури у діапазоні $4,2\div 1300$ К на основі новітніх термометричних матеріалів, отриманих легуванням напів-Гейслерових фаз рідкісноземельними $4f$ - та перехідними $3d$ - і $4d$ -металами, а також $4p$ -металом Ga;

– обґрунтувати *концепцію* моделювання та отримання термічно стійких чутливих елементів термоперетворювачів шляхом *розроблення методу ітераційного моделювання* їхніх структурних, енергетичних, термодинамічних та кінетичних характеристик з урахуванням результатів вимірювань температурних залежностей питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α та магнітної сприйнятливості χ ;

– запропонувати *феноменологічну модель* формування структури термічно стабільних чутливих елементів термоперетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів, яка пояснить механізм появи напівпровідникових властивостей та способи впливу на значення електроопору ρ та термо-ерс α для підвищення чутливості термоперетворювачів;

– для моделювання енергетичних та кінетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів *дослідити* їхні структурні характеристики;

– для визначення стабілізуючого фактору при формуванні структури термометричних матеріалів і отриманих на їхній основі чутливих елементів термоперетворювачів провести *термодинамічні розрахунки* за різних температур та концентрацій;

– для моделювання кінетичних характеристик отриманих чутливих елементів провести *моделювання* їхніх енергетичних характеристик шляхом розрахунків розподілу густини електронних станів (DOS), густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F тощо;

– провести *експериментальні* дослідження у широкому температурному та концентраційному діапазонах зміни значень *кінетичних, енергетичних та магнітних* характеристик отриманих чутливих елементів термоперетворювачів, а також дослідити вплив зовнішнього магнітного поля H на зміну значень питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α ;

– для моделювання функцій перетворення чутливих елементів засобів вимірювання температури *дослідити механізми* електропровідності у діапазоні температур $4,2 \div 1300$ К;

– *вивчити* закономірності функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів у діапазоні $4,2 \div 1300$ К;

– *дослідити вплив* термічного циклювання (нагрів-охолодження) у діапазоні $300 \div 1300$ К на зміну структурних, енергетичних та кінетичних характеристик отриманих чутливих елементів засобів вимірювання температури.

Об'єкт дослідження – процес вимірювання температури у широкому температурному діапазоні з використанням напівпровідникових чутливих елементів перетворювачів.

Предмет дослідження – чутливі елементи термоперетворювачів, моделі структурних, енергетичних, кінетичних та термодинамічних характеристик.

Методи дослідження. Основним засобом досягнення поставленої мети є комплексний підхід до аналізу фізичних основ роботи чутливих елементів засобів вимірювання температури, а також методів метрологічних досліджень. Дослідницький комплекс містить: математичне моделювання структурних, енергетичних, кінетичних та термодинамічних характеристик термометричних матеріалів та засобів вимірювання температури; вимірювання температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс та питомого опору, магнітної сприйнятливості, структури термоелементів методами рентгенівського та спектрального аналізів, металографії, стабільності та відтворюваності характеристик чутливих елементів.

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

1. *Уперше* запропоновано концепцію моделювання та отримання термічно стійких чутливих елементів засобів вимірювання температури на основі новітніх термометричних матеріалів шляхом *розроблення методу ітераційного моделювання* структурних, енергетичних, термодинамічних та кінетичних характеристик чутливих елементів з урахуванням результатів експериментальних вимірювань їхніх температурних залежностей опору ρ , термо-ерс α та магнітної сприйнятливості χ .

2. *Уперше* запропоновано феноменологічну модель формування структури термічно стабільних чутливих елементів термоперетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів, яка пояснює механізм появи у них напівпровідникових властивостей, а також способи моделювання й отримання термоперетворювачів з високими значеннями температурного коефіцієнта опору (ТКО) та термо-ерс обох знаків, що підвищує їхні метрологічні характеристики.

3. *Розвинуто метод моделювання кінетичних характеристик* чутливих елементів термоперетворювачів у широкому температурному діапазоні шляхом розрахунків розподілу густини електронних станів (DOS), густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F тощо.

4. *Уперше* встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів із запровадженням новітніх термометричних матеріалів на основі напів-Гейслерових фаз у температурному діапазоні $4,2 \div 1300$ К з покращеними метрологічними характеристиками.

5. *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термоелектричних перетворювачів (термопар), обидві вітки яких виготовлені з новітніх термометричних матеріалів електронного та діркового типів провідності, що у $4 \div 6$ підвищує чутливість існуючих термоперетворювачів та розширяє діапазон температурних вимірювань одним термометром.

6. *Розвинуто* метод отримання лінійки термічно стабільних чутливих елементів електрорезистивних термометрів з новітніх термометричних матеріалів, що істотно розширяє діапазон та підвищує точність температурних вимірювань.

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 засобів вимірювання температури на основі новітніх термометричних матеріалів зі стабільними та відтворюваними характеристиками у діапазоні $T=4,2 \div 1300$ К.

Практичне значення результатів дисертаційного дослідження полягає в отриманні нових чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів зі стабільними та відтворюваними характеристиками у діапазоні $T=4,2 \div 1300$ К.

Використання результатів роботи. Результати дисертаційного дослідження впроваджені та використовуються в ПрАТ НВО “Термоприлад” (м. Львів), СП “Галка» Лтд” (м. Львів), ДП НДІ “Система” (м. Львів), а також у навчальному процесі та при виконанні науково-дослідних робіт на кафедрі інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету “Львівська політехніка”.

Особистий внесок здобувача. 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. Роботи [35, 38, 39, 43] написані здобувачем одноосібно. У роботах [1, 3–10, 33–45, 47–53, 55–59] у співавторстві здобувачу належить участь у визначенні задач, теоретичних дослідженнях [11, 12, 15, 16, 17, 20, 32, 35, 37–40], розробленні методів дослідження [2, 13, 14, 18, 19, 28, 29, 54, 55], моделюванні [22, 24, 27, 33, 43, 44], а також в їхній експериментальній перевірці [25, 26, 30, 31, 48, 49] та реалізації результатів досліджень [34, 36, 41, 47, 52, 53, 58]. Внесок здобувача у згаданих наукових працях є визначальним.

Апробація результатів досліджень. Основні положення та результати роботи обговорено на профільних наукових конференціях: The XXth Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS-XX). – September, 12-15, 2015, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv; Всеукраїнська науково-практична конференція “Енергетика,

енергозбереження на початку XXI століття”, 20 березня 2014 р., ДВНЗ “ПДТУ”, Маріуполь; The XIV та XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (ICPTTFN-XIV та ICPTTFN-XVI). – May, 11-16, 2015 та May, 15-20, 2017, Ivano-Frankivsk; The International Scientific Congress “Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology”. – 29 September – 2 October 2015, Lviv Polytechnic National University, Lviv; XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”, 24–27 травня 2015, Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів; 5th International Academic Conference “Mechanical Engineering, Materials Science, Transport 2016”. – 24–26 November 2016, Lviv Polytechnic National University, Lviv; XIII International Conference on Crystal Chemistry Intermetallic Compounds. – 25–29 September 2016, Lviv Polytechnic National University, Lviv; The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials (FNMA-14). – 25–29 September 2017, Lviv; The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems (PDS-17). – 25–29 September 2017, Yaremche, Ukraine;

Публікації. За темою дисертації опубліковано **59** наукових праць, серед яких: **1** монографія, **1** підручник, **44** статті (**4** одноособові) у міжнародних та вітчизняних періодичних фахових виданнях, з яких **6** статей індексується у **Web of Science (ESCI)**, **9** – **Scopus**, **10** – **Copernicus**, **2** патенти України на корисну модель, **11** публікацій у збірниках матеріалів міжнародних науково-технічних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури з 187 найменувань та п’яти додатків. Загальний обсяг дисертації 297 сторінок, з них 262 – основного тексту, та включає 158 рисунків і 11 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, показано зв’язок роботи з науковими програмами, темами, планами, особистий внесок здобувача, відомості про наукові публікації, апробацію, впровадження та структуру роботи.

Перший розділ присвячено критичному аналізу існуючих методів та засобів вимірювання температури, зокрема, із використанням електрорезистивних та термоелектричних термометрів, чутливі елементи яких виготовлені з напівпровідникових матеріалів, а також наведено результати моделювання їхньої електронної структури. Проведений аналіз показав, що термометри опору, чутливий елемент яких виготовлений з *традиційних* напівпровідникових матеріалів, володіють високою чутливістю, стабільністю та відтворюваністю характеристик при вимірюванні, як правило, низьких і, в окремих випадках, середніх температур.

Спроби виготовити окремі чутливі елементи термометрів опору з матеріалів, отриманих легуванням ZrNiSn та HfNiSn, дали змогу розширити діапазон температурних вимірювань. Однак результати моделювання кінетичних характеристик таких чутливих елементів суттєво відрізняються від результатів експериментальних вимірювань, що не дозволяє моделювати та отримувати такі чутливі елементи з наперед заданими параметрами. У представленій роботі вирішено цю проблему шляхом **розроблення методу ітераційного моделювання**

структурних, енергетичних, термодинамічних та кінетичних характеристик чутливих елементів термометрів опору з урахуванням результатів вимірювань температурних залежностей питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α та магнітної сприйнятливості χ .

Стосовно термоелектричних термометрів, то зараз існує низка термоперетворювачів з широким діапазоном температурних вимірювань, зокрема: хромель-алюмель (80÷1500 K), ТПП13 платинородій (87%Pt+13%Re)-платина (Pt) (300÷1600 K), вольфрамрений (95%W+5%Re)-вольфрамрений (80%W+20%Re) (300÷2500 K), ТНН ніхросил-нісил (4,2÷1300 K). Із відомих лише один тип термометра відповідає вимогам вимірювання температури у діапазоні 4,2÷1300 K, це – ТНН ніхросил-нісил, який в Україні не виготовляється, що зумовлено складністю отримання матеріалів для віток термопари: сплав нітросил (84%Ni+14%Cr+1,5%Si+0,15%Fe+0,05%С+0,01Mg) – додатній електрод і несил (95%Ni+0,02%Cr+4,5%Si+0,15%Fe+0,05%С+0,01%Mg) – від’ємний електрод.

Спроби отримання термоелектричних перетворювачів на основі ZrNiSn та HfNiSn, як і у випадку чутливих елементів термометрів опору, **не отримали продовження**. Результати моделювання характеристик таких чутливих елементів суттєво відрізнялися від результатів експериментальних вимірювань, що стало стримувальним фактором їхнього подальшого дослідження. У дослідженні ця проблема вирішена шляхом використання розробленого *методу ітераційного моделювання* характеристик чутливих елементів термоперетворювачів.

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

А тому для розроблення фізичних принципів одержання нових чутливих елементів термоперетворювачів із наперед заданими властивостями необхідно дослідити їхні структурні, енергетичні, магнітні та кінетичні характеристики і шляхом математичного моделювання, і шляхом експериментальних досліджень.

У **другому розділі** описано теоретичні та експериментальні методи дослідження та наведено формули для визначення похибок вимірювань, обґрунтовано вибір методів моделювання структурних, енергетичних та кінетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів. Для цього розраховували їхню зонну структуру, розподіл густини електронних станів (density of states, далі DOS), функції локалізації електрона (ELF), термодинамічні характеристики тощо.

Обираючи метод моделювання характеристик, брали до уваги таке. Відомо, що за теорією функціонала електронної густини багаточастинкову проблему розрахунку електронної структури можна звести до одночастинкової з обмінно-кореляційним потенціалом, а рівняння Шредінгера матиме вигляд:

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

де $V(\vec{r})$ – кристалічний потенціал, для якого є справедливим: $V(\vec{r} + \vec{R}_v) = V(\vec{r})$, \vec{R}_v – вектор елементарної комірки, а хвильова функція Ψ задовольняє теорему Блоха

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}_v) = \exp(i\vec{k}\vec{R}_v)\Psi(\vec{r}). \quad (2)$$

Тут \vec{k} – хвильовий вектор, або квазіімпульс електрона. Залежність енергій $\varepsilon(\vec{k})$ та хвильових функцій $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ від квазіімпульсу лежить в основі зонної теорії. Хвильова функція валентного електрона, яка володіє періодичністю елементарної комірки матеріала термоперетворювача, повинна задовольняти умову Блоха та має вигляд:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (3)$$

Використання варіаційного методу Рітца переводить диференціальне рівняння Шредингера 2-го порядку в алгебраїчну задачу на власні значення та власні функції. Чисельні методи зонної теорії при моделюванні енергетичних характеристик матеріалу розрізняються лише вибором базисних функцій φ_i , а тому ефективність методу визначається тим, наскільки точно **пробна хвильова функція φ_i збігається з хвильовою функцією у матеріалі**. Це – найголовніша проблема моделювання, яка вимагає точної інформації про **особливості структури матеріалів перетворювачів**.

З іншого боку, якщо не докінця відомі всі особливості структури, однак вдається досягнути узгодженості пробної хвильової функції φ_i з хвильовою функцією у матеріалі термоелемента, то можна отримати інформацію про його структуру, недосягну рентгенівськими методами дослідження. Саме **ця ідея покладена в основу розробленого методу ітераційного моделювання** структурних, енергетичних та термодинамічних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів з новітніх термометричних матеріалів шляхом урахування результатів досліджень їхніх кінетичних та магнітних властивостей.

Для моделювання енергетичних параметрів чутливих елементів використано метод *функцій Гріна* (метод Корінги-Кона-Ростокера (KKR)) у наближенні *когерентного потенціалу* (Coherent Potential Approximation, далі CPA) та *локальної густини* (Local Density Approximation, LDA). Для розрахунків методом KKR використовували ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією *Moruzzi-Janak-Williams* (MJW). Зона Бріллюена розбивалася на 1000 k -точок, які використовувались для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 еВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани p -елементів.

При розрахунках *методом лінійної МТ орбіталі* (Linear Muffin-Tin Orbital, LMTO) використовували *повний потенціал* (Full Potential, FP) у представленні плоских хвиль. Як обмінно-кореляційний потенціал брали наближення LDA з параметризацією MJW.

Для моделювання енергетичних характеристик також використано *метод лінеаризованих плоских хвиль* (full potential linearized augmented plane waves, FLAPW) з пакетом програм Elk. Моделювання електронної структури проведено для k -сітки розмірами $10 \times 10 \times 10$ у наближенні LDA та узагальненого градієнта GGA. Програма

VESTA використана для візуалізації повної та різницевої електронної густини, а також функції локалізації електрона (ELF).

Дослідження температурних залежностей опору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) чутливих елементів проводили на зразках $0,5 \times 0,5 \times 5$ мм³ з використанням приладу ZEM-3 фірми ULMAC з низько- та високотемпературною приставкою, а також на оригінальних лабораторних установках. Опір вимірювали методом чотирьох контактів, а значення термо-ерс вимірювали відносно міді і/або платини. Для зменшення паразитних ефектів, зумовлених впливом термо-ерс у місцях контактів, вимірювання спаду напруги проводили за різних напрямів струму.

Магнітна сприйнятливість (χ) вимірювалася методами SQUID у діапазоні 4,2÷80 К та Фарадея за температур 80÷300 К з використанням термогравіметричної установки з електронною мікровагою ЭМ-5-ЗМП у магнітному полі до 10 кГс.

Для структурних досліджень використано рентгенографічні методи. Масиви даних одержані на дифрактометрах STOE STADI P (CuK α -випромінювання), Enraf-Nonius CAD-4 (MoK α -випромінювання), Guinier-Huber image plate system (CuK α_1 -випромінювання) та Bruker D8 (CuK α -випромінювання). Координати важких атомів визначалися на основі аналізу функцій Патерсона. Локалізація легких атомів здійснювалась за повним або різницеvim синтезом Фур'є. Всі розрахунки структурних параметрів здійснювалися за допомогою програм CSD та Fullprof.

Хімічний та фазовий склад чутливих елементів контролювали електронними мікроскопами JEOL JSM-5900 та Zeiss Supra 55VP, а також мікроаналізатором ЕРМА (Energy-dispersive X-ray Analyzer).

Отже, використання сучасних методів дослідження та опрацювання отриманих результатів забезпечили їхню обґрунтованість та достовірність.

У третьому розділі розглянуто фізичні основи отримання термічно стійких чутливих елементів засобів вимірювання температури з новітніх термометричних матеріалів на основі фаз напів-Гейслера. Аналіз проблеми вимірювання температури у діапазоні 4,2÷≤1300 К електрорезистивними та термоелектричними термометрами із застосуванням термометричних матеріалів на основі напів-Гейслерових фаз показав не прогнозованість характеристик чутливих елементів за циклів нагрів-охолодження через невпорядкованість їхньої структури. З іншого боку, результати моделювання кінетичних характеристик таких чутливих елементів суттєво відрізнялися від результатів експериментальних вимірювань. Це вивело чутливі елементи з матеріалів на основі фаз напів-Гейслера з числа перспективних.

А тому, для адекватного моделювання характеристик чутливих елементів термоперетворювачів необхідно зрозуміти механізми формування їхньої структури. Інтегральним параметром структури матеріалів чутливих елементів є період елементарної комірки $a(x)$, в якому “закодована” інформація про механізм просторового розташування атомів. Однак визначальними фактором для розвитку заданого класу чутливих елементів є знання про особливості їхньої електронної структури, що є основою для моделювання кінетичних характеристик за різних температур. Такі проблеми вирішувалися так:

- моделювання структурних та енергетичних характеристик з результатів експериментальних досліджень кристалічної структури (*феноменологічна модель*). Результатом моделювання є розуміння механізмів та природи міжатомних зв'язків;

- моделювання енергетичних та кінетичних характеристик напівемпіричним методом шляхом розрахунків розподілу густини електронних станів, що дозволило розвинути основи моделювання та отримання нових чутливих елементів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

На прикладі напів-Гейслерової фази ZrNiSn, кристалічна структура якої давно досліджена (рис. 1а), проведено аналіз будови та заповнення зовнішніх електронних оболонок. За такого підходу розглядають фундаментальні параметри атомів Zr, Ni та Sn – їхні електронні оболонки, та аналізується вплив збурень на ці оболонки, зумовлених дією кристалічного поля з урахування симетрії кристалу. Така модель, феноменологічна, пояснює з перших принципів механізм формування забороненої зони термометричних матеріалів (рис. 1б) як основи чутливих елементів.

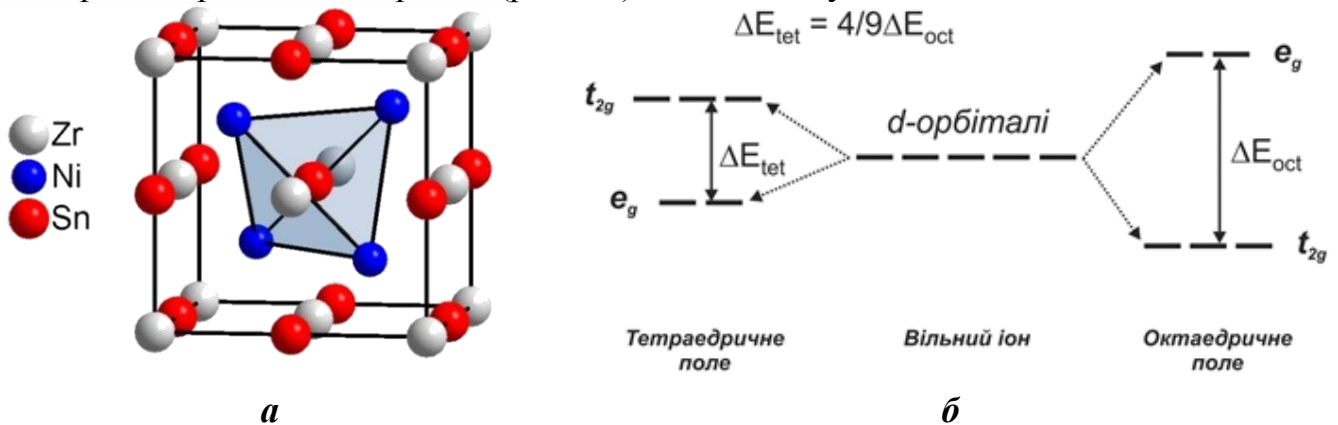


Рис. 1. Модель елементарної комірки (а) та механізм розщеплення d -орбіталей Zr (Ni) (б) напів-Гейслерової фази ZrNiSn

Під дією кристалічного поля та принципу Паулі відбувається трансформація d -орбіталей в енергетично вигідних напрямках: шість орбіталей мають октаедричну симетрію t_{2g} , а інші чотири орбіталі e_g – тетраедричну (рис. 1б). Враховуючи, що в атомах Ni та Zr структура енергетичних рівнів атомів є практично однаковою, то у випадку атома Zr ситуація буде аналогічною. З іншого боку, кристалічні поля усіх атомів, які перебувають у найближчій координаційній сфері атомів Sn, приводять до збудження станів s - та p -орбіталей (рис. 1б), що є причиною sp^3 гібридизації атомів Sn. Дія тетраедричного поля sp^3 - орбіталей Sn вироджує d -стани Ni і розщеплює їх.

Як результат, в Ni є можливим перехід s -електронів на вакантну e_g -орбіталь. З

рис. 2 видно, що електрони Ni з e_g -рівня та sp^3 - гібридизовані орбіталі Sn формують нові чотири зв'язки (ковалентні!).

Наслідком перерозподілу є втрата Zr своїх електронів, утворюючи незайняті d - і s -орбіталі, що породжує заборонену зону ϵ_g між зайнятими рівнями Ni та вільними рівнями Zr.

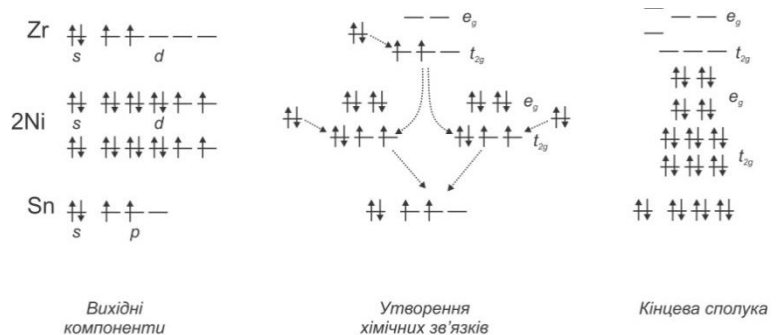


Рис. 2. Феноменологічна модель формування напів-Гейслерової фази ZrNiSn

Енергетична щілина ε_g між зайнятими та вільними станами є причиною напівпровідникових властивостей, а рівень Фермі ε_F розділяє зайняті та дозволені стани (рис. 2).

Отже, розроблена на основі аналізу *лише структури* напів-Гейслерової фази ZrNiSn **феноменологічна модель** її електронної структури пояснює механізм утворення фундаментального енергетичного параметра напівпровідникового термометричного матеріалу – забороненої зони ε_g . Своєю чергою, **знання такого механізму робить зрозумілими способи впливу на значення електроопору та термо-ерс** і дає змогу моделювати та отримувати чутливі елементи термоперетворювачів з наперед заданими властивостями. Такими способами у напів-Гейслерових фазах є часткове заміщення одного чи кількох компонентів.

Вище зазначалося, що структура ZrNiSn давно досліджена. Однак, аналізуючи результати досліджень чутливих елементів термоперетворювачів на основі напів-Гейслерових фаз ми виявили різницю (на порядки) між результатами експериментальних вимірювань значень електроопору і коефіцієнта термо-ерс та значеннями моделювання цих характеристик. **Що є причиною не прогнозованості характеристик цих чутливих елементів?**

Аналізуючи діаграму фазових рівноваг системи, зокрема, Zr-Ni-Sn, ми звернули увагу на те, що поряд зі сполукою ZrNiSn (*фаза напів-Гейслера*, пр. група $F\bar{4}3m$) існує сполука ZrNi₂Sn (*фаза Гейслера*, пр. група $Fm\bar{3}m$). Більше того, виявилось, що структури вказаних сполук є спорідненими. Відсутність центра симетрії у ZrNiSn спричинена ковалентними зв'язками між атомами, що породжує напівпровідникові властивості, а також формує в елементарній комірці об'єм, що становить ~24% від загального, незайнятий атомами (тетраедрична пустота) (рис. 3а).

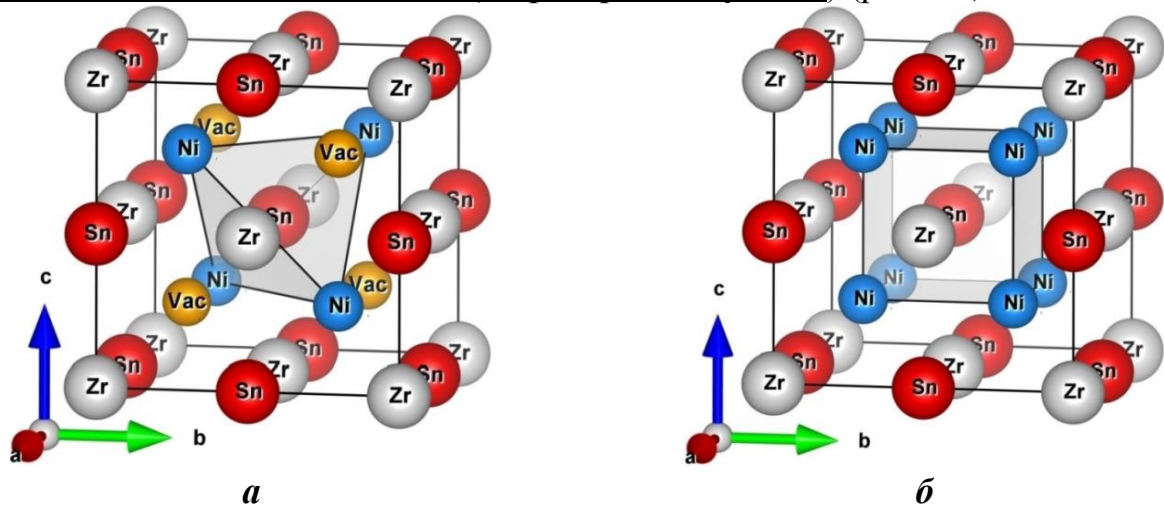


Рис. 3. Перетворення структури ZrNiSn (а) в ZrNi₂Sn (б) при акумулюванні надлишкових атомів Ni у тетраедричних пустотах (зайняття Vac атомами Ni)

Під терміном “спорідненість” розуміють наведене нижче. Якщо *припустити*, що ці пустоти зайняті атоми найменшого розміру Ni і розглядати пустоту як вакансію (Vac) позиції 4d фази Гейслера, то заняття Ni позиції 4d приведе до зміни симетрії і реалізації за певних концентрацій Ni сполуки ZrNi₂Sn (рис. 3б). Саме на основі спорідненості структур ZrNiSn та ZrNi₂Sn, постали такі питання:

а) чи можуть ці пустоти *акумулювати* домішкові атоми, генеруючи дефекти, які змінять розподіл густини електронних станів та властивості чутливого елемента?

б) Якщо в цих пустотах акумулюється певне число атомів, наприклад, Ni, то утворений структурний дефект має донорну, акцепторну чи нейтральну природу?

в) Скільки домішкових атомів найменшого розміру Ni може акумулюватися в елементарній комірці, не змінюючи при цьому структури чутливого елемента?

Оскільки при моделюванні енергетичних та кінетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів розраховують енергію електрона у першій зоні Бріллюена, то необхідною умовою таких розрахунків є коректна побудова комірки Вігнера-Зейтца, яка є оберненою до елементарної комірки. Іншими словами, **ступінь коректності результатів моделювання енергетичних, кінетичних та магнітних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів залежить від повноти та адекватності знань про особливості структури матеріалів цих елементів.**

Нижче, на прикладі фази ZrNiSn, досліджено структурні, енергетичні, магнітні та кінетичні характеристики чутливих елементів на основі ZrNi_{1+x}Sn і шляхом математичного моделювання, і за допомогою експериментальних вимірювань.

Дослідження структури чутливих елементів на основі ZrNi_{1+x}Sn показали, що при розташуванні Ni_{1+x} у позиції 4*d* (у пустоті) фактор невідповідності не перевищує ~1% та генеруються структурні дефекти – атоми Ni у пустотах, тип яких встановить моделювання електронної структури та кінетичні вимірювання. Для моделювання енергетичних (ширини забороненої зони ε_g , положення рівня Фермі ε_F) (рис. 4) та кінетичних характеристик (рис. 5) ZrNi_{1+x}Sn розраховано з урахуванням Ni_{1+x} у пустотах. Електропровідність та термо-ерс розраховали на основі рівнянь:

$$\sigma = \sigma_M \exp\left(-\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_F}{k_B T}\right), \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{2\pi^2 k^2 T}{3 e} \left(\frac{d}{d\varepsilon} \ln g(\varepsilon_F)\right), \quad (5)$$

де $g(\varepsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі ε_F .

Розрахунку DOS (рис. 4) та моделювання кінетичних характеристик чутливих елементів на основі ZrNi_{1+x}Sn (рис. 5) показують донорну природу дефектів, а експериментальні дослідження дадуть змогу перевірити їхню адекватність.

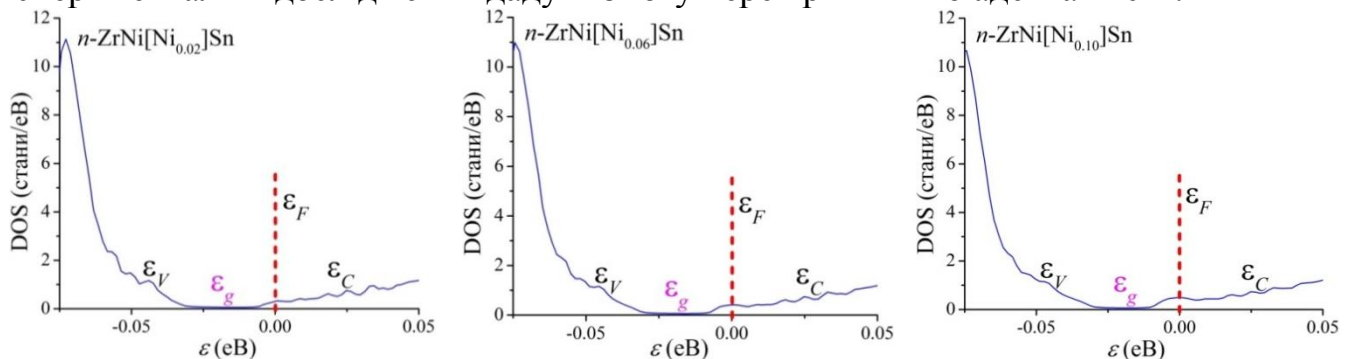


Рис. 4. Моделювання енергетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі ZrNi_{1+x}Sn

Температурні та концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термо-ерс α чутливих елементів на основі ZrNi_{1+x}Sn, $x \leq 0,10$, наведено на рис. 6 та 7.

За різних концентрацій Ni у $ZrNi_{1+x}Sn_x$ коефіцієнт термо-ерс має високі від'ємні значення, що може бути використано для отримання однієї вітки термопари.

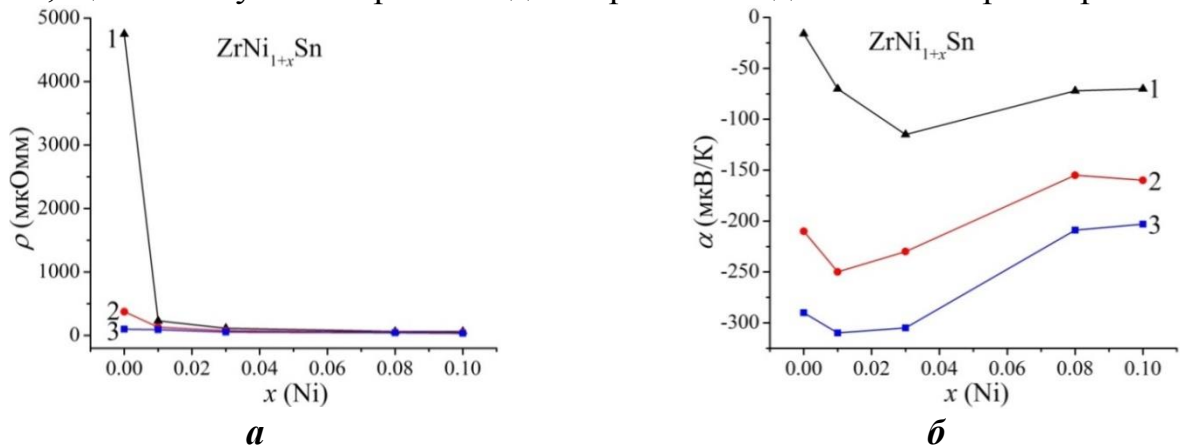


Рис. 5. Моделювання зміни питомого опору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (б) чутливих елементів на основі $ZrNi_{1+x}Sn$ за: 1 – 80 К; 2 – 250 К; 3 – 380 К

Ріст концентрації Ni_{1+x} у $ZrNi_{1+x}Sn$ зменшує значення опору $\rho(x)$, наприклад, за 80 К від 4751 мкОм·м для $x=0$ до 63 мкОм·м для $x=0,10$ (рис. 7), що є можливим за умови генерування у чутливих елементах донорів.

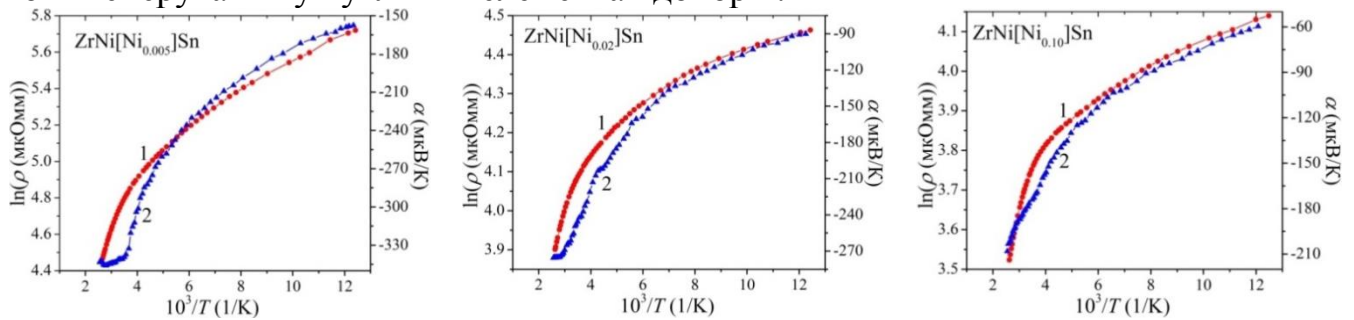


Рис. 6. Температурні залежності ρ (1) та α (2) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $ZrNi_{1+x}Sn$

Із залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ (рис. 6) обчислено положення рівня Фермі ε_F (ε_1^D) (рис. 8а). Аналіз поведінки рівня Фермі ε_F $ZrNi_{1+x}Sn$ також вказує на донорну природу генерованих дефектів, утворених при акумулюванні Ni у пустотах структури чутливих елементів.

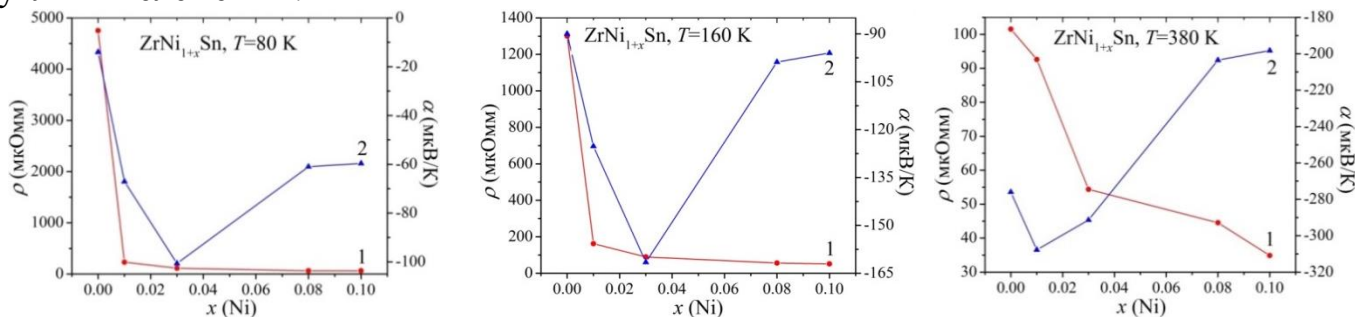


Рис. 7. Зміна ρ та α чутливих елементів на основі $ZrNi_{1+x}Sn$ за різних температур

Наприклад, якщо в $ZrNiSn$ глибина залягання ε_F відносно зони провідності $\sim 97,6$ меВ, то за концентрації $x=0,01$ ця відстань зменшилася до 38,3 меВ. Отримані результати відповідають результатам моделювання характеристик $ZrNi_{1+x}Sn$ (рис. 4 та

5). Таким чином, запропонована *феноменологічна модель* формування термічно стабільних чутливих елементів перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів пояснює стабільність їхніх енергетичних та кінетичних характеристик.

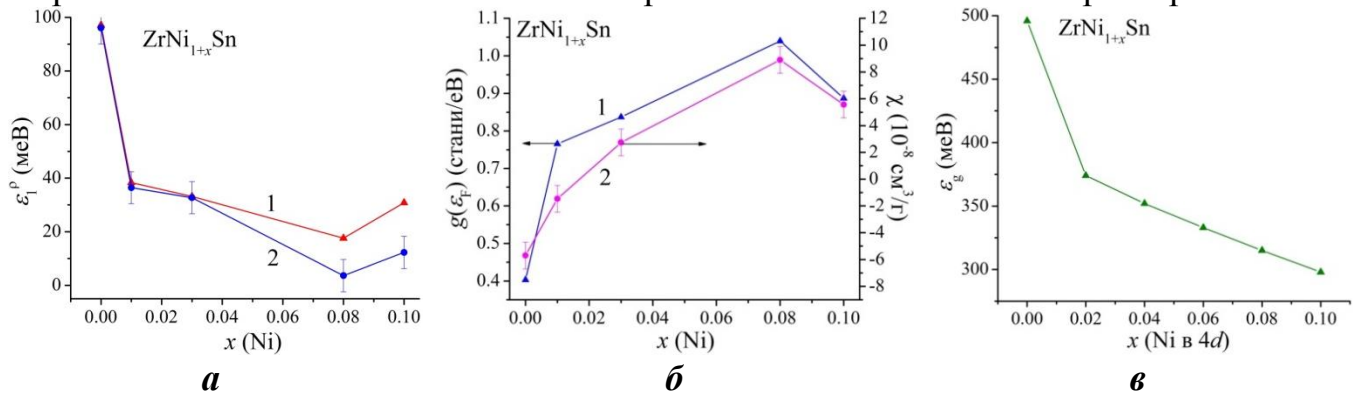


Рис. 8. Зміна значень ϵ_F (ϵ_F^p): 1 – із залежностей $\ln\rho(1/T)$; 2 – розрахунок (а), густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ (1) і магнітної сприйнятливості χ (2) (б) та ширини забороненої зони ϵ_g (в) чутливих елементів на основі $ZrNi_{1+x}Sn$

Розвинуто метод *моделювання енергетичних* характеристик нових чутливих елементів шляхом розрахунків DOS, густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, ширини забороненої зони ϵ_g , глибини залягання рівня Фермі ϵ_F тощо, що дало змогу *моделювати* їхні *кінетичні* характеристики у широкому температурному діапазоні.

Встановлено причину *не прогнозованості* характеристик чутливих елементів на основі термометричних матеріалів з напів-Гейслерових фаз суть якої в незнанні особливостей структури чутливих елементів та неврахуванні їх при моделюванні кінетичних характеристик перетворювачів.

У четвертому розділі наведено результати моделювання та експериментальні дослідження лінійки чутливих елементів перетворювачів із застосуванням новітніх термометричних матеріалів, отриманих легуванням напів-Гейслерової фази $HfNiSn$ атомами Tm, Y, Er, Lu та Ru. Досліджено структурні, енергетичні, кінетичні, термодинамічні та магнітні характеристики чутливих елементів перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ та $HfNi_{1-x}Ru_xSn$.

Нижче, як *приклад*, представлено результати дослідження чутливих елементів термоперетворювачів на основі $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Легування $HfNiSn$ атомами Tm проведене для отримання максимальних значень коефіцієнта термо-ерс α і питомого електроопору ρ у діапазоні 4,2÷1300 К. Заміщення Hf ($r_{Hf}=0,158$ нм) більшими атомами Tm ($r_{Tm}=0,175$ нм) приводить до збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ матеріалу чутливих елементів (рис. 9а). Термодинамічні розрахунки, зокрема, зміна значень вільної енергії ΔG $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ (рис. 9б) показують, що за умови гомогенізуючого відпалу матеріалу за температури 1073 К розчинність Tm обмежена концентрацією $x \leq 0,40$ (мінімум на залежності $\Delta G(x)$). Структурні дослідження показали, що уведення Tm упорядковує структуру і робить її термічно стійкою до температури відпалу 1273 К, створюючи передумови для отримання чутливих елементів зі стабільними параметрами. Оскільки Tm ($4f^{13}5d^06s^2$) має на два

5*d*-електрони менше, ніж Hf ($4f^2 5d^2 6s^2$), то заміщення Hf на Tm генерує структурні дефекти акцепторної природи.

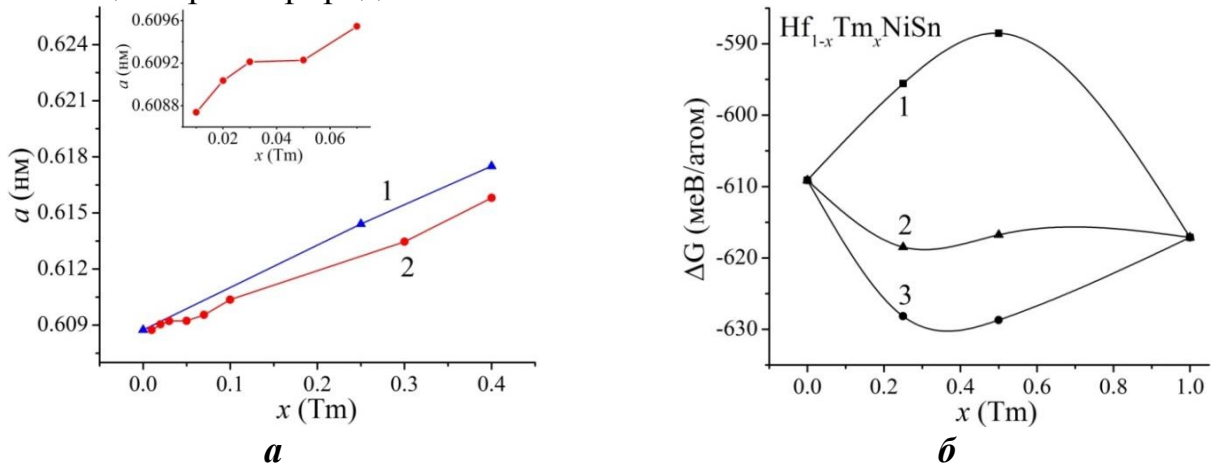


Рис. 9. Зміна $a(x)$: 1 – розрахунок; 2 – експеримент (**a**) та $\Delta G(x)$ за температур: 1 – 0 К, 2 – 673 К, 3 – 1073 К (**б**) чутливих елементів на основі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

Для моделювання характеристик чутливих елементів на основі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ розраховано DOS для упорядкованої структури (рис. 10). За найменших концентрацій Tm ϵ_F рухається від зони провідності ϵ_C , на відстані $\sim 81,3$ меВ від якої він був, до середини забороненої зони ϵ_g зони ($x \approx 0,02$) і далі до валентної зони, яку перетне за $x \approx 0,04$. Зменшиться заборонена зона від $\epsilon_g(x=0) \approx 514$ меВ до $\epsilon_g(x=0,10) \approx 430$ меВ та зміниться тип провідності і дірки стануть основними носіями завдяки генеруванню акцепторів.

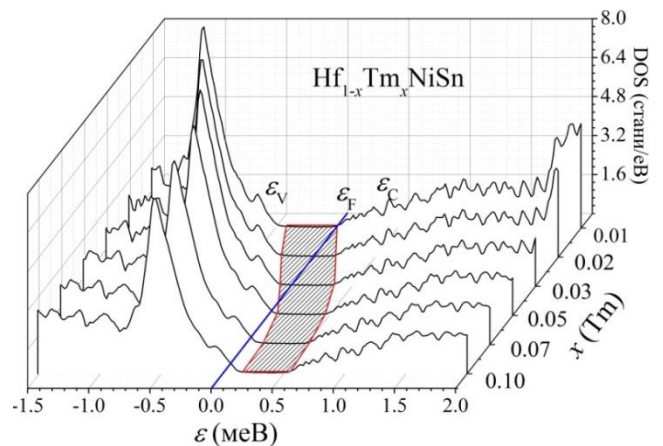


Рис. 10. DOS для упорядкованої структури матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x=0 \div 0,10$, (рис. 11, 12) є типовими для напівпровідників, а з активаційних ділянок $\ln(\rho/1/T)$ за високих температур визначено положення ϵ_F .

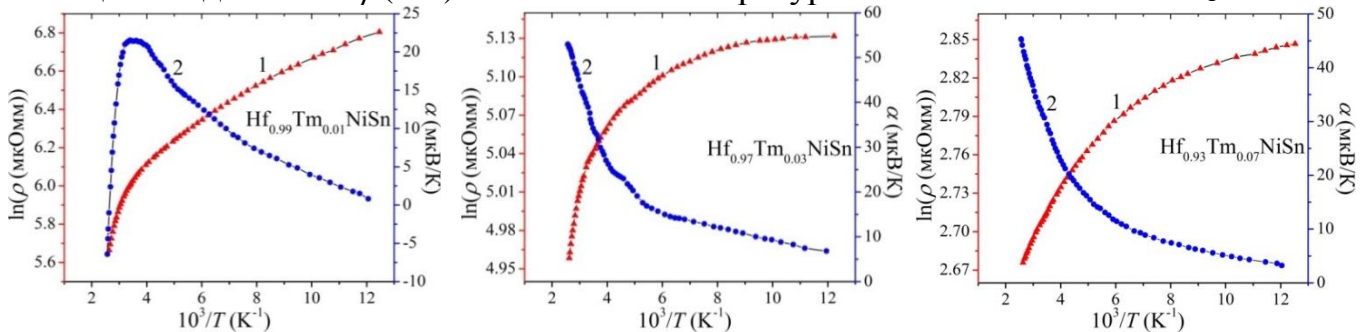


Рис. 11 Температурні залежності питомого електроопору ρ (1) та коефіцієнта термо-ерс α (2) чутливих елементів на основі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

Додатні значення коефіцієнта термо-ерс α чутливих елементів на основі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ показують, що число акцепторів переважає число донорів, а рівень Фермі ε_F рухається до валентної зони, як і передбачало моделювання DOS (рис. 10). Високотемпературна активаційна ділянка залежності $\ln\rho(1/T)$ (рис. 11) є проявом термічного закиду дірок з рівня Фермі ε_F у валентну зону, збільшуючи їхнє число та зменшуючи значення $\rho(x)$, наприклад, за $T=80$ К від $\rho(x=0)=1029,1$ мкОм·м до $\rho(x=0,03)=169,31$ мкОм·м.

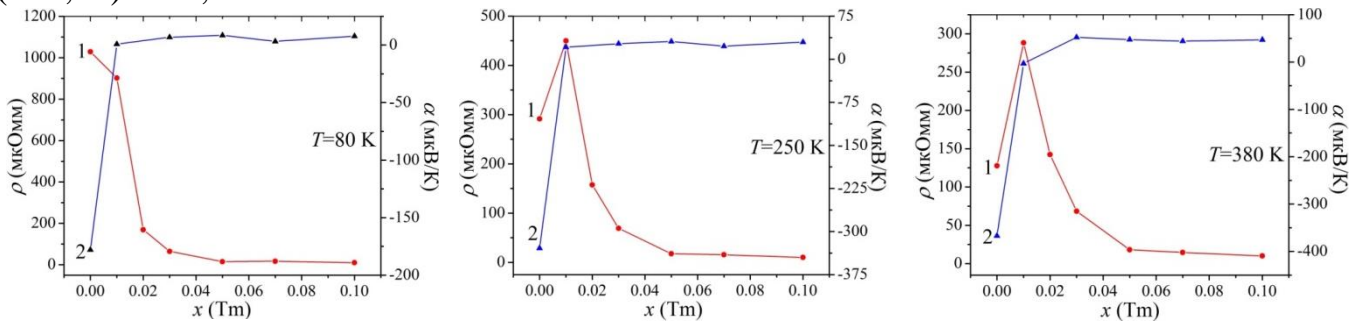


Рис. 12. Зміна значень ρ та α $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ за різних температур

Обчислення швидкості дрейфу рівня Фермі ε_F до валентної зони показали (рис. 13а), що на ділянці $x=0\div 0,03$ швидкість становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x=22,6$ меВ/% Тм, а на ділянці $x=0,03\div 0,10$ – $\Delta\varepsilon_F/\Delta x=2,3$ меВ/% Тм.

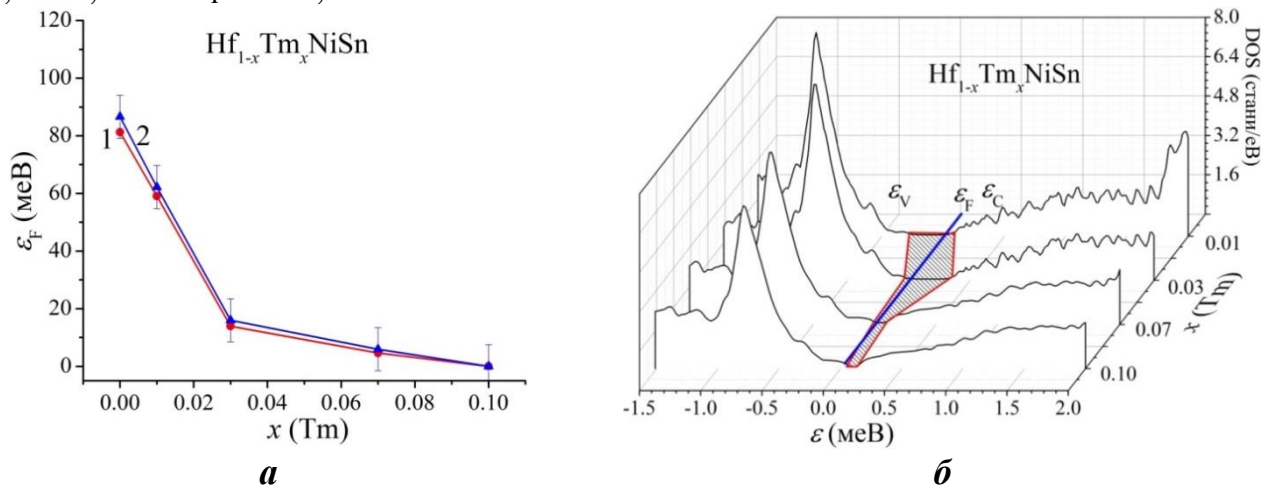


Рис. 13. Експериментально отримана (1) і розрахована (2) глибина залягання рівня Фермі ε_F (а) та моделювання DOS для уточненої структури (б) чутливих елементів на основі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

Що “гальмує” рух рівня Фермі ε_F , адже генеруються лише акцептори? Отриманий результат суперечить результатам моделювання енергетичних характеристик чутливих елементів на основі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ (рис. 10), де рух рівня Фермі ε_F до валентної зони був рівномірним.

Можна припустити, що у $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, поряд з акцепторами, виникають донори за невідомим механізмом, спричиняючи не прогнозованість характеристик чутливих елементів, пов’язану з особливостями їхньої структури. Цю проблему вирішено застосуванням розробленого методу ітераційного моделювання структурних, енергетичних, кінетичних та термодинамічних характеристик чутливих елементів з урахуванням результатів вимірювань температурних залежностей питомого

електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α та магнітної сприйнятливості χ . Суть алгоритму така.

Відомо, що розрахунок енергії електрона передбачає знання просторового розташування атомів. З іншого боку, зміни структури матеріалу чутливого елемента приводять до зміни результатів моделювання. Якщо результати розрахунку DOS та вимірювань властивостей чутливого елемента співпадають, то модель його структури є адекватною. А тому результати моделювання характеристик чутливого елемента у зіставленні з результатами вимірювань фізичних властивостей дають інформацію про особливості його структури. Використовуючи прив'язку до значень положення рівня Фермі ε_F у забороненій зоні чутливих елементів на основі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ шукали ступінь компенсації, яка дає експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі ε_F (рис. 13а).

Розрахунки DOS проведені для різних варіантів розташування атомів в усіх позиціях $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$. Найбільш прийнятним є варіант упорядкованої структури, в якій виникають вакансії у позиції Sn, генеруючи донори. Розрахунок DOS (рис. 13б), адекватно відображає ступінь компенсації, де рівень Фермі ε_F дрейфує до валентної, а також дозволяє моделювати, наприклад, поведінку термо-ерс за різних температур (рис. 14б), які узгоджуються з результатами експерименту. Такі ж дослідження проведені і для інших чутливих елементів термоперетворювачів на основі HfNiSn .

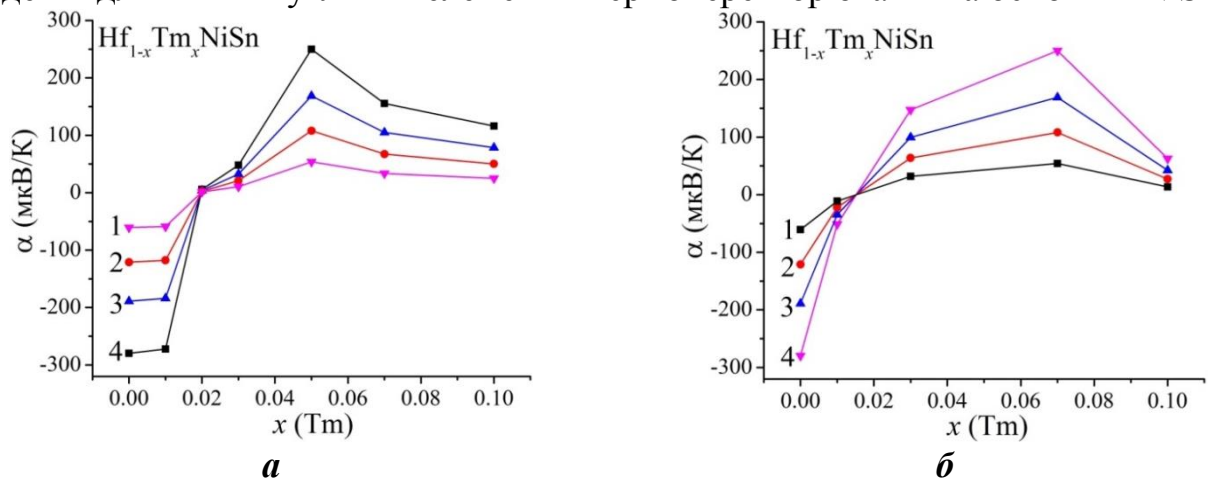


Рис. 14. Моделювання зміни коефіцієнта термо-ерс α упорядкованої (а) та уточненої структур (б) $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ за: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Отже, комплексні дослідження структурних, енергетичних, кінетичних та магнітних характеристик чутливих елементів на основі напів-Гейслерової фази HfNiSn із запровадженням методу ітераційного моделювання їхніх характеристик дали змогу встановити умови, за яких кінетичні характеристики чутливих елементів є прогнозованими та стабільними до температурних та часових змін. Встановлено ще одну причину не прогнозованості характеристик чутливих елементів, отриманих легуванням HfNiSn атомами рідкісноземельних металів, суть якої в непередбаченому генеруванні донорів через появу вакансій у позиції Sn.

Було отримано два варіанти чутливих елементів: низькотемпературні (до 450 К) та середньотемпературні (до 1300 К) (табл. 2). У першому варіанті використано мідь для контактів термометра опору чи вітки термопар, а в другому – платину.

На рис. 15, як приклад, наведено функції перетворення чутливого елемента термометра опору на основі $\text{Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$ та термоелектричної пари $\text{Pt-Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$.

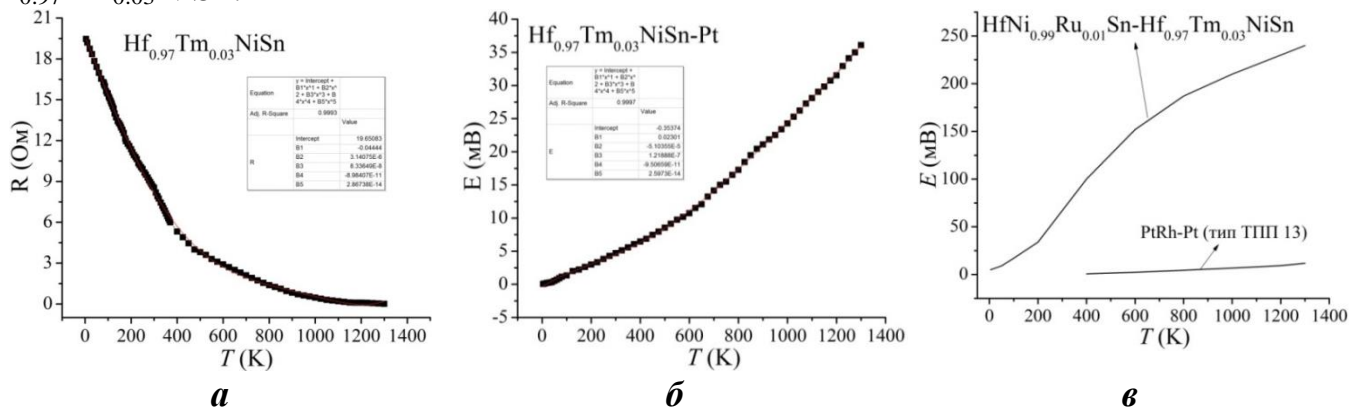


Рис. 15. Функції перетворення термометра опору $\text{Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$ (а), пари $\text{Pt-Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$ (б) та $\text{HfNi}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{Sn-Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$ (модель) (в)

Таблиця 2

Характеристики окремих чутливих елементів термоперетворювачів

Термоелектричні чутливі елементи Pt/Cu-термометричний матеріал		Чутливі елементи термометрів опору		
Термом. матеріал	Викор., К	Термом. матеріал	ТКО, K^{-1}	Викор., К
Pt- $\text{Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$	4,2÷1300	$\text{Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt- $\text{HfNi}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{Sn}$	4,2÷1300	$\text{HfNi}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{Sn}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Hf}_{0.92}\text{Tm}_{0.08}\text{NiSn}$	4,2÷1300	$\text{Hf}_{0.92}\text{Tm}_{0.08}\text{NiSn}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Hf}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{NiSn}$	4,2÷1300	$\text{Hf}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{NiSn}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Hf}_{0.99}\text{Er}_{0.01}\text{NiSn}$	4,2÷300	$\text{Hf}_{0.99}\text{Er}_{0.01}\text{NiSn}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Hf}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{NiSn}$	4,2÷1300	$\text{Hf}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{NiSn}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Hf}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{NiSn}$	4,2÷1300	$\text{Hf}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{NiSn}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Hf}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{NiSn}$	4,2÷1300	$\text{Hf}_{0.97}\text{Lu}_{0.03}\text{NiSn}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Hf}_{0.99}\text{Lu}_{0.01}\text{NiSn}$	4,2÷1300	$\text{Hf}_{0.99}\text{Lu}_{0.01}\text{NiSn}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt- $\text{Hf}_{0.97}\text{Lu}_{0.03}\text{NiSn}$	4,2÷1300	$\text{Hf}_{0.97}\text{Lu}_{0.03}\text{NiSn}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300

Отримані термоелектричні перетворювачів відрізняються високою чутливістю, а відношення зміни значень термо-ерс до температурного діапазону є більшим від усіх відомих промислових термопар. Окрім того, температурний коефіцієнт опору отриманих термометрів опору є більшим від ТКО металів, однак поступається значенням ТКО чутливих елементів, виготовлених із традиційних напівпровідників. Водночас жодний із відомих термометрів опору на базі традиційних напівпровідників не забезпечує стабільні характеристики за температур 4.2÷1300 К.

Протягом року досліджено часову стабільність характеристик чутливих елементів перетворювачів на основі напів-Гейслерової фази HfNiSn вимірюванням за температури $T=273$ К значень опору та термо-ерс для електрорезистивних $\text{Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$ і $\text{HfNi}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{Sn}$ та термоелектричних перетворювачів $\text{Pt-Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$ і $\text{Pt-HfNi}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{Sn}$ залежно від числа циклів нагрів-охолодження у

діапазоні $T=300\div 1300$ К. Встановлено, що після 25 термоциклів значення температури, отримані з вимірювань опору та термо-ерс чутливих елементів перетворювачів, є стабільними у межах $\pm 0,05$ К та $\pm 0,06$ К, відповідно. Отже, отримані чутливі елементи електрорезистивних та термоелектричних перетворювачів володіють стабільними характеристиками і можуть бути використані для температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні.

У п'ятому розділі представлено результати моделювання та експериментальні дослідження лінійки чутливих елементів перетворювачів із застосуванням новітніх термометричних матеріалів, отриманих легуванням напів-Гейслерової фази TiNiSn атомами Dy , Y , Co , Cu та Ga . Досліджено структурні, енергетичні, кінетичні, термодинамічні та магнітні характеристики чутливих елементів перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$, $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ та $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Нижче, як *приклад*, представлено результати дослідження чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$. Легування TiNiSn атомами Ga проведене для отримання максимальних значень коефіцієнта термо-ерс α і питомого електроопору ρ у діапазоні $4,2\div 1300$ К.

Оскільки Sn ($5s^25p^2$) має на один p -електрон більше, ніж Ga ($4s^24p^1$), то в матеріалі чутливого елемента на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ повинні генеруватися акцептори. Заміщення Sn ($r_{\text{Sn}}=0,162$ нм) на Ga ($r_{\text{Ga}}=0,141$ нм) зменшує значення $a(x)$ (рис. 16а) та упорядковує структуру чутливого елемента на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, що робить її стійкою, а кінетичні характеристики стабільними та відтворюваними.

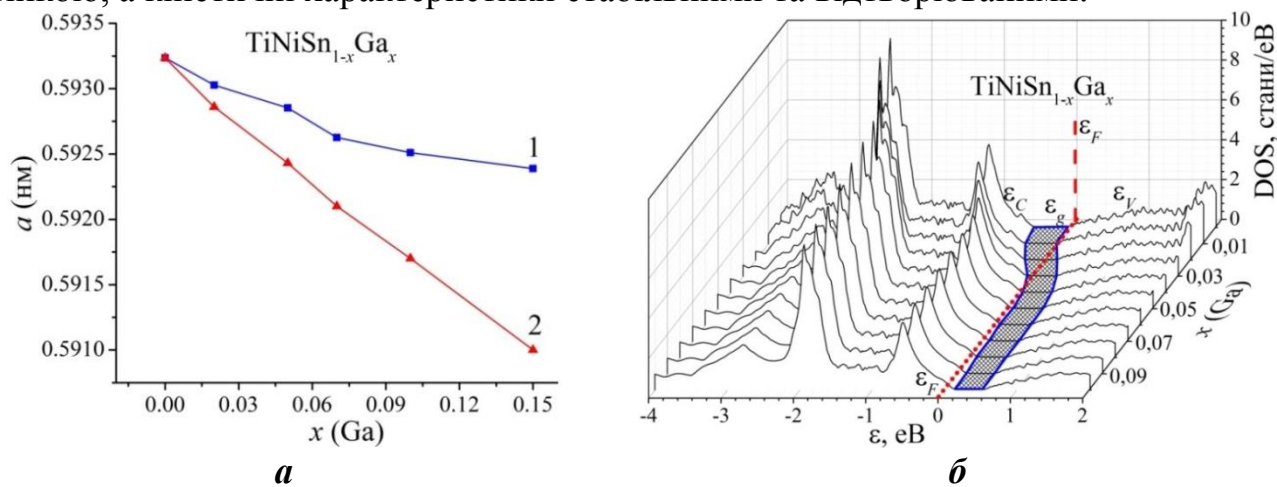


Рис. 16. Зміна значень $a(x)$: 1 – експеримент, 2 – моделювання (а) та моделювання DOS для упорядкованої структури (б) чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Однак, моделювання зміни значень $a(x)$ чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 16а, крива 2) показало невідповідність результатам експериментальних вимірювань (рис. 16а, крива 1). Отже, у структурі матеріалу чутливого елемента відбулися зміни, які вплинуть на його характеристики. Яка природа цих змін?

Для моделювання енергетичних (рис. 16б) та кінетичних (рис. 17) параметрів чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ зокрема, поведінки рівня Фермі ϵ_F , забороненої зони ϵ_g , розраховано DOS для упорядкованої структури. З рис. 16б видно, що в чутливих елементах на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ рівень Фермі ϵ_F прогнозовано дрейфує від зони провідності ϵ_C до валентної зони ϵ_V , яку перетне за $x\approx 0,04$. За

результатами DOS на основі (4) та (5) проведено моделювання зміни $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$ чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 17). Видно, що за різної концентрації Ga коефіцієнт термо-ерс приймає високі і додатні, і від'ємні значення, створюючи умови для формування двох віток термопари.

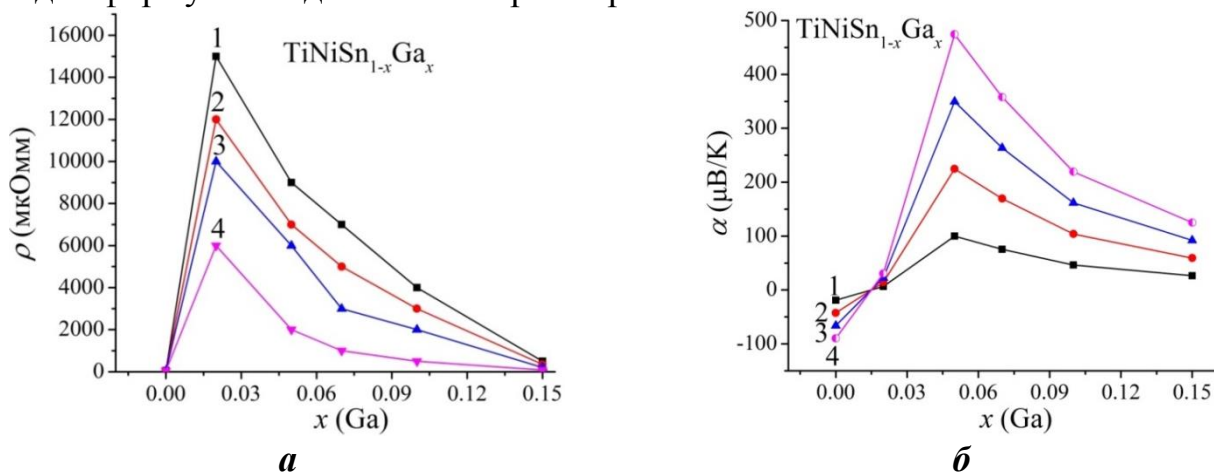


Рис. 17. Моделювання зміни значень $\rho(x)$ (а) та $\alpha(x)$ (б) чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за різних температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Температурні та концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термо-ерс α чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ наведені на рис. 18 та 19.

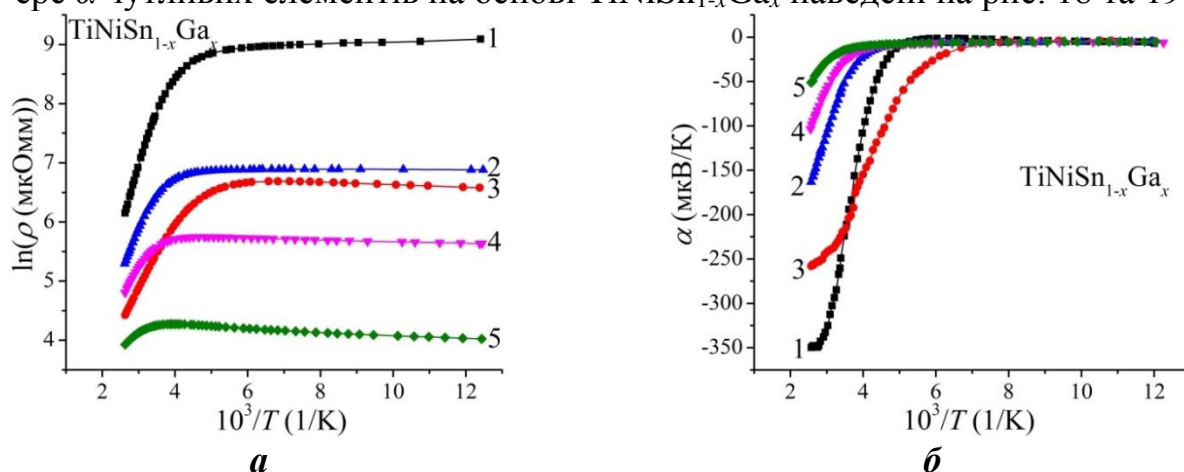


Рис. 18. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ (а) та $\alpha(1/T)$ (б) чутливих елементів перетворювачів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$: 1 – $x=0,02$; 2 – $x=0,05$; 3 – $x=0,07$; 4 – $x=0,10$; 5 – $x=0,15$

Як видно з рис. 18, для всіх чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за високих температур на залежностях $\ln\rho(1/T)$ присутні активаційні ділянки, що вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні. Отриманий експериментальний результат суперечить результатам розрахунків DOS (рис. 16б), які прогнозували перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони за концентрації Ga $x \approx 0.04$.

Уведення у напів-Гейслерову фазу TiNiSn найменшої концентрації Ga шляхом заміщення Sn стрімко збільшує значення питомого опору $\rho(x)$ (рис. 19а), наприклад, за 80 К, від $\rho(x=0)=56,5$ мкОм·м до $\rho(x=0.02)=8885,2$ мкОм·м. Наявність екстремуму на залежності $\rho(x,T)$ за $x=0,02$ та спад $\rho(x,T)$ за більших концентрацій вказує на ріст числа вільних носіїв струму. А priori, з огляду на результати моделювання енергетичних характеристик чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 16б),

такими носіями повинні бути дірки. Однак, від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ для усіх температур є не очікуваними (рис. 19б) та не відповідає результатам моделювання DOS для упорядкованої структури термоелемента.

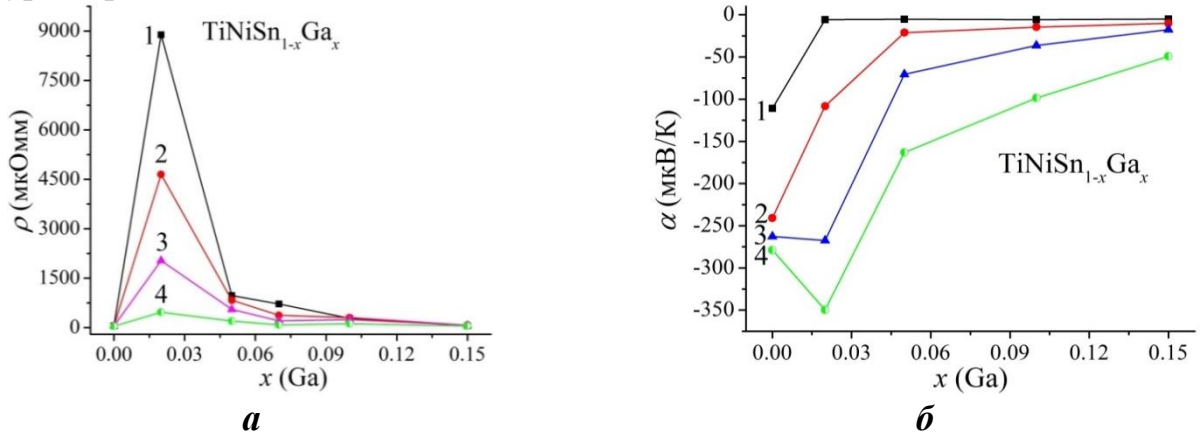


Рис. 19. Зміна значень $\rho(x)$ (а) та $\alpha(x)$ (б) чутливих елементів перетворювачів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за різних температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

З активаційних ділянок $\ln\rho(1/T)$ чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 18а), використовуючи співвідношення (4), розраховано положення рівня Фермі ε_F (рис. 20) Наприклад, за концентрації $x=0,02$ рівень Фермі ε_F зі швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x=88,2$ меВ/%Ga відійшов від зони провідності на $\sim 193,2$ меВ. Така поведінка рівня Фермі вказує на акцепторну природу структурних дефектів, генерованих у матеріалі чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$. Акцептори, захоплюючи вільні електрони та зменшуючи їхню концентрацію, призведуть до збільшення значень електроопору чутливого елемента. Однак, за $x>0,02$ відбувається непрогнозоване зменшення енергії Фермі ε_F від $\varepsilon_F(x=0,05)=138,6$ меВ до $\varepsilon_F(x=0,15)=50,9$ меВ, що свідчить про зміну напрямку руху рівня Фермі ε_F , який тепер повертається до зони провідності (значення $\alpha(x)$ від'ємні).

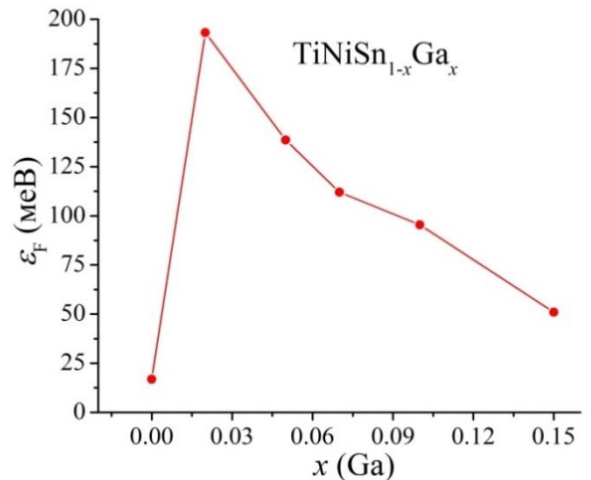


Рис. 20. Глибина залягання рівня Фермі ε_F чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Отже, генероване у матеріалі чутливого елемента на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ значне число акцепторів є меншим за таке електронів невідомого походження, а це є причиною не прогнозованості його характеристик. Застосувавши метод ітераційного моделювання структурних, енергетичних та кінетичних характеристик чутливих елементів на основі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ для різних варіантів їхньої структури з урахуванням результатів вимірювань було встановлено, що у позиції Sn виникають вакансії, генеруючи донори. Розрахунок DOS адекватно відображає дрейф рівня Фермі ε_F до зони провідності, дозволяючи моделювати поведінку електроопору та коефіцієнта

термо-ерс чутливих елементів за різних температур. Такі самі дослідження проведені і для інших чутливих елементів на основі TiNiSn.

Отже, комплексне дослідження структурних, енергетичних, кінетичних, термодинамічних та магнітних характеристик чутливих елементів на основі напів-Гейслерової фази TiNiSn дало змогу встановити умови, за яких їхні кінетичні характеристики є прогнозованими та стабільними до температурних та часових змін.

Як зазначалося вище, для формування контактів чутливих елементів термометрів опору чи віток термопар на основі TiNiSn використано мідь (до 450 K) та платину (до 1300 K) (табл. 3). На рис. 21 та 22, як приклад, наведено функції перетворення чутливого елемента термометра опору на основі $\text{TiNiSn}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}$ та термоелектричної пари Pt-Ti_{0.98}Y_{0.02}NiSn, відповідно.

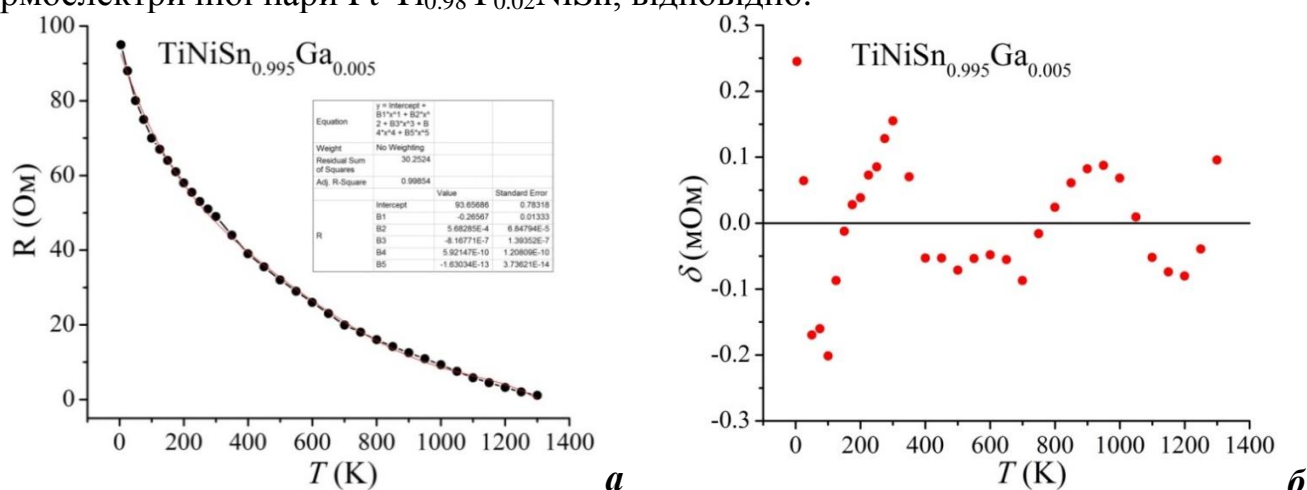


Рис. 21. Функції перетворення термометра опору $R(T)$ на основі $\text{TiNiSn}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}$ (а) та регулярних відхилень δ (б)

Отримані чутливі елементи термоперетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів мають високу чутливість. Відношення зміни значень термо-ерс до діапазону температурних вимірювань у термопарах є більшим від відомих промислових термопар. ТКО чутливих елементів термометрів опору більшим від ТКО металів, однак поступається значенням ТКО напівпровідникових термометрів, які, втім, не можуть забезпечити однозначні та стабільні термометричні характеристики у діапазоні температур $T=4,2\div 1300$ K.

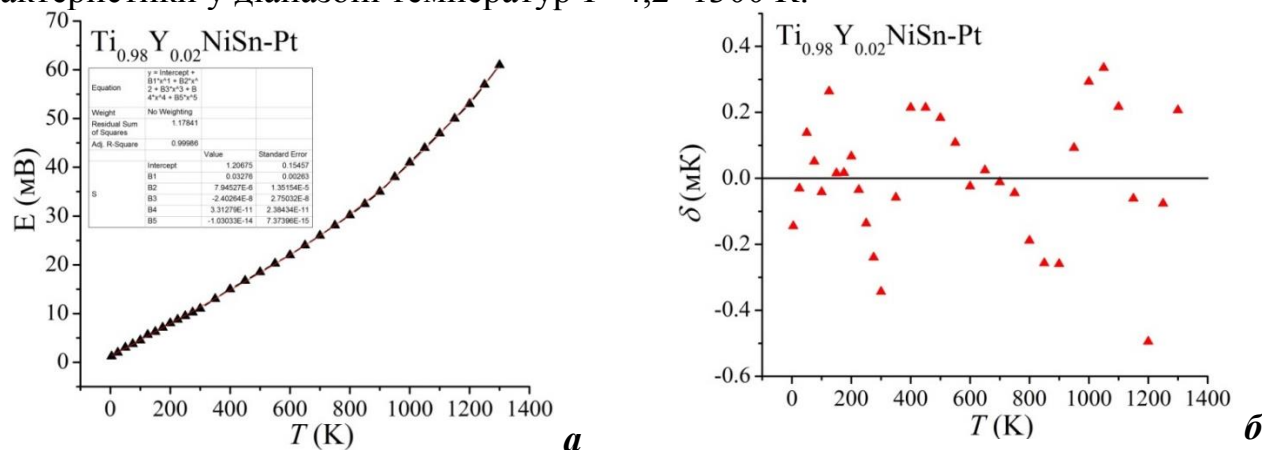


Рис. 22. Функції перетворення термоелектричного перетворювача $E(T)$ Pt-Ti_{0.98}Y_{0.02}NiSn (а) та регулярних відхилень δ (б)

Запропонована термоелектрична пара з новітніх термометричних матеріалів на основі TiNiSn, які володіють і додатними, і від'ємними значеннями термо-ерс.

Протягом року досліджено часову та температурну стабільність характеристик термометрів опору на основі TiNiSn_{0.995}Ga_{0.005} і Ti_{0.995}Dy_{0.005}NiSn та перетворювачів Pt-Ti_{0.98}Y_{0.02}NiSn і Pt-Ti_{0.995}V_{0.005}NiSn шляхом вимірюванням за температури $T=273$ К значень опору та термо-ерс для у залежності від числа циклів нагрів-охолодження у діапазоні $T=300\div 1300$ К. Встановлено, що після 21 термоциклу значення температури, отримані з вимірювань опору та термо-ерс чутливих елементів, є стабільними у межах $\pm 0,02$ К та $\pm 0,03$ К, відповідно. Отже, отримані чутливі елементи електрорезистивних та термоелектричних перетворювачів володіють стабільними характеристиками і можуть бути використані для температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні.

Таблиця 3

Характеристики окремих чутливих елементів термоперетворювачів

Термоелектричні чутливі елементи Pt-термометричний матеріал		Чутливі елементи термометрів опору (контакти платинові)		
Термом. матеріал	Викор., К	Термом. матеріал	ТКО, К ⁻¹	Викор., К
Pt-Ti _{0.98} Y _{0.02} NiSn	4,2÷1300	Ti _{0.98} Y _{0.02} NiSn	$5,1 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt-Ti _{0.96} Y _{0.04} NiSn	4,2÷1300	Ti _{0.96} Y _{0.04} NiSn	$3,3 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt-Ti _{0.995} Dy _{0.005} NiSn	4,2÷1300	Ti _{0.995} Dy _{0.005} NiSn	$1,2 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt-Ti _{0.98} Dy _{0.02} NiSn	4,2÷1300	TiNiSn _{0.995} Ga _{0.005}	$7,2 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt-Ti _{0.995} V _{0.005} NiSn	4,2÷300	Ti _{0.995} V _{0.005} NiSn	$2,5 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt-Ti _{0.99} V _{0.01} NiSn	4,2÷1300	Ti _{0.99} V _{0.01} NiSn	$4,6 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300
Pt-TiNiSn _{0.98} Ga _{0.02}	4,2÷1300	TiNiSn _{0.98} Ga _{0.02}	$1,5 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt-TiNi _{0.995} Cu _{0.005} Sn	4,2÷1300	TiNi _{0.995} Cu _{0.005} Sn	$1,7 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt-TiNi _{0.995} Co _{0.005} Sn	4,2÷1300	TiNi _{0.995} Co _{0.005} Sn	$1,1 \cdot 10^{-1}$	4,2÷1300
Pt-TiNi _{0.98} Co _{0.02} Sn	4,2÷1300	TiNi _{0.98} Co _{0.02} Sn	$6,8 \cdot 10^{-2}$	4,2÷1300

У шостому розділі наведено результати моделювання та експериментальні дослідження лінійки чутливих елементів перетворювачів із застосуванням новітніх термометричних матеріалів, отриманих легуванням напів-Гейслерової фази ZrNiSn атомами Ce, V, Rh та Ga. Досліджено структурні, енергетичні, кінетичні, термодинамічні та магнітні характеристики чутливих елементів перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів ZrNiSn_{1-x}Ga_x, Zr_{1-x}Ce_xNiSn, Zr_{1-x}V_xNiSn, ZrNi_{1-x}V_xSn та ZrNi_{1-x}Rh_xSn. Нижче, як приклад, представлено результати дослідження чутливих елементів термоперетворювачів на основі ZrNi_{1-x}Rh_xSn.

Дослідження структури матеріалу чутливого елемента на основі ZrNi_{1-x}Rh_xSn показали, за Rh $x \geq 0.01$ вона упорядкована, а термодинамічні розрахунки прогнозують його існування до $x \leq 0.20$ (мінімум на залежності потенціалу Гіббса $\Delta G(x)$) (рис. 23а). Оскільки Ni ($3d^8 4s^2$) має більше s-електронів, ніж Rh ($4d^8 5s^1$), то заміщення Ni на Rh генерує акцептори, на що вказує моделювання DOS чутливих елементів на основі

ZrNi_{1-x}Rh_xSn (рис. 23б). Температурні та концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термо-ерс α чутливих елементів на основі ZrNi_{1-x}Rh_xSn наведені на рис. 24 та 25

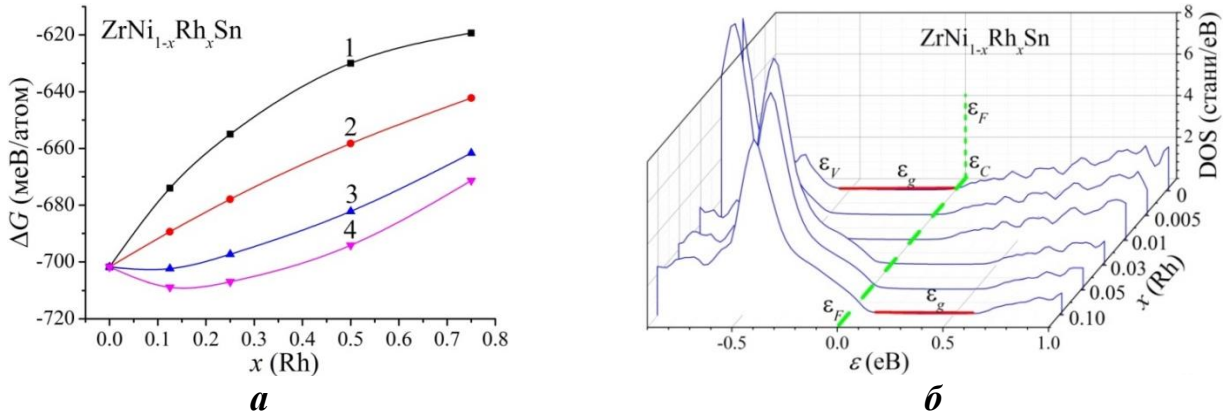


Рис. 23. Моделювання $\Delta G(x)$ за: 1 – 0 К, 2 – 473 К, 3 – 873 К, 4 – 1273 К (а) та DOS для упорядкованої структури (б) чутливих елементів на основі ZrNi_{1-x}Rh_xSn

З високотемпературних ділянок $\ln\rho(1/T)$ чутливих елементів на основі ZrNi_{1-x}Rh_xSn розраховано положення рівня Фермі ε_F (рис. 24а). Знак коефіцієнта термо-ерс ZrNiSn є від'ємним, отже рівень Фермі ε_F є біля зони провідності (рис. 23б).

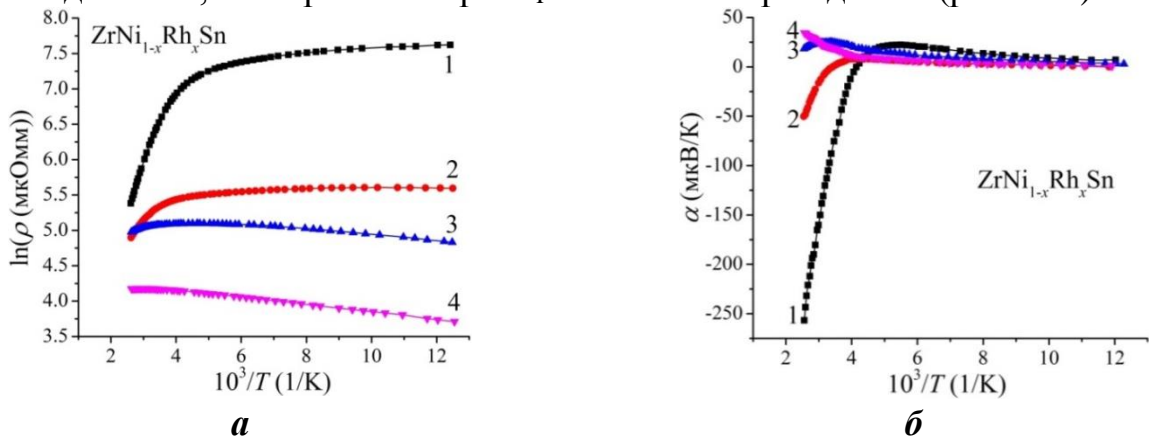


Рис. 24. Залежності $\ln\rho(1/T)$ (а) та $\alpha(1/T)$ (б) чутливих елементів перетворювачів на основі ZrNi_{1-x}Rh_xSn: 1 – $x=0,005$; 2 – $x=0,01$; 3 – $x=0,05$; 4 – $x=0,10$

За найменшої концентрації Rh ($x=0,005$) та $T=80$ К значення опору чутливого елемента росте від $\rho(x=0)=129,1$ мкОм·м до $\rho(x=0,005)=2042,6$ мкОм·м. При цьому відбувається зміна знаку $\alpha(x)$ чутливих елементів на основі ZrNi_{1-x}Rh_xSn з від'ємного на додатний: $\alpha(x=0)=-88,6$ мкВ/К і $\alpha(x=0,005)=7,0$ мкВ/К (рис. 24б, 25а), що прогнозували розрахунки DOS (рис. 23б), бо заміщення Ni на Rh генерує акцептори.

Зокрема, при збільшенні концентрації Rh ($x>0,005$) за $T=80$ К значення $\rho(x)$ чутливих елементів на основі ZrNi_{1-x}Rh_xSn зменшуються від $\rho(x=0,01)=269,0$ мкОм·м до $\rho(x=0,10)=40,9$ мкОм·м. Додатні значення $\alpha(x)$ за низьких температур свідчать, що число іонізованих акцепторів переважає число донорів, а ε_F є біля валентної зони. Можемо зазначити, що поведінка $\rho(x)$ чутливих елементів на основі ZrNi_{1-x}Rh_xSn за низьких температур відповідає результатам структурних досліджень та розрахунків DOS (рис. 23). Однак, за вищих температур у ZrNi_{1-x}Rh_xSn, $x=0,01$ та $x=0,03$, при $T_{inv.}\geq 295$ К та $T_{inv.}\geq 362$ К, відповідно, знак $\alpha(x)$ стає від'ємним, а електрони є

основними носіями. І це тоді, коли число акцепторів перевищує число донорів. Така поведінка $\alpha(x)$ вказує на одночасну появу акцепторів та донорів, що є причиною *не прогнозованості характеристик* чутливих елементів.

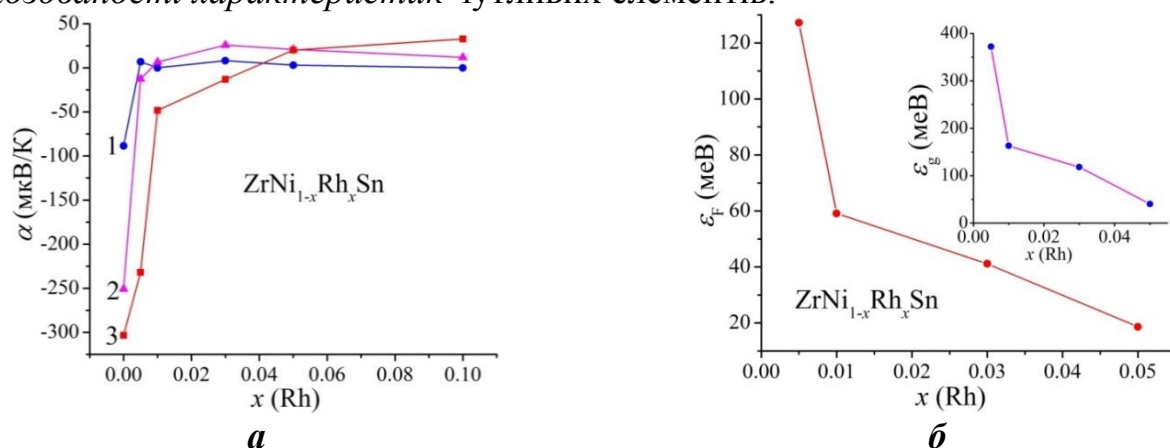


Рис. 25. Зміна $\alpha(x)$ чутливих елементів на основі $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 250 К; 3 – 380 К (а) та положення рівня Фермі ϵ_F (б). Вставка: зміна $\epsilon_g(x)$

Дослідження магнітної сприйнятливості χ чутливих елементів на основі $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ (рис. 26) також вказують на одночасне генерування акцепторів та донорів. За $x > 0,01$ значення $\chi(x)$ визначають електрони (парамагнетик Паулі) та пропорційні густині станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Незначна зміна значень $\chi(x)$ за $x > 0,03$ можлива за умови одночасної появи донорів і акцепторів.

Запровадження *методу ітераційного моделювання* характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ показало, що частина витіснених атомів Ni займає пустоти структури, генеруючи донори, а розрахунок DOS (рис. 27) дає змогу моделювати зміну опору та термо-ерс (рис. 28). Такі дослідження проведені і для інших термоелементів

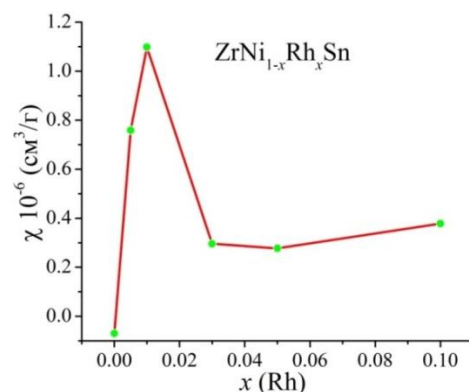


Рис. 26. Зміна $\chi(x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ при $T=300$ К

на основі напів-Гейслерої фази ZrNiSn .

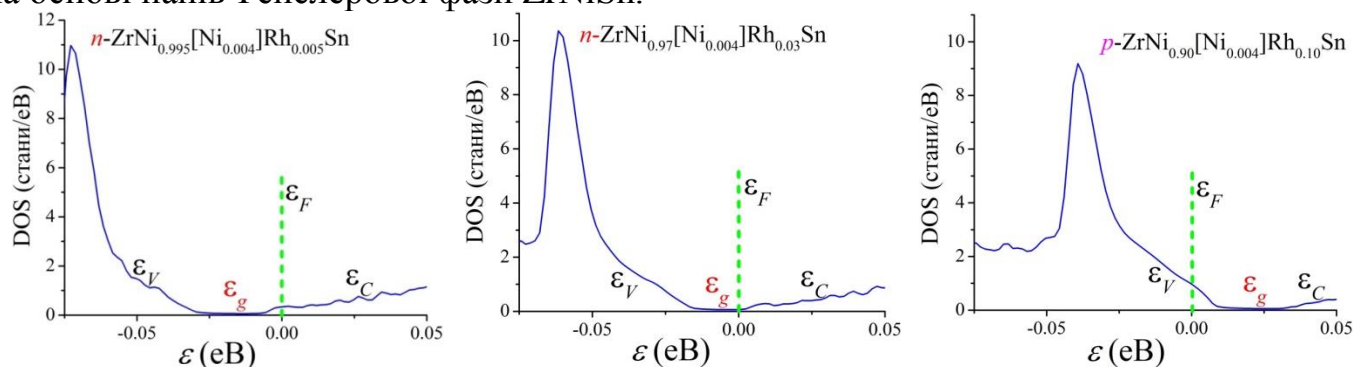


Рис. 27. Моделювання DOS чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ з урахуванням структурних змін

Отже, комплексні дослідження структурних, енергетичних, кінетичних, термодинамічних та магнітних характеристик чутливих елементів на основі ZrNiSn із **запровадженням методу ітераційного моделювання** їхніх характеристик дало змогу встановити умови, за яких кінетичні характеристики чутливих елементів є прогнозованими та стабільними до температурних та часових змін.

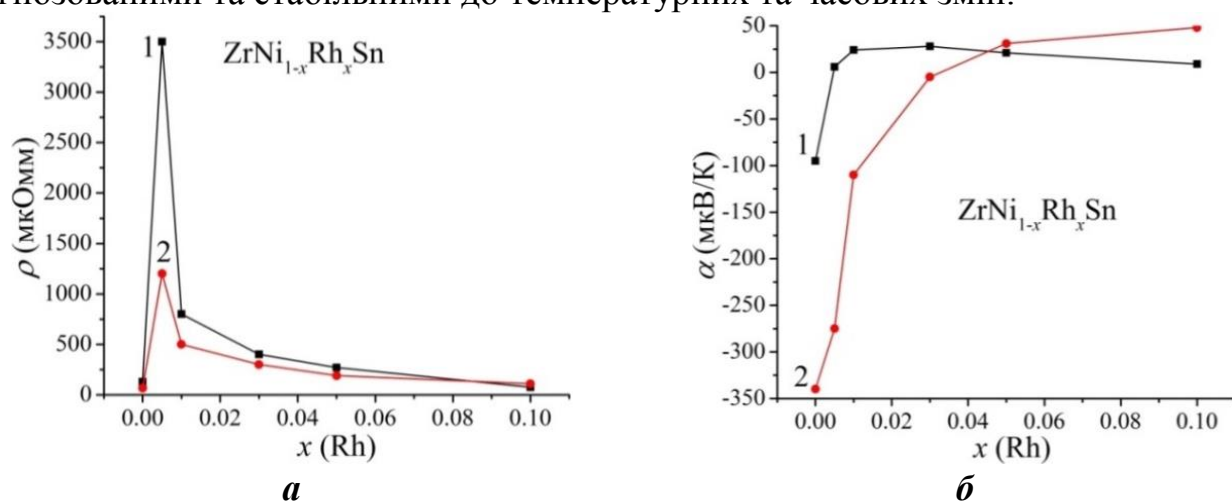


Рис. 28. Моделювання зміни $\rho(x)$ (а) та $\alpha(x)$ (б) чутливих елементів на основі $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 380 К

Ідентифіковано причину не прогнозованості характеристик чутливих елементів, отриманих легуванням ZrNiSn атомами Rh, суть якої в *непередбаченому* генеруванні донорів через акумулювання атомів Ni у пустотах структури.

Чутливі елементи на основі $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $ZrNi_{1-x}V_xSn$ та $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ мають високі значення $\rho(x)$ та $\alpha(x)$ (табл. 4). Упорядкованість структури чутливих елементів гарантує відтворюваність їхніх характеристик.

Було отримано два варіанти чутливих елементів: низькотемпературні (до 450 К) та середньотемпературні (до 1300 К) (табл. 4). У першому варіанті використано мідь для контактів термометра опору чи вітки термопари, а в другому – платину. На рис. 29 та 30, як приклад, наведено функції перетворення чутливого елемента термометра опору на основі $ZrNi_{0.995}Rh_{0.005}Sn$ та термоелектричної пари Pt- $Zr_{0.995}Ce_{0.005}NiSn$.

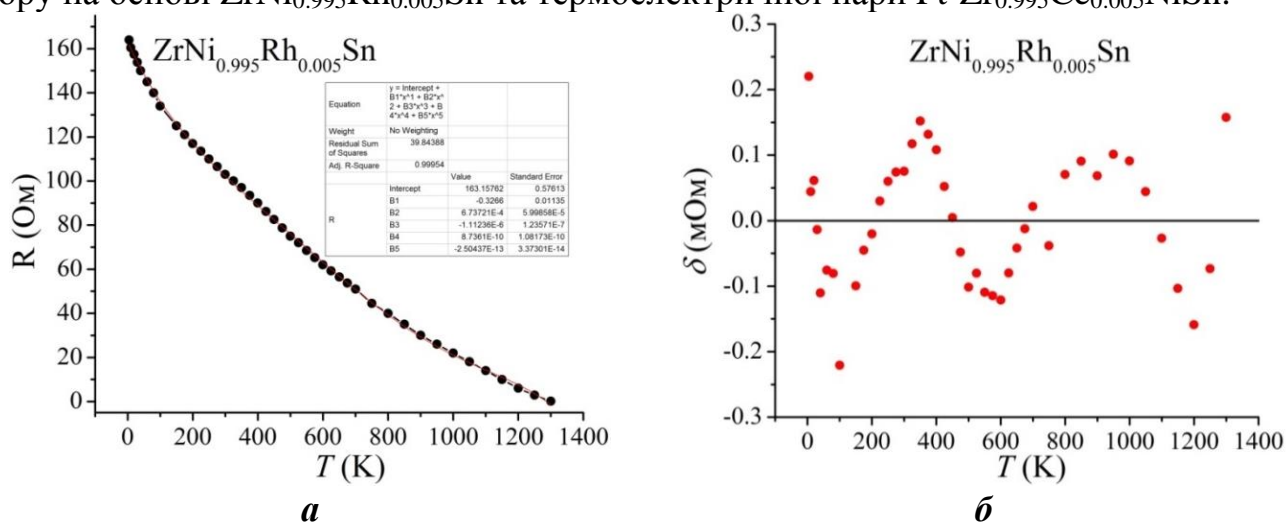


Рис. 29. Функції перетворення термометра опору $R(T)$ на основі $ZrNi_{0.995}Rh_{0.005}Sn$ (а) та регулярних відхилень δ (б)

Характеристики окремих чутливих елементів термоперетворювачів

Термоелектричні чутливі елементи Pt/Cu-термометричний матеріал		Чутливі елементи термометрів опору		
Термом. матеріал	Викор., К	Термом. матеріал	ТКО, К ⁻¹	Викор., К
Pt-Zr _{0.995} Ce _{0.005} NiSn	4,2÷1300	Zr _{0.995} Ce _{0.005} NiSn	1,3 · 10 ⁻¹	4,2÷1300
Pt-Zr _{0.99} Ce _{0.01} NiSn	4,2÷1300	Zr _{0.99} Ce _{0.01} NiSn	8,1 · 10 ⁻²	4,2÷1300
Pt-Zr _{0.98} Ce _{0.02} NiSn	4,2÷1300	Zr _{0.98} Ce _{0.02} NiSn	6,2 · 10 ⁻²	4,2÷1300
Pt-ZrNiSn _{0.99} Ga _{0.01}	4,2÷1300	ZrNiSn _{0.99} Ga _{0.01}	9,1 · 10 ⁻²	4,2÷1300
Pt-ZrNiSn _{0.995} Ga _{0.005}	4,2÷300	ZrNiSn _{0.995} Ga _{0.005}	1,1 · 10 ⁻¹	4,2÷1300
Pt-ZrNi _{0.995} Rh _{0.005} Sn	4,2÷1300	ZrNi _{0.995} Rh _{0.005} Sn	1,2 · 10 ⁻¹	4,2÷1300
Pt-ZrNi _{0.99} Rh _{0.01} Sn	4,2÷1300	ZrNi _{0.99} Rh _{0.01} Sn	8,6 · 10 ⁻²	4,2÷1300
Pt-Zr _{0.995} V _{0.005} NiSn	4,2÷1300	Zr _{0.995} V _{0.005} NiSn	7,9 · 10 ⁻²	4,2÷1300
Pt-Zr _{0.99} V _{0.01} NiSn	4,2÷1300	Zr _{0.99} V _{0.01} NiSn	6,1 · 10 ⁻²	4,2÷1300
Pt-Zr _{0.95} V _{0.05} NiSn	4,2÷1300	Zr _{0.95} V _{0.05} NiSn	4,8 · 10 ⁻²	4,2÷1300

Отримані чутливі елементи термоперетворювачів мають високу чутливість, а відношення зміни значень термо-ерс до діапазону температурних вимірювань у термопарах є більшим від відомих промислових термопар. ТКО чутливих елементів термометрів опору більшим від ТКО металів, однак поступається значенням ТКО напівпровідникових термометрів, які, однак, не можуть забезпечити однозначні та стабільні характеристики у діапазоні температур $T=4,2\div 1300$ К. Запропоновано термоелектричну пару з матеріалів на основі ZrNiSn, які володіють додатними і від'ємними значеннями термо-ерс.

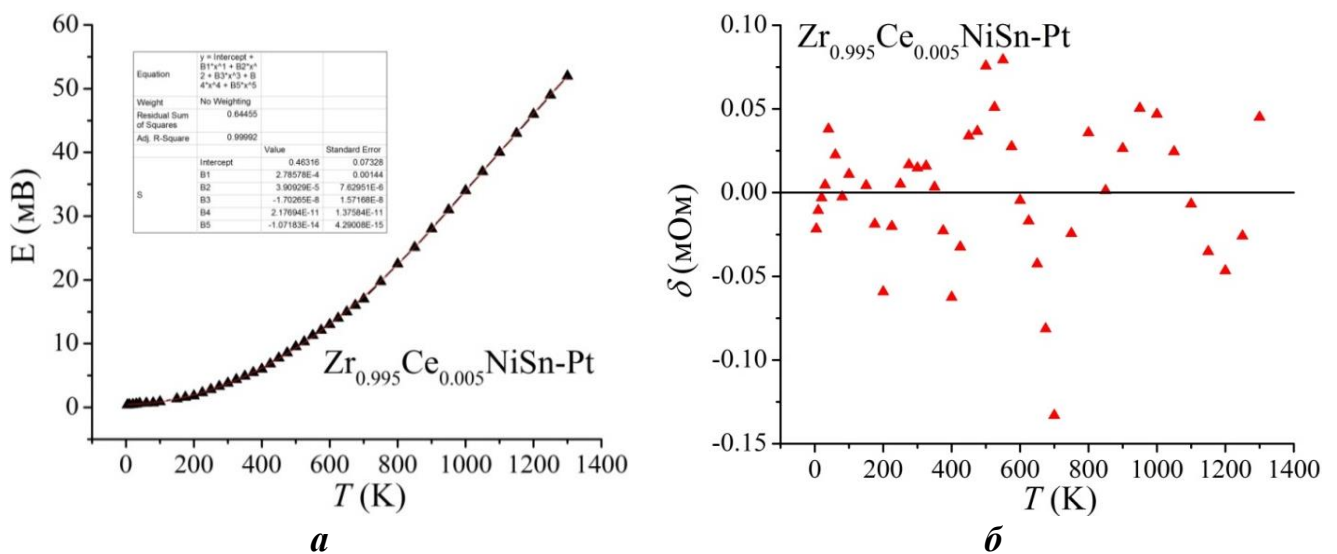


Рис. 30. Функції перетворення термоелектричного перетворювача $E(T)$ Pt-Zr_{0.995}Ce_{0.005}NiSn (а) та регулярних відхилень δ (б)

Протягом року досліджено часову та температурну стабільність характеристик термометрів опору на основі $ZrNi_{0.995}Rh_{0.005}Sn$ і $Zr_{0.95}V_{0.05}NiSn$ та перетворювачів $Pt-Zr_{0.995}Ce_{0.005}NiSn$ і $Pt-ZrNiSn_{0.99}Ga_{0.01}$ шляхом вимірюванням за температури $T=273$ К значень опору та термо-ерс для у залежності від числа циклів нагрів-охолодження у діапазоні $T=300\div 1300$ К. Показано, що після 25 термоциклів значення температури, отримані з вимірювань опору та термо-ерс чутливих елементів, є стабільними у межах $\pm 0,02$ К та $\pm 0,02$ К, відповідно.

Отже, отримані чутливі елементи електрорезистивних та термоелектричних перетворювачів володіють стабільними характеристиками і можуть бути використані для температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні $4,2\div 1300$ К.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-технічну проблему *розвитку фізичних основ термометрії* шляхом запровадження методу ітераційного моделювання кінетичних і енергетичних параметрів термочутливих елементів та отримання на основі новітніх термометричних матеріалів *нових чутливих елементів* засобів вимірювання температури з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

1. Обґрунтовано та розроблено концепцію моделювання та отримання термічно стійких чутливих елементів засобів вимірювання температури на основі новітніх термометричних матеріалів, отриманих легуванням напів-Гейслерових фаз рідкісноземельними $4f$ - та перехідними $3d$ - і $4d$ -металами, а також $4p$ -металом Ga, шляхом *розроблення методу ітераційного моделювання* структурних, енергетичних, термодинамічних та кінетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів з урахуванням результатів експериментальних вимірювань температурних залежностей питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α та магнітної сприйнятливості χ . Запровадження методу дає змогу суттєво підвищити ефективність моделювання термометричних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів, а середнє значення коефіцієнта невідповідності експериментально отриманих та прогнозованих значень електроопору і термо-ерс у температурному діапазоні $4,2\div 1300$ К не перевищує $\pm 5\%$.

2. На основі аналізу структури чутливого елемента термоперетворювача *запропоновано* феноменологічну модель його електронної структури, яка пояснює механізм утворення фундаментального енергетичного параметру напівпровідникового термометричного матеріалу – забороненої зони ε_g . Своєю чергою, знання такого механізму робить зрозумілими способи впливу на значення електроопору ρ та термо-ерс α на етапі формування термометричних матеріалів і дає змогу моделювати й отримувати чутливі елементи термоперетворювачів з високими значеннями температурного коефіцієнта опору та термо-ерс обох знаків, що підвищує їхні метрологічні та експлуатаційні характеристики.

3. Розвинуто метод *моделювання кінетичних* характеристик нових чутливих елементів термоперетворювачів у широкому температурному діапазоні шляхом розрахунків розподілу густини електронних станів (DOS), густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F тощо. Для моделювання характеристик методом ККР використано ліцензоване програмне

забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні локальної густини (LDA) для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams. Використання експериментальних значень періоду елементарної комірки $a(x)$ матеріалу чутливого елемента на k -сітці розміром $10 \times 10 \times 10$ при ширині енергетичного вікна у 22 еВ дозволило моделювати положення рівня Фермі ε_F з точністю ± 6 меВ для 1000 значень енергій.

4. Встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів засобів вимірювання температури на основі новітніх термометричних матеріалів у температурному діапазоні $4,2 \div 1300$ К з покращеними метрологічними характеристиками. Протягом року досліджено часову стабільність та відтворюваність характеристик чутливих елементів шляхом вимірюванням значень опору та термо-ерс за $T=273$ К. Показано, що значення температури, отримані з вимірювань опору та термо-ерс чутливих елементів перетворювачів, після 25 циклів нагрів-охолодження в діапазоні $273 \div 1300$ К стабільні у межах $\pm 0,02$ К та $\pm 0,03$ К, відповідно, що дозволяє їхнє запровадження для температурних вимірювань.

5. Розвинуто метод отримання термоелектричної пари чутливого елемента термоелектричного термометра (термопари), обидві вітки якої виготовлені з новітніх термометричних матеріалів електронного та діркового типів провідності. Отримана лінійка чутливих елементів у $4 \div 6$ підвищує їхню чутливість та розширяє діапазон температурних вимірювань одним термометром, а відношення зміни значень термо-ерс до температурного діапазону є більшим від усіх відомих промислових термопар.

6. Розвинуто метод отримання лінійки термічно стабільних чутливих елементів електрорезистивних термометрів з новітніх термометричних матеріалів, що значно підвищує точність та розширяє діапазон температурних вимірювань. Окрім того, температурний коефіцієнт опору отриманих чутливих елементів термометрів опору переважає ТКО металів. Водночас, жодний із відомих термометрів опору на базі традиційних напівпровідників не забезпечує стабільності характеристик у діапазоні температур $4,2 \div 1300$ К.

7. Отримані нові наукові результати використовуються в ПрАТ НВО “Термоприлад” (м. Львів), СП “Галка» Лтд” (м. Львів), ДП НДІ “Система” (м. Львів), а також у навчальному процесі та при виконанні науково-дослідних робіт на кафедрі інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету ”Львівська політехніка”.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Korzh R.O., Krayovskyy V.Ya., Horyn A.M. Features of band structure and conduction mechanisms of n -HfNiSn semiconductor, heavily doped with Ru. Semiconductors. – 2014. – V. 48. – № 12. – P. 1545–1551. **Індексується у Web of Science (ESCI).**
2. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Stadnyk Yu.V., Korzh R.O., Krayovskyy V.Ya., Kovbasyuk T.M. Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of n -HfNiSn Semiconductor Heavily Lu-Doped. Semiconductors. – 2015. – V. 49. – № 3. – P. 290–297. **Індексується у Web of Science (ESCI).**

3. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Kaczorowski D., Nakonechnyy I.M., Goryn A.M. Mechanism of structural defects generation and peculiarities of band structure of $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ semiconductor. *Semiconductors*. – 2015. – V. 49. – № 8. – P. 985–991. **Індексується у Web of Science (ESCI).**
4. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Horyn A.M. Features of conduction mechanisms of heavy doped and compensated semiconductor $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$. *Semiconductors*. – 2016. – V. 50. – № 7. – P. 860–867. **Індексується у Web of Science (ESCI).**
5. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Rogl P., Stadnyk Yu., Melnychenko N., Orlovskyy M., Krayovskyy V. Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Gd-Ni-Sb and Lu-Ni-Sb ternary systems. *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – Vol. 239. – P. 145–152. **Індексується у Web of Science (ESCI).**
6. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V., Horyn A.M. Feature of band structure and conduction mechanisms of *n*- HfNiSn , heavily doped with Y. *Semiconductors*. – 2017. – V. 51. – № 2. – P. 139–145. **Індексується у Web of Science (ESCI).**
7. Ромака В.А., Рогль П., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Корж Р.О., Горинь А.М., Крайовський В.Я., Лах О.І. Оптимізація параметрів нового термоелектричного матеріалу $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$. *Термоелектрика*. – 2014. – № 1. – С. 43–51. **Індексується у Scopus.**
8. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Корж Р.О., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Лах О.І. Структурні, енергетичні та кінетичні характеристики термоелектричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$. *Термоелектрика*. – 2014. – № 2. – С. 42–52. **Індексується у Scopus.**
9. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Корж Р.О., Kaczorowski D., Крайовський В.Я., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$. *Термоелектрика*. – 2014. – № 4. – С. 41–52. **Індексується у Scopus.**
10. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Корж Р.О., Горинь А.М. Особливості електронної структури та механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiSn}$. *Термоелектрика*. – 2014. – № 5. – С. 12–21. **Індексується у Scopus.**
11. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Лах О.І. Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$. *Термоелектрика*. – 2015. – № 4. – С. 30–38. **Індексується у Scopus.**
12. Ромака В.А., Рогль П.-Ф., Крайовський В.Я., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Качаровський Д., Горинь А.М. Дослідження особливостей механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$. *Термоелектрика*. – 2015. – № 6. – С. 44–52. **Індексується у Scopus.**
13. Ромака В.А., Rogl P., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Качаровський Д., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$. *Термоелектрика*. – 2016. – № 3. – С. 24–33. **Індексується у Scopus.**

14. Ромака В.А., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Ромака В.В., Горинь А.М. Дослідження механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу на основі n -ZrNiSn, легованого Ga. Термоелектрика. – 2016. – № 4. – С. 44–58.

Індексується у Scopus.

15. Ромака В.А., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Горинь А.М. Дослідження термоелектричного матеріалу $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$. Термоелектрика. – 2016. – № 6. – С. 41–48. **Індексується у Scopus.**

16. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Корж Р.О., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Лах О.І. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$. Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Том 15. – № 2. – С. 325–330. **Індексується в Index Copernicus.**

17. Ромака В.В., Рогль П., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Корж Р.О., Крайовський В.Я., Горинь А.М., Лах О.І. Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину $\text{Zr}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{Sb}$. Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Том 15. – № 3. – С. 563–568. **Індексується в Index Copernicus.**

18. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Качаровський Д., Ромака Л.П., Корж Р.О., Крайовський В.Я., Горинь А.М. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$. I. Особливості кінетичних характеристик. Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Том 16. – № 1. – С. 111–114. **Індексується в Index Copernicus.**

19. Ромака В.В., Рогль П., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Корж Р.О., Крайовський В.Я., Ковбасюк Т.М., Цигилик Н.В. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$. II. Особливості кристалічної та електронної структур. Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Том 16. – № 2. – С. 335–340. **Індексується в Index Copernicus.**

20. Ромака Л.П., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Качаровський Д., Горинь А.М. Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідників RNiSb ($R = \text{Gd}, \text{Lu}$). Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Том 17. – № 1. – С. 37–42. **Індексується в Index Copernicus.**

21. Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Рогль П., Горинь А.М. Дослідження особливостей кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$. Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Том 17. – № 2. – С. 212–221. **Індексується в Index Copernicus.**

22. Ромака Л.П., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Рогль Ф.-П., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$. Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Том 17. – № 4. – С. 552–558. **Індексується в Index Copernicus.**

23. Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.А., Крайовський В.Я., Горинь А.М., Рикавець З.М. Особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик твердого розчину $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$. Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Том 18. – № 1. – С. 41–48. **Індексується в Index Copernicus.**

24. Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.В., Крайовський В.Я., Рогль П., Горинь А.М. Дослідження електронної структури напівпровідникового твердого розчину $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$. Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Том 18. – № 2. – С. 187–193. **Індексується в Index Copernicus.**

25. Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.А., Горинь А.М., Крайовський В.Я. Дослідження електрокінетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$. Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – Том 19. – № 1. – С. 21–28. **Індексується в Index Copernicus.**
26. Ромака В.А., Стадник Ю., Корж Р., Ромака Л., Крайовський В. Дослідження термометричного матеріалу $Ti_{1-x}Y_xNiSn$. Міжвідомчий науково-технічний вісник “Вимірювальна техніка та метрологія”. – 2014. – № 75. – С. 88–91.
27. Ромака В.А., Стадник Ю., Корж Р., Ромака В.В., Крайовський В. Прогнозування характеристик термометричного матеріалу $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$. Міжвідомчий науково-технічний вісник “Вимірювальна техніка та метрологія”. – 2014. – № 75. – С. 85–88.
28. Ромака В.В., Стадник Ю., Ромака Л., Корж Р., Крайовський В. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $HfNiSn_{1-x}Sb_x$. I. Кристалічна та електронна структури. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Серія хімічна. – 2014. – Вип. 55. – Ч. 1. – С. 142–148.
29. Ромака В.А., Горинь А., Фрушарт Д., Корж Р., Крайовський В., Лах О. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $HfNiSn_{1-x}Sb_x$. II. Електрокінетичні та енергетичні характеристики. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Серія хімічна. – 2014. – Вип. 55. – Ч. 1. – С. 155–160.
30. Ромака В.В., Стадник Ю., Ромака Л., Крайовський В., Корж Р., Ковбасюк Т. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $HfNi_{1-x}Co_xSn$. I. Кристалічна та електронна структури. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Серія хім. – 2015. – № 56. – С. 115–121.
31. Горинь А.М., Ромака В.А., Крайовський В., Ромака В.В., Корж Р., Лах О., Наконечний І. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $HfNi_{1-x}Co_xSn$. II. Кінетичні та енергетичні властивості. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Серія хім. – 2015. – № 56. – С. 131–137.
32. Крайовський В., Ромака В.А., Стадник Ю., Ромака Л. Дослідження термометричного матеріалу $HfNi_{1-x}Co_xSn$. Міжвідомчий науково-технічний вісник “Вимірювальна техніка та метрологія”. – 2015. – № 76. С. 99–106.
33. Крайовський В., Ромака В., Стадник Ю., Ромака Л., Горинь А. Дослідження термометричного матеріалу $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$. Міжвідомчий науково-технічний вісник «Вимірювальна техніка та метрологія». – 2015. – № 76. – С. 107–114.
34. Romaka L., Konyk M., Snadnyk Yu., Horyn A., Romaka V.V., Serkiz R., Krayovsky V. Interaction of the components in the V–{Fe,Ni}–Sn ternary systems. Chemistry of Metals and Alloys. – 2015. – № 8. – P. 75–82.
35. Крайовський В. Дослідження термометричного матеріалу $Hf_{1-x}Er_xNiSn$. Міжвідомчий науково-технічний вісник “Вимірювальна техніка та метрологія”. – 2016. – № 77. С. 58–65.
36. Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.В., Крайовський В.Я., Гук О.П. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. I. Кристалічна та електронна структури. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Серія хім. – 2016. – № 57. – С. 155–162.
37. Стадник Ю.В., Ромака В.А., Крайовський В.Я., Ромака В.В., Горинь А.М., Лах О.І. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. II. Електрокінетичні дослідження. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Серія хім. – 2016. – № 57. – С. 163–169.

38. Крайовський В.Я. Моделювання електронної структури термометричного матеріалу $n\text{-ZrNiSn}$. Збірник наукових праць Української академії друкарства “Комп’ютерні технології друкарства”. – 2016. – № 1 (35). – С. 141–146.
39. Крайовський В.Я. Моделювання електронної структури термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$. Збірник наукових праць Української академії друкарства – “Комп’ютерні технології друкарства”. – 2016. – № 1 (35). – С. 147–152.
40. Ромака В.В., Стадник Ю., Ромака В.А., Крайовський В., Горинь А., Гук О. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Серія хім. – 2017. – № 58. – С. 155–161.
41. Ромака Л., Стадник Ю., Ромака В.А., Крайовський В., Горинь А., Лах О. Дослідження особливостей кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Серія хім. – 2017. – № 58. – С. 146–154.
42. Ромака Л., Стадник Ю., Ромака В.В., Крайовський В., Горинь А., Лах О. Дослідження особливостей кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Серія хім. – 2017. – № 58. – С. 139–145.
43. Крайовський В. Керування характеристиками термометричного матеріалу $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$. Вісник Національного університету “Львівська політехніка” «Автоматика, вимірювання, керування». – 2016 р. – № 852. – С. 111–117.
44. Стадник Ю., Ромака Л., Крайовський В., Горинь А. Дослідження електрокінетичних, магнітних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Серія хімічна. – 2018. – вип. 55. – Ч. 1. – С. 123–130.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

45. Ромака В.В., Ковбасюк Т.М., Корж Р.О., Крайовський В.Я. Прогнозування параметрів термоелектричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$. Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених, спеціалістів та аспірантів “Енергетика, енергозбереження на початку XXI ст.”. Тези доповідей. Приазовський ДТУ, 20 березня 2014 р., С. 60. Маріуполь, Україна. ***Усна доповідь.***
46. Ромака В.В., Ковбасюк Т.М., Корж Р.О., Крайовський В.Я. Оптимізація параметрів термоелектричного матеріалу $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$. Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених, спеціалістів та аспірантів “Енергетика, енергозбереження на початку XXI ст.”. Тези доповідей. Приазовський ДТУ, 20 березня 2014 р., С. 61. Маріуполь, Україна. ***Усна доповідь.***
47. Kravovskyy V.Ya., Rogl P., Romaka L.P., Stadnyk Yu.V., Kaczorowski D., Korzh R.O., Horyn A.M. Investigation of $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiSn}$ Thermoelectric Material. XV international conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Proceedings. May, 11-16, 2015, P. 366. Ivano-Frankivsk, Ukraine. ***Усна доповідь.***
48. Ромака В.В., Стадник Ю., Крамська Х., Горинь А., Ромака В.А., Крайовський В. Моделювання утворення нановключень TiNi_2Sn у матриці TiNiSn . XV наукова конференція “Львівські хімічні читання-2015”. Збірник наукових праць, 24-27 травня 2015 р., С. 211. Львів, Україна. ***Усна доповідь.***

49. Romaka V.V., Krayovsky V.Y., Stadnyk Yu., Romaka V.A., Kaczorovski D., Goryn A., Orlovsky M. Features of structural defects formation in RNiSb thermoelectric materials. XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Abstracts. 12-15 September 2015, P. 88. Lviv, Ukraine. *Усна доповідь.*
50. Romaka L., Romaniv I., Horyn A., Romaka V., Konyk M., Kuzhel B., Krayovsky V. Crystallographic, Electrical And Magnetic Characteristics Of Some Ternary Stannides. International Scientific Congress “Modern directions in chemistry, biology, pharmacy and biotechnology (MDICBPAB-2015)”. 29 September - 2 October 2015, P. 88, Lviv, Ukraine. *Усна доповідь.*
51. Romaka V.A., Goryn A., Romaka V.V., Stadnyk Yu., Rogl P., Krayovsky V. Structural, energy state and physical properties of $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ (R – Y, Ce, Er, Tm, Lu). XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. September 25–29, 2016, Abstracts, P. 133, Lviv, Ukraine. *Усна доповідь.*
52. Крайовський В.Я. Нові підходи підвищення стабільності температурних вимірювань. Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції “Метрологія, технічне регулювання, якість: досягнення та перспективи”. 11-12 жовтня 2016 р., ОДАТРЯ, P. 133, м. Одеса, Україна. *Усна доповідь.*
53. Romaka V., Rykavets Z., Krayovsky V., Romaka L. Structural Disordered in TiFeSb Half-Heusler Antimonide. V International Academic Conference “Mechanical Engineering, Materials Science, Transport 2016” 24-26 November, 2016, Lviv Polytechnic National University, Proceedings, P. 328-329. Lviv, Ukraine. *Усна доповідь.*
54. Romaka V., Krayovsky V., Romaka L., Rykavets Z., Stadnyk Yu., Horyn A. Mechanism of Generation of Donor-Acceptor Pairs in *n*-ZrNiSn Semiconductor Heavily Doped by Ga Acceptor Impurity. The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials (FNMA-14). – 25-29 September 2017, Abstract Book, P. 189. Lviv, Ukraine. *Усна доповідь.*
55. Romaka V.A., Romaka L.P., Krayovsky V.Ya., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Horyn A.M. Mechanism of Generation of Donor-Acceptor Pairs in $(\text{Zr,Ti})\text{NiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ Thermoelectric Materials. Materials XVI international conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Proceedings. May, 15-20, 2017. P. 352. Ivano-Frankivsk, Ukraine. (134). *Усна доповідь.*

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

56. Ромака В.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів: монографія. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015. – 224 с.
57. Гамула П., Дацюк М., Крайовський В., Луцик Я., Микитин І., Ришковський О., Скоропад П., Стадник Б. Вимірювання у нанотехнологіях: методи і засоби: підручник. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2016. – 206 с.
58. Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М., Крайовський В.Я., Ромака В.В. Матеріал на основі олова: Патент на корисну модель № 113346 / Україна. – Заявл. 08.07.2016; опубл. 25.01.2017 р., Бюл. № 2.
59. Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М., Ромака В.В., Крайовський В.Я. Сплав на основі олова. Патент на корисну модель № 122642 / Україна. – Заявл. 02.06.2017; опубл. 25.01.2018 р., Бюл. №2.

АНОТАЦІЯ

Крайовський В.Я. Розвиток фізичних основ термометрії із застосуванням нових чутливих елементів термоперетворювачів. – 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 (152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка). – Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України, Київ, 2019.

Наведено обґрунтування та нове вирішення важливої науково-прикладної проблеми розвитку фізичних основ термометрії шляхом запровадження нових чутливих елементів засобів вимірювання температури та методів моделювання їхніх характеристик, отриманих на основі новітніх термометричних матеріалів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками. Запропоновано концепцію моделювання та отримання термічно стійких чутливих елементів засобів вимірювання температури на основі новітніх термометричних матеріалів шляхом *розроблення методу ітераційного моделювання* структурних, енергетичних, термодинамічних та кінетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів з урахуванням результатів експериментальних вимірювань. Розвинуто метод *моделювання кінетичних* характеристик нових чутливих елементів термоперетворювачів у широкому температурному діапазоні. Встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів засобів вимірювання температури на основі новітніх термометричних матеріалів у температурному діапазоні 4,2÷1300 К з покращеними метрологічними характеристиками.

Розвинуто метод отримання термоелектричної пари термоелектричного термометра, обидві вітки якої виготовлені з новітніх термометричних матеріалів електронного та діркового типів провідності, що у 4÷6 підвищує чутливість існуючих перетворювачів. Створено та впроваджено термічно стабільні чутливі елементи електрорезистивних термометрів, що підвищує точність та розширяє діапазон температурних вимірювань.

Ключові слова: температура, чутливий елемент, термометр, термо-ерс, електроопір.

ABSTRACT

Krayovskyy V.Ya. Development of the thermometry physical basis with the use of new sensitive elements of thermal 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 (152 – Metrology and information-measuring technique). – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine. – Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

The thesis provides the justification and a new solution of an important scientific and technical problem of the development of the thermometry physical basis by introducing new sensitive elements of the temperature measurement means and the methods of their characteristics simulation, obtained on the basis of the latest thermometric materials with

improved metrological and operational characteristics. The concept of simulation and obtaining of thermally stable sensitive elements of temperature measuring devices based on the latest thermometric materials obtained by alloying of semi-Heuser phases by developing an method for iterative simulation of structural, energy, thermodynamic and kinetic characteristics of thermal converters sensitive elements taking into account the results of experimental measurements of temperature dependences of the specific electrical resistance ρ , the coefficient of thermal-ers α and the magnetic susceptibility χ is substantiated and developed. Introduction of this method allows to significantly improve the efficiency of simulation of thermal converters sensitive elements thermometric characteristics, and the average value of the non-conformity coefficient of the experimentally obtained and predicted values of the electric resistance and thermo-ers in the temperature range of 4.2÷1300 K does not exceed $\pm 5\%$.

A phenomenological model for the formation of thermally stable sensitive elements of thermal converters based on the latest thermometric materials is proposed, which ensures the stability of their energy and kinetic characteristics. The phenomenological model of its electronic structure, developed on the basis of the analysis of the sensitive element structure, explains the formation mechanism of the fundamental energy parameter of the semiconductor thermometric material – the band gap ε_g . In turn, knowledge of such a mechanism makes the ways of influencing the values of the electrical resistance and the thermo-ers clear at the stage of the formation of thermometric materials and allows to simulate and receive sensitive elements of thermal converters with predetermined properties. A method is developed for simulation of the kinetic characteristics of thermal converters new sensitive elements in a wide temperature range by calculating the distribution of the density of electronic states (DOS), the density of states at the Fermi level $g(\varepsilon_F)$, the band gap band ε_g , the depth of the Fermi level ε_F , etc. The regularities of the transformation functions of sensitive elements of temperature measuring devices based on the latest thermometric materials in the temperature range of 4.2÷1300 K with improved metrological characteristics were established.

A method of obtaining a thermoelectric pair of a thermoelectric thermometer sensitive element is proposed, both branches of which are made of the latest thermometric materials of electron and hole types of conductivity, which in 4÷6 increases the sensitivity of the existing thermocouples and expands the range of temperature measurements with one thermometer. The received sensory elements of thermoelectric converters are highly sensitive, and the ratio of changes in the values of thermo-ers to the temperature range is greater than all known industrial thermocouples.

The method of obtaining of thermally stable sensitive elements of electrostatic thermometers from the latest thermometric materials is proposed, which significantly increases the accuracy and expands the range of temperature measurements. In addition, the temperature response coefficient of the received sensitive elements of the resistance thermometers is greater than the TRK of the metals, but is less in value of the TRK sensitive elements made from traditional semiconductors. At the same time, none of the known thermometers of resistance based on traditional semiconductors does not provide stability characteristics in the temperature range 4.2÷1300 K.

Keywords: temperature, sensitive element, thermometer, thermoelectric power, electrical resistance.

АННОТАЦИЯ

Крайовский В.Я. Развитие физических основ термометрии с применением новых чувствительных элементов термопреобразователей. – Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.11.04 – Приборы и методы измерения тепловых величин (152 – Метрология и информационно-измерительная техника). – Институт технической теплофизики Национальной академии наук Украины, Киев, 2019.

Приведено обоснование и новое решение важной научно-технической проблемы развития физических основ термометрии путем внедрения новых чувствительных элементов средств измерения температуры и методов моделирования их характеристик, полученных на основе новейших термометрических материалов с улучшенными метрологическими и эксплуатационными характеристиками. Предложена концепция моделирования и получения термически устойчивых элементов средств температурных измерений на основе новейших термометрических материалов путем разработки алгоритма итерационного моделирования структурных, энергетических, термодинамических и кинетических характеристик новых чувствительных элементов преобразователей с учетом результатов эксперимента. Развита метод моделирования кинетических характеристик новых чувствительных элементов преобразователей в диапазоне температур $4,2 \div 1300$ К. Установлены закономерности функций преобразования чувствительных элементов средств измерения температуры на основе новейших термометрических материалов в диапазоне $4,2 \div 1300$ К с улучшенными метрологическими характеристиками.

Получил развитие метод получения термоэлектрической пары термоэлектрического термометра, обе ветки которого изготовлены из новейших термометрических материалов электронного и дырочного типов проводимости, что в $4 \div 6$ повышает чувствительность существующих преобразователей. Созданы и внедрены термически стабильные термоэлементы электрорезистивных термометров, что повышает точность и расширяет диапазон температурных измерений.

Ключевые слова: температура, чувствительный элемент, термометр, термо-эдс, электросопротивление.