

Міністерство освіти і науки України
Національний університет “Львівська політехніка”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПАШКЕВИЧ ВОЛОДИМИРОВИЧ ЗЕНОВІЙОВИЧ

УДК 621.36.536


ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


В.З. Пашкевич

Львів – 2024

АНОТАЦІЯ

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

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

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

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

У **першому розділі** «Аналіз сучасного стану температурних вимірювань термометрами опору та термоелектричними перетворювачами» проведено аналіз сучасних методів та засобів температурних вимірювань у температурному діапазоні 4,2÷1300 К. Детально розглянуто термометри опору та термоелектричні перетворювачі, виготовлені з використанням широко відомих матеріалів, зокрема,

напівпровідникових. Сучасні термоелектричні перетворювачі володіють відносно широким діапазоном застосування.

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

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

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

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

результат, властивості такого термометричного матеріалу є нестабільними за високих температур.

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

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

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

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

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

Другий розділ «Методи та засоби експериментальних та теоретичних досліджень властивостей чутливих термоелементів» присвячений опису методів дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. Моделювання властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів полягав в отриманні математичних моделей кристалічної та електронної структур, кінетичних та енергетичних властивостей. Для цього проводили моделювання

розподілу густини електронних станів (DOS), функції локалізації електрона (ELF), заселеності орбіталей кристалу (COOP), термодинамічні властивості, зокрема, ентропійний та ентальпійний фактори утворення та температурної стабільності матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів. Для оптимізації параметрів кристалічної та електронної структур, термодинамічних, енергетичних та кінетичних властивостей матеріалів, з яких виготовлені чутливі елементи, використано лінійний метод приєднаних плоских хвиль (FLAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) за допомогою програм WIEN-97, а також методи LMTO, KKR і APW у межах теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, далі DFT).

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

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

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

Розрахунки у межах теорії функціоналу густини DFT проведено на ліцензованому програмному забезпеченні за допомогою пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 з потенціалами типу PAW. Використовувався обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Enzerhoff в узагальненому градієнтному у наближенні (GGA) Monkhorst-Pack для k -сітки $11 \times 11 \times 11$. У розрахунках відсікання плоскої хвилі було встановлено на 400 eV. Для кристалічних структур зі змішаним розміщенням використано підхід суперкомірки. У цьому випадку була понижена симетрія решіток і всі унікальні розподіли атомів генерували за допомогою комбінаторного підходу. Параметри решітки для таких структур були оптимізовані зміною її об'єму, який потім підбирався рівнянням стану. Моделювання питомої провідності та коефіцієнта термо-ерс здійснювалось з використанням коду Exciting (метод FLAPW) шляхом розв'язання лінійного рівняння Больцмана у наближенні сталого часу релаксації. Попереднє експрес-моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) проводили методом функцій Гріна, модифікованим для кристалічних речовин Корінгою, Коном та Ростокером (KKR) у наближенні когерентного потенціалу CPA та локальної густини LDA. Розрахунки електронної структури методом KKR проведено на ліцензованому програмному забезпеченні (пакет програм AkaiKKR та SPR-KKR) у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW). Зона Бріллюена розбивалася на 1000 k -точок, які використовувались як для розрахунків зонного енергетичного спектру та густини електронних станів DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 eV і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні стани p -елементів. Точність розрахунку енергії Фермі $\epsilon_F \pm 6$ meV.

Рентгенівський аналіз використано для визначення фазового складу матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів. Дослідження поверхні термометричних матеріалів щодо однорідності хімічного складу проводили на електронному мікрозондовому аналізаторі (JEOL JSM-5900) з невизначеністю вимірювання $\sim 0,5$ ат. %.

Вимірювання температурних залежностей електроопору ρ та термо-ерс α чутливих елементів перетворювачів температури проводили на комплексі ZEM-3 фірми ULMAC (Японія), який містить високо- та низькотемпературну приставки.

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

Дослідження питомої магнітної сприйнятливості $\chi_{\text{пит.}}$ проводили методом Фарадея (80÷300 К) з використанням унікальної установки з електронною мікровагою ЭМ-5-ЗМП за напруженості магнітного поля до 10 кГс та методом SQUID (4,2÷300 К). Похибка приладу не перевищує $\pm 0,01\%$.

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

Основою чутливого елемента термометра опору на основі досліджених термометричних матеріалів були зразки прямокутної форми розмірами 0,5×0,5×5 (мм³), до яких приєднані контакти платинового або мідного дроту.

У залежності від знака термо-ерс формувалася термоелектрична пара платина-термометричний матеріал або платинород-термометричний матеріал, яка була основою чутливого елемента термоелектричного перетворювача для вимірювання температури за 4,2–1300 К. На основі результатів кінетичних досліджень чутливих елементів, які володіють як додатними, так і від'ємними значеннями термо-ерс, була сформована термоелектрична пара термометричний

матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2), придатні для вимірювання температури у діапазоні 4,2–1300 К. *Нижня межа* вимірювання температури $T=4,2$ К є умовною і обмежена технічними можливостями експериментальних досліджень. Для даного класу термоперетворювачів *верхня межа* температурних вимірювань становить $T \leq 1300$ К та обмежена стабільністю структури матеріалу. Впродовж року була досліджена часова стабільність (ΔT) характеристик чутливих елементів шляхом вимірюванням значень електроопору та термо-ерс у залежності від кількості циклів N нагрів-охолодження за температур 300–1300 К.

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

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

Для отримання чутливих елементів на основі напівпровідника p -LuNiSb зі стабільними властивостями спочатку необхідно дослідити особливості кристалічної та електронної структур, термодинамічні, енергетичні, кінетичні та магнітні властивості. Це зробить зрозумілими фізичні процеси легування p -LuNiSb для отримання матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів. Рентгенівський аналіз у p -LuNiSb не виявив відхилень від упорядкованого варіанту розташування атомів, що використано при моделюванні комірки Вігнера-Зейтца.

Моделювання електронної структури виконане лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT), в якому схема самоузгодження включає як остовні, так і валентні електрони.

Використання даного методу дозволило *розвинути принципи моделювання* структурних, енергетичних, кінетичних та термодинамічних властивостей термометричних матеріалів. При цьому було *модифіковано метод оптимізації* моделі кристалічної та електронної структур термометричного матеріалу, при якому параметри моделювання обирають у такий спосіб, щоб результати розрахунку електронної структури узгоджувалися з результатами вимірювання фізичних властивостей з наступним циклічним покроковим корегуванням початкових умов розрахунків з результатами експерименту, що дозволило підвищити точність моделювання.

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

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

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

У четвертому розділі «Моделювання, отримання та дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базових термометричних матеріалів ErNiSb та TmNiSb» представлено результати моделювання, отримання та дослідження лінійки чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками, отриманих з термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$ шляхом легування базових напівпровідників p -ErNiSb та p -TmNiSb. Використаний нами комплексний підхід дослідження як базових матеріалів p -ErNiSb та p -TmNiSb, так і чутливих елементів перетворювачів на їхній основі передбачає вивчення кристалічної та електронної структур, а також проведення термодинамічних, електрофізичних та магнітних досліджень.

Отримані результати дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі термометричних матеріалів $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ і $Er_{1-x}Zr_xNiSb$, а також запровадженням розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) дозволило підвищити точність моделювання, а також отримати лінійку нових чутливих елементів з покращеними метрологічними характеристиками, що вирішує заявлену наукову проблему розширення діапазону температурних вимірювань з одночасним покращенням їхніх характеристик. Нижче, як *приклад*, наведено результати досліджень деяких чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. Легування базових напівпровідників p -ErNiSb та p -TmNiSb атомами Sc, Zr та V дозволило за певних концентрацій отримати високі значення електроопору та термо-ерс обох знаків за температур $T=4,2\div 1300$ К.

Стабільність роботи отриманих чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є результатом стабільності їхньої кристалічної структури у широкому температурному діапазоні. Нижня межа температурних вимірювань чутливими елементами становить $T=4,2$ К, а верхня – 1300К.

Залежності зміни значень електроопору та термо-ерс є гладкими кривими, що забезпечує однозначність вимірювань температури. Високі значення амплітуди зміни кінетичних властивостей чутливих елементів на основі $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є запорукою високої точності температурних вимірювань, яка перевищує усі відомі промислові термопари. Температурний коефіцієнт опору отриманих та досліджених чутливих елементів термометрів опору на основі термометричних матеріалів є більшим від термометрів опору, виготовлених з металів. Більшими значеннями ТКО володіють лише термоперетворювачі на основі напівпровідників, однак вони обмежені відносно низьким діапазоном температур і не забезпечують температурні вимірювання за $T=4,2\div 1300$ К.

У п'ятому розділі «Моделювання, отримання та дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового термометричного матеріалу $VFeSb$ » наведено результати моделювання, отримання та дослідження лінійки чутливих елементів з покращеними метрологічними і експлуатаційними характеристиками, отриманих з матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ шляхом легування $n-VFeSb$ атомами Ti у різний спосіб. Для отримання чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ з прогнозованими та стабільними властивостями спочатку досліджено властивості базового напівпровідника $n-VFeSb$, зокрема, структурні, енергетичні, термодинамічні, кінетичні та магнітні. Це дозволить зрозумілими фізичні процеси при легуванні $n-VFeSb$ для отримання матеріалів чутливих елементів. Було показано, що структура базового напівпровідникового матеріалу $n-VFeSb$ є упорядкованою, що дозволяє отримувати матеріали із заданими властивостями.

Комплексне дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі $n-VFeSb$ включало дослідження кристалічної та електронної структур, а також проведення термодинамічних, електрофізичних та магнітних досліджень. Дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ встановило можливість генерування

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

Отже, отримано лінійку чутливих елементів перетворювачів температури на основі нових термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ для температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні з одночасним покращенням їхніх характеристик, зокрема, метрологічних та експлуатаційних.

Наукова новизна одержаних результатів. У представленій дисертації на захист виносяться наступні нові наукові результати:

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

2. *Вперше запроваджено моделювання* властивостей досліджених матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, зокрема, питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α , питомої магнітної сприйнятливості χ , розподілу густини електронних станів (DOS), зонної

структури, ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F , термодинамічних властивостей, зокрема, ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ та вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца), а також структурних параметрів шляхом *запровадження* розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT), що дозволило підвищити точність моделювання, встановити умови існування однозначних залежностей функцій перетворення, межі існування та використання матеріалів термоперетворювачів, а також отримати чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

3. Вперше встановлено закономірності функцій перетворення отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс, що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром. Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлені з термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ та $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ можуть використовуватися для температурних вимірювань за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі.

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

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

Практичне значення отриманих результатів. Результати дисертаційного дослідження, а також отримані висновки та результати формують науково-технологічні засад моделювання та отримання нових чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів зі стабільними та відтворюваними характеристиками за температур $T=4,2\div 1300$ К.

ВИСНОВКИ

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

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

2. *Вперше* запроваджено моделювання властивостей досліджених матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, зокрема, питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α , питомої магнітної сприйнятливості χ , термодинамічних властивостей, зокрема, ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ та вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца), розподілу густини електронних станів (DOS), ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F , структурних параметрів шляхом *запровадження* розрахунків лінійним

методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT) за допомогою пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4, що дозволило підвищити точність моделювання та встановити умови існування однозначних залежностей функцій перетворення, межі існування та використання матеріалів термоперетворювачів, а також отримати чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

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

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

4,2–1300 К. Відношення термо-ерс термоперетворювачів з отриманих чутливих елементів до діапазону температурних вимірювань перевищують сучасні промислові термомпари.

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

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

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

Публікації, які відображають основний зміст дисертації

Публікації у журналах, що індексуються у SCOPUS:

1. Romaka V.A. Study of the structural, electrokinetic and magnetic characteristics of the $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ semiconductor / V A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka,

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

9. Romaka V.A. Investigation of Thermoelectric Material Based on $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ Solid Solution. I. Experimental Results / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, **V. Pashkevich**, H. Nychporuk, P. Garanyuk // *Phys. Chem. Solid State.* – 2022. – Vol. 23, № 2. – P. 235–241. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.235-241> .
10. Romaka V.A. Investigation of thermoelectric material based $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution. II. Modeling of characteristics / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, V.V. Romaka, P. Demchenko, **V. Pashkevich**, A. Horyn // *Phys. Chem. Solid State.* – 2022. – Vol. 23, № 3. – P. 497–504. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.497-504> .
11. Romaka V.V. Features of mechanisms of electrical conductivity in semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, P.Yu. Demchenko, **V.Z. Pashkevich**, A.M. Horyn // *Ukr. J. Phys.* – 2022. – Vol. 67, № 5. – P. 370–379. <https://doi.org/10.15407/ujpe67.5.370> .
12. Romaka V.A. Peculiarities of structural, kinetic, energetic and magnetic properties semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, P. Demchenko, A. Horyn, **V. Pashkevych**, P. Haraniuk // *Phys. Chem. Solid State.* – 2023. – Vol. 24, № 1. – P. 84–91. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.84-91> .
13. Romaka V.V. Features of the generation of the energy states in the semiconductor $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Y.O. Plevachuk, **V.Z. Pashkevich**, P.I. Haraniuk // *Ukr. J. Phys.* – 2023. – Vol. 68, № 4. – P. 274–283. <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.274> .
14. Romaka V.A. Research of the thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$: modeling of properties / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.O. Plevachuk, V.V. Romaka, A.M. Horyn, **V.Z. Pashkevych**, A.V. Zelinskiy // *J. Thermoelectricity.* – 2022. – Vol. 1. – P. 28–40. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2022_01_en.pdf .
15. Romaka V.V. Modelling of the properties of the semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ in the presence of magnetic ordering / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, Yu. Plevachuk, A. Horyn, **V. Pashkevych**, P. Haraniuk // *Phys. Chem. Solid State.* – 2023. – Vol. 24, № 3. – P. 503–508. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.503-508> .

16. Stadnyk Yu. Experimental studies of a new thermoelectric material based on semiconductor solid solution $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ / Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, **V. Pashkevych** // Phys. Chem. Solid State. – 2024. – Vol. 25, № 1. – P. 157–163. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.157-163>.

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

17. Krayovsky V. Kinetic and energetic performances of thermometric material $TiCo_{1-x}Mn_xSb$: modeling and experiment / V. Krayovsky, **V. Pashkevych**, A. Haranuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 1. – P. 19–25. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.01.019>. (*Index Copernicus*).

18. Krayovsky V. Research of thermoelectric material $Er_{1-x}Sc_xNiSb$. I. Modeling of performances / V. Krayovsky, **V. Pashkevych**, A. Horpenuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V. Romaka // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 2. – P. 16–21. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.02.016>. (*Index Copernicus*).

19. Krayovsky V. Study of thermometric material $Er_{1-x}Sc_xNiSb$. II. Experimental results / V. Krayovsky, **V. Pashkevych**, A. Horpenuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 3. – P. 5–11. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.03.005>. (*Index Copernicus*).

20. Krayovsky V. Features simulation of characteristics of thermometric material $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ / V. Krayovsky, **V. Pashkevych**, A. Horpenuk, V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 4. P. 12–17. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.04.012>. (*Index Copernicus*).

21. **Pashkevych V.** Studies of thermometric material $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ / V. Pashkevych, V. Krayovsky, M. Rokomanyuk, P. Haranuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, D. Fruchart // Measuring equipment and metrology. – 2022. – Vol. 83, № 1. P. 10–16. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2022.01.010>. (*Index Copernicus*).

22. Pashkevych V. Characteristics of thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V. Pashkevych, V. Krayovskyy, A. Horpenyuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka // Measuring equipment and metrology – 2022. – Vol. 83, № 2. P. 21–25. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2022.02.021>. (*Index Copernicus*).

23. Pashkevych V. Investigation of sensitive elements of temperature transducers based on thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V. Pashkevych, V. Krayovskyy, P. Haranuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology – 2022. – Vol. 83, № 3. P. 16–22. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2022.03.016>. (*Index Copernicus*).

24. Krayovskyy V. Sensitive elements of temperature converters based on $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ thermometric material / Krayovskyy V., Rokomanyuk M., Luzhetska N., Pashkevych V., Romaka V., Stadnyk Yu., Romaka L., Horyn A. // Measuring equipment and metrology – 2023. – Vol. 84, № 1. P. 11–17. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2023.01.011>. (*Index Copernicus*).

25. Стадник Ю. В. Енергетичні та електрокінетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ / Ю. В. Стадник, Л.П. Ромака, В.А. Ромака, М.Б. Коник, **В.З. Пашкевич**, А.М. Горинь, М.В. Рокоманюк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2021. – Вип. 62(1). – С. 88–98. DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.088>.

26. Горинь А. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / А. Горинь, Ю. Стадник, Л. Ромака, П. Демченко, **В. Пашкевич**, М. Коник // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2022. – Вип. 63. – С. 134–142. DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.134>.

27. Пашкевич В.З. Особливості моделювання характеристик термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / **В.З. Пашкевич**, П.І. Гаранюк, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, М.В. Рокоманюк, Л.П. Ромака, А.М. Горинь // Комп'ютерні технології друкарства – 2022. № 1 (47). – С. 191–199. DOI: <https://doi.org/10.32403/2411-9210-2022-1-47-191-199>.

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

Публікації, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

- 31.** Romaka V.A. Features of structural, thermodynamic, energetic, kinetic and magnetic characteristics of $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, **V.Z. Pashkevych**, M.V. Rokomanuk // Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys. Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 87.
- 32.** Stadnyk Yu.V. Investigation of semiconductive thermoelectric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, V.V. Romaka, M.V. Rokomanuk, **V.Z. Pashkevych** // Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys. Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 88.
- 33.** Горинь А.М. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ / А.М. Горинь, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, І.М. Романів, **В.З. Пашкевич** // Матеріали V Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 15 квітня, 2021, Житомир. – 2021. – С. 156–157.

- 34.** Стадник Ю. Структурні, термодинамічні, енергетичні та кінетичні характеристики твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Ю. Стадник, В. Ромака, А. Горинь, Л. Ромака, П. Клизуб, **В. Пашкевич** // Зб. наук. праць XVIII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2021”. 31 травня-2 червня, 2021, Львів. – 2021. – С. Н8.
- 35.** Стадник Ю.В. $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Матеріали II Міжнар. конф. “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1-3 червня, 2022. Луцьк, Україна. – 2022. – С. 62-65. **36.** Ромака Л.П. Моделювання характеристик термоелектричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Л.П. Ромака, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, А.М. Горинь, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк, П.Ю. Демченко // Матеріали II Міжнар. конф. “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1-3 червня, 2022. Луцьк, Україна. – 2022. – С. 81-84. **37.** Ромака Л.П. Моделювання характеристик твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 05 жовтня, 2022, Житомир. Україна. – 2022. – С. 47–48.
- 38.** Стадник Ю.В. Експериментальні дослідження твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 05 жовтня, 2022, Житомир. Україна. – 2022. – 50–51.
- 39.** Ромака Л.П. Моделювання властивостей фази пів-Гейслера $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за різного валентного стану ванадія / Л.П. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, **В.З. Пашкевич** // Матеріали III Міжнар. конф. “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1–3 червня, 2023. Луцьк, Україна. – 2023. – С. 86-89.
- 40.** Stadnyk Yu. Features of the kinetic properties of the half-Heusler phase $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ / Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, **V. Pashkevych** /

Abstract XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic compounds. Lviv, Ukraine, September, 25–28. – 2023. – P. 123.

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

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

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

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

ABSTRACT

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

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

The dissertation is devoted to the development of the physical principles of thermometry, in particular, the creation of new sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters with improved metrological and operational characteristics from the studied semiconductor materials, the establishment of the basic regularities of the functions of the conversion of sensitive elements of thermoconverters and the development of principles of their management by

introducing modern methods of modeling properties, in particular, the linear method of attached plane waves (FLAPW) within the limits of density functional theory (DFT), which expands the range of temperature measurements, increases the accuracy and stability of characteristics in the range of 4,2÷1300 K.

The **Introduction** reflects the relevance of this area of research and substantiates the choice of the topic of the dissertation, the connection with scientific programs, topics, plans, grants, research methods, formulates the goal and task of the research, the scientific novelty and practical significance of the results obtained, the personal contribution of the recipient, the status of publications and approbation of the results of the dissertation research, information on their implementation and the structure of the work are given.

In **the first chapter** "Analysis of the modern state of temperature measurements by resistance thermometers and thermoelectric converters" an analysis of modern methods and means of temperature measurements in the temperature range of 4,2÷1300 K is carried out. Resistance thermometers and thermoelectric converters manufactured using widely known materials, in particular, are considered in detail, semiconductor. Modern thermoelectric converters have a relatively wide range of applications.

It is shown that only the TNN nichrosil-nisil thermoelectric converter provides temperature measurement in the range of 4,2÷1300 K. However, the production of such converters is not established in Ukraine due to the difficulty of obtaining conductor materials and forming thermoconverter loops. In traditional semiconductor resistance thermometers, the electrical resistance values are relatively high, which provides sufficient sensitivity to temperature fluctuations. Such resistance thermometers are suitable for measurements from helium temperatures up to 400 K.

The introduction of resistance thermometers and thermoelectric transducers, the sensitive elements of which are made of materials based on n-TiNiSn, n-ZrNiSn and n-HfNiSn and p-TiCoSb semiconductors, made it possible to expand the range of temperature measurements from helium temperatures to 1300 K. A method of iterative modeling of material properties was developed involves making calculations using the KKR method, taking into account the results of measurements, it allowed to obtain

sensitive elements with predetermined properties. However, in the process of using thermoconverters based on n-TiNiSn, n-ZrNiSn and n-HfNiSn, it was found that the results of modeling the kinetic properties of the received sensitive elements of the thermoconverters did not always coincide with the results of measurements of electrical resistance or thermo-erc values.

1. Modeling of the distribution of the density of electronic states DOS (density of states, hereafter DOS), which characterizes the properties of sensitive elements, was carried out by the KKR method (AkaiKKR software package), which gives an energy picture taking into account only the valence electrons of atoms, which significantly distorts the results of calculations.

2. The analysis of the phase equilibria of the Ti-Ni-Sn, Zr-Ni-Sn and Hf-NiSn systems showed that along with the compound, for example, ZrNiSn (form group $F\bar{4}3m$) there is a compound ZrNi₂Sn (form group $Fm\bar{3}m$). The structures of these compounds are related. It was established that their unit cells contain tetrahedral voids, which occupy ~24% of their volume and are able to capture both Ni atoms and atoms of an alloying impurity, which leads to the formation under certain conditions, for example, ZrNi₂Sn compounds. As a result, the properties of such thermometric material are unstable at high temperatures.

3. The presence of atoms in tetrahedral voids changes the magnetic state of the sensitive elements from a Paulian paramagnet to a Curie-Weiss paramagnet, which become sensitive to the action of an external magnetic field.

4. Since the crystal structure of basic semiconductors n-TiNiSn, n-ZrNiSn and n-HfNiSn is disordered due to partial (up to 1%) mutual substitution of atoms, for example, Zr and Ni, doping of basic semiconductors partially orders their structure, but the doping process becomes unpredictable

5. When modeling the conversion functions of sensitive elements based on p-TiCoSb, the parameters that determine their properties were not taken into account. In particular, only X-ray methods were used to determine the area of existence of the material.

As a conclusion, the use of sensitive elements of thermotransducers based on basic semiconductors n-TiNiSn, n-ZrNiSn and n-HfNiSn and p-TiCoSb is limited at high temperatures and the presence of an external magnetic field.

Therefore, the problem of increasing the accuracy and expanding the range of temperature measurements by resistance thermometers and thermoelectric converters, which ensures the predictability and stability of thermometric characteristics, can be solved by developing the physical principles of thermometry with the introduction of new thermally stable sensitive elements based on researched thermometric materials and modern methods of modeling their properties .

The second chapter "Methods and means of experimental and theoretical research of the properties of sensitive thermoelements" is devoted to the description of methods of research of the properties of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters. Modeling the properties of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters consisted in obtaining mathematical models of crystal and electronic structures, kinetic and energy properties. To do this, simulations of the distribution of the density of electronic states (DOS), the electron localization function (ELF), the occupancy of crystal orbitals (COOP), thermodynamic properties, in particular, the entropy and enthalpy factors of formation and temperature stability of the materials of the sensitive elements of thermoconverters were modeled. To optimize the parameters of crystal and electronic structures, thermodynamic, energy and kinetic properties of the materials from which the sensitive elements are made, the linear method of attached plane waves (FLAPW - Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) was used with the help of WIEN-97 programs, as well as LMTO methods. KKR and APW within the Density Functional Theory (hereinafter DFT).

Modeling of the electronic structure of the materials of the sensitive elements of thermotransducers allows obtaining information about almost all properties. Comparing the results of the calculation and the experiment allows you to establish the degree of adequacy of the obtained models, as well as to determine the factors that have the greatest influence on their properties. Such factors can be the concentration of the

impurity, the method of introduction, the temperature and duration of the homogenizing annealing to bring the material to a thermodynamically balanced state, etc.

The results of experimental studies of thermometric materials are reference points for comparison with the results of modeling, which allows corrections to be made in the parameters of the calculations of their properties. In this case, the simulation results are as close as possible to real processes in the materials of sensitive elements of heat exchangers.

It was according to this logic that the principles of modeling the structural, energetic and thermodynamic properties of thermometric materials were developed by introducing calculations by the linear method of attached plane waves (FLAPW) within the limits of the density functional theory (DFT) followed by a cyclic step-by-step adjustment of the initial conditions of the calculations with the results of the experiment, which allowed to increase modeling accuracy.

Calculations within the DFT density functional theory were performed on licensed software using the Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 with potentials of the PAW type. The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional in the Monkhorst-Pack generalized gradient approximation (GGA) for the $11 \times 11 \times 11$ k-grid was used. In the calculations, the plane wave cutoff was set to 400 eV. A supercell approach was used for mixed-arrangement crystal structures. In this case, lattice symmetry was lowered and all unique distributions of atoms were generated using a combinatorial approach. The lattice parameters for such structures were optimized by changing its volume, which was then selected by the equation of state. Modeling of the specific conductivity and thermo-erc coefficient was carried out using the Exciting code (FLAPW method) by solving the linear Boltzmann equation in the approximation of a constant relaxation time.

Preliminary express modeling of the distribution of the density of electronic states (DOS) was carried out by the Green's function method, modified for crystalline substances by Korringa, Kohn, and Rostocker (KKR) in the approximation of the coherent potential of CPA and the local density of LDA. Calculations of the electronic structure using the KKR method were performed on licensed software (AkaiKKR and

SPR-KKR software packages) in the local density approximation for the exchange-correlation potential with the Moruzzi-Janak-Williams (MJW) parameterization. The Brillouin zone was divided into 1000 k-points, which were used both for the calculations of the band energy spectrum and the DOS density of electronic states. The width of the energy window was 22 eV and was chosen to capture all semi-ground states of p-elements. The accuracy of Fermi energy calculation ε_F is ± 6 meV.

X-ray analysis was used to determine the phase composition of the materials of sensitive elements of heat converters. Examination of the surface of thermometric materials regarding the homogeneity of the chemical composition was carried out on an electronic microprobe analyzer (JEOL JSM-5900) with a measurement error of $\sim 0,5$ at.%.

Measurements of temperature dependences of electrical resistance ρ and thermo- α of sensitive elements of temperature transducers were carried out on the ZEM-3 complex of the ULMAC company (Japan), which contains high- and low-temperature attachments.

Temperature measurements of the thermo- α coefficient α at temperatures of $4,2 \div 400$ K were carried out by fixing the sample between copper clamps with two copper-constantan thermocouples soldered into them. When measuring in the temperature range of $300 \div 1300$ K, the sample was fixed between platinum clamps with two platinum-platinum rhodium thermocouples soldered into them. Fasteners were used as heat conductors. The heater on the fixator created a temperature difference of $3 \div 5$ K. Resistance values and thermo- α s, as well as measurement errors, were calculated using OriginPro 8.6 32Bit software.

Study of the specific magnetic susceptibility $\chi_{pyt.}$ was carried out by the Faraday method ($80 \div 300$ K) using a unique installation with an electronic microbalance EM-5-ZMP at magnetic field strengths up to 10 kGs and by the SQUID method ($4,2 \div 300$ K). The error of the device does not exceed $\pm 0,01\%$.

Thermodynamic properties of thermometric materials were measured using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) techniques. The research was carried out using the NETZSCH STA449C Jupiter

instrument at temperatures of 300÷1500 K in an argon atmosphere. The heating rate is from 5 to 10 K/min. Mass change was determined to the nearest 0,1 µg, and DSC resolution was <1 µW.

The basis of the sensitive element of the resistance thermometer based on the investigated thermometric materials were rectangular samples with dimensions of 0,5×0,5×5 (mm³), to which platinum or copper wire contacts were attached.

Depending on the sign of thermo-ers, a thermoelectric pair of platinum (Pt)-thermometric material or platinoid-thermometric material was formed, which was the basis of a sensitive element of a thermoelectric transducer for measuring temperature at 4,2÷1300 K. Based on the results of kinetic studies of sensitive elements that have both positive and negative values of thermo-ers, a thermoelectric pair thermometric material (M1)-thermometric material (M2) was formed, suitable for temperature measurement in the range of 4,2÷1300 K. The lower limit of temperature measurement $T=4,2$ K is conditional and limited by the technical capabilities of experimental research. For this class of heat transducers, the upper limit of temperature measurements is $T\leq 1300$ K and is limited by the stability of the material structure. Over the course of a year, the temporal stability (ΔT) of the characteristics of the sensitive elements was investigated by measuring the values of electrical resistance and thermal resistance depending on the number of heating-cooling cycles N at temperatures of 300÷1300 K.

Therefore, the researched modern methods of modeling and experimental measurements of the properties of materials of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters used in the dissertation are guarantors of the reliability of the obtained results.

The third section "Modeling, obtaining and researching the properties of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters based on the basic thermometric material LuNiSb" is devoted to the development of the physical principles of obtaining a line of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters with improved metrological and operational characteristics, made of $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ materials, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ and $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ obtained by doping p-LuNiSb with Sc, Zr, and V atoms.

In order to obtain sensitive elements based on the p-LuNiSb semiconductor with stable properties, it is first necessary to investigate the peculiarities of the crystal and electronic structures, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties. This will make the physical processes of doping p-LuNiSb for obtaining materials of sensitive elements of thermoconverters clear. X-ray analysis of p-LuNiSb did not reveal any deviations from the ordered variant of the arrangement of atoms, which was used in the modeling of the Wigner-Seitz cell.

The modeling of the electronic structure is performed by the linear coupled plane wave (FLAPW) method within the density functional theory (DFT), in which the self-alignment scheme includes both core and valence electrons. The use of this method made it possible to develop the principles of modeling structural, energetic, kinetic and thermodynamic properties of thermometric materials. At the same time, the method of optimizing the model of the crystal and electronic structures of the thermometric material was modified, in which the modeling parameters are chosen in such a way that the results of the calculation of the electronic structure are consistent with the results of the measurement of physical properties, followed by a cyclic step-by-step adjustment of the initial conditions of the calculations with the results of the experiment, which made it possible to increase the accuracy modeling.

Therefore, the study of the crystal and electronic structures, thermodynamic, kinetic, energy and magnetic properties of the sensitive elements of thermotransducers based on the thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, established the dependence of the rate of generation of energy states and the position of the Fermi level ε_F on the concentration of the impurity Sc, which determines the conduction mechanism. Pauli paramagnetism is a guarantee of stability and reproducibility of the characteristics of sensitive elements in the presence of an external magnetic field.

The obtained results of a comprehensive study of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters based on thermometric materials $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ and $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ with the introduction of calculations by the linear method of attached plane waves (FLAPW) within the limits of the density functional theory (DFT) made it possible to increase the accuracy of modeling, and to

obtain sensitive elements with improved metrological and operational characteristics. The obtained results solve the declared scientific problem of expanding the range of temperature measurements while simultaneously improving the characteristics of sensitive elements.

An important operational characteristic of the sensitive element is the minimization of the influence of the magnetic field on its properties. Since Sc and Lu do not have a local magnetic moment, the sensitive elements based on $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ will be Pauli paramagnets, and the magnetic field will not affect their characteristics.

The fourth chapter "Modeling, production and research of the properties of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters based on basic thermometric materials ErNiSb and TmNiSb" presents the results of modeling, production and research of a line of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters with improved metrological and operational characteristics obtained from thermometric materials $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ and $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ by doping the base semiconductors p-ErNiSb and p-TmNiSb. The complex approach used by us to study both p-ErNiSb and p-TmNiSb base materials, as well as sensitive elements of converters based on them, involves the study of crystal and electronic structures, as well as conducting thermodynamic, electrophysical, and magnetic studies.

The obtained results of the research of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters based on thermometric materials $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ and $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, as well as the introduction of calculations by the linear coupled plane wave (FLAPW) method, made it possible to increase the accuracy of modeling, as well as to obtain a line of new sensitive elements with improved metrological characteristics, which will solve the stated scientific problem of expanding the range of temperature measurements while simultaneously improving their characteristics. Below, as an example, are the results of research on some sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters. Doping basic semiconductors p-ErNiSb and p-TmNiSb with Sc, Zr, and V atoms made it possible to obtain high values of electrical resistance and thermal resistance of both signs at temperatures $T=4,2\div 1300$ K at certain concentrations.

The stability of the obtained sensitive elements of thermotransducers based on thermometric materials $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ and $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ is the result of the stability of their crystal structure in a wide temperature range. The lower limit of temperature measurements by sensitive elements is $T=4,2$ K, and the upper limit is 1300 K. The dependences of changes in electrical resistance and thermo-ers are smooth curves, which ensures unambiguous temperature measurements. High values of the amplitude of changes in the kinetic properties of sensitive elements based on $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ and $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ are a guarantee of high accuracy of temperature measurements, which exceeds all known industrial thermocouples. The temperature coefficient of resistance of the obtained and tested sensitive elements of resistance thermometers based on thermometric materials is greater than that of resistance thermometers made of metals. Only thermal converters based on semiconductors have higher TKR values, but they are limited to a relatively low temperature range and do not provide temperature measurements at $T=4,2\div 1300$ K.

The fifth chapter "Modeling, obtaining and researching the properties of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters based on the basic thermometric material VFeSb" presents the results of modeling, obtaining and researching a line of sensitive elements with improved metrological and operational characteristics obtained from $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ materials and $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ by doping n-VFeSb with Ti atoms in a different way. In order to obtain sensitive elements of thermoconverters based on $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ and $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ with predictable and stable properties, the properties of the base semiconductor n-VFeSb, in particular, structural, energy, thermodynamic, kinetic and magnetic, were first investigated. This will make it possible to understand the physical processes during doping of n-VFeSb to obtain materials for sensitive elements. It was shown that the structure of the base semiconductor material n-VFeSb is ordered, which allows obtaining materials with specified properties.

A comprehensive study of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters based on n-VFeSb included the study of crystal and electronic structures, as well as conducting thermodynamic, electrophysical and magnetic studies.

The study of the properties of the sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters based on the thermometric material $V_{1-x}Ti_xFeSb$ established the possibility of generating defects of donor and/or acceptor nature and the appearance of corresponding energy states in the forbidden band ε_g . The ratio of ionized donors and acceptors determines the position of the Fermi level ε_F in $V_{1-x}Ti_xFeSb$, and its position is controlled by appropriate doping of the semiconductor and allows predictably changing the value of the electrical resistance $\rho(T,x)$ and the coefficient thermoelectric power $\alpha(T,x)$. This makes it possible to obtain thermometric materials with stable properties at temperatures of $1,7 \div 1300$ K and to build on their basis sensitive elements of thermotransducers whose conversion functions are not sensitive to the action of a magnetic field. Changing the sign of the thermoelectric power $\alpha(x,T)$ $V_{1-x}Ti_xFeSb$ allows you to obtain the positive and negative branches of the thermoelectric converter (thermocouple).

Therefore, a line of sensitive elements of temperature transducers based on new thermometric materials $V_{1-x}Ti_xFeSb$ and $VFe_{1-x}Ti_xSb$ was obtained for temperature measurements in a wide temperature range with simultaneous improvement of their characteristics, in particular, metrological and operational ones.

Scientific novelty of the obtained results. The following new scientific results were obtained and formulated in the dissertation work:

1. The principles of controlling the thermometric characteristics (transformation functions) of the sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters from the studied thermometric materials (intermetallids) have been developed by using modern modeling methods, in particular, the linear method of attached plane waves (FLAPW) and cyclic step-by-step adjustment of the initial conditions of calculations with the parameters of experimental measurements of functions transformation, which made it possible to increase the accuracy of modeling and obtain sensitive elements of thermotransducers with improved metrological and operational characteristics.

2. For the first time, modeling of the properties of studied materials of sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters was introduced, in

particular, specific electrical resistance ρ , thermal emf coefficient α , specific magnetic susceptibility χ , distribution of the density of electronic states (DOS), band structure, band gap width ε_g , depth of occurrence Fermi level ε_F , thermodynamic properties, in particular, mixing enthalpy $\Delta H_{mix}(x)$ and free energy $\Delta G(x)$ (Helmholtz potential), as well as structural parameters by introducing calculations by the linear method of attached plane waves (FLAPW) within the limits of density functional theory (DFT), which made it possible to increase the accuracy of the modeling, set the conditions for the existence of unambiguous dependencies of the transformation functions, the limits of the existence and use of materials of thermotransducers, as well as to obtain sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters with improved metrological and operational characteristics.

3. For the first time, the regularities of the conversion functions of the received sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters based on the studied thermometric materials with unambiguous dependencies and high values of electrical resistance and thermo-ers were established, which increases the accuracy and expands the range of temperature measurements with a single thermometer. Sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters made of thermometric materials $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ and $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ can be used for temperature measurements in the presence of a magnetic field, as they are Pauli paramagnets.

4. For the first time, a line of sensitive elements of thermoelectric converters from investigated thermometric materials with improved metrological and operational characteristics in the range of 4,2-1300 K was obtained, in which, depending on the sign of the thermoelectric conductors, a thermoelectric pair of platinum-thermometric material, platinoid-thermometric material or thermometric material was formed material (M1)-thermometric material (M2), which increases accuracy and extends the range of temperature measurements with one thermometer.

5. For the first time, a line of sensitive elements of resistance thermometers was obtained based on researched thermometric materials with unambiguous dependencies and high values of the temperature coefficient of resistance (TCR), which increases

accuracy and expands the range of temperature measurements with a single thermometer.

Practical significance of the obtained results. The scientific provisions of the dissertation, conclusions and recommendations are an important contribution to the creation of scientific and technological bases for modeling and obtaining new sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters from the investigated thermometric materials with stable and reproducible characteristics at temperatures $T=4,2\div 1300$ K.

CONCLUSIONS

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

1. The principles of controlling the thermometric characteristics (transformation functions) of the sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters from the studied thermometric materials (intermetallids) have been developed by using modern modeling methods, in particular, the linear method of attached plane waves (FLAPW) and cyclic step-by-step adjustment of the initial conditions of calculations with the parameters of experimental measurements of functions transformation, which made it possible to increase the accuracy of modeling and obtain sensitive elements of thermotransducers with improved metrological and operational characteristics.

2. For the first time, modeling of the material properties of the sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters was introduced, in particular, the specific electrical resistance ρ , the thermal emf coefficient α , the specific magnetic susceptibility χ , thermodynamic properties, in particular, the enthalpy of mixing $\Delta H_{mix}(x)$ and the free energy $\Delta G(x)$ (Helmholtz potential), the distribution of the density of electronic states (DOS), the band gap ε_g , the depth of the Fermi level ε_F ,

structural parameters by introducing calculations by the linear method of attached plane waves (FLAPW) within the limits of the density functional theory (DFT) using the Vienna software package Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4, which made it possible to increase the accuracy of modeling and set the conditions for the existence of unambiguous dependencies of the conversion functions, the limits of existence and the use of materials of thermotransducers, as well as to obtain sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters with improved metrological and operational characteristics.

3. For the first time, the regularities of the conversion functions of the received sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters based on the studied thermometric materials with unambiguous dependencies and high values of electrical resistance and thermo-ers in a wide temperature range were established experimentally. The temporal stability and reproducibility of the thermometric characteristics of the obtained sensitive elements were studied by measuring the change in the values of electrical resistance and thermo-erc over the course of a calendar year after 25 heating-cooling cycles in the range of 300÷1300 K. It was established that the values of electrical resistance and thermo-erc remained stable within $\pm 0,015$ K and $\pm 0,025$ K, respectively, which allows them to be recommended for temperature measurements. Sensitive elements of resistance thermometers and thermoelectric converters made of thermometric $VFe_{1-x}Ti_xSb$ can be used for temperature measurements in the presence of a magnetic field, as they are Pauli paramagnets in the temperature range 4,2÷1300 K.

4. For the first time, a line of sensitive elements of thermoelectric converters from investigated thermometric materials with improved metrological and operational characteristics in the range of 4,2÷1300 K was obtained, in which, depending on the sign of the thermoelectric conductors, a thermoelectric pair of platinum-thermometric material, platinoid-thermometric material or thermometric material was formed material (M1)-thermometric material (M2). The obtained sensitive elements of thermoelectric converters increase the sensitivity by 3÷5 times, and also allow one thermometer to measure the temperature in the range of 4,2÷1300 K. The ratio of thermoelectric power

from the obtained sensitive elements to the range of temperature measurements exceeds modern industrial thermocouples.

5. For the first time, a line of sensitive elements of resistance thermometers was obtained based on the investigated thermometric materials with unambiguous dependencies and high values of the temperature coefficient of resistance (TRC), which increases the accuracy and expands the range of temperature measurements with one thermometer up to $4,2 \div 1300$ K. TCR of the received sensitive elements of resistance thermometers is 4-6 times higher than the TRC of sensitive elements made of metals, and known semiconductor resistance thermometers are not used for measuring medium and high temperatures.

6. The results of the dissertation research are implemented and used in PrJSC NPO Termoprylad, Lviv, Implementation Act dated 01.25.2024; JSC "Lviv Chemical Plant", Lviv, Implementation Act dated February 7, 2024; in the educational process and during the performance of research works at the National University "Lviv Polytechnic" at the departments of information and measurement technologies (Act on implementation dated 20.02.2024) and electronic means of information and computer technologies (Act on implementation dated 15.02.2024).

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

ЗМІСТ

	Стор.
АНОТАЦІЯ	2
ABSTRACT	23
ЗМІСТ	38
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ	45
ВСТУП	46
РОЗДІЛ 1 Аналіз сучасного стану температурних вимірювань термометрами опору та термоелектричними перетворювачами	54
1.1. Використання напівпровідникових матеріалів для отримання чутливих елементів термометрів опору	54
1.2. Сучасні термоелектричні перетворювачі	58
1.3. Чутливі елементи перетворювачів температури на основі інтерметалічних напівпровідників	62
1.3.1. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних властивостей базових інтерметалічних напівпровідників та чутливих елементів на їхній основі	62
1.4. Висновки Розділу 1	67
РОЗДІЛ 2 Методи та засоби експериментальних та теоретичних досліджень властивостей чутливих термоелементів	70
2.1. Методи теоретичних досліджень властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів	70
2.2. Методи та засоби експериментальних досліджень властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів	75
2.2.1. Дослідження структури та фазового складу матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів	75

2.2.2.	Дослідження поверхні термометричних матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів	75
2.2.3.	Вимірювання електроопору та термо-ерс чутливих елементів термоперетворювачів	76
2.2.4.	Вимірювання магнітної сприйнятливості чутливих елементів термоперетворювачів	79
2.2.5.	Вимірювання термодинамічних характеристик	80
2.3.	Особливості виготовлення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів	80
2.4.	Висновки Розділу 2	82
РОЗДІЛ 3	Моделювання, отримання та дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового термоелектричного матеріалу LuNiSb	84
3.1.	Дослідження особливостей структурних, кінетичних та енергетичних властивостей базового термометричного матеріалу LuNiSb для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів	86
3.1.1.	Дослідження структурних властивостей	86
3.1.2.	Дослідження електронної структури	86
3.1.3.	Дослідження електрокінетичних властивостей	88
3.1.4.	Уточнення моделі кристалічної та електронної структур базового термометричного матеріалу LuNiSb	91
3.2.	Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу Lu _{1-x} Sc _x NiSb	98
3.2.1.	Дослідження структурних та термодинамічних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі Lu _{1-x} Sc _x NiSb	99

3.2.2.	Дослідження енергетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$	102
3.2.3.	Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$	105
3.3.	Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$	111
3.3.1.	Дослідження структурних та термодинамічних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$	111
3.3.1.1.	Дослідження структурних властивостей	111
3.3.1.2.	Дослідження термодинамічних властивостей	116
3.3.2.	Моделювання кінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$	117
3.3.3.	Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$	120
3.4.	Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$	126
3.4.1.	Дослідження структурних та термодинамічних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$	128
3.4.1.1.	Дослідження структурних властивостей	128
3.4.1.2.	Дослідження термодинамічних властивостей	131
3.4.2.	Моделювання електронної структури матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$	132

3.4.2.1.	Моделювання електронної структури за немагнітного стану V	132
3.4.2.2.	Моделювання електронної структури за наявності магнітного упорядкування	134
3.4.3.	Моделювання кінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$	136
3.4.4.	Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$	139
3.5.	Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового напівпровідника <i>p</i> - LuNiSb	146
3.6.	Висновки Розділу 3	152
РОЗДІЛ 4	Моделювання, отримання та дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базових термоелектричних матеріалів ErNiSb та TmNiSb	154
4.1.	Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$	155
4.1.1.	Дослідження структурних та термодинамічних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$	155
4.1.2.	Моделювання енергетичних властивостей матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ для упорядкованого варіанту структури	159
4.1.3.	Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$	162

4.1.4.	Уточнення моделей кристалічної та електронної структур матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$	167
4.2.	Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$	170
4.2.1.	Дослідження структурних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$	170
4.2.2.	Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$	172
4.3.	Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$	177
4.3.1.	Дослідження термодинамічних та структурних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$	178
4.3.2.	Моделювання енергетичних властивостей матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ для упорядкованого варіанту структури	182
4.3.3.	Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$	188
4.4.	Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базових напівпровідників $p\text{-ErNiSb}$ та $p\text{-TmNiSb}$	195
4.5.	Висновки Розділу 4	201

РОЗДІЛ 5	Моделювання, отримання та дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового термоелектричного матеріалу VFeSb	203
5.1.	Дослідження структурних, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей базового напівпровідникового термометричного матеріалу VFeSb	203
5.1.1.	Дослідження області існування та структури базового термометричного матеріалу VFeSb	204
5.1.2.	Дослідження кінетичних властивостей базового термометричного матеріалу VFeSb	205
5.1.3.	Уточнення моделі структури термометричного матеріалу VFeSb	206
5.2.	Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$	208
5.2.1.	Дослідження структурних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$	209
5.2.2.	Моделювання енергетичних, термодинамічних та кінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$	212
5.2.3.	Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$	215
5.2.4.	Уточнення моделей кристалічної та електронної структур матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ з урахуванням результатів експерименту	219
5.3.	Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних	223

	перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$	
5.3.1.	Дослідження структурних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $VFe_{1-x}Ti_xSb$	223
5.3.2.	Дослідження кінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $VFe_{1-x}Ti_xSb$	225
5.3.3.	Уточнення моделей кристалічної та електронної структур матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $VFe_{1-x}Ti_xSb$	230
5.4.	Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового напівпровідника $VFeSb$	233
5.5.	Висновки Розділу 5	240
	ВИСНОВКИ	242
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	245
	ДОДАТКИ	258
Додаток А	Список публікацій здобувача	258
Додаток Б	Акт про впровадження в ПрАТ НВО “Термоприлад”	265
Додаток В	Акт про впровадження в АТ “Львівський хімічний завод”	266
Додаток Г	Акт про впровадження на кафедрі ІВТ	267
Додаток Г	Акт про впровадження на кафедрі ЕЗІКТ	268

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

a	– період елементарної комірки;
B_{izo}	– параметр ізотропного зміщення;
R_{Br}	– брегівський фактор достовірності
δ	– міжатомна віддаль;
x	– концентрація компонента в атомних відсотках
R	– атомний радіус елемента;
DOS	– розподіл густини електронних станів;
ε_F	– енергія Фермі;
$g(\varepsilon)$	– густина станів;
$g(\varepsilon_F)$	– густина станів на рівні Фермі;
ε_1	– енергія активації із рівня Фермі на рівень протікання
ε_3	– енергія активації стрибкової провідності
N_A	– концентрація акцепторів;
N_D	– концентрація донорів;
eВ	– електронвольт;
ρ	– питомий електроопір;
σ	– питома електропровідність;
α	– диференціальна термо-ерс (коефіцієнт термо-ерс);
E	– термо-ерс
k_B	– постійна Больцмана;
χ	– магнітна сприйнятливість;

ВСТУП

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

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

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

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

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

З огляду на наведене вище, *розвиток фізичних засад створення* чутливих елементів термометрів для термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними і експлуатаційними характеристиками та принципів керування ними шляхом *запровадження сучасних методів моделювання* властивостей є безумовно **актуальним** і **доцільним** як для розуміння природи фізичних процесів у чутливих елементах термоперетворювачів, так і при *отриманні та впровадженні нових* та ефективних чутливих елементів для роботи у діапазоні 4,2÷1300 К. Науковий доробок дисертанта однозначно вказує на **пріоритетність вітчизняних досліджень** та *отримання* чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних з сучасних напівпровідників.

Зв'язок роботи з науковими програмами

Дисертаційне дослідження проведене у НУ “Львівська політехніка” при виконанні науково-дослідних робіт у відповідності до пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки України, визначених у законах “Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки” та “Про пріоритетні напрями інноваційної діяльності в Україні”, а також планів НДР МОН України за фаховим напрямом “Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка”:

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

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

Мета і завдання дослідження.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Предмет дослідження – чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі досліджених термометричних матеріалів, моделі кінетичних, енергетичних, термодинамічних та структурних властивостей.

Методи дослідження.

При виконанні дисертаційного дослідження запроваджено комплексний підхід до аналізу фізичних засад функціонування чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, а також системний аналіз метрологічних характеристик перетворювачів.

При цьому було виконано наступні дослідження:

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

Наукова новизна одержаних результатів. У представленій дисертації на захист виносяться наступні нові наукові результати:

1. *Розвинуто принципи керування* термометричними характеристиками (функціями перетворення) чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів (інтерметалідів) шляхом використання сучасних методів моделювання, зокрема, лінійного методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) та циклічного покрокового

корегуванням початкових умов розрахунків з параметрами експериментальних вимірювань функцій перетворення, що дозволило підвищити точність моделювання і отримати чутливі елементи термоперетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

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

3. Вперше встановлено закономірності функцій перетворення отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс, що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром. Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлені з термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ та $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ можуть використовуватися для температурних вимірювань за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі.

4. Вперше отримана лінійка чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками у діапазоні 4,2–1300 К, в

яких у залежно від знака термо-ерс провідників формувалася термоелектрична пара платина-термометричний матеріал, платинород-термометричний матеріал або термометричний матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2), що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром.

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

Практичне значення отриманих результатів. Результати дисертаційного дослідження, а також отримані висновки та результати формують науково-технологічні засад моделювання та отримання нових чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів зі стабільними та відтворюваними характеристиками за температур $T=4,2\div 1300$ К.

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

Особистий внесок дисертанта. **Особистий внесок дисертанта.** Автором особисто отримані нові наукові результати у процесі проведення дисертаційного дослідження, а також узагальнень та колективно одержаних наукових результатів. В представленому дисертаційному дослідженні відсутні ідеї та напрацювання, які належать співавторам опублікованих наукових праць. У роботах [1, 3–10, 14–21, 33–40] у співавторстві здобувачу належить участь у визначенні задач, теоретичних дослідженнях [2, 11–13, 22–26], розробленні методів дослідження [27–30], моделюванні [31, 32], а також в їхній експериментальній перевірці та

реалізації результатів досліджень [41–43]. У наведених наукових працях визначальним є внесок автора дисертаційного дослідження.

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

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

Структура та обсяг дисертації. Представлене дисертаційне дослідження містить анотації, вступ, п’ять розділів, висновки, перелік використаної науково-дослідної літератури з 112 найменувань та п’яти додатків. Загальний обсяг дисертаційного дослідження складає 268 сторінок, з них 244 – основного тексту, та включає 109 рисунків і 15 таблиць.

РОЗДІЛ І

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ТЕМПЕРАТУРНИХ ВИМІРЮВАНЬ ТЕРМОМЕТРАМИ ОПОРУ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМИ ПЕРЕТВОРЮВАЧАМИ

Розвиток сучасних методів моделювання властивостей чутливих елементів перетворювачів температури дозволяє отримувати нові чутливі елементи, зокрема, для термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. У роботах [1–9] проведено аналіз сучасного стану температурних вимірювань, а також матеріалів, з яких виготовлені чутливі елементи термоперетворювачів. Так, було показано, що для термометрів опору термометричний матеріал повинен мати високі значення електроопору, а для термоелектричних перетворювачів – високі значення термо-ерс.

Виходячи з того, що нами отримано та досліджено чутливі елементи термоперетворювачів з використанням напівпровідникових матеріалів, проведено аналіз сучасних досліджень чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. Саме цей аналіз дозволив нам сформулювати та обґрунтувати *мету та завдання дослідження*.

1.1. Використання напівпровідникових матеріалів для отримання чутливих елементів термометрів опору

Зміна електроопору (ρ) з температурою (T) використовується у сучасних засобах температурних вимірювань, що зокрема, у термометрах опору [1–9]. Існує низка матеріалів, які широко використовуються для виготовлення чутливих елементів термометрів опору, зокрема, платина, мідь, нікель, плівкові матеріали тощо. До переваг термометрів опору можна віднести те, що за своїми властивостями у температурному діапазоні 4,2–700 К вони суттєво кращі за термоелектричні перетворювачі. Сучасні методи моделювання властивостей матеріалів чутливих елементів термометрів опору дозволяють доволі коректно описати характеристики самих термометрів, причому можна отримати саме кількісні параметри термоперетворювача.

Зміна опору з температурою набула широкого впровадження у сучасних термометрах опору, чутливий елемент якого виготовляють з напівпровідникового матеріалу [1–9]. Широкого застосування набули термістори з від’ємним значенням температурного коефіцієнта опору. Такі чутливі елементи отримують, зокрема, з використанням оксидів перехідних металів, напівпровідникових матеріалів A^3B^5 , напівпровідників із сучасних скловолокон і т.д. Оскільки питомий електроопір R_T у таких напівпровідникових термометрах залежить від концентрації домішок, то зміна значень електроопору може бути записана наступним чином:

$$R_T = A \exp \frac{B}{T}, \quad (1.1)$$

де A та B – константи, T – абсолютна температура.

Запровадивши поняття опорного значення опору, можемо записати

$$R_{T_b} = A \exp \frac{B}{T_b}, \quad (1.2)$$

яке обирають для конкретної температури T_b (293 або 298 К)), отримаємо:

$$R_T = R_{T_b} \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right) \right]. \quad (1.3)$$

У такому разі температурний коефіцієнт опору α_T (ТКО) можемо визначити за таким співвідношенням:

$$\alpha_T = - \frac{B}{T^2}. \quad (1.4)$$

Залежно від виду та марки термісторних термометрів величина постійної B може набирати значення від 2000 до 6000 К. При цьому величина ТКО буде змінюватися у межах $(-0,02 \div -0,06) K^{-1}$ [1–9]. Такі термометри дозволяють якісно проводити температурні вимірювання за температур від -50 °С до 180 °С. Останнім часом з’явилися термістори, у яких верхня межа температурних вимірювань обмежена до 450 °С. Необхідно зазначити, що термістори з від’ємним ТКО використовують для вимірювань невеликих градієнтів температур.

Використання напівпровідникової кристалічної кераміки дозволяє отримувати *позистори*, у яких ТКО має додатні значення. У цьому випадку значення ТКО α_T можна описати такою формулою:

$$\alpha_T = \frac{\Delta \ln R}{\Delta T}. \quad (1.5)$$

Зазвичай позистори набули широкого використання для контролю температури у засобах сигналізації, коли може відбутися перевищення заданої температури. Такі чутливі елементи отримують з твердих розчинів на основі оксиду BaTiO_3 , у якого температура Кюрі становить 120°C . Легування у різний спосіб BaTiO_3 атомами Sr, Zn, Zr або Pb дозволяє плавно змінювати температуру Кюрі.

Малі розміри термісторного перетворювача є однією з основних його переваг, що забезпечує високу чутливість та безінерційність спрацювань. Однак нелінійна зміна електроопору з температурою ускладнює стандартизацію термометричних характеристик. Саме це демонструє зміна електроопору $R(T)$ (рис. 1.1) термістора типу ТН 120/22-20 [2–5].

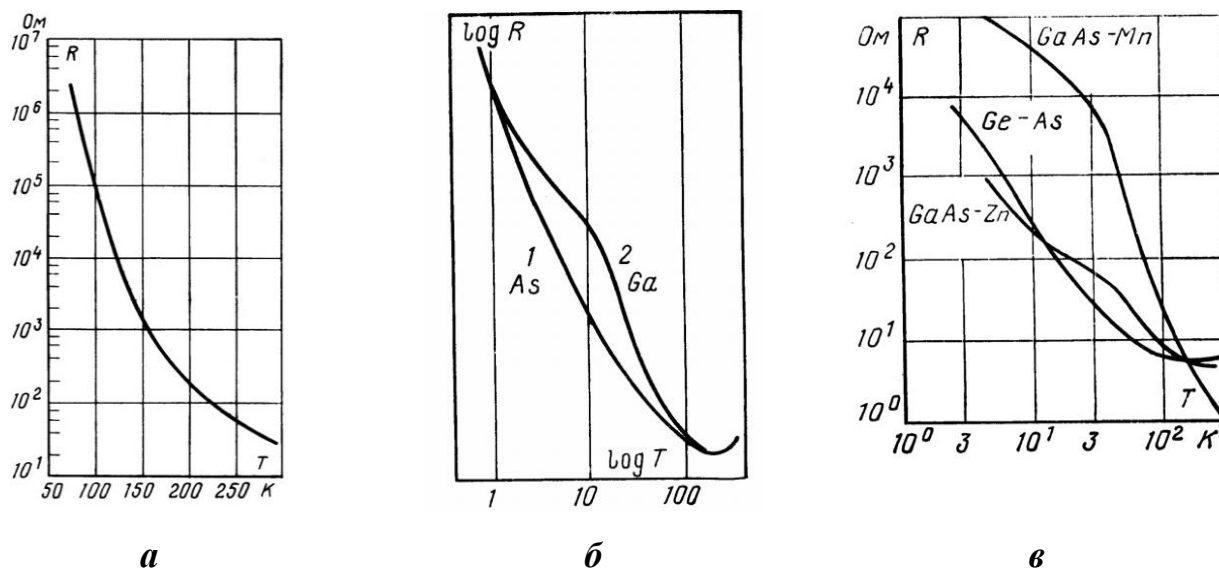


Рис. 1.1. Зміна значень електроопору у ТН 120/22-20 (а), напівпровідникового Ge з додаванням домішки As (1) і Ga (2) (б) та інших термісторів (в)

З рис. 1.1 можемо бачити, що за температур $77 \div 100$ К значення ТКО змінюється від $(-20$ до $-10 \text{ \%})/\text{К}$, за температур $100 \div 150$ К — від $(-10$ до $-5 \text{ \%})/\text{К}$, а за температур $150 \div 300$ К — від $(-5$ до $-1,5 \text{ \%})/\text{К}$. Наведені результати показують, що термістори за низьких температур мають високу чутливість.

Термометри опору Ge, Pt чи вугілля набули широкого використання (рис. 1.2). До переваг таких термометрів можна віднести незмінність значень опору при тривалому використанні (часова стабільність). Оскільки Ge та Pt є парамагнетиками Кюрі-Вейса, то магнітне поле впливає на характеристики таких термометрів. У той же час характеристики вугільних термометрів опору мало залежать від дії зовнішнього магнітного поля [1–5]. До недоліків вугільних термометрів відносять меншу часову стабільність характеристик у порівнянні з термометрами з Ge та Pt.

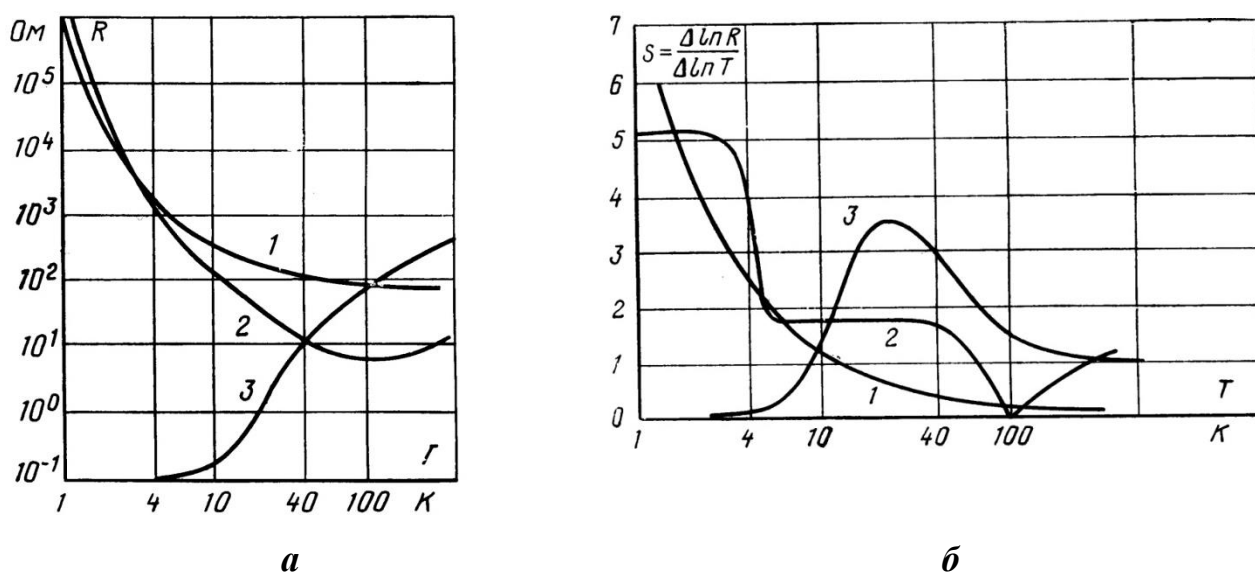


Рис. 1.2. Зміна значень електроопору з температурою термометрів опору (а) та їхньої чутливості (б): 1 – вугільний термометр; 2 – германієвий (легований As); 3 – платиновий.

Широкого застосування набули діодні термістори, чутливі елементи яких виготовлені з напівпровідникових матеріалів Si та GaAs (рис. 1.3). До переваг таких термісторів відносять доволі широкий температурний діапазон застосування. Зміна значення напруги від температури $U(T)$ у діапазоні $T > 50$ К є практично лінійною, однак у термометрах з Si ця лінійність є більшою, ніж у

термометрах з GaAs. Термометри з Si у діапазоні $T < 30$ К також володіють більшою чутливістю у порівнянні з термометрами з GaAs. Щодо впливу магнітного поля на характеристики таких термометрів, то його дія є меншою для термометрів з GaAs. Підсумовуючи можемо зазначити, що використання традиційних напівпровідникових матеріалів забезпечує високу чутливість термометрів опору та їхню часову стабільність. Однак верхня межа температур є доволі низькою.

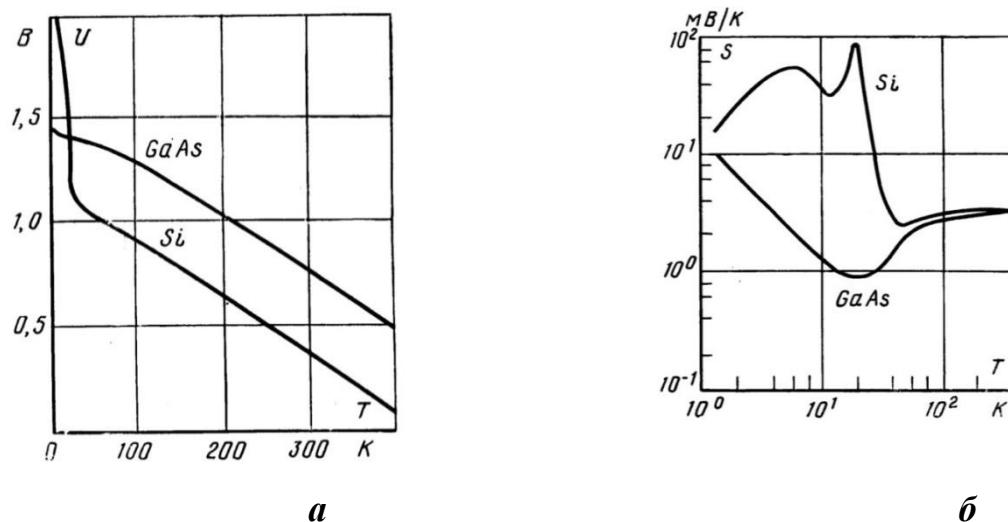


Рис. 1.3. Зміна значень напруги (а) та чутливості (б) при зміні температури діодних термісторів з GaAs та Si

1.2. Сучасні термоелектричні перетворювачі

У провідниках електричного струму між тепловими та електричними процесами має місце зв'язок, який широко використовують для температурних вимірювань за допомогою термоелектричних перетворювачів [1–6]. Так, в електричному колі з послідовно сполучених провідників з різними знаками термо-ерс, контакти між якими мають різну температуру, утворюється термоелектрорушійна сила. Термо-ерс контура можна описати:

$$E = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_a - \alpha_b) dT, \quad (1.6)$$

де α_a , α_b – значення термо-ерс провідникових контактів (віток) a та b .

Абсолютне значення термоелектрорушійної сили, яка є характерною для провідника,

може бути записане у такий спосіб:

$$\alpha = \frac{dE}{dT}, \quad (1.7)$$

де E – ерс, яка з'являється за умови градієнта температур, або

$$\alpha = \int_0^{T_2} \frac{\tau}{T} dT, \quad (1.8)$$

де τ – коефіцієнт Томсона. З формули 1.8 випливає, що величина термо-ерс залежить лише від різниці температур контактів матеріалу (T_1 та T_2), а також від самого матеріалу, з якого отримано провідники. У той же час вона не залежить від довжини та площі перерізу провідників. Отже, у невеликому діапазоні температур $E = \alpha(T_1 - T_2)$, де α – коефіцієнт термо-ерс, кожна пара провідників володіє власним значенням термо-ерс і залежить лише від значень T_1 та T_2 [1–5, 17].

Термоелектричні перетворювачі побудовані на принципі залежності значень термо-ерс від температури, а найбільш сучасними є наступні:

1. ТПП 13 Платиноройд-платина, діапазон застосування: 0 – 1300 °С;
2. ТЗК залізо-константан, діапазон застосування: -200 – 750 °С;
3. ТМК Мідь-константан, діапазон застосування: -200 – 350 °С;
4. ТНН Ніхросил-нісил, діапазон застосування: -270 – 1200 °С;
5. ТХКН Хромель-константан, діапазон застосування: -200 – 700 °С;
6. ТСС Сільх-силін, діапазон застосування: 0 – 800 °С;

Для виготовлення термоелектричних перетворювачів використовують різні метали, сплави металів чи неметалів. Найчастіше використовуються наступні термоелектричні перетворювачі:

1. Мідь-копель, діапазон застосування: -200 – 100 °С, робоче середовище - повітря;
2. Хромель-копель, діапазон застосування: -200 – 600 °С, робоче середовище – нейтральний газ;
3. Хромель-алюмель, діапазон застосування: -200 – 1200 °С, робоче середовище – нейтральний газ;

4. Платиноройд-платина, діапазон застосування: 0 – 1300 °С, робоче середовище - повітря;

5. Платиноройд-платиноройд, діапазон застосування: 660 – 1600 °С, робоче середовище – вакуум або повітря.

Стосовно переваг термоелектричних перетворювачів над термометрами опору слід відзначити простоту отримання, малі розміри, а також невисоку вартість. Однак вони володіють меншою чутливістю, і що важливо, при пониженні температури чутливість термоелектричних перетворювачів зменшується [1–5].

Відомо, що у залежності від чистоти матеріалів сплаву суттєво залежить значення термо-ерс [1–4, 17, 19]. Так, для різних складів сплаву золото-залізо термо-ерс є різною (рис. 1.4). Найбільше значення коефіцієнта термо-ерс має сплав, що містить спектрально чисте золото (Au), яке леговане 0,03 ат. % заліза (Fe) (рис. 1.4а). Властивості термопар зазвичай визначають спаї контакту (злют).

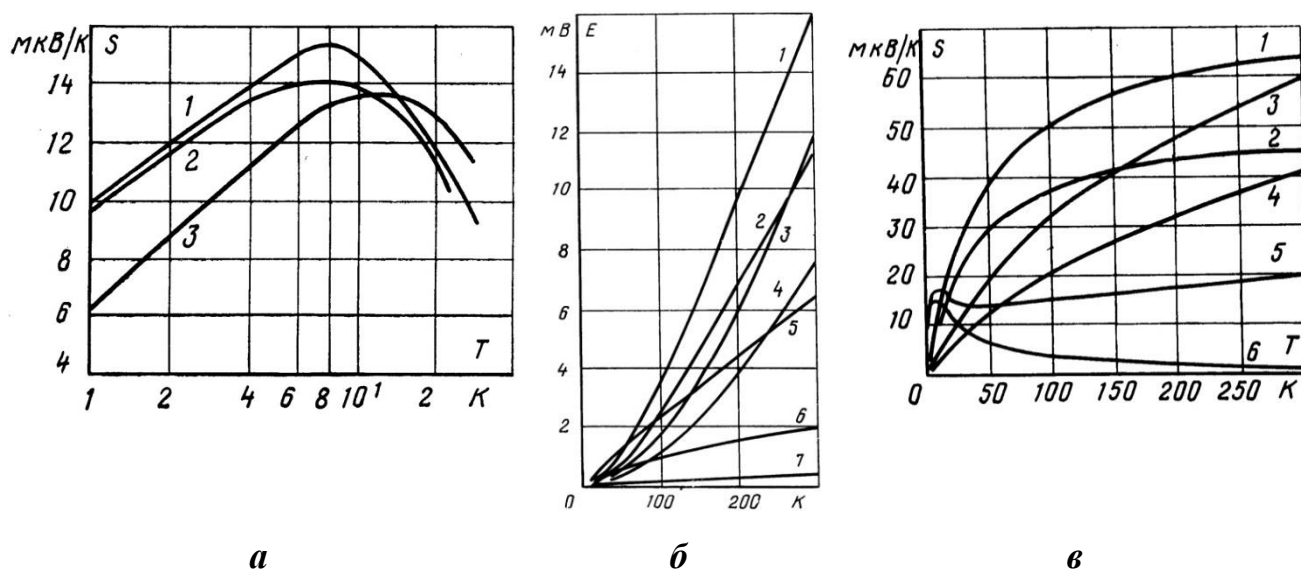


Рис. 1.4. Зміна значень коефіцієнта термо-ерс для сплавів $Au_{1-x}Fe_x$ за різної чистоти золота: 1 – 99,999%; 2 - 99,98; 3 - 99,995% (а), а також та термо-ерс (б) і коефіцієнта тером-ерс (в) термопар Au-Co/хромель (1); Au-Co/Cu (2); константан/хромель (3); константан/Cu (4); Au-Fe/хромель (5); Au-Fe/Cu (6); Ag-Au/Cu (7)

Розглянемо злоти константану, зокрема золота і кобальту (Au-Co) та золота і заліза (Au-Fe), а також їхні спаї з хромелем (рис. 1.4б). Отримані дані дають

підстави розділити характеристики термоелектричних перетворювачів на три групи. Першу групу формують термоелектричні перетворювачі з константаном, другу – зі сплавом Au-Co, а третю – зі сплавом Au-Fe. Для першої групи нижня межа вимірювання становить 10 К, другої – 2÷4 К і третьої – 1 К і нижче. Важливо зазначити, що коефіцієнт термо-ерс у термопар 3-ї групи є на порядок більшими, ніж термопар 1-ї групи.

На рис. 1.5. показана зміна термо-ерс термоелектричних перетворювачів Cu-Fe/Cu, Cu-Fe/хромель та Au-Fe/Cu і Au-Fe/хромель.

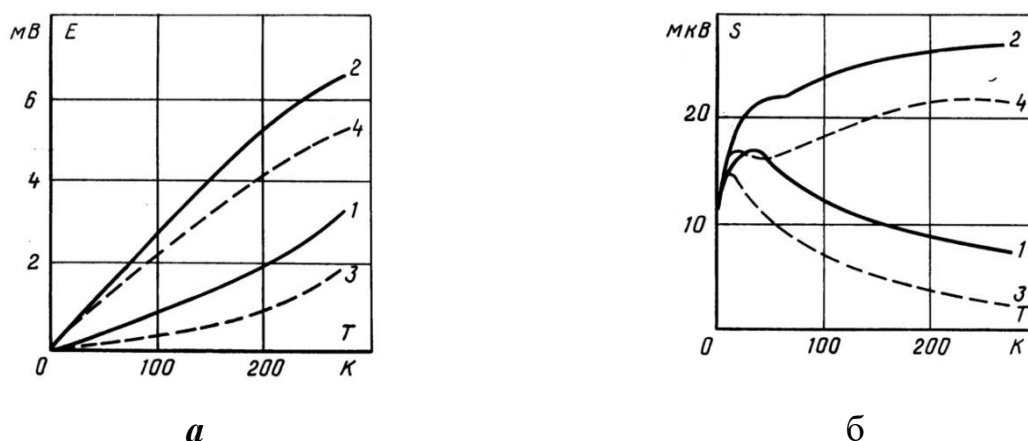


Рис. 1.5. Залежності $E(T)$ (а) та $\alpha(T)$ (б) термоелектричних перетворювачів Cu-Fe/Cu (1); Cu-Fe/хромель (2); Au-Fe/Cu (3); Au-Fe/хромель (4)

Більші значеннями термо-ерс отримують у термоелектричних перетворювачів, які сформовано з електродів з міді та заліза, однак їхні електроди є менш однорідними. Для вимірювання високих температур ($T > 1000$ К) матеріали термоелектричних перетворювачів повинні володіти стабільністю кристалічної структури, яка в силу рекристалізаційних процесів може зазнавати незворотних змін.

Отже, для розширення діапазону температурних вимірювань термоелектричними термометрами необхідно застосовувати такі термометричні матеріали для їхньої побудови, в яких є стабільною кристалічна та електронна структури за високих температур.

1.3. Чутливі елементи перетворювачів температури на основі інтерметалічних напівпровідників

Стабільність та відтворюваність електрокінетичних властивостей базових напівпровідникових матеріалів TiNiSn, ZrNiSn, HfNiSn та TiCoSb (фази напів-Гейслера) у широкому температурному діапазоні стала привабливою для їхнього використання у термометрії [1, 6–9, 46–69]. Головною перевагою перетворювачів температури на основі інтерметалічних напівпровідників є широкий діапазон вимірювальних температур одним чутливим елементом. Якщо температура 4,2 К є умовною і обмежена особливостями отримання низьких температур, то верхня межа обумовлена температурою відпалювання термометричних матеріалів.

1.3.1. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних властивостей базових інтерметалічних напівпровідників та чутливих елементів на їхній основі

Комплексне дослідження чутливих елементів на основі найбільш вивчених інтерметалічних напівпровідників *n*-TiNiSn, *n*-ZrNiSn, *n*-HfNiSn та *p*-TiCoSb дозволило встановити умови, за яких їхні кінетичні характеристики є стабільними до температурних та часових змін. Виявилось, що кристалічна структура MNiSn містить структурні дефекти донорної природи, утворені частковим зайняттям атомами Ni ($3d^84s^2$) кристалографічної позиції $4a$, наприклад, атомів Zr ($4d^25s^2$) (атоми Ni володіють більшим числом *d*-електронів, ніж атоми Zr). Як результат, в напівпровідниках MNiSn лише електрони є основними носіями струму. І якщо властивості базового напівпровідника TiCoSb для використання у термометрії вивчені недостатньо, то стосовно базових напівпровідникових матеріалів TiNiSn, ZrNiSn та HfNiSn існує розуміння особливостей структурних, енергетичних та кінетичних властивостей.

Так, у роботі [9] розроблено метод ітераційного моделювання властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі базових напівпровідникових матеріалів TiNiSn, ZrNiSn та HfNiSn шляхом урахування результатів експерименту (рис. 1.6).

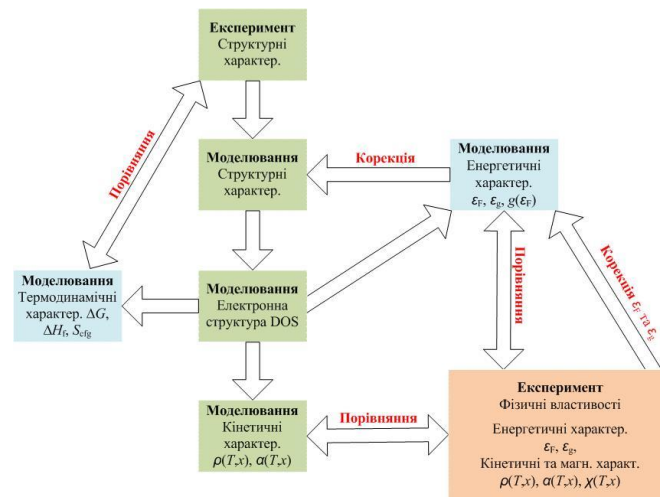


Рис. 1.6. Алгоритм методу ітераційного моделювання характеристик чутливих елементів перетворювачів температури [9]

Співставлення результатів дослідження фізичних властивостей чутливих елементів з результатами симуляції (математичного моделювання) їхньої електронної структури дозволяють отримати нові знання про структуру матеріалу чутливого елемента, яка максимально близька до реального стану речовини. Зазначимо, що використання рентгенівських методів дослідження не дозволяє отримати дану інформацію. Співставивши величину енергії Фермі ε_F , отриману з експерименту та моделюванням, шукають ступінь компенсації напівпровідникового термоелектричного матеріалу, яка дає встановлену з експерименту швидкість руху рівня Фермі ε_F . Розрахунки DOS проводять для всіх випадків зайняття атомами позицій власними або чужими атомами. Запровадження цього методу моделювання дозволило отримати коефіцієнт невідповідності значень опору і термо-ерс за температур $4,2 \div 1300$ К $\delta = \pm 5\%$.

Результатом досліджень [9] було встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі на термометричних матеріалів n -TiNiSn, n -ZrNiSn та n -HfNiSn за температур $4,2 \div 1300$ К з покращеними характеристиками. Для прикладу, функції перетворення для деяких чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів n -HfNiSn наведено на рис. 1.7 та в табл. 1.3.

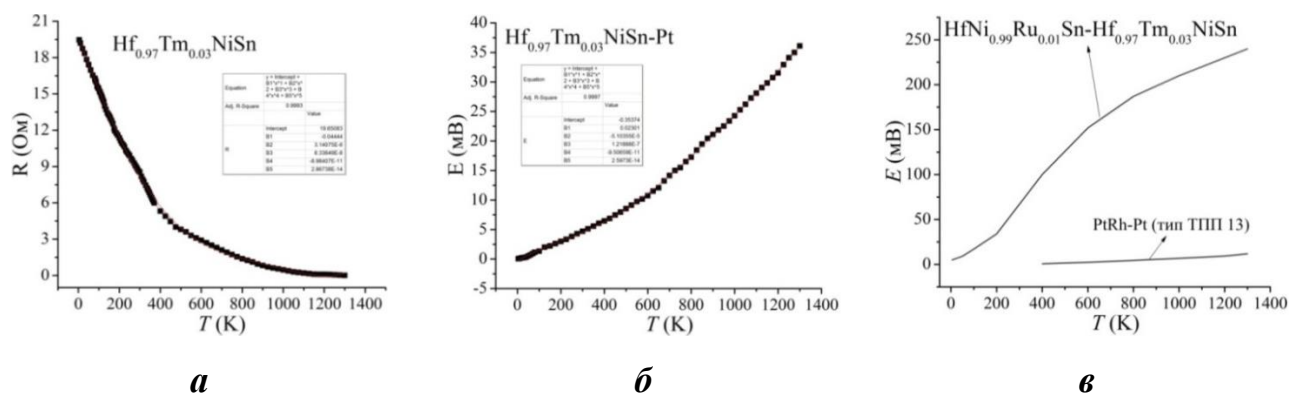


Рис. 1.7. Температурні залежності чутливого елемента термометра опору $\text{Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$ (а), термоелектричної пари $\text{Pt-Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$ (б) та моделювання термоелектричного перетворювача $\text{HfNi}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{Sn-Hf}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NiSn}$ [9]

Таблиця 1.3

Характеристики чутливих елементів на основі $n\text{-HfNiSn}$ [6]

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

У роботі [9] було встановлено, що після 25 термоциклів нагрів-охолодження за температур $273\div 1300$ К значення температури, отримані у результаті вимірювань електроопору та термо-ерс отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів є стабільними.

Однак, у роботі [9] при аналізі фазових рівноваг систем Ti-Ni-Sn, Zr-Ni-Sn та Hf-NiSn було виявлено, що поряд зі сполукою, наприклад, ZrNiSn (фаза напів-Гейслера, пр. група $F\bar{4}3m$) існує сполука з близькою кристалічною структурою ZrNi₂Sn. Кристалічні структури вказаних сполук є спорідненими. Відсутність центру симетрії у ZrNiSn спричинена ковалентними зв'язками. Як результат, це є причиною виникнення напівпровідникового стану. Однак, в елементарній комірці сполуки ZrNiSn утворюються пустоти, загальний об'єм яких становить $\sim 24\%$ загального об'єму і в якому відсутні будь-які атоми (тетраедрична пустота) (рис. 1.8a).

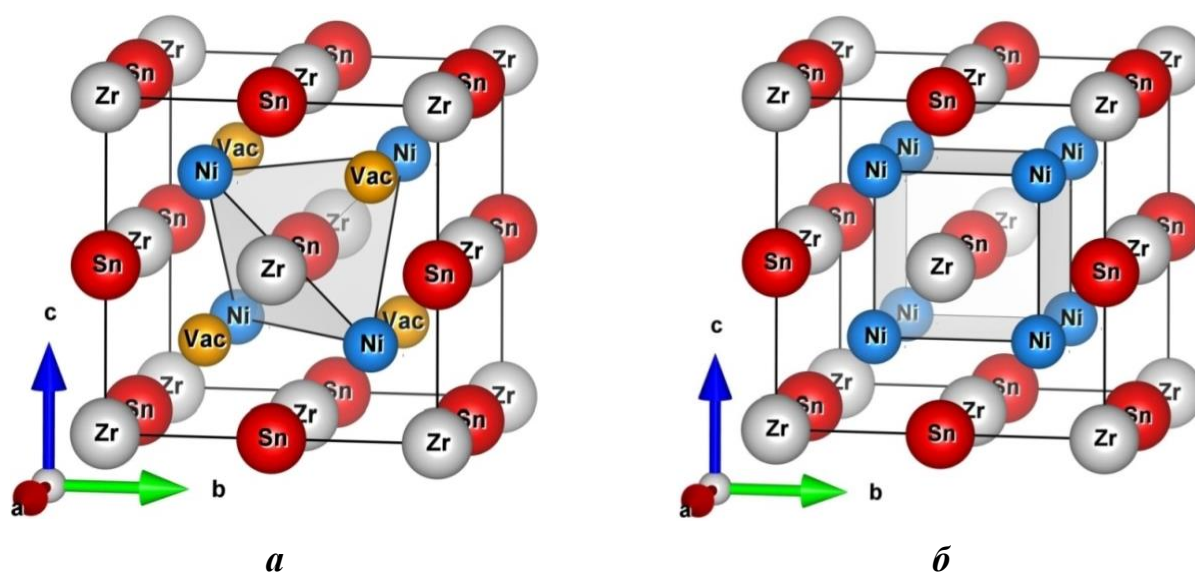


Рис. 1.8. Модифікація кристалічної структури сполуки ZrNiSn (а) у сполуку ZrNi₂Sn (б) при знаходженні атомів Ni у пустоті (зайняття Ni вакансій Vac)

Виявилось, що ці тетраедричні пустоти є вакансіями (Vac) позиції 4d фази Гейслера, які здатні захоплювати як атоми Ni, так і атоми легуючої домішки при отриманні термометричного матеріалу шляхом легування базового напівпровідника. Це приводить до змін у розташуванні атомів в елементарній комірці (зміні симетрії), що супроводжується за певних умов утворенням сполуки

ZrNi₂Sn (рис. 1.8б). Як результат, властивості такого термометричного матеріалу є непрогнозованими та нестабільними за високих температур, а тому їхнє використання у засобах вимірювання температур є обмеженим. При цьому, термометричні характеристики стають чутливими до дії зовнішнього магнітного поля.

У роботі [6] наведено результати досліджень чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів Ti_{1-x}V_xCoSb, TiCo_{1-x}Ni_xSb та TiCo_{1-x}Cu_xSb (рис. 1.9, 1.10)

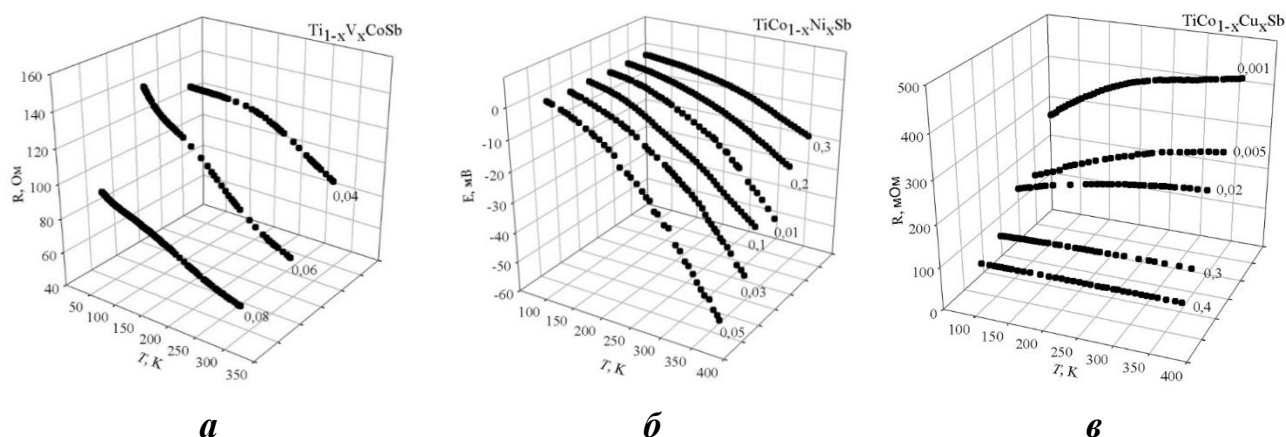


Рис. 1.9. Температурні залежності термометрів опору на основі Ti_{1-x}V_xCoSb (а), TiCo_{1-x}Ni_xSb (б) та TiCo_{1-x}Cu_xSb (в) [6]

Автору [6] не вдалося забезпечити стабільність та відтворюваність термометричних характеристик вказаних чутливих елементів з низки причин. По-перше, було використано мідні провідники для створення контактів у термометрах опору та злуту при отриманні термоелектричної пари мідь-термометричний матеріал, що обмежило діапазон температурних вимірювань ~380 К через інтенсивне окислення міді.

По-друге, при моделюванні термометричних характеристик чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів Ti_{1-x}V_xCoSb, TiCo_{1-x}Ni_xSb та TiCo_{1-x}Cu_xSb не було враховано низку параметрів, які власне визначають властивості термоперетворювача. Зокрема, при визначенні області існування термометричного матеріалу використано лише рентгенівські методи дослідження. Натомість більш точними є результати моделювання

термодинамічних характеристик наближенні гармонійних коливань атомів, зокрема, концентраційних залежностей термодинамічного потенціалу Гіббса $\Delta G(x)$ та ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$. Це дозволяє встановити енергетичну доцільність існування такого термометричного матеріалу. Окрім того, у роботі [6] моделювання розподілу густини електронних станів DOS, що характеризує кінетичні та енергетичні властивості чутливих елементів, проводили методом Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [14], що дає енергетичну картину у межах однієї елементарної комірки. Це значно спотворює результати моделювання.

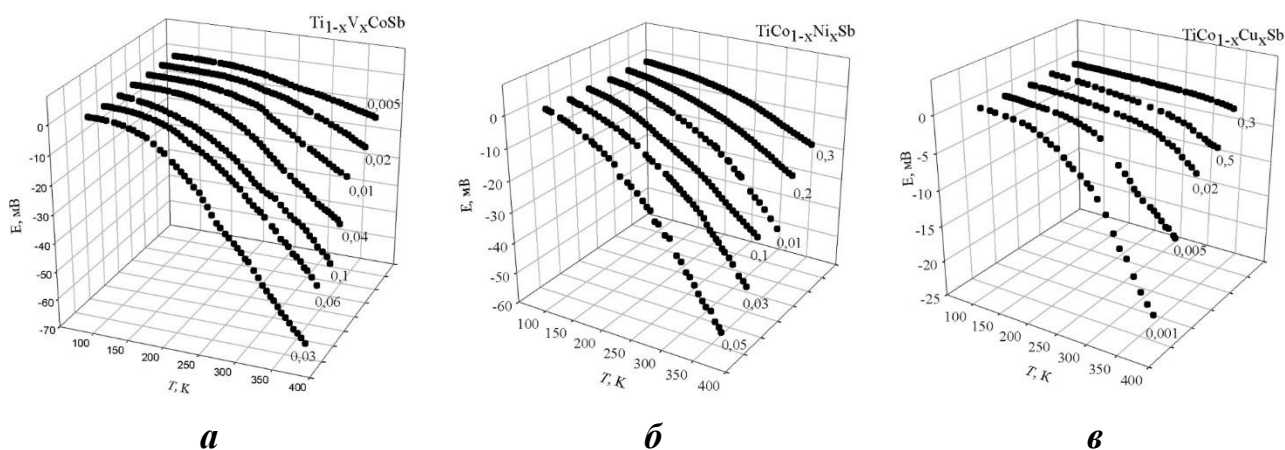


Рис. 1.10. Температурні залежності термоелектричних перетворювачів $\text{Cu-Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ (а), $\text{Cu-TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ (б) та $\text{Cu-TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ (в)

Отже, проблема розширення діапазону температурних вимірювань чутливими елементами термоелектричних перетворювачів та термометрів опору на основі інтерметалічних напівпровідників, що гарантує передбачуваність та незмінність термометричних характеристик, повинна бути вирішена запровадженням сучасних методів моделювання властивостей та нових термометричних матеріалів, структура яких не змінюється з температурою.

1.4. Висновки Розділу 1

Критичний аналіз методів та засобів температурних вимірювань з використанням термометрів опору та термоелектричних перетворювачів дозволяє зробити наступні висновки.

1. Термометри опору, чутливі елементи яких виготовлені з традиційних напівпровідників, використовуються в основному для вимірювання низьких температур. Наявність зовнішнього магнітного поля спотворює термометричні характеристики, що робить їх не придатними для використання за наявності магнітного поля.

2. Термометричні характеристики чутливих елементів термоелектричних перетворювачів та термометрів опору, виготовлених термометричних матеріалів на основі базових напівпровідникових матеріалів n -TiNiSn, n -ZrNiSn та n -HfNiSn, володіють більшим температурним діапазоном використання у порівнянні з традиційними, а термометричні характеристики за невисоких концентрацій домішок мало чутливі до дії зовнішнього магнітного поля.

3. Наявність тетраедричних пустот у структурі базових напівпровідників, які є вакансіями (Vac) і здатні захоплювати як атоми Ni, так і атоми легуючої домішки при отриманні термометричного матеріалу легуванням напівпровідника, приводить до генерування непрогнозованих енергетичних станів. При цьому властивості такого термометричного матеріалу є непрогнозованими та чутливими до дії магнітного поля тому їхнє використання у засобах вимірювання температур є обмеженим.

4. Використання у чутливих елементах перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів $Ti_{1-x}V_xCoSb$, $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ та $TiCo_{1-x}Cu_xSb$ мідних провідників для створення контактів у термометрах опору та злуту при отриманні термоелектричної пари мідь-термометричний матеріал обмежує діапазон температурних вимірювань ~ 380 К через інтенсивне окислення міді.

5. При моделюванні термометричних характеристик чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів $Ti_{1-x}V_xCoSb$, $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ та $TiCo_{1-x}Cu_xSb$ використано лише рентгенівські методи дослідження. Відсутність результатів моделювання термодинамічних характеристик, зокрема, термодинамічного потенціалу Гіббса $\Delta G(x)$ та ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ не дозволяє встановити енергетичну доцільність існування такого термометричного матеріалу та унеможливорює прогнозування їхніх властивостей. Окрім того, у

процесі досліджень виявилось, що результати моделювання кінетичних характеристик перелічених термометричних матеріалів не узгоджуються з результатами вимірювань, що не дозволяє прогнозувати та отримувати матеріал для чутливих елементів перетворювачів температури із заданими характеристиками.

6. При формуванні термометричних матеріалів на основі TiCoSb шляхом заміщення атомів Ti ($3d^24s^2$) на V ($3d^34s^2$) у $Ti_{1-x}V_xCoSb$, атомів Co ($3d^74s^2$) на Ni ($3d^84s^2$) у $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ чи атомів Co на Cu ($3d^{10}4s^1$) у $TiCo_{1-x}Cu_xSb$ отримуються термометричні матеріали лише електронного типу провідності. Це пов'язано з тим, що атоми заміщення містять більше $3d$ -електронів, ніж атоми, що заміщаються. Останнє, зокрема, не дозволяє сформуванню термоелектричної пари термоелектричного перетворювача на основі одного термометричного матеріалу.

7. Проблема розширення діапазону температурних вимірювань чутливими елементами термоелектричних перетворювачів та термометрів опору на основі напівпровідників, що забезпечує прогнозованість та стабільність їхніх характеристик, може бути вирішена шляхом запровадження сучасних методів моделювання властивостей та нових термометричних матеріалів, структура яких не змінюється з температурою.

Результати аналізу сучасного стану температурних вимірювань термометрами опору та термоелектричними перетворювачами було використано у процесі обґрунтування *актуальності* та *доцільності* представленого дисертаційного дослідження. Це також сприяло при формулюванні у ВСТУПІ *мети* та *завдання дослідження*.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ТА ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧУТЛИВИХ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ

2.1. Методи теоретичних досліджень властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів

Розрахунок властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів полягав в отриманні математичних моделей кристалічної та електронної структур, електрокінетичних та магнітних властивостей. Для цього проводили моделювання розподілу густини електронних станів (density of states, далі DOS), функції локалізації електрона (ELF), заселеності орбіталей кристалу (COOP), термодинамічні властивості, зокрема, ентропійний та ентальпійний фактори утворення та температурної стабільності матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів. Для оптимізації параметрів кристалічної та електронної структур матеріалів, з яких виготовлені чутливі елементи перетворювачів температури використовували лінійний метод приєднаних плоских хвиль (FLAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) за допомогою програм WIEN-97, метод LMTO, KKR і APW у межах теорії функціоналу густини (DFT) [10–38].

Моделювання електронної структури матеріалів чутливих елементів перетворювачів температури дозволяє отримати інформацію про їхні властивості, зокрема, температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоерс тощо. Порівняння результатів розрахунку та експериментальних досліджень дозволяє встановити ступінь адекватності отриманих моделей. Таке порівняння дозволяє визначити фактори, які мають найбільший вплив на властивості матеріалів чутливих елементів. Такими факторами можуть бути концентрація домішки, спосіб її уведення у структуру матеріалу, температура та тривалість гомогенізуючого відпалу для приведення матеріалу у рівноважний стан тощо.

Теоретичні дослідження матеріалів чутливих елементів перетворювачів температури полягають у розумінні, а згодом і використанні властивостей систем взаємодіючих електронів і атомних ядер. З цього випливає, що отримавши відповідні інструменти для моделювання систем взаємодіючих електронів та атомів можна отримати практично всі властивості матеріалів. Оскільки електрони і ядра, з яких складаються матеріали, становлять сильно взаємодіючу систему тіл, що робить рішення рівняння Шредінгера «в лоб» непрактичним.

Розроблення теорії функціонала електронної густини (DFT) та наближення локальної електронної густини (LDA) є проривом у дослідженні електронної структури твердих тіл. Першопринципні квантово-механічні розрахунки, засновані на LDA, є одним з найважливіших інструментів дослідження електронної структури матеріалів.

Моделювання електронної структури матеріалів чутливих елементів перетворювачів температури складається з двох етапів: розв'язання рівняння Шредінгера (2.1) та пошук ефективного потенціалу. Згідно теорії функціонала електронної густини (DFT) можна звести багаточастинкову проблему моделювання електронної структури до одночастинкової, використавши для цього обмінно-кореляційний потенціал.

$$\{-\nabla^2 + V(\vec{r})\}\Psi(\vec{r}) = \varepsilon\Psi(\vec{r}), \quad (2.1)$$

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

$$V(\vec{r} + \vec{R}_v) = V(\vec{r}). \quad (2.2)$$

У даному виразі вектор \vec{R}_v визначає періодичність кристалічної структури.

Функція Ψ , яка фігурує у рівнянні (2.1) повинна задовольняти умові Блоха:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}_v) = \exp(i\vec{k}\vec{R}_v)\Psi(\vec{r}), \quad (2.3)$$

де \vec{k} – хвильовий вектор електрона. У такому разі можемо отримати взаємозв'язок розв'язків рівняння (2.3) від хвильового вектора електрона у наступному виді:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\vec{r})u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.4)$$

У даному рівнянні функція $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ має періодичність елементарної комірки матеріала чутливого елемента термоперетворювача:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.5)$$

Отже, ми отримали залежність енергій електрона $\varepsilon(\vec{k})$ та його хвильових функцій $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ від квазіімпульсу. Саме ця ідея покладена в основу сучасної теорії кристалічних твердих тіл. Якщо згадати, що хвильова функція валентного електрона повинна задовольняти умову Блоха, то вигляд хвильової функції трансформується наступним чином:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (2.6)$$

У такому разі використовуючи варіаційний метод Рітца для розв'язування диференціального рівняння Шредінгера 2-го порядку зводить до алгебраїчної задачі на власні значення та власні функції:

$$\sum_i (H_{ij} - \varepsilon O_{ij}) C_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (2.7)$$

де N – кількість базисних функцій:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \varphi_i^*(r) \hat{H} \varphi_j(r) dr, \\ O_{ij} &= \int \varphi_i^*(r) \varphi_j(r) dr. \end{aligned} \quad (2.8)$$

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

$$\det |H_{ij} - \varepsilon O_{ij}| = 0. \quad (2.9)$$

Всі чисельні методи моделювання електронної структури кристалічних речовин розрізняються лише обранням функцій φ_i . У такому разі ефективність того чи іншого методу моделювання полягає у точності збігання пробної хвильової функції (2.1) з хвильовою функцією кристалічної речовини. З цього випливає, що для отримання позитивних результатів моделювання, коли результати розрахунків будуть максимально наближені до реального стану кристалічного матеріалу, необхідно володіти найбільш повною інформацією про

особливості кристалічної структури, зокрема, про ступінь зайнятості атомами власної чи чужої кристалографічної позиції або наявність вакансій.

Однак, якщо володіти сучасними інструментами моделювання електронної структури кристалічних твердих тіл, а невідомими залишаються особливості структурних перетворень у силу невисокої точності методів рентгенівського аналізу, то при досягненні узгодженості пробної хвильової функції (2.1) та хвильової функції кристалу можемо отримати дані про зміни у структурі матеріалу, які лежать за межами точності рентгенівських методів.

З іншого боку, результати експериментальних досліджень термометричних матеріалів, з яких виготовляють чутливі елементи термоперетворювачів, є реперними точками для порівняння з результатами моделювання. Це дозволяє внести корективи у параметри моделювання властивостей. У цьому випадку результати моделювання є максимально близькими до реальних процесів у чутливих елементах термоперетворювачів.

Даний підхід використано для розвитку методу ітераційного моделювання структурних (рис. 1.6), енергетичних та термодинамічних властивостей матеріалів шляхом запровадження розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT) з наступним циклічним покроковим корегуванням початкових умов розрахунків з результатами експерименту, що дозволило підвищити точність моделювання.

Розрахунки у межах теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT) проводились за допомогою Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 [27] з потенціалами типу PAW [28, 29]. Використовувався обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Ernzerhoff в узагальненому градієнтному у наближенні (GGA) Monkhorst-Pack [30–38] для k -сітки $11 \times 11 \times 11$. У випадку, коли кристалічна структура чутливого елемента термоперетворювача містила елементи зі змішаним розміщенням, було використано підхід суперкомірки. При цьому понижувалася симетрія кристалічної ґратки, а розподіл атомів згенеровано з використанням комбінаторного підходу. Параметри решітки були оптимізовані змінним об'ємом решітки, який потім підбирався універсальним рівнянням стану [38].

Моделювання питомої електропровідності та коефіцієнта термо-ерс здійснювалось на основі рівнянь (2.10) та (2.11) відповідно з використанням коду Exciting [27] (метод FLAPW) шляхом розв'язання лінеаризованого рівняння Больцмана у наближенні сталого часу релаксації [10–17].

$$\sigma = \sigma_M \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{k_B T}\right), \quad (2.10)$$

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{d}{d\varepsilon} \ln g(\varepsilon_F) \right), \quad (2.11)$$

Експрес-моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) проводили методом функцій Гріна, модифікованого для кристалічних речовин Корінгою, Коном та Ростокером (KKR). Метод моделювання KKR використано у наближенні когерентного потенціалу CPA та локальної густини LDA [10]. Розрахунки електронної структури методом KKR проведено на ліцензованому програмному забезпеченні (пакет програм AkaiKKR [14] та SPR-KKR [21]) у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [22] (MJW). При цьому зона Бріллюена було поділена на 1000 k -точок, які використані при моделюванні густини електронних станів DOS. Для врахування у розрахунках напів-остовні (semi-core) стани p -елементів обирали енергетичне вікно шириною у 22 еВ, що забезпечувало точність розташування рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 6$ меВ.

При моделюванні електронної структури методами FLAPW та KKR збіжність рядів відбувається за експоненціальним законом, що забезпечує відносно високу швидкодію даних методів. Володіючи значеннями рівня Фермі ε_F матеріалів термоперетворювачів, отриманими з експерименту, було обчислено ступінь компенсації матеріалів чутливих термоелементів. Моделювання розподілу густини електронних станів здійснювали практично для усіх варіантів просторового розташування атомів у термометричному матеріалі.

2.2. Методи та засоби експериментальних досліджень властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів

2.2.1. Дослідження структури та фазового складу матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів

Рентгенівський аналіз використано для визначення фазового складу матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів. Суть методу полягала у порівнянні набору дифракційних даних з еталонами. Дослідження кристалічної структури матеріалів термоелементів здійснювали методом порошку (рис. 2.1) на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu K_{α} -випромінювання). З метою більшої точності досліджень та усунення можливих інструментальних похибок у досліджуваній зразок матеріалу додавали еталонну домішку Si ($a=0,543107$ нм) або Ge ($a=0,565791$ нм). Розрахунок кристалічної структури матеріалу здійснено за допомогою ліцензованого програмного забезпечення: пакети програм PowderCell [39, 40], CSD [41] і WinPLOTR [42]. Візуалізацію математичної моделі кристалічної структури матеріалів перетворювачів температури здійснювали з використанням ліцензованого програмного забезпечення VESTA [26].

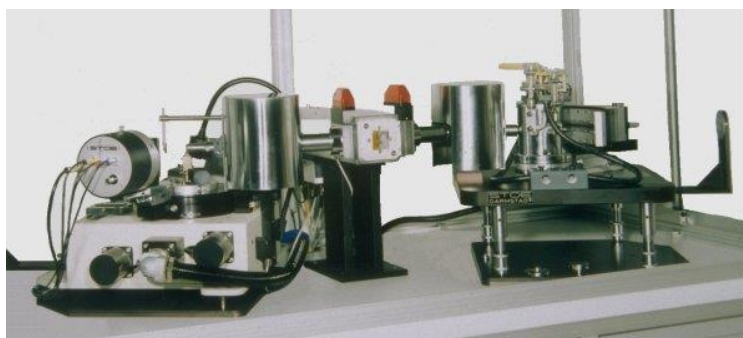


Рис. 2.1. Автоматичний рентгенівський дифрактометр STOE STADI P
(ЛНУ ім. І. Франка)

2.2.2. Дослідження поверхні термометричних матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів

Дослідження однорідності поверхні термометричних матеріалів щодо однорідності хімічного складу проводили на електронному мікрозондовому аналізаторі (JEOL JSM-5900) (рис. 2.2a) з невизначеністю вимірювання >1 ат.%.

2.2.3. Вимірювання електроопору та термо-ерс чутливих елементів термоперетворювачів

Вимірювання функцій перетворення питомого опору ρ та коефіцієнта термо-ерс α матеріалів чутливих елементів перетворювачів температури проводили на вимірювальному комплексі ZEM-3 фірми ULMAC (Японія) (рис. 2.2б), який містить високо- та низькотемпературну приставки. Принципові схеми вимірювання термо-ерс та електроопору показано на рис. 2.3. Значення питомого опору ρ матеріалів та опору R чутливих елементів перетворювачів отримали з використанням методу чотирьох контактів [1, 43, 44]. Зразки для досліджень вирізали у вигляді прямокутного паралелепіпеда розміром $0,5 \times 0,5 \times 5$ мм³, а похибка вимірювання розмірів чутливого елемента не перевищує $\pm 0,02\%$.



Рис. 2.2. Електронний мікросондовий аналізатор JEOL JSM-5900 (а) та вимірювальний комплекс ZEM-3 (б) (Віденський університет, Австрія)

Температурні вимірювання коефіцієнта термо-ерс α матеріалів та термо-ерс E чутливих елементів проводили відносно міді, платини та платиноріду.

Вимірювання температурних залежностей електроопору та термо-ерс за низьких температур ($4,2 \div 80$ К) проводили з використанням гелієвого термостату, а за температур $300 \div 1300$ К у спеціальних вакуумних камерах вимірювального комплексу ZEM-3. За температур $4,2 \div 400$ К температура вимірювалися мідь-константановою термопарою, а за $300 \div 1300$ К – платина-платинородієвою.

Для обчислення значень питомого опору використовували співвідношення:

$$\rho = \frac{(U_1 + U_2)}{2I} \times \frac{S}{l}, \text{ (Ом}\cdot\text{м)} \quad (2.12)$$

де U_1, U_2 (В) – напруги за протилежних напрямів струму I , S (м²) – площа перетину чутливого елемента перетворювача температури; l (м) – відстань між контактами [1–4, 43, 44]. Вимірювальний комплекс ZEM-3 володіє наступними характеристиками: межа прийнятної відносної похибки при вимірюванні значень за постійного струму, у відсотках, не більше:

$$\delta_{U,zp} = \pm \left[0,1 + 0,03 \cdot \left(\frac{U_K}{U_x} - 1 \right) \right] \%, \quad (2.13)$$

а межа прийнятної відносної похибки вимірювання значень електричного струму:

$$\delta_{I,zp} = \pm \left[0,1 + 0,03 \cdot \left(\frac{I_K}{I_x} - 1 \right) \right] \%, \quad (2.14)$$

де U_K, I_K – верхня межа діапазону вимірювання напруги та струму, відповідно; U_x, I_x – виміряне значення напруги та струму, відповідно.

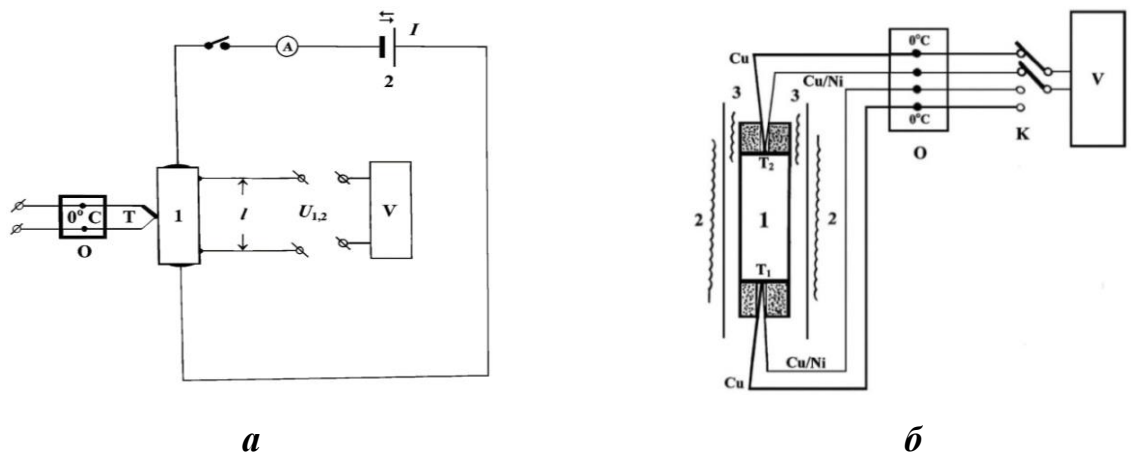


Рис. 2.3. Принципові схема визначення опору: зразок (1), джерело струму (2), термопара (Т), 0-термостат (0), амперметр (А), вольтметр (V) (а) та вимірювання термо-ерс (б): зразок (1), нагрівник (2), нагрівник для створення градієнту температури (3), 0-термостат (0), комутатор (К), вольтметр (V), мідні (платинові) та константанові (платина-платинородій) вітки термопар

Непевність вимірювального комплексу ZEM-3 за умови вимірювання сили струму $\leq \pm 0,02\%$, непевність по напрузі $\pm(0,5\%U_{уст.} + 0,1\%U_{макс.})$ В; непевність по струму $\pm(1\%I_{уст.} + 0,2\%I_{макс.})$ А; нестабільність напруги не перевищує 0,01%.

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

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс α за температур 4,2÷400 К проводили шляхом закріплення зразка між фіксаторами з міді із впаяними в них двома мідь-константовими термопарами [1, 7]. При вимірюванні у діапазоні температур 4,2÷1300 К зразок поміщали між платиновими фіксаторами із впаяними в них двома платино-платинородієвими термопарами. Фіксатори використовували як провідники тепла. Нагрівач, встановлений на фіксаторі, створював перепад температури у 3÷5 К. Розрахунок коефіцієнта термо-ерс α проводився за формулою [1–4]:

$$\alpha = \frac{E}{T_2 - T_1}, \quad (2.15)$$

де E – термо-ерс, яка виникає у вітках термопар; T_1 і T_2 – температури верхньої та нижньої частини чутливого елемента термоперетворювачі. Усереднена температура термоелемента визначалася згідно співвідношення [21]:

$$T_c = \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (2.16)$$

Оскільки у рівнянні (2.14) значення T_1 і T_2 є результатами експериментальних вимірювань термо-ерс U_{T1} та U_{T2} , то

$$T_2 - T_1 = f_T(U_{T2}, U_{T1}), \quad (2.17)$$

де f_T – функція перерахунку виміряних значень термо-ерс U_{T1} та U_{T2} (ДСТУ ІЕС 60584-1:2007), а значення ерс E вимірюється безпосередньо. Формула для обрахунку похибки вимірювань термо-ерс зразка α має вид:

$$\alpha = \frac{E}{f_T(U_{T2}, U_{T1})}. \quad (2.18)$$

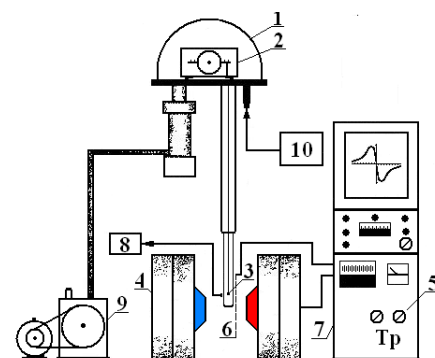
Значення електроопору та термо-ерс чутливих елементів перетворювачів температури та похибки вимірювань обчислювали за допомогою спеціального програмного забезпечення OriginPro 8.6 32Bit у відповідності до [43, 44].

2.2.4. Вимірювання магнітної сприйнятливості чутливих елементів термоперетворювачів

Дослідження впливу зовнішнього магнітного поля на термометричні характеристики перетворювачів температури дозволяє визначити особливості їхнього практичного використання. Магнітної сприйнятливості χ_{num} за $80 \div 300$ К вимірювали методом SQUID ($4,2 \div 300$ К) (рис. 2.4а) та за допомогою методу Фарадея з електронною мікровагою ЭМ-5-ЗМП (рис. 2.4б) за напруженості зовнішнього магнітного поля до 15 кГс [45].



а



б

Рис. 2.4. Магнетометр SQUID на постійному струмі (Лабораторія Неєля, (CNRS), м. Гренобль, Франція) (а) та схема вимірювання питомої магнітної сприйнятливості χ_{num} методом Фарадея (б): вакуумний ковпак (1); електронні мікротерези (2); досліджуваний зразок (3); електромагніт (4); блок живлення магніту (5); електропіч для нагріву досліджуваного зразка (6); автотрансформатор живлення електропечі (7); термопара та мікрвольтметр для вимірювання ерс термопари (8); вакуумний насос (9); вакуумметр (10)

Значення магнітної сприйнятливості χ_{num} визначалося за формулою [21]:

$$\chi_{\text{пит}}^i = \frac{\Delta F_i}{m \times C_i}, \quad (2.19)$$

де ΔF_i – вертикальна складова поперемоторної сили у магнітному полі H_j , що чинить дію на досліджуваний зразок; m – маса досліджуваного зразка; C_i – константа устави, отримана при використанні еталону.

Точність вимірювання маси досліджуваного термометричного матеріалу не

перевищує $\pm 0,001\%$. Точність вимірювання питомої магнітної сприйнятливості χ_{num} обчислена за формулою [45]:

$$\chi_{num}^i = \frac{g}{mC_i} \Delta m_2 - \frac{g}{mC_i} \Delta m_2 - \frac{(m_2 - m_1)g}{m^2 C_i} \Delta m \quad (2.20)$$

Значення сили ΔF_i в (2.21) визначається електронною вагою за формулою

$$\Delta F_i = g(m_2 - m_1), \quad (2.21)$$

де m_1 та m_2 – значення сили, визначене у результаті дії на досліджуваний чутливий елемент термоперетворювача пондеромоторної сили та без її дії. При цьому максимальне значення непевності вимірювань магнітної сприйнятливості визначалося наступним чином:

$$\Delta \chi_{num.sp}^1 = \frac{g}{mC_i} (\Delta m_{2.sp.} + \Delta m_{1.sp.}) + \frac{(m_2 - m_1)g}{m^2 C_i} \Delta m_{sp.} \quad (2.22)$$

2.2.5. Вимірювання термодинамічних характеристик

Вимірювання термодинамічних характеристик термометричних матеріалів проводили із застосуванням методу диференційної скануючої калориметрії (DSC) та термогравіметричного аналізу (TGA). Вимірювання здійснено на устаті NETZSCH STA449C Jupiter у діапазоні 300÷1500 К в інертній атмосфері аргону. Швидкість нагріву була від 5 до 10 К/хв. Зміна маси досліджуваного зразка вимірювалася з непевністю до 0,1 мкг. При цьому роздільна здатність методу диференційної скануючої калориметрії складає < 1 мкВт.

2.3. Особливості виготовлення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів

Основою чутливого елемента термометра опору на основі досліджених термометричних матеріалів були полікристалічні зразки прямокутної форми розмірами $0,5 \times 0,5 \times 5$ (мм³), до яких лазерним зварюванням підведено контактні провідники з платинового або мідного дроту. Функція перетворення, а також номінальні статичні характеристики отриманих чутливих елементів термометрів

опору з досліджених термометричних матеріалів може бути представлена інтерполяційним рівнянням $R(T)=R_0(1 + B^*_1T + B^*_2T^2 + B^*_3T^3 + B^*_4T^4 + B^*_5T^5)$ (Ом).

Шляхом волочіння було отримано дріт з досліджених термометричних матеріалів. Далі вимірювання температури за високих та низьких температур було сформовано три серії чутливих елементів термоелектричних перетворювачів. Термоелектрична пара **мідь-термометричний** матеріал використовувалася для вимірювання температури у діапазоні 4,2–460 К. За вищих температур відбувається швидке окислення мідного провідника, що змінює термометричні характеристики перетворювача.

Залежно від знака термо-ерс формувалася термоелектрична пара **платина-термометричний матеріал** або **платиноройд-термометричний матеріал**, які слугували основою чутливого елемента високотемпературного термоелектричного перетворювача для вимірювання температури за 4,2–1300 К.

У результаті дослідження кінетичних властивостей отриманих чутливих елементів було встановлено тип електропровідності термоматеріалу. Далі, з термометричних матеріалів, які мають як додатні, так і від'ємні значення термо-ерс, була сформована термоелектрична пара чутливого елемента термоелектричного перетворювача. Термоелектричні перетворювачі, основою яких є пара **термометричний** матеріал (М1)-**термометричний** матеріал (М2), придатні для вимірювання температури у діапазоні 4,2–1300 К.

Нижня межа вимірювання температури $T=4,2$ К обмежена технологічними можливостями дослідницького комплексу. Для досягнення нижчих температур, наприклад до $T=1,7$ К, необхідно здійснити адіабатичне охолодження зразка чутливого елемента шляхом зменшення тиску парів гелію у криогенній установці. Такої можливості у нас не було.

Для даного класу термоелектричних перетворювачів **верхня межа** температурних вимірювань становить $T \leq 1300$ К та обмежена стабільністю структури термометричного матеріалу. Ми володіли методикою дослідження температурної стабільності термометричного матеріалу до 1500 К. Виявилось, що за цієї температури починаються незворотні процеси при вимірюванні

електроопору чи термо-ерс. Саме тому із запасом у 200 К ми обмежили температурний діапазон використання отриманих чутливих елементів термоперетворювачів. Після сплавлення компонентів термометричних матеріалів зразки поміщали у вакуумовані кварцеві ампули та відпалювали за температури $T=1300$ К на протязі 720 годин, що приводило отриманий термометричний матеріал у стан термодинамічної рівноваги. А тому нагрівання отриманих та досліджених чутливих елементів термоперетворювачів вище за 1300 К може спричинити незворотні зміни у матеріалі та втрати термоперетворювачів.

Впродовж року була досліджена часова стабільність та відтворюваність (ΔT) характеристик чутливих елементів термоперетворювачів шляхом вимірювання значень електроопору та термо-ЕРС у залежності від кількості циклів N нагрів-охолодження у діапазоні 300–1300 К. Такі дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів дозволяють визначити ступінь стабільності та відтворюваності їхніх термометричних характеристик.

2.4. Висновки Розділу 2

1. Запропоновано концепцію моделювання та отримання термічно стійких чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, стійких до температурних коливань до 1300 К, виготовлених з досліджених термометричних матеріалів, отриманих легуванням базових напівпровідникових матеріалів шляхом *вдосконалення моделювання* термодинамічних, структурних, кінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів, що дозволяє визначати **способи впливу** на значення опору та термо-ерс для забезпечення високих значень ТКО термометрів опору та двох віток термоелектричного перетворювача .

2. Розвинуто метод моделювання енергетичних та кінетичних властивостей (функцій перетворення) чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, зокрема, розподілу густини електронних станів (DOS), ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F , питомого опору ρ та коефіцієнта термо-ерс α шляхом проведення розрахунків

повнопотенціальним методом лінеаризованих плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціонала густини (DFT) за допомогою пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 з наступним циклічним покроковим корегуванням початкових умов розрахунків з параметрами, отриманими з експериментальних досліджень. Використовувався обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Ernzerhof в узагальненому градієнтному у наближенні (GGA) Monkhorst-Pack для k -сітки $11 \times 11 \times 11$. У всіх розрахунках відсікання плоскої хвилі було встановлено на 400 еВ. Для кристалічних структур чутливих елементів зі змішаним розміщенням використовувався підхід суперкомірки. У цьому випадку була зменшена симетрія решіток і всі унікальні розподіли атомів були згенеровані за допомогою комбінаторного підходу. Параметри решітки для таких структур були оптимізовані змінним об'ємом решітки, який потім підбирався універсальним рівнянням стану.

3. Використання методів комп'ютерного моделювання термодинамічних, структурних, кінетичних та магнітних властивостей чутливих елементів перетворювачів температури у поєднанні з результатами експериментальних досліджень у широкому температурному діапазоні $4,2 \div 1300$ К забезпечують *достовірність* та *відтворюваність* результатів дисертаційного дослідження.

РОЗДІЛ 3

МОДЕЛЮВАННЯ, ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТЕРМОМЕТРІВ ОПОРУ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ БАЗОВОГО ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ LuNiSb

Аналізуючи процеси вимірювання температури у діапазоні $4,2 \div \leq 1300$ К із застосуванням термометрів опору та термоелектричних перетворювачів (термопар) чутливі елементи яких виготовлені як із традиційних термометричних матеріалів, так і новітніх матеріалів з кристалічною структурою MgAgAs , нами показано, що існує низка факторів об'єктивного характеру, що обмежують стабільність та відтворюваність термометричних характеристик. Наприклад, основною причиною нестабільності показників термоперетворювачів, виготовлених з термометричних матеріалів зі структурою MgAgAs є нестабільність кристалічної структури, зумовлена її неупорядкованістю. При термічному циклюванні (нагрівання та охолодження) змінюється положення окремих атомів, що супроводжується зміною електронної структури та термометричних характеристик. Це робить неможливим їхнє використання для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів для роботи у діапазоні $4,2 \div \leq 1300$ К. З іншого боку, упорядкувавши кристалічну структуру термометричних матеріалів, що робить стабільними їхні кінетичні властивості, можемо використовувати їх для виготовлення чутливих елементів перетворювачів температури зі стабільними характеристиками.

Саме так зроблено у роботах [1, 7, 46–69] при дослідженні чутливих елементів термоперетворювачів на основі базових термометричних матеріалів MNiSn ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Легування MNiSn різними домішками у різний спосіб дозволило упорядкувати кристалічну структуру синтезованих термометричних матеріалів та забезпечити стабільність та відтворюваність їхніх термометричних характеристик у діапазоні $4,2 \div \leq 1300$ К.

Відомо, що період елементарної комірки будь-якої кристалічної речовини є тим структурним параметром, який опосередковано містить інформацію про особливості просторового розташування атомів в елементарній комірці, а також про наявність структурних дефектів, зокрема, домішкових атомів, вакансій тощо. Важливо розуміти, що трансляція елементарної комірки у просторі та отримання кристалічної речовини забезпечує періодичність кристалічної структури термометричного матеріалу та можливість застосовувати квантово-механічні методи дослідження електронної структури та кінетичних властивостей. Адже інформація про просторове розташування атомів (або їхньої відсутності) дозволяє провести моделювання електронної структури та встановити функцію розподілу густини електронних станів. Саме ці знання дозволяють моделювати поведінку температурних залежностей електроопору та термо-ерс у широкому температурному діапазоні, досліджувати вплив структурних змін та зміну термометричних властивостей термоперетворювачів.

З іншого боку, володіючи експериментальними результатами кінетичних досліджень термометричних матеріалів та результатами моделювання цих властивостей за різних умов, можемо отримати механізм впливу на властивості через зміну просторового розташування атомів. Саме такий підхід використано для оптимізації властивостей термометричних матеріалів та побудови на їхній основі чутливих елементів електрорезистивних та термоелектричних термометрів.

Дослідження авторів [70–112] зробили вагомий внесок у розвиток фізичних засад математичного симулювання чутливих елементів термоперетворювачів, а також дозволили отримати термоперетворювачі з кращими характеристиками.

Перспективним, але малодослідженим класом термометричних матеріалів для виготовлення чутливих елементів термоелектричних та електрорезистивних перетворювачів температури є матеріали на основі базових термометричних матеріалів $RNiSb$, де R – рідкісноземельний метал. Термометричні матеріали $RNiSb$, які мають структуру $MgAgAs$, є напівпровідниками зі стабільними та відтворюваними кінетичними та структурними властивостями, володіють високими значеннями коефіцієнта термо-ерс та електроопору. Саме це

привернуло нашу увагу до даного класу термометричних матеріалів та виготовлення на їхній основі чутливих елементів термоперетворювачів.

3.1. Дослідження особливостей структурних, кінетичних та енергетичних властивостей базового термометричного матеріалу LuNiSb для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів

3.1.1. Дослідження структурних властивостей

Було досліджено дві серії базових термометричних матеріалів LuNiSb, отриманих за різних режимів гомогенізуючого відпалювання [70–112]. Зразки серії № 1 та № 2 відрізнялися тривалістю гомогенізуючого відпалювання за температури 1000 К. Зразки серії № 1 відпалювався на протязі 720 годин, а зразки серії № 2 – 360 годин. Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків LuNiSb індексуються у *CT* MgAgAs. На них відсутні відбиття від будь-яких сторонніх фаз. Рентгеноструктурний аналіз, зокрема, уточнення структури, показав, що кристалічна структура досліджених чутливих термоелементів є упорядкованою, а атоми в елементарній комірці розташовані відповідно до структурного типу MgAgAs (рис. 3.1a). Рентгеноспектральні дослідження хімічного складу поверхні чутливих елементів показав, що хімічний склад поверхні відповідає складу вихідних компонентів (шихти). Це означає, що всі кристалографічні позиції зайняті атомами у відповідності до *CT* MgAgAs. Отриманий результат слугував підставою для використання упорядкованого варіанту структури базового термометричного матеріалу LuNiSb при побудові комірки Вігнера-Зейтца для розрахунку їхньої електронної структури.

3.1.2. Дослідження електронної структури

Для моделювання поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g кінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі базового термометричного матеріалу LuNiSb проведено розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту структури (рис. 3.2a). Важливо відзначити, що атом Lu не володіє локальним магнітним

моментом через забудову $4f$ -оболонки. Результати моделювання показали, що в енергетичному спектрі сполуки LuNiSb виникає заборонена зона $\varepsilon_g=190,48$ меВ, що робить її напівпровідником. Природа утворення забороненої зони ε_g є результатом гібридизації d -станів рідкісноземельного металу Lu та Ni. Електронну густину зони провідності ε_c визначають d -стани Lu, а валентну зону ε_v – d -стани Ni, які перекриваються з d -станами Lu та p -станами Sb.

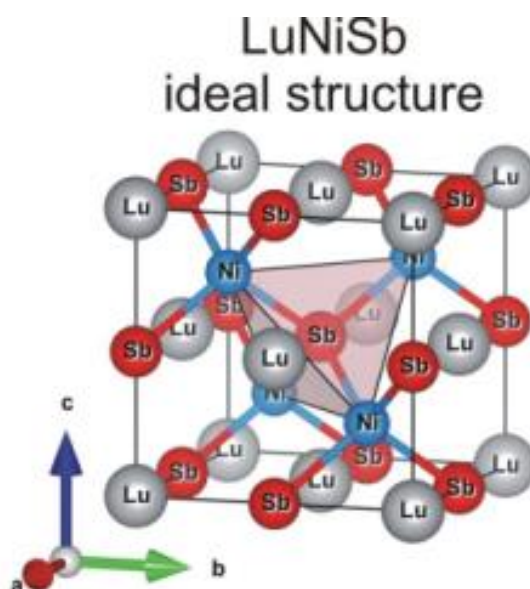


Рис. 3.1. Модель упорядкованого варіанту кристалічної структури базового термометричного матеріалу LuNiSb

З рис. 3.2а видно, що LuNiSb є напівпровідником n -типу провідності, у якого рівень Фермі ε_F розташовується біля зони провідності ε_c . При експериментальних дослідженнях кінетичних властивостей n -LuNiSb за всіх температур знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ був від'ємним. У свою чергу, порівняння результатів моделювання електронної структури та експериментальних вимірювань LuNiSb покажуть ступінь адекватності результатів моделювання реальному стану термометричного матеріалу. Математичне симулювання DOS, а також функції локалізації електрона Elf (рис. 3.2б) дають наочне уявлення про кристалічну та електронну структури базового матеріалу LuNiSb.

Оскільки моделювання DOS для упорядкованого варіанту кристалічної структури базового термометричного матеріалу LuNiSb показує електрони

основними носіями електричного струму, то це є відправним пунктом для отримання високочутливих термометричних матеріалів та виготовлення на їхній основі чутливих елементів термоперетворювачів.

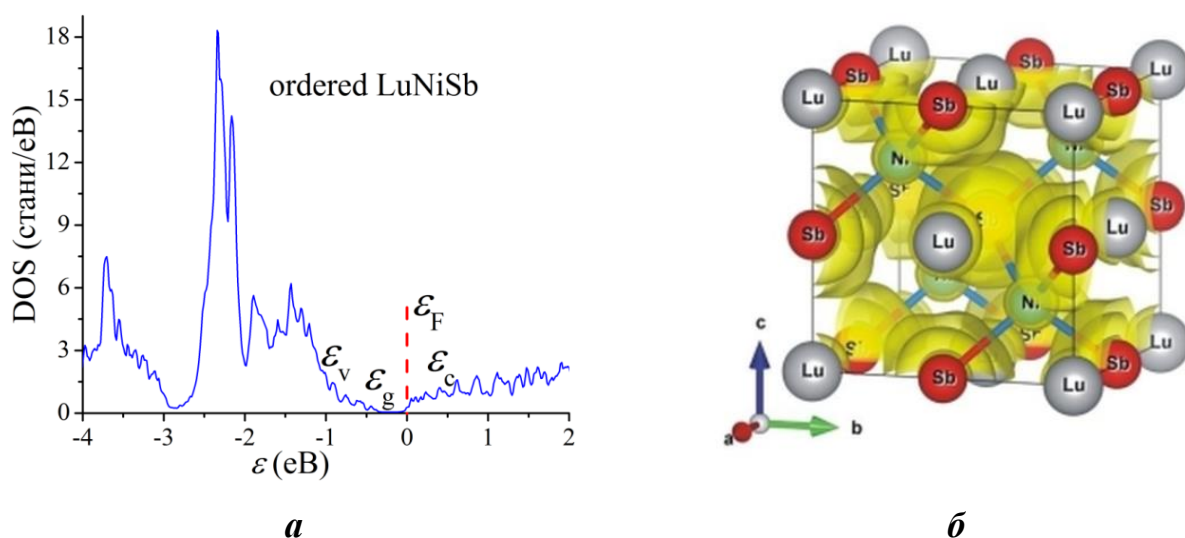


Рис. 3.2. Модель електронної структури (а) та функції локалізації електрона ($\text{elf}=0,45$) (б) для упорядкованого варіанту кристалічної структури базового термометричного матеріалу LuNiSb (пакет програм Elk)

3.1.3. Дослідження електрокінетичних властивостей

Функції перетворення з температурою електроопору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ чутливих елементів № 1 та № 2 базового термометричного матеріалу LuNiSb наведено на рис. 3.3.

Функції перетворення електроопору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ за своїм характером відповідають поведінці легованих та компенсованих напівпровідників, на яких присутні активаційні ділянки і можуть бути описані рівнянням (3.1) [19]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^\rho}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^\rho}{k_B T}\right), \quad (3.1)$$

де член за високих температур відповідає за зміну електроопору, який містить енергію активації носіїв електричного струму $\varepsilon_1^\rho(x)$ з рівня Фермі ε_F у зону неперервних енергій. У випадку термометричного матеріалу LuNiSb такою зоною

є валентна зона. Член за низьких температур описує стрибкову провідність з енергією активації $\varepsilon_3^p(x)$.

У свою чергу, зміну з температурою коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ LuNiSb описує формула (3.2) [18]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_i^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (3.2)$$

де γ – параметр, який є унікальним для кожного термометричного матеріалу і залежить від наявних у ньому механізмів розсіювання носіїв електричного струму. За формулою (3.2) з високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежностей термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ обчислюють значення енергій активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$, які корелюють з величиною амплітуди модуляції валентної зони та зони провідності, а також значення енергій активації та $\varepsilon_3^\alpha(x)$, які корелюють з дрібномасштабними флуктуаціями [19]. Отже, це дозволяє оцінити ступінь компенсації напівпровідникового термометричного матеріалу: вищому ступеню компенсації відповідає більше значення амплітуди модуляції зон.

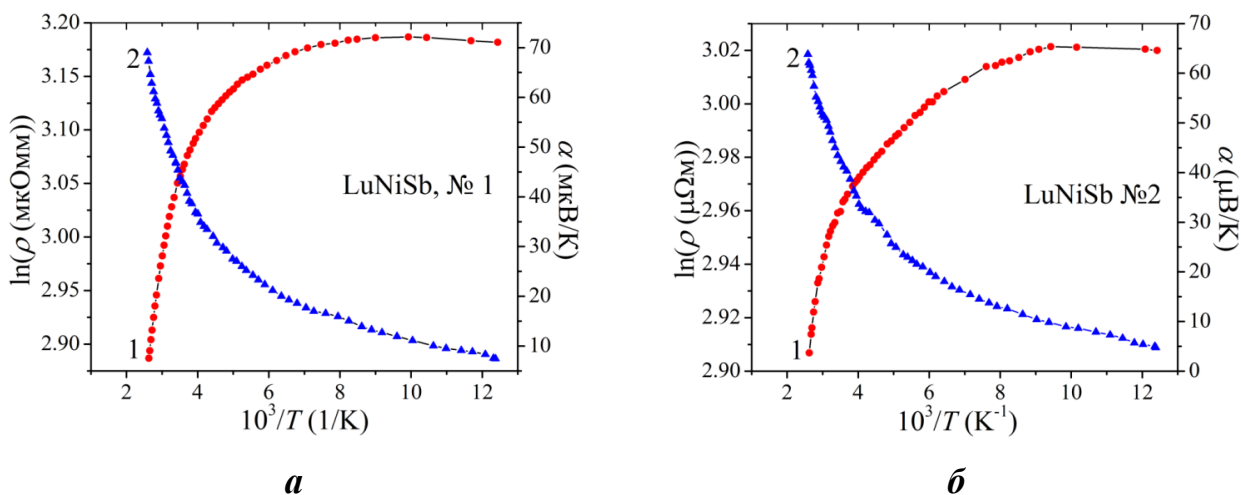


Рис. 3.3. Функції перетворення електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) базового матеріалу LuNiSb, **a** – №1, **б** – №2

У цій частині отриманий результат узгоджується з результатами моделювання електронної структури LuNiSb у частині наявності забороненої зони ε_g (рис. 3.2a). Однак дослідження також показали, що у зразках № 1 та № 2 LuNiSb знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ за всіх температур є додатним, що є

характерним для напівпровідників p -типу провідності, у яких дірки є основними носіями струму. При цьому рівень Фермі ε_F LuNiSb розташовується ближче до валентної зони ε_V , ніж до зони провідності ε_C . Отже, у частині основних носіїв електричного струму базового термометричного матеріалу LuNiSb існує невідповідність результатів моделювання та експерименту. Що є причиною такої невідповідності?

В основі невідповідності результатів експерименту та моделювання можуть бути особливості експериментальних вимірювань, розуміння структурних особливостей термометричного матеріалу, які повинні бути враховані при побудові комірки Вігнера-Зейтца, а також обрання методу математичного моделювання енергетичних та кінетичних властивостей матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів. Враховуючи той факт, що комірка Вігнера-Зейтца будується з елементарної комірки і є оберненою до неї, то коректність структурних досліджень є умовою отримання адекватного результату між моделюванням та експериментом. З іншого боку, не всі методи математичного моделювання мають можливість врахувати структурні дефекти термометричного матеріалу, які були присутні у базовому напівпровідниковому матеріалі, або привнесені при легуванні базового напівпровідника. Нижче ми детально зупинимося на цій проблемі.

Аналіз експериментальних залежностей $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ зразків № 1 та № 2 (рис. 3.3) показав, що у зразку № 1 рівень Фермі ε_F знаходиться біля валентної зони ε_V на відстані $\varepsilon_1^p(x)=23,9$, а у зразку № 2 – $\varepsilon_1^p(x)=10,2$ меВ. Нагадаємо, що розташування рівня Фермі ε_F задає співвідношенням концентрацій іонізованих акцепторних та донорних станів. Виходить, що у зразку № 2 є більше дефектів акцепторної природи, ніж у № 1.

Дане твердження знаходить своє відображення у результатах обчислення амплітуди модуляції зон неперервних енергій ε_1^α . З високотемпературних активаційних ділянок функцій перетворення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ для обох зразків LuNiSb було обчислено значення амплітуди модуляції: $\varepsilon_1^\alpha \text{№}1=35,7$ меВ та $\varepsilon_1^\alpha \text{№}2=35,3$ меВ. Якщо припустити, що в обох зразках однаковою є

концентрація донорних станів, то за умови близькості ступеню компенсації (близькі значення ε_1^{α}) рівень Фермі ε_F був рівновіддаленим від краю валентної зони ε_V для обох видів зразків. Але експериментальні дослідження встановили, що у зразку № 1 рівень Фермі ε_F є ближче до валентної зони, ніж у зразку № 2. А таке у напівпровіднику може бути лише за умови більшої концентрації акцепторних станів у зразку № 2.

Спільним для обох зразків LuNiSb є відсутність стрибкового механізму переносу заряду за низьких температур: у діапазоні температур $T=80\div 100$ К на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ не спостерігаються ділянки, властиві активаційним процесам. З цього можемо зробити висновок, що електропровідність обмежується лише механізмами розсіювання, що є характерним для металів. Такий стан у напівпровіднику може реалізуватися при перекритті хвильових функцій дірок домішкової акцепторної зони у силу їхньої високої концентрації з «хвостами» валентної зони LuNiSb.

Отже, дослідження кінетичних характеристик базового термометричного матеріалу LuNiSb встановило, що дірки є основними носіями електричного струму. А це означає, у кристалічній структурі LuNiSb згенеровані структурні дефекти акцепторної природи за невідомим механізмом, що приводить до різної кількості структурних дефектів акцепторної та донорної природи.

3.1.4. Уточнення моделі кристалічної та електронної структур базового термометричного матеріалу LuNiSb

Результати рентгеноструктурних досліджень у силу обмеженої точності не дозволяють ідентифікувати та визначити концентрацію структурних дефектів у термометричному матеріалі. Такими дефектами можуть бути вакансії атомів, зайняття атомом чужої кристалографічної позиції, розташування атома у пустотах структури (міжвузлях) тощо. А тому нами запроваджено *метод оптимізації* моделі кристалічної структури термометричного матеріалу, при якому параметри моделювання обирають у такий спосіб, щоб результати розрахунку електронної структури узгоджувалися з результатами вимірювання фізичних властивостей.

Моделювання електронної структури базового термометричного матеріалу LuNiSb, коли всі атоми займають належну їм кристалографічну позицію відповідно до структурного типу MgAgAs, виявило розташування рівня Фермі ε_F поблизу зони провідності. А це означає, що термометричний матеріал LuNiSb є напівпровідником електронного типу провідності (рис. 3.2a). У такому випадку експериментальні вимірювання коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ повинні дати від'ємні значення. Той факт, що рівень Фермі ε_F згідно результатів моделювання розташований біля краю провідності ε_C не відповідає даним експерименту. Вимірювання функції перетворення коефіцієнта термо-ерс базового термометричного матеріалу LuNiSb показало, що він є напівпровідником діркового типу провідності. У такому разі рівень Фермі ε_F знаходиться у забороненій зоні поблизу валентної зони на відстані ~ 10 меВ.

Невідповідність електронної структури базового термометричного матеріалу LuNiSb результатам експериментальних вимірювань функцій перетворення електроопору та коефіцієнта термо-ерс може свідчити про присутність неідентифікованих структурних дефектів у матриці базового напівпровідника. Такі структурні дефекти можуть породжувати домішкові енергетичні стани. Природа цих станів може бути як акцепторною, так і донорною. Баланс домішкових енергетичних станів визначає положення рівня Фермі ε_F у базовому напівпровідниковому матеріалі LuNiSb. Оскільки, рівень Фермі ε_F у LuNiSb згідно результатів експериментів знаходиться поблизу валентної зони, то у напівпровідниковому матеріалі кількість акцепторів переважає кількість донорів.

Аналізуючи просторове розташування атомів базового термометричного матеріалу LuNiSb було зроблено припущення стосовно присутності вакансій. Наявність вакансій породжує у кристалічній структурі дефекти акцепторної природи. Легуючи базовий напівпровідниковий матеріал LuNiSb атомами різної природи та у різний спосіб ми повинні враховувати, що вакансії будуть відігравати вирішальну роль при утворенні дефектів та відповідних енергетичних станів в утвореному термометричному матеріалі. З цього випливає, що вичерпні знання особливостей просторового розташування атомів (або їхньої відсутності) у

вузлах елементарної комірки термометричного матеріалу є запорукою прогнозованого отримання нових термометричних матеріалів з кращими властивостями.

А тому для різних варіантів просторового розташування атомів та наявності вакансій у кристалічній структурі базового напівпровідника LuNiSb було проведено моделювання його електронної структури (рис. 3.4).

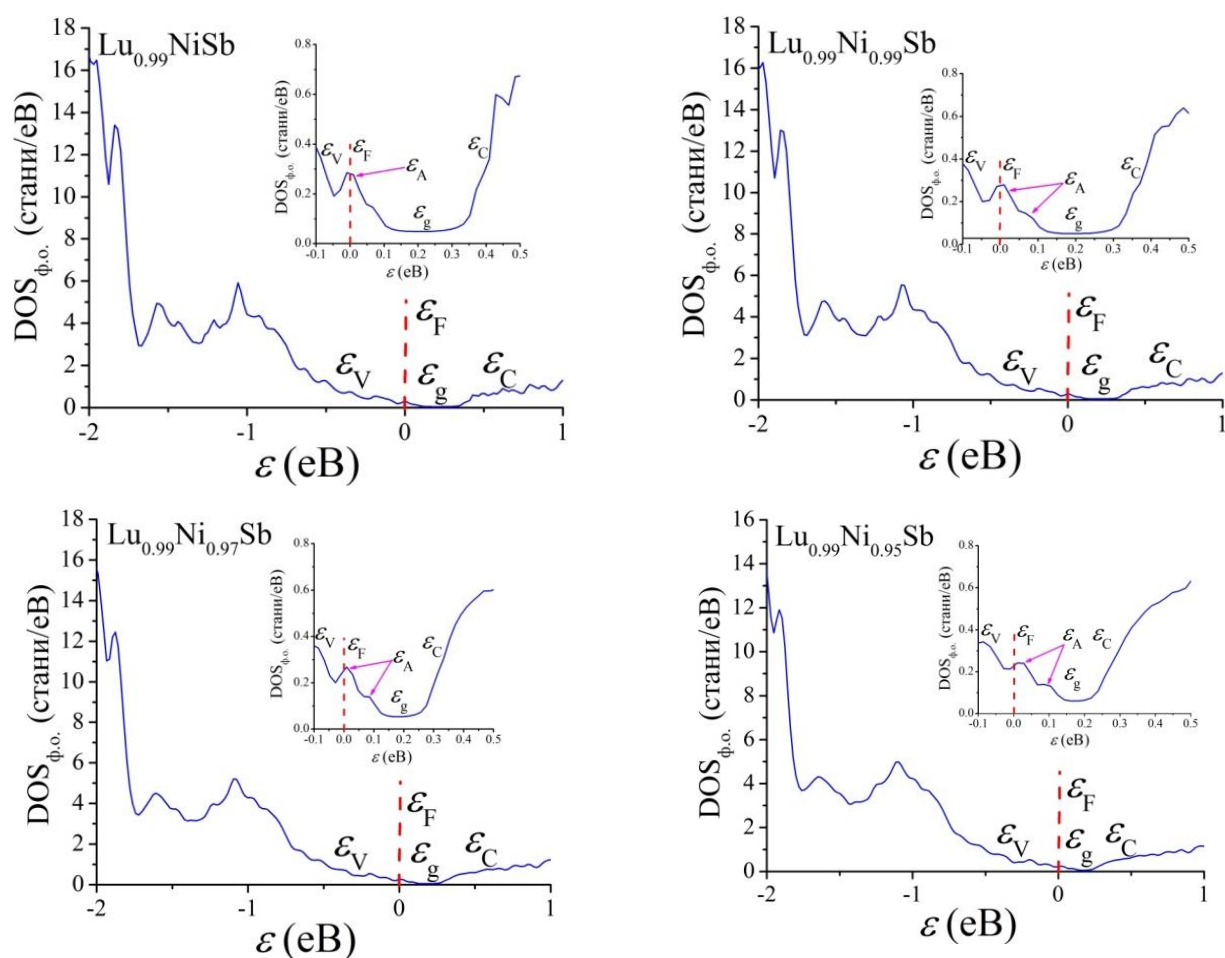


Рис. 3.4. Моделювання електронної структури (DOS) базового термометричного матеріалу LuNiSb за умови присутності вакансій у кристалографічних позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni

Моделювання проведено для випадку упорядкованої моделі напівпровідника LuNiSb, коли атоми займають кристалографічні позиції відповідно до структурного типу MgAgAs. Було розглянуто випадки, коли позиція 4a зайнята атомами Lu на 99%, а позиція 4c Ni зайнята від 100% до 95%. Нагадаємо, що

присутні у структурі вакансії є джерелом домішкових акцепторних станів у забороненій зоні термометричного матеріалу.

Зокрема, якби існувала сполука зі складом $\text{Lu}_{0.99}\text{NiSb}$, в якій рівень Фермі ε_F стрімко змінив своє положення і розташовується біля валентної зони ε_V , а основними носіями струму є дірки. Той факт, що рівень Фермі ε_F лежить на краю валентної зони ε_V є зрозумілим, бо відсутність атома Lu у кристалографічній позиції $4a$ приводить до появи структурного дефекту акцепторної природи та відповідного акцепторного стану у забороненій зоні ε_A . Це відповідає результатам експерименту. Оскільки дослідження встановили наявність високо- та низькотемпературної активації на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ LuNiSb , то це вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника, а не біля валентної зони ε_V , як показують результати моделювання для $\text{Lu}_{0.99}\text{NiSb}$.

Якщо у гіпотетичному термометричному матеріалі $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$ будуть виникати вакансії у позиції $4c$ атомів Ni, то у матеріалах зі складами $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{0.99}\text{Sb}$, $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{0.97}\text{Sb}$ та $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{0.95}\text{Sb}$ будуть генеруватися додаткові акцепторні стани ε_A (рис. 3.4). При цьому буде мати місце стрімке зменшення значень ефективної ширини забороненої зони ε_g зі швидкістю $\Delta\varepsilon_g/\Delta y=30$ меВ/ат.%(рис. 3.5).

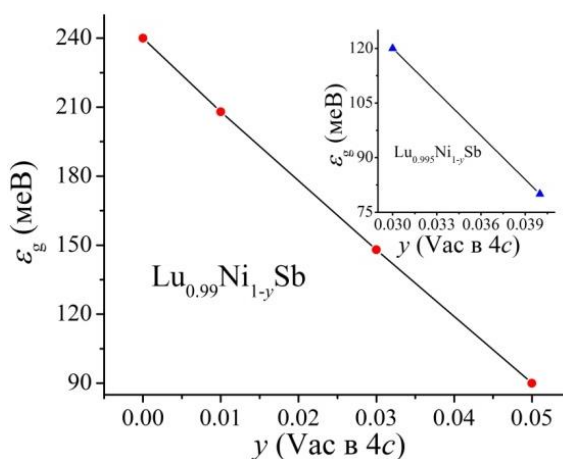


Рис. 3.5. Моделювання зміни ширини ефективної забороненої зони ε_g у $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$ та $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$ (вставка)

Термін «ефективна ширина забороненої зони ε_g » показує енергетичний зазор між краями зон неперервних енергій. Таке розташування рівня Фермі ε_F не

узгоджується з результатами експерименту, де він лежить біля валентної зони ε_V (~ 10 меВ). Отже, концентрація вакансій ~ 1 % у кристалографічній позиції $4a$ атомів Lu є зовнішньою, а тому у $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$ в експерименті буде відсутньою активацію дірок з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V .

Якщо розглянути ситуацію, коли у кристалографічній позиції $4a$ атомів Lu існує менша кількість вакансій, наприклад, у гіпотетичному матеріалі $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$, також будуть генеруватися два акцепторні стани ε_A (рис. 3.6). При цьому буде мати місце зменшення ефективної ширини забороненої зони ε_g зі швидкістю $\Delta\varepsilon_g/\Delta y = 40$ меВ/ат.% (рис. 3.5, вставка).

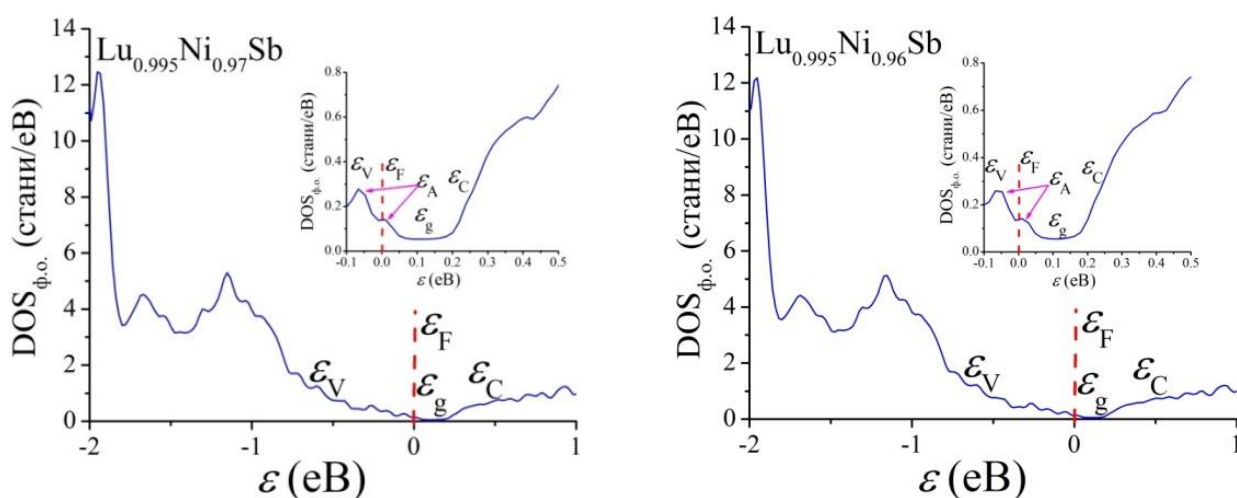


Рис. 3.6. Моделювання розподілу густини електронних станів DOS $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$ у випадку присутності вакансій у кристалографічних позиціях $4a$ та $4c$

Модель електронної структури гіпотетичного термометричного матеріалу $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$, у якій присутні вакансії у кристалографічній позиції атомів Ni, розташовує рівень Фермі ε_F поблизу валентної зони ε_V (рис. 3.6). За формальними ознаками така модель не відповідає результатам експериментальних досліджень. Однак при моделюванні електронної структури ми не враховуємо присутність неконтрольованих донорів, а розташування рівня Фермі ε_F задає співвідношення донорних та акцепторних станів. А тому, модель електронної структури $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{0.97}\text{Sb}$ є близькою до реального стану термометричного матеріалу.

У табл. 3.1 підсумовано варіанти заповнення атомами кристалографічних позицій базового термометричного матеріалу LuNiSb відповідно до структурного

типу MgAgAs, а результати моделювання DOS для різних варіантів структури показано на рис. 3.7.

Таблиця 3.1

Варіанти моделі кристалічної структури LuNiSb

LuNiSb	Позиція 4a	Позиція 4b	Позиція 4c
Модель 0	100% Lu	100% Sb	100% Ni
Модель 1	100% Lu	91.7% Sb + 8.3% Vac	83.3% Ni + 16.7% Vac
Модель 2	100% Lu	100% Sb	90% Ni + 10% Lu
Модель 3	100% Lu	95% Sb + 5% Lu	83.3% Ni + 16.7% Vac
Модель 4	100% Lu	90% Sb + 10% Lu	90% Ni + 10% Sb
Модель 5	100% Lu	100% Sb	92.65% Ni + 1.35% Lu + 6% Vac

Співставлення результатів експериментальних досліджень та моделювання показало, що найбільш оптимальним є варіант просторового розташування атомів у базовому термометричному матеріалі LuNiSb, при якому кристалографічні позиції заповнені наступним чином: Ni(4c)=92,65% Ni + 1,35% Lu + 6% Vac; Lu(4a)=100% Lu; Sb(4b)=100% Sb (рис. 3.7). У випадку інших способів зайняття атомами позицій або наявності вакансій приводить до зникнення забороненої зони ε_g . При цьому LuNiSb стає металом, що не відповідає експерименту (рис. 3.3).

У випадку інших способів зайняття атомами позицій або наявності вакансій приводить до зникнення забороненої зони ε_g . При цьому LuNiSb стає металом, що не відповідає експериментальним вимірюванням (рис. 3.3).

Розрахунок електронної структури для оптимального заповнення позицій базового термометричного матеріалу LuNiSb показують наявність забороненої зони ε_g (див вставка до рис. 3.7). При цьому рівень Фермі ε_F лежить біля валентної зони ε_V , що узгоджується з експериментальними вимірюваннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ (додатні значення $\alpha(T)$, рис. 3.3). Розрахунки показали, що за оптимального варіанту структури базового термометричного матеріалу LuNiSb рівень Фермі ε_F знаходиться на відстані $\varepsilon_F=28,4$ меВ від краю валентної зони ε_V , що у межах похибки моделювання ± 7 меВ (ширина енергетичного контура до

кількості точок в енергетичному контурі) відповідає результату з експериментальних вимірювань $\varepsilon_F=23,9$ меВ.

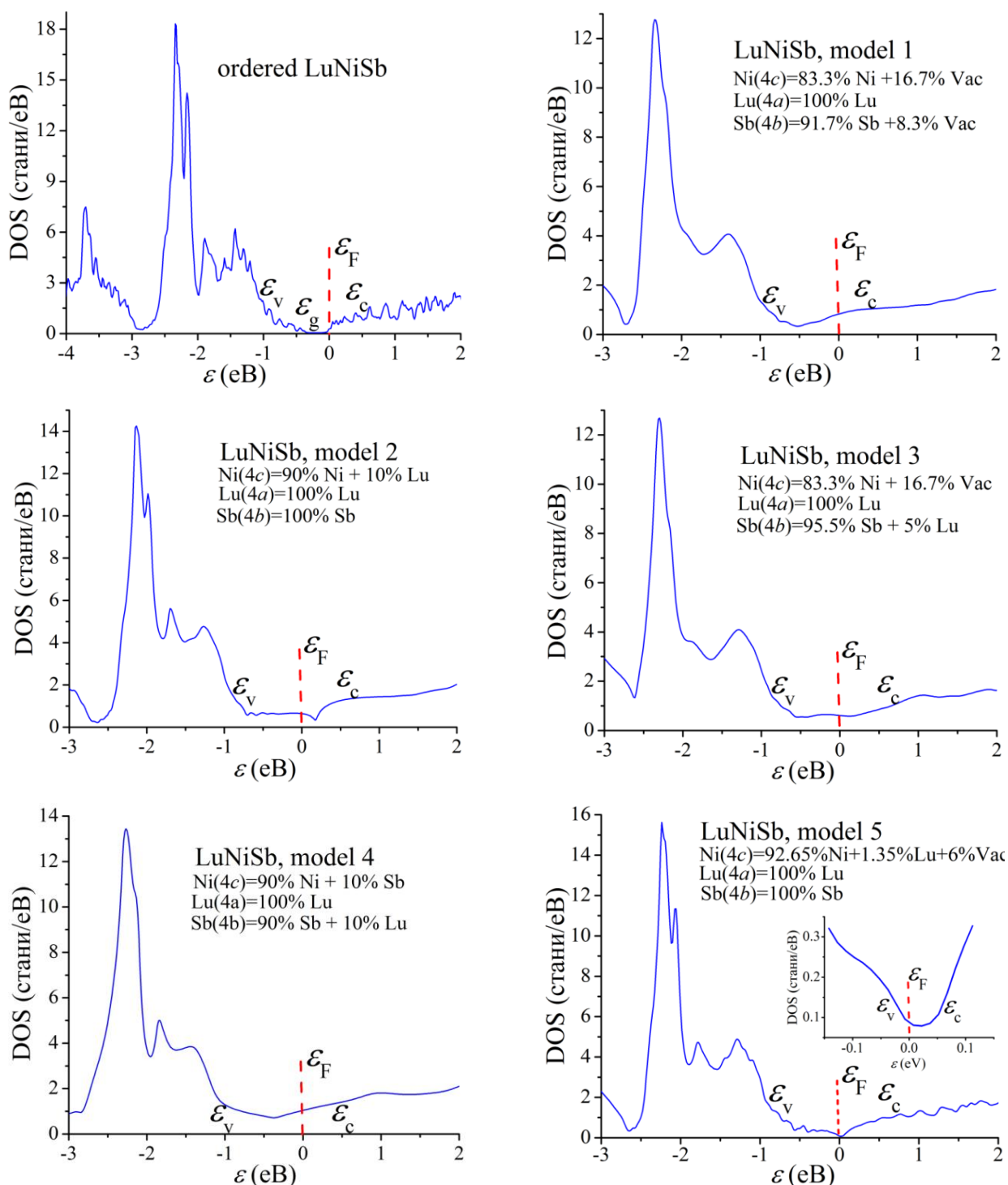


Рис. 3.7. Розрахунок електронної структури (DOS) для різних варіантів кристалічної структури базового термометричного матеріалу LuNiSb

Отже, запровадження комплексного підходу дослідження як базового напівпровідникового термометричного матеріалу LuNiSb, так і чутливих

елементів перетворювачів температури на його основі передбачає вивчення кристалічної та електронної структур, а також електрофізичні та магнітні дослідження. Це дозволяє ідентифікувати низку структурних дефектів, які рентгенівськими методами не можуть бути визначені та коректно провести моделювання їхніх кристалічної та електронної структур, а також поведінки питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс у широкому концентраційному та температурному діапазонах.

3.2. Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Для отримання чутливих елементів електрорезистивних та термоелектричних перетворювачів температури з прогнозованими та стабільними властивостями необхідно зрозуміти умови керування термометричними характеристиками матеріалів, з яких виготовлені чутливі елементи [70–112]. Розглянемо властивості чутливих елементів термоперетворювачів на основі напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, отриманого легуванням базового напівпровідника LuNiSb атомами Sc , введеними в структуру шляхом заміщення атомів Lu . Враховуючи подібність електронної будови атомів Lu ($4f^{15}5d^16s^2$) та Sc ($3d^14s^2$), ми прогнозували незмінність p -типу провідності термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (як у базовому термометричному матеріалі LuNiSb). Це дозволить отримати одну з віток термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

Необхідно відзначити також той факт, що важливою експлуатаційною характеристикою чутливого елемента перетворювача температури є мінімізація впливу зовнішнього магнітного поля на його характеристики. Враховуючи, що Sc та Lu є немагнітним атомом, у якого відсутні неспарені електрони, можемо припустити, що чутливі елементи перетворювачів температури на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ будуть парамагнетиками Паулі, а магнітне поле не впливатиме на характеристики термоперетворювачів.

Також ми прогнозували, що заміщення одного великого атома Lu ($r_{Lu}=0,173$ нм) на інший великий атом Sc ($r_{Sc}=0,164$ нм) не приведе до зайняття атомами Sc позицій менших атомів, зокрема Ni ($r_{Ni}=0,124$ нм), що забезпечить стабільність та прогнозованість кристалічної та електронної структур термометричних матеріалів та чутливих елементів термометри на їхній основі. При цьому атоми Sc у структурі $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ будуть використані для оптимізації термометричних характеристик чутливих елементів.

3.2.1. Дослідження структурних та термодинамічних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Рентгенівський спектральний аналіз хімічного складу поверхні термоперетворювачів показав відповідність вихідним складам шихти (рис. 3.8).

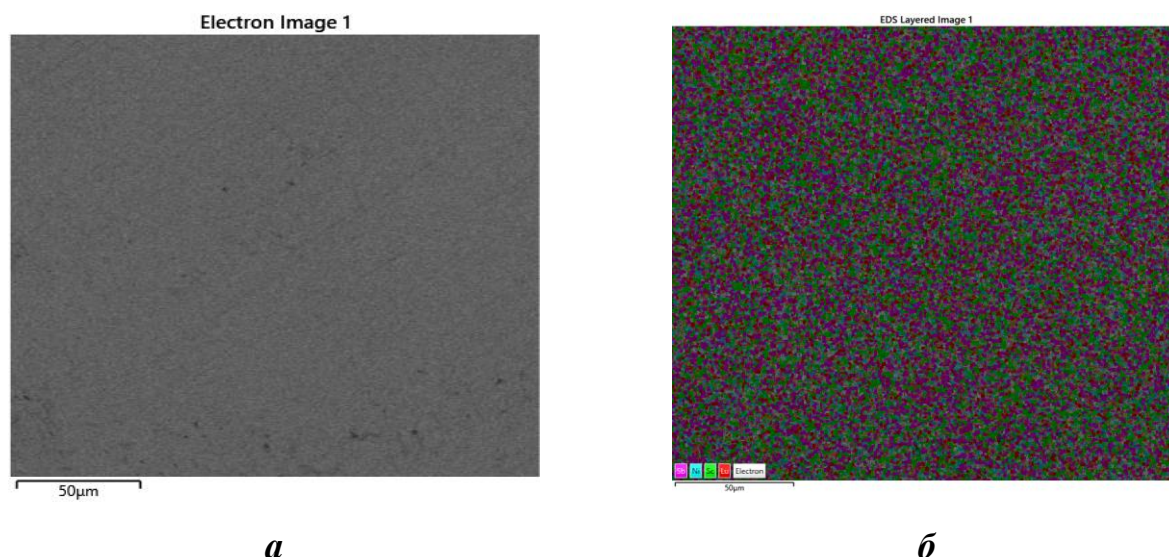


Рис. 3.8. Фотографія поверхні (а) та розподілу компонентів (б) чутливого елемента з термометричного матеріалу $Lu_{0,98}Sc_{0,02}NiSb$

Структурні дослідження чутливих елементів термоперетворювачів на основі напівпровідникових твердих розчинів $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x=0-0,1$, та сполуки $ScNiSb$ встановили, що вони належать до структурного типу $MgAgAs$, а на дифрактограмах відсутні відбиття від інших фаз (рис. 3.9а). Детальний аналіз поведінки періоду $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x=0-0,10$, показує, що він не змінюється за лінійним законом (рис. 3.9б), як очікувалося, при уведенні домішкових атомів Sc

шляхом заміщення атомів Lu. Це може свідчити, що у структурі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ відбуваються складніші зміни, пов'язані, зокрема, з частковим зайняттям атомами Sc вакансій у позиціях 4a і/або 4c. Але точність рентгенівських методів не дозволяє ідентифікувати ці зміни.

Уточнення кристалічної структури чутливих елементів перетворювачів температури на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ показало, що за найменших концентрацій атомів Sc вона упорядковується.

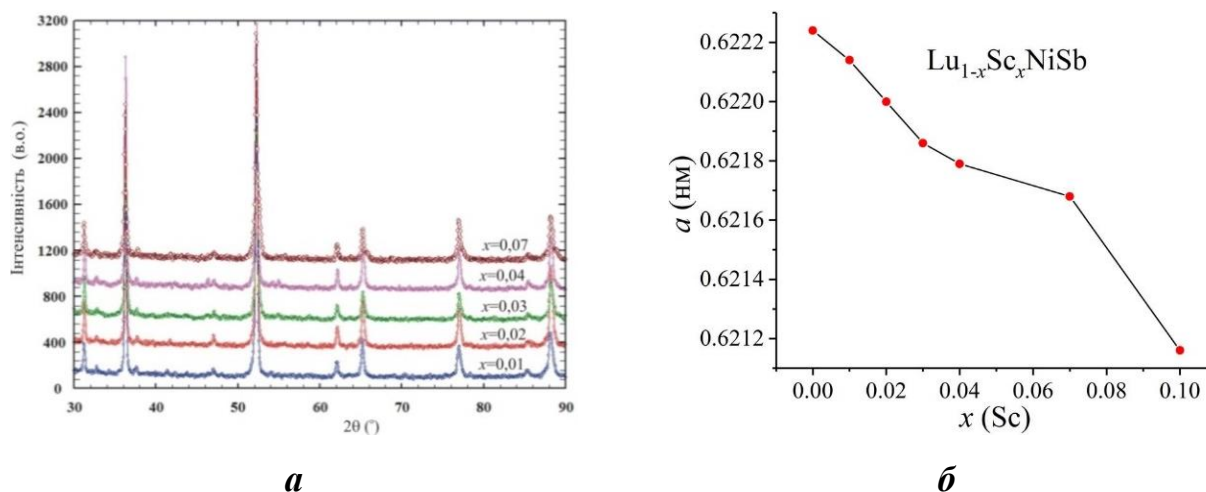


Рис. 3.9. Дифрактограми (а) та зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

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

За умови існування неперервного твердого розчину та упорядкованого варіанту кристалічної структури термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-1,0$, проведено моделювання поведінки періоду комірки $a(x)$ за допомогою ліцензованих програмних продуктів AkaiKKR [14] та Elk [27–38] (рис. 3.10a).

Отримані результати узгоджуються з даними рентгеноструктурних досліджень у частині зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 3.9б).

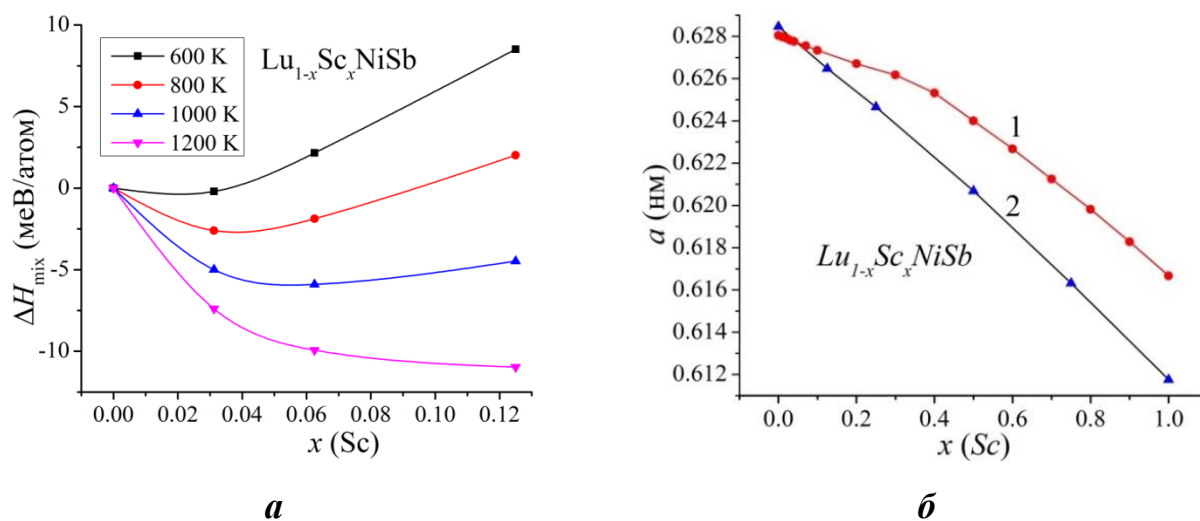


Рис. 3.10. Моделювання зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ (а) та ентальпії змішування $\Delta H(x)$ (б) матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$: 1 – програмний продукт AkaiKKR, 2 – Elk

Важливо отримати відповідь на питання, а чи взагалі існує термометричний матеріал у вигляді твердого розчину заміщення $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, а якщо існує, то в яких межах? Іншими словами, чи є енергетично доцільним утворення термометричного матеріалу як твердий розчин заміщення? Для гіпотетичного термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-1,0$, у рамках теорії функціоналу густини DFT та у наближенні гармонійних коливань атомів було досліджено можливість утворення такого термометричного матеріалу. Для цього методами FLAPW та KKR проведено розрахунки зміни значень ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-1,0$, (рис. 3.10б). Розрахунок методом FLAPW (пакет програм Elk) показує енергетичну доцільність існування розчинності у зразках $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$. Про це свідчать невисокі значення ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ за концентрацій $x=0-0,10$. Окрім того, енергетично доцільним є існування сполуки ScNiSb, що підтверджують рентгеноструктурні дослідження.

3.2.2. Дослідження енергетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Для моделювання поведінки енергії Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g , електрокінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ проведено моделювання DOS для випадку, коли всі атоми займають належні їм кристалографічні позиції, а також для неупорядкованих варіантів кристалічної структури. Вище, у п. 3.1, наведено дослідження електронної структури базового термометричного матеріалу LuNiSb . Було показано, що визначальну роль на зміну електронної структури відіграє присутній у кристалі баланс дефектів акцепторної та донорної природи, який відображає ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу. Виходячи з припущення, що кристалічна структура напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є упорядкованою, використавши програмний продукт Elk [27–29] проведено моделювання розподілу густини електронних станів DOS (рис. 3.11). Видно, що у LuNiSb рівень Фермі ε_F лежить по середині забороненої зони ε_g , що є характерним для власних напівпровідників [17, 19], а ширина забороненої зони становить $\varepsilon_g=190,5$ меВ. Моделювання розподілу густини електронних станів у випадку упорядкованої кристалічної структури термометричного матеріалу $\text{Lu}_{0.875}\text{Sc}_{0.125}\text{NiSb}$ та сполуки ScNiSb показують перерозподіл густини електронних станів DOS (рис. 3.11) та збільшення ширини забороненої зони ε_g . При цьому рівень Фермі ε_F надалі лежить по середині забороненої зони ε_g , оскільки генеровані структурні дефекти мають нейтральну природу. Моделювання DOS для ScNiSb ($\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=1,0$) дає ширину зони $\varepsilon_g=247,6$ меВ, рівень Фермі ε_F лежить по середині зони ε_g .

Отже, розрахунки DOS для неупорядкованого варіанту структури чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ не узгоджуються з результатами експерименту (рис. 3.3).

Розрахунки розподілу густини електронних станів для упорядкованого варіанту структури чутливих елементів перетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

(рис. 3.11) проведено на основі моделі, використаної для упорядкованого варіанту структури базового напівпровідника LuNiSb (рис. 3.7).

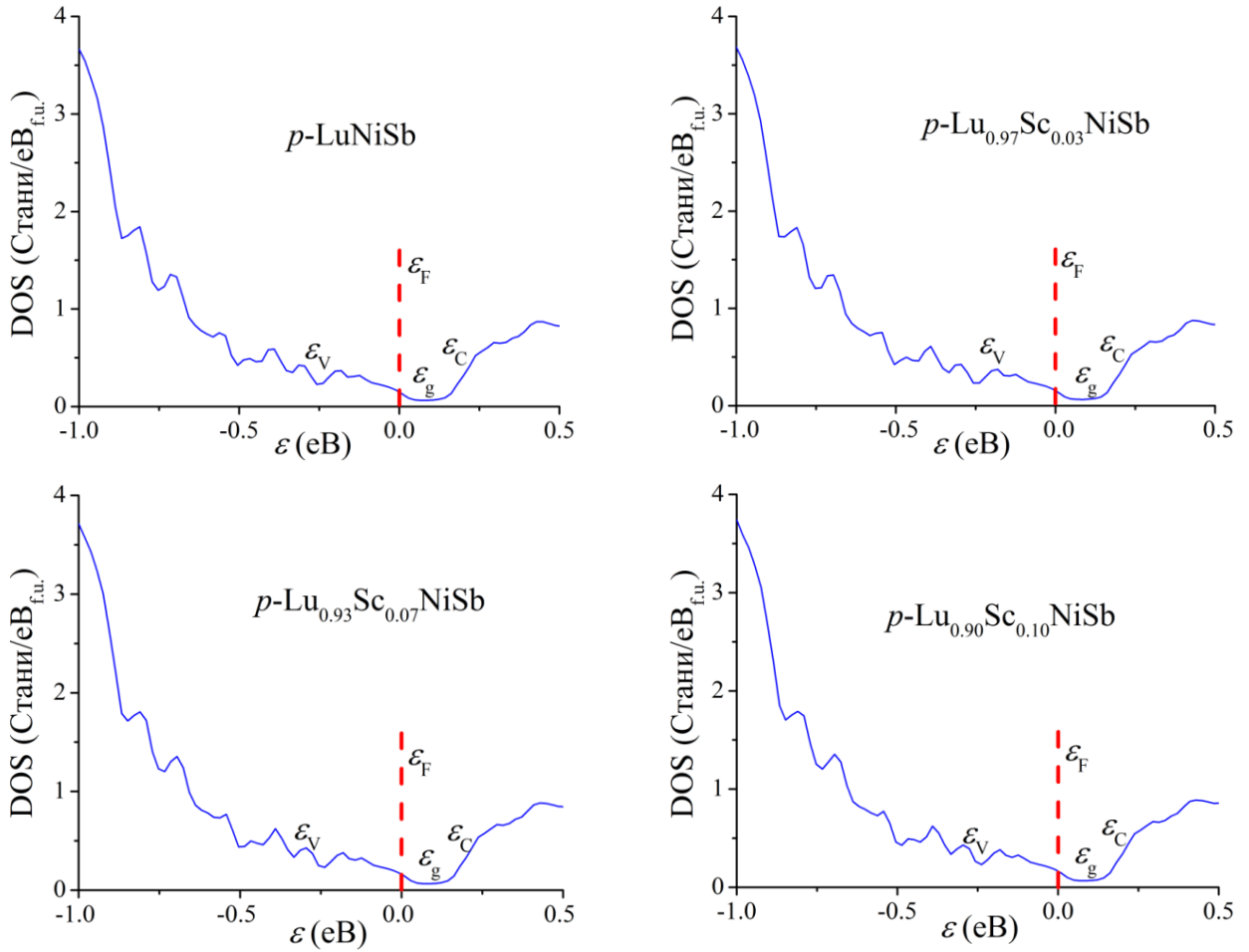


Рис. 3.11. Розрахунок DOS для упорядкованого варіанту кристалічної структури матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Було досліджено варіант кристалічної структури напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x+y}\text{Sc}_x\text{Ni}_{1-2y}\text{Sb}$, коли атоми Sc витісняють з кристалографічної позиції $4a$ атоми Lu. Було також досліджено варіант кристалічної структури, коли Lu можуть займати кристалографічну позицію $4c$ атомів Ni. При цьому одночасно у цій позиції виникає вакансія (y). Виходить, що кількість вакансій дорівнює кількості атомів Lu, які перейшли у кристалографічну позицію $4c$ атомів Ni. За такої моделі кристалічної структури термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ моделювання розподілу густини електронних станів виявило заборонену зону ε_g (рис. 3.11). При цьому у кристалі виникають дефекти донорної, акцепторної та нейтральної природи.

Зрозуміло, що дана модель є коректною при відносно невеликій кількості домішкових атомів Sc. Адже витіснення атомами Lu атомів Ni у кристалографічній позиції 4c може зруйнувати кристалічну структуру. Одним з негативних моментів представленої моделі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є виникнення енергетичних дрібних станів, які практично перекриваються із зоною провідності або валентною зоною. Це ускладнює визначення ширини зони ε_g та енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V . Розрахунок DOS, а також функції локалізації електрона Elf при легуванні базового термометричного матеріалу LuNiSb домішкою Sc при витісненні атомів Lu (рис. 3.12, 3.13.) дають уявлення про зміни у кристалічній та електронній структурах термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

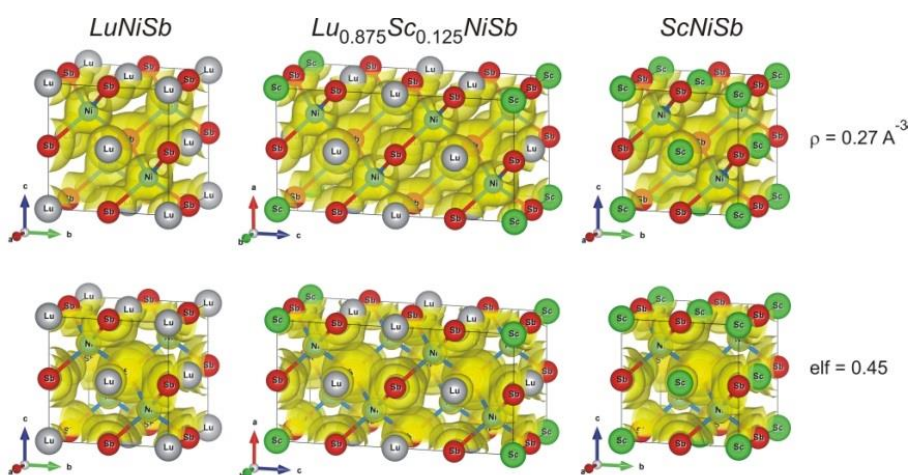


Рис. 3.12. Моделювання електронної густини $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, (пакет програм Elk)

З іншого боку, дірковий тип провідності $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ означає, що у напівпровіднику переважає концентрація акцепторів над донорами. Попередні дослідження показали, що у випадку LuNiSb рівень Фермі ε_F розташований на відстані 10,2 меВ від стелі валентної зони ε_V , а амплітуда модуляції зон неперервних енергій дорівнює $\varepsilon_1^a=35,7$ меВ.

У сполуці, в якій рівень Фермі ε_F лежить на відстані $\varepsilon_1^p=30,1$ меВ від стелі валентної зони ε_V , амплітуда модуляції зон становить $\varepsilon_1^a=23,1$ меВ. Той факт, що в обох напівпровідникових матеріалах значення енергії активації ε_1^a є високими свідчить про близькість концентрацій домішкових станів акцепторної та донорної

природи. Оскільки досліджувані нами напівпровідники мають дірковий тип провідності, то причиною високих значень ε_1^α є наявність вільних електронів невідомого походження. Адже положення рівня енергії Фермі ε_F визначається співвідношенням концентрацій іонізованих акцепторів та донорів. Виникає питання стосовно механізмів появи донорів. І якщо природа акцепторів пов'язана з наявністю дефектів у вигляді вакансій, то що є джерелом донорів? Чи пов'язано це з особливостями структури LuNiSb?

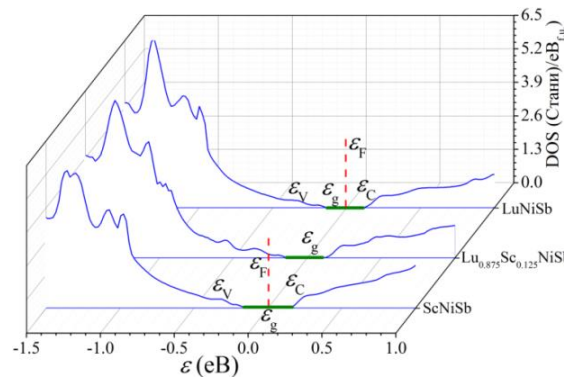


Рис. 3.13. Моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту кристалічної структури термоперетворювача на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (програмний продукт Elk)

Яке з наведених тверджень є ближчим до істини покажуть наведені нижче результати експериментальних досліджень чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

3.2.3. Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

На рис. 3.14 та 3.15 наведено залежності функцій перетворення від температури та концентрації електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α для чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$. Наявність високо- та низькотемпературних активаційних ділянок на температурних залежностях функцій перетворення залежностях $\ln(\rho(1/T,x))$ та $\alpha(1/T,x)$ (рис. 3.14) свідчить, що досліджені зразки є легованими та компенсованими напівпровідниками. Функції перетворення опору $\ln(\rho(1/T,x))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

можуть бути описані рівнянням (3.1) та (3.2). Окрім того, присутність високотемпературної активації на залежностях $\ln(\rho(1/T,x))$ свідчать про знаходження рівня Фермі ε_F поблизу валентної зони ε_V , а дірки є основними носіями, на що вказують додатні значення коефіцієнта термо-ерс α (рис. 3.14).

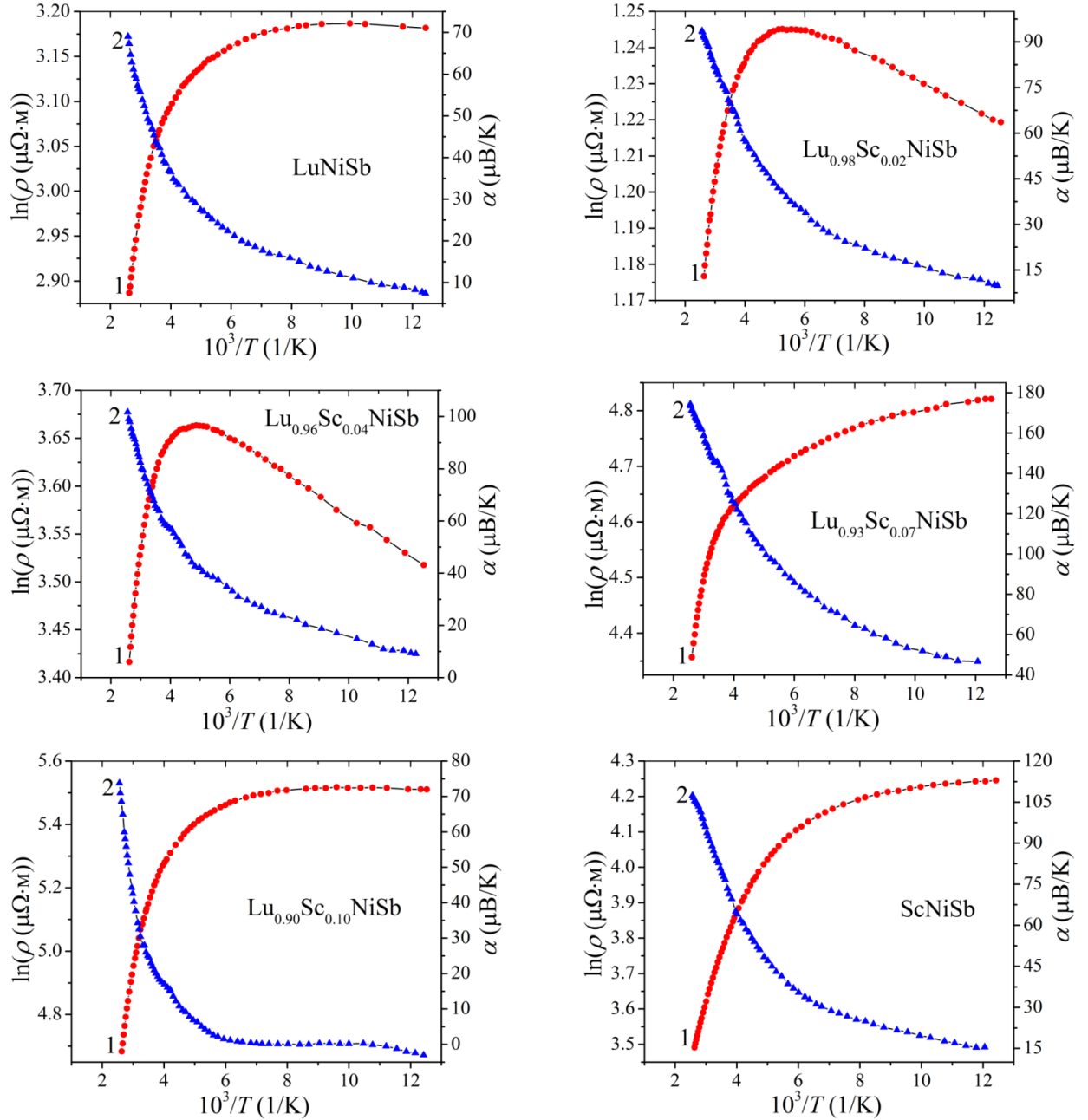


Рис. 3.14. Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Аналіз температурних залежностей $\ln(\rho(1/T,x))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 3.14) показує, що у деяких зразках, зокрема, при $x=0,02$ та $x=0,04$ відсутні низькотемпературні активаційні ділянки і механізм стрибкової ε_3^p -провідності. У

цих зразках за низьких температур значення питомого електроопору ρ зростають зі збільшенням температури. Металізація низькотемпературної провідності вказує на близькість енергії Фермі ε_F та рівня протікання валентної зони ε_V , що полегшує іонізацію акцепторів та появу вільних дірок валентної зони ε_V .

Можемо припустити, що за низьких температур у чутливих елементах термоперетворювачів концентрацій $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0,01-0,04$, присутня велика кількість іонізованих акцепторів. Це зумовлює перекриття енергетичних станів біля рівня Фермі ε_F . При цьому домішкова акцепторна зона при перетині валентною зоною ε_V , утворюючи «хвіст».

У той же час, у зразках складів LuNiSb , $\text{Lu}_{0,93}\text{Sc}_{0,07}\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{NiSb}$ і ScNiSb за низьких температур виникає стрибкова провідність. Факт існування стрибкової ε^p -провідності у напівпровідниках p -типу зі значною концентрацією акцепторів (вакансійна природа дефектів структури LuNiSb та ScNiSb) є можливим лише за наявності донорів.

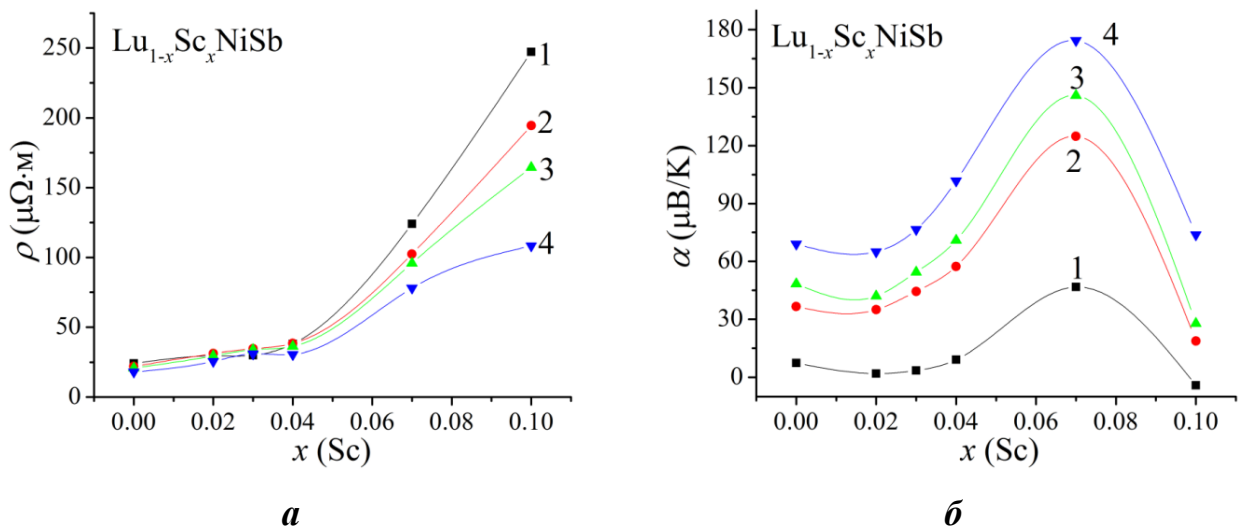


Рис. 3.15. Зміна опору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (б) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ при температурах:

1 – 80 К; 2 – 250 К; 3 – 300 К; 4 – 380 К

У даному контексті виникає логічне питання стосовно механізмів генерування донорів у напівпровіднику p -типу провідності за умови його легування нейтральною домішкою. Зрозуміло, що відповідь пов'язана зі зміною

електронної структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ як результат перетворень у кристалічній структурі при входженні атомів Sc у матрицю напівпровідника. Нижче буде показано механізм таких структурних змін у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

Вагомим доказом генерування донорів при легуванні $p\text{-LuNiSb}$ нейтральною домішкою Sc є поведінка енергії Фермі ε_F $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$. На рис. 3.16а наведено зміну значень енергії активації дірок ε_1^p з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V (додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$). Отже, легування $p\text{-LuNiSb}$ нейтральною домішкою Sc приводить до дрейфу рівня Фермі ε_F від валентної зони ε_V до середини забороненої зони ε_g $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Так, якщо у $p\text{-LuNiSb}$ рівень Фермі ε_F знаходився на відстані 10,2 меВ від стелі валентної зони ε_V , то у випадку $\text{Lu}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{NiSb}$ на відстані 67,9 меВ. Це можливо лише при зростанні у забороненій зоні напівпровідникового термометричного матеріалу концентрації домішкових донорних станів. Іншою версією є зменшення концентрації акцепторних станів за умови незмінності концентрації донорних станів.

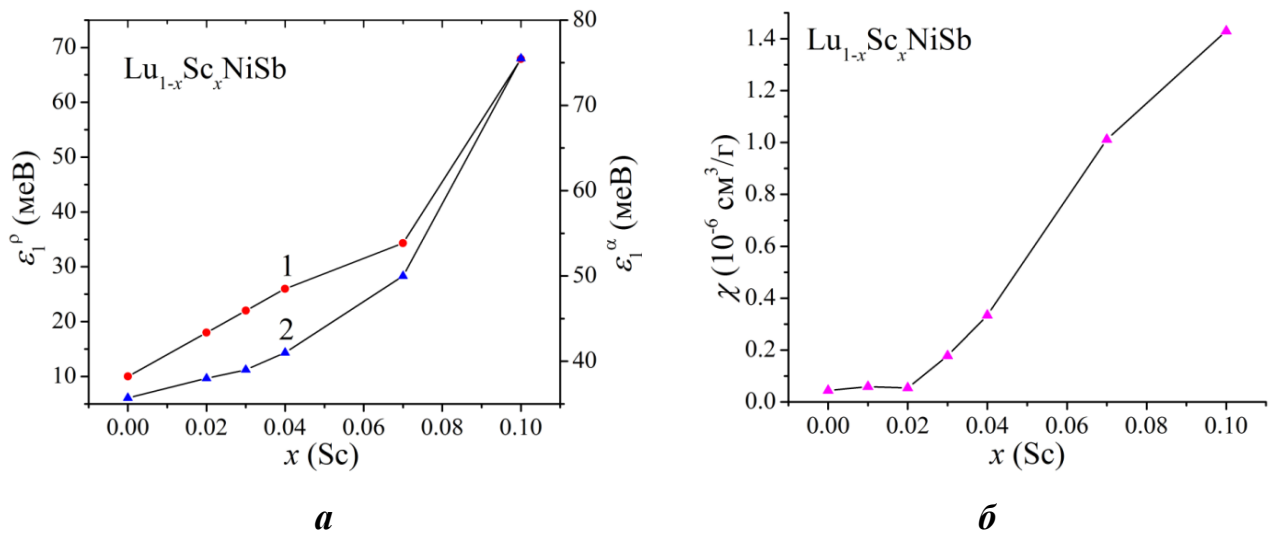


Рис. 3.16. Концентраційна залежність енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і $\varepsilon_1^a(x)$ (2) (а), а також магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (б) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Аналіз поведінки енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V показує, що на ділянці концентрацій $x=0-0,07$ залежність є практично лінійною (рис. 3.16а, крива 1). Це дозволяє визначити швидкість руху

рівня Фермі ε_F , яка складає $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 4,9$ меВ/%Sc. З концентрацій $x \geq 0,07$ кут нахилу залежності $\varepsilon_1^p(x)$ зростає, засвідчуючи збільшення швидкості до $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 11,2$ меВ/%Sc. Той факт, що на двох концентраційних ділянках швидкість руху рівня Фермі ε_F відрізняється в ~ 2 рази свідчить про різні зміни у кристалічній структурі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Отже, за цих концентрацій, різною є швидкість генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи.

Ще одним доказом того, що у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ генеруються донори, є характер зміни значень енергії $\varepsilon_1^\alpha(x)$, отриманої з експериментальних вимірювань коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за високих температур (рис. 3.16а, крива 2). Енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій і пов'язані зі ступенем компенсації напівпровідника [19]. Тому за характером поведінки $\varepsilon_1^\alpha(x)$ можна судити про співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. Так, у $p\text{-LuNiSb}$ амплітуда модуляції зон неперервних енергій дорівнює $\varepsilon_1^\alpha \approx 35,7$ меВ, а за концентрації $x=0,02$ – $\varepsilon_1^\alpha(x=0,02) \approx 39,1$ меВ, показуючи ріст ступеня компенсації. За більшої концентрації Sc енергія активації зростає від $\varepsilon_1^\alpha(x=0,04) \approx 41,2$ меВ до $\varepsilon_1^\alpha(x=0,07) \approx 50,1$ меВ та $\varepsilon_1^\alpha(x=0,10) \approx 75,4$ меВ. У напівпровіднику p -типу провідності ріст ступеня компенсації (співвідношення іонізованих акцепторів та донорів) можливий лише за умови збільшення концентрації донорів. Отже, зростання ступеня компенсації напівпровідника $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ експериментально доводить існування у кристалі механізму генерування структурних дефектів донорної природи невідомого походження.

Спробуємо ідентифікувати природу донорів.

В процесі дослідження структурних та енергетичних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ було констатовано можливість зайняття домішковими атомами Sc вакансій у кристалографічні позиції $4a$. При цьому зникає дефект акцепторної природи та домішковий акцепторний стан у забороненій зоні напівпровідника. Це супроводжується генеруванням донорів та донорних станів, які є джерелом вільних електронів при термічному активуванні. Такі процеси приводять до того, що напівпровідниковий термометричний матеріал $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ стає сильно

легованим. Описаний вище механізм перетворень у кристалічній структурі напівпровідника $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, який генерує появу донорної зони ε_D^1 , є найбільш реальним та узгоджується з результатами кінетичних та енергетичних досліджень. Отже, особливістю механізму електропровідності $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за різних концентрацій є різна швидкість генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, зумовлена відповідними структурними змінами. Дане твердження дає відповідь на головну мету дослідження – встановлення особливостей механізмів електропровідності чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

Наведені експериментальні результати функцій перетворення електроопору $\rho(x,T)$, коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (рис. 3.15) та енергії Фермі ε_F (рис. 3.16а, крива 1) узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, (рис. 3.16б). Результати таких досліджень показали, що термометричний матеріал $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є парамагнетиком Паулі. Нагадаємо, що у парамагнетиках Паулі магнітна сприйнятливість формується вільними електронами і опосередковано вказує на зміну густини станів на рівні Фермі ε_F . Як можна бачити з рис. 3.16б, зміна значень магнітної сприйнятливості $\chi(x)$, як і функцій перетворення $\rho(x,T)$, $\alpha(x,T)$ та $\varepsilon_F(x)$, незначно змінюється на ділянці концентрацій $x=0-0,02$, що ми пов'язуємо із незначною концентрацією вільних електронів, породжених утвореною донорною зоною ε_D^1 . При зростанні концентрації домішкових атомів Sc збільшується кут залежності $\chi(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, як і $\rho(x,T)$, $\alpha(x,T)$ (рис. 3.15) та $\varepsilon_F(x)$ (рис. 3.16а, крива 1), показуючи збільшення швидкості генерування вільних електронів.

Комплексне дослідження структурних, енергетичних, термодинамічних, кінетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів, отриманих з термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, встановило можливість зайняття легуючими атомами Sc різних кристалографічних позицій у залежності від їхньої концентрації. Це приводить до генерування структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи та появи у забороненій зоні ε_g

відповідних енергетичних рівнів (зон). Співвідношення іонізованих донорів та акцепторів (ступінь компенсації) впливає на визначення положення рівня Фермі ε_F у напівпровіднику $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Встановлено залежність швидкості генерування енергетичних рівнів та положення рівня Фермі ε_F від концентрації домішки Sc, що визначає механізм електропровідності $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Парамагнетизм Паулі є запорукою стабільності характеристик чутливих елементів перетворювачів температури у діапазоні температур $T=4,2\div 1000$ К за наявності зовнішнього магнітного поля [70–112].

3.3. Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

3.3.1. Дослідження структурних та термодинамічних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

3.3.1.1. Дослідження структурних властивостей

Рентгенівський спектральний аналіз поверхні термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x=0\text{--}0,10$, показав, що склад хімічних елементів на поверхні чутливих елементів узгоджується зі складом шихти. Окрім того, рентгеноструктурні дослідження не виявили інших фаз, окрім основної, (рис. 3.17а), яка індексується у структурному типі MgAgAs [8].

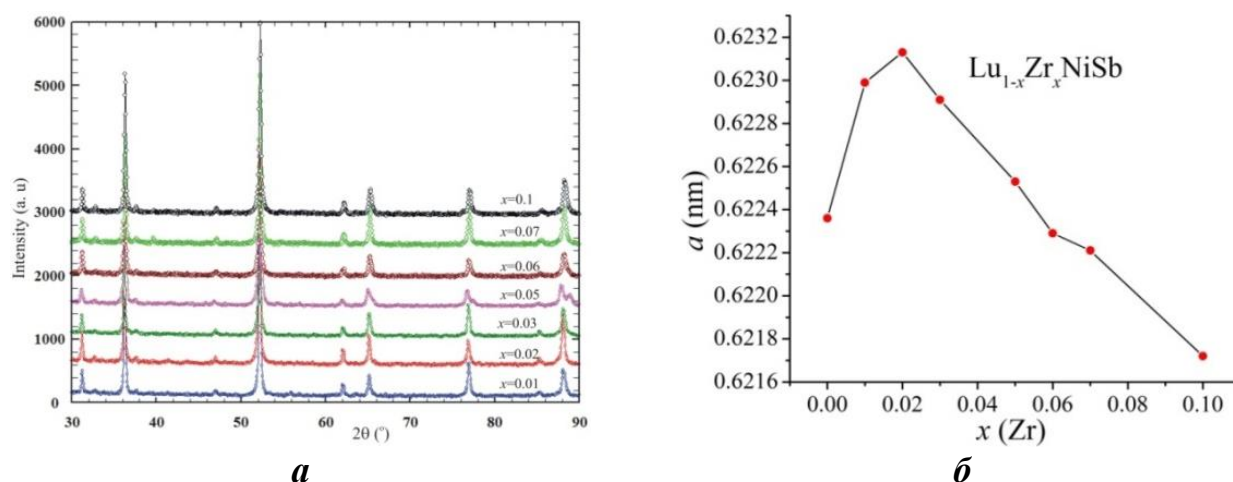


Рис. 3.17. Результати рентгеноструктурних матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$: дифрактограми (а) і зміна періоду комірки $a(x)$ (б)

Виходячи з того, що атомний радіус Lu ($r_{Lu}=0,173$ нм) є більшим за такий у Zr ($r_{Zr}=0,160$ нм), ми прогнозували, що період елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ буде спадати у випадку витіснення атомами Zr атомів Lu у кристалографічній позиції $4a$. Це повинно було спричинити утворення дефектів донорної природи. При цьому у забороненій зоні ε_g матеріалів чутливих елементів на основі $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ утворюються домішкові донорні стани (зона) ε_D^1 . Однак, як видно з рис. 3.17б, на ділянці концентрацій $x=0-0,02$ значення періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ збільшуються. При більших концентраціях домішки Zr, $x>0,02$, значення періоду комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ починають зменшуватися. Забігаючи вперед, зауважимо, що у спорідненому напівпровідниковому термометричному матеріалі $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ (рис. 4.4) поведінка періоду комірки $a(x)$ є подібною: за концентрацій $x=0-0,02$ період комірки $a(x)$ зростає, а при більших концентраціях, $x>0,05$ – спадає.

Той факт, що в термометричному матеріалі $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ період елементарної комірки змінюється немонотонно (присутній максимум на залежності $a(x)$) (рис. 3.17б) є підставою вважати, що атоми домішки Zr при легуванні базового термометричного матеріалу $LuNiSb$, можуть одночасно у різних співвідношеннях займати як різні кристалографічні позиції, так і спричиняти вакансії у цих позиціях кристалічної структури. Окрім того, домішкові атоми можуть також акумулюватися у наявних пустотах кристалічної структури термометричних матеріалів. До слова, тетраедричні пустоти у структурі термометричного матеріалу $LuNiSb$ складають $\sim 10\%$ об'єму елементарної комірки [8].

Оскільки атомний радіус Ni ($r_{Ni}=0,124$ нм) є найменшим серед інших атомів, які формують термометричний матеріал $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ ($r_{Sb}=0,159$ нм), то збільшення періоду елементарної комірки $a(x)$ може бути викликане тільки за умови часткового зайняття домішковими атомами Zr також кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni. У випадку витіснення атомами Zr атомів Lu у кристалографічній позиції $4a$ або зайняття атомами вакансій у цій же позиції, то у структурі термометричного матеріалу $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ будуть генеруватися

структурні дефекти донорної природи. У випадку зайняття атомами Zr кристалографічної позиції 4с можливі наступні зміни:

а) атоми Zr ($4d^25s^2$) заміщають атоми Ni ($3d^84s^2$), що приводить до генерування акцепторних дефектів кристалічної структури. Це зумовлено тим, що Zr має менше d -електронів. При цьому у забороненій зоні термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ має з'явитися ще один акцепторний рівень (зона) ε_A^2 . У такому випадку у напівпровідниковому матеріалі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,02$, будуть присутні як акцептори, так і донори, а їхній баланс встановить тип провідності (знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$);

б) якщо пригадати, що у кристалографічній позиції 4с присутні структурні дефекти у вигляді вакансій, які спричинили появу у забороненій зоні ε_g базового термометричного матеріалу LuNiSb акцепторних станів (зони) ε_A^1 [1], то зайняття вакансій домішковими атомами Zr у позиції 4с буде супроводжуватися ростом періоду комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Подібна зміна періоду буде мати місце і при витісненні атомами Zr атомів Ni. Однак тепер у випадку зайняття атомами Zr вакансій у кристалографічній позиції 4с з'являться донорні дефекти, що спричинить появу інших домішкових донорних станів (зони) ε_D^2 . Таке зайняття вакансій ліквідує акцепторні дефекти до домішкови акцепторні стани (зона) ε_A^1 .

Наведені міркування стосовно можливих змін у структурі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ носять якісний характер, оскільки зроблені на їхній основі зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$. Експериментальні вимірювання кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та чутливих елементів термоперетворювачів на їхній основі будуть використані при моделюванні електронної структури. Це дозволить зрозуміти динаміку зон неперервних енергій та положення рівня Фермі ε_F . У свою чергу, саме це є основою моделювання структурних, кінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів зі стабільними та відтворюваними характеристиками.

На рис. 3.18 показані результати моделювання зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$,

$x=0-1$, виконані за допомогою методів FLAPW (пакет програм Elk) KKR (пакет програм AkaiKKR). Моделювання проводили для упорядкованого варіанту кристалічної структури термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, коли домішкові атоми Zr витісняють атоми Lu у кристалографічній позиції $4a$. Моделювання показало, що значення $a(x)$ чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ зменшується за *лінійним* законом (рис. 3.18а). Зменшення значень періоду комірки $a(x)$ було прогнозованим, бо атомний радіус Zr менший, ніж у атома Lu. Привертаємо увагу результатів моделювання періоду елементарної комірки базового термометричного матеріалу LuNiSb , виконаного з використанням пакетів програм AkaiKKR та Elk (рис. 3.18а та б). Видно, що значення періоду комірки $a(x)$ LuNiSb , отримані за допомогою пакету програм AkaiKKR є менші, ніж при використанні пакету програм Elk.

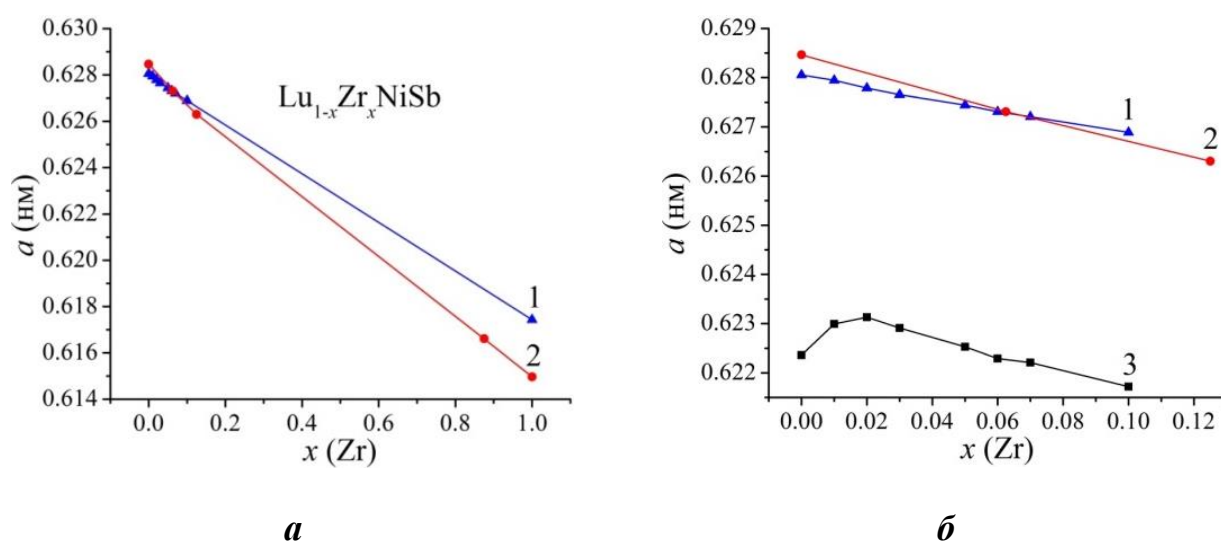


Рис. 3.18. Моделювання зміни періоду комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$: **a** – $x=0-1,0$, **б** – $x=0-0,12$. 1 – пакет програми AkaiKKR, 2 – пакет програми Elk, 3 – експеримент

Ми провели моделювання періоду комірки для гіпотетичної сполуки ZrNiSb ($\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за $x=1$), яке показало, що значення періоду сполуки ZrNiSb , отримані за допомогою пакету програм AkaiKKR, більші, ніж при використанні пакету Elk.

Виходить, що зміна значень періоду комірки $a(x)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ при використанні різних методів моделювання відбувається за різни-

ми законами, а кути нахилу *прямолінійних* залежностей $a(x)$ є різними.

Якщо пригадати результати експериментальних досліджень структури термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ (рис. 3.17б), коли за концентрацій $x=0$ – $0,02$ значення періоду $a(x)$ зростають, а за $x>0,02$ — спадають. Виявилось, що при моделюванні зміни періоду комірки $a(x)$ з використанням методу FLAPW (пакет програм Elk) кут нахилу зміни $a(x)$ є таким самим за $x>0,02$, як при експериментальних дослідженнях методом рентгеноструктурного аналізу. Отриманий результат вказує, що точність моделювання властивостей чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ методом FLAPW (пакет програм Elk) є вищою порівняно з методом ККР.

Оскільки рентгеноструктурні дослідження встановили немонотонну зміну періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ (рис. 3.17б), ми припустили, що атоми Zr не тільки витісняють атоми Lu, але причетні і до інших змін.

Дослідимо дане питання детальніше. Якщо виходити з міркувань впливу розмірного фактора, то збільшення періоду $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ може викликати часткове зайняття атомами Zr позиції 4c атомів Ni. Нагадаємо, що атомний радіус атома Ni ($r_{\text{Ni}}=0,124$ нм) є найменшим у $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ ($r_{\text{Sb}}=0,159$ нм). Однак, враховуючи відмінність у розмірах атомних радіусів Zr та Ni, таке припущення є хибним.

Якщо згадати, що у кристалографічній позиції 4c базового термометричного матеріалу LuNiSb присутні вакансії, тому високою є ймовірність повернення атомів Ni у власну кристалографічну позицію 4c (зайняття вакансій). Зайняття вакансій веде до збільшення періоду $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Додатково, зайняття домішковими атомами Zr вакансій у позиції 4a атомів Lu також приведе до збільшення періоду $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та генерування домішкових донорних станів.

Отже, співставлення результатів математичної симуляції з результатами структурних досліджень періоду комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ дозволяє прогнозувати наступні трансформації у структурі термометричного матеріалу:

– вакансії у кристалографічній позиції 4a генерують у забороненій зоні ε_g акцепторні стани $\varepsilon_A^{\text{Vac}4a}$. За умови заповнення цих вакансій атомами Zr росте

період елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та зникають відповідні акцепторні стани ε_A^{Vac4a} і, натомість, в забороненій зоні ε_g з'являються донорні стани ε_D^{4a} ;

– у випадку повернення атомів Ni у кристалографічну позицію 4c зникають вакансії у цій позиції, а в забороненій зоні ε_g зникають відповідні акцепторні стани ε_A^{Vac4a} . При цьому відбувається ріст значень $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$;

– у випадку заміщення атомів Lu на атоми Zr атомів у позиції 4a відбувається зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, а в забороненій зоні ε_g генеруються відповідні донорні стани ε_D^{4a} .

Наскільки представлені вище міркування про особливості структурних трансформацій у термометричному матеріалі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ відповідають реальному стану продемонструють наведені нижче результати.

3.3.1.2. Дослідження термодинамічних властивостей

Відомо, що хімічної сполуки ZrNiSb зі структурою MgAgAs не існує, однак для встановлення меж існування напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ важливо встановити концентрацію, за якої існує сполука зі структурою MgAgAs (межі існування твердого розчину заміщення за умови 100 % заміщення атомів Lu на Zr). Для такого дослідження було здійснено моделювання термодинамічних характеристик термометричного матеріалу. Для цього, окрім структурних досліджень проведено моделювання термодинамічних властивостей для гіпотетичного твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x=0-1$, за допомогою теорії функціоналу густини DFT. На рис. 3.19 показана зміна ентальпії змішування ΔH_{mix} для $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x=0-1$, яка дозволяє встановити область існування термометричного матеріалу.

З результатів моделювання випливає, що за концентрацій $x \leq 0,125$ значення ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ від'ємні та спадають. А це свідчить про енергетичну доцільність заміщення атомів Lu на Zr у структурі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. За більших концентрацій атомів Zr, $x > 0,125$, змінюється знак за $x \approx 0,50$, а сама залежність $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ зростає та змінює знак. А це вказує на енергетичну недоцільність за таких концентрацій

утворення твердого розчину заміщення $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. При цьому буде відбуватися розшарування (спіноїдальний розпад фази), твердого розчину заміщення не існує.

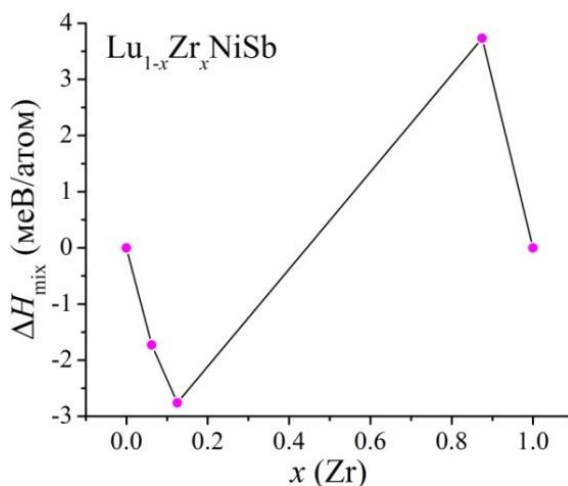


Рис. 3.19. Розрахунок зміни значень ентальпії змішування ΔH_{mix} матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ (метод Elk)

Отже, виходячи з результатів моделювання ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ встановлено, що ця область обмежена концентрацією $x \leq 0,125$, в яку попадають досліджені матеріали.

3.3.2. Моделювання кінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Моделювання температурних залежностей кінетичних властивостей базового термометричного матеріалу LuNiSb у діапазоні 4,2–70 К зображене на рис. 3.20.

Видно, що у діапазоні $T=4,2-20$ К має місце стрімке зменшення значень питомого електроопору $\rho(T)$, що є характерним для напівпровідників, коли відбувається збільшення концентрації вільних носіїв струму при їхній активації з рівня Фермі ϵ_F у зони неперервних енергій. У термометричному матеріалі такими носіями є дірки. На це вказує знак коефіцієнта термо-ерс термометричного матеріалу, який є додатним. Зазначимо, що це відповідає експериментальним результатам.

Легування базового напівпровідникового термометричного матеріалу LuNiSb атомами Zr ($4d^25s^2$) заміщенням атомів Lu ($5d^16s^2$) у кристалографічній позиції $4a$

приводить до появи у структурі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ структурних дефектів донорної природи (атом Zr має більше d -електронів).

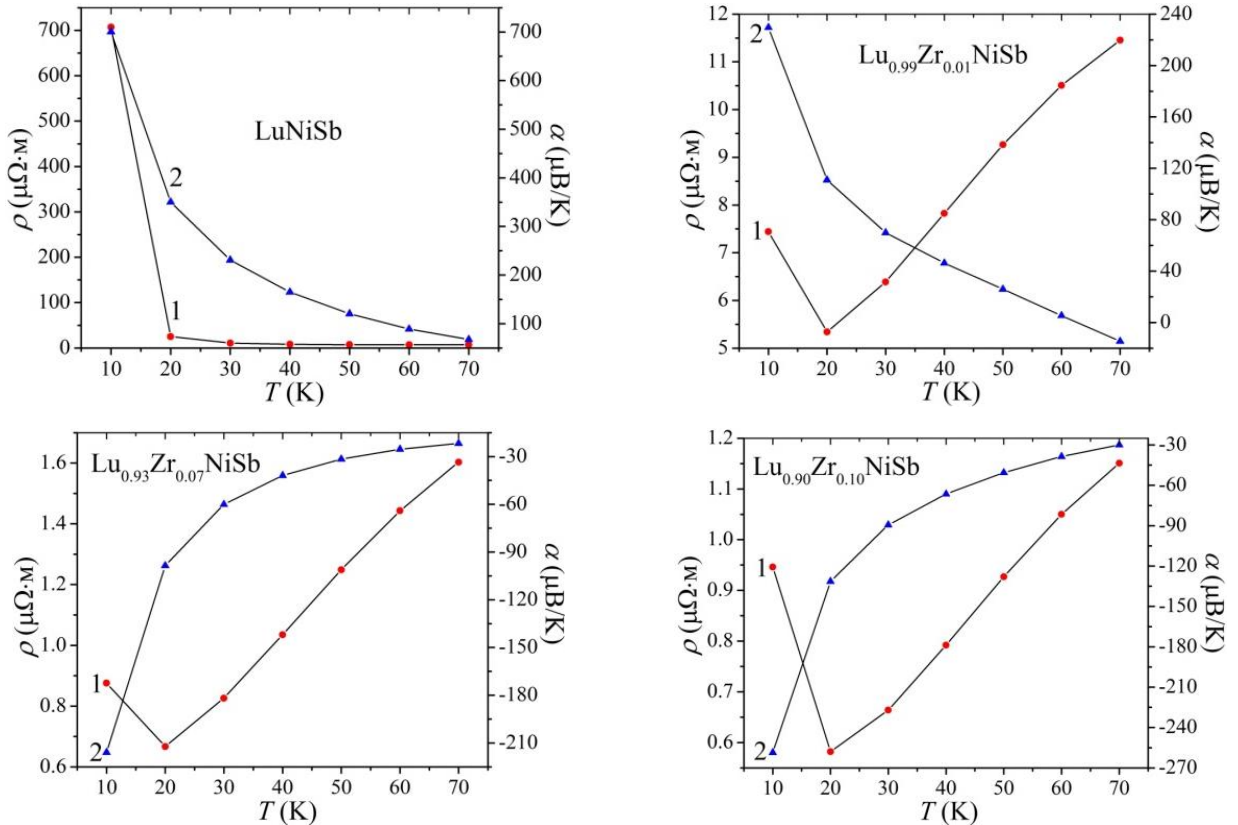


Рис. 3.20. Моделювання поведінки функцій перетворення питомого опору $\rho(T,x)$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ (2) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за температур $T=4,2-70$ К

Моделювання поведінки питомого опору $\rho(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ при легуванні найменшою в експерименті концентрацією атомів Zr ($x=0,01$) демонструє дві різні ділянки. Так, у температурному діапазоні $T=4,2-20$ К значення питомого електроопору $\rho(T,x)$ спадають. Така поведінка властива напівпровідникам, коли має місце збільшення концентрації носіїв струму через активаційні процеси. Однак за більших температур значення питомого електроопору $\rho(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ збільшуються, що властиво металічному типу провідності та обумовлене дією механізмів розсіювання носіїв струму. Це також супроводжується стрімким зменшенням значень коефіцієнта термо-ерс $\text{Lu}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{NiSb}$ від $\alpha_{4.2\text{ К}}=225$ $\mu\text{V}/\text{K}$ до $\alpha_{70\text{ К}}=-20$ $\mu\text{V}/\text{K}$ (рис. 3.20). У свою чергу, зміна знака коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ термометричного матеріалу вказує на зміну типу основних носіїв струму, якими

тепер стають електрони. Це означає, що рівень Фермі ε_F перейде тепер із забороненої зони ε_g у зону провідності ε_c .

Збільшуючи концентрацію домішкових атомів Zr від $x=0,07$ до $x=0,10$ знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ залишається від'ємним у діапазоні температур $T=4,2-70$ К. При цьому поведінка питомого опору $\rho(T,x)$ нагадує випадок, коли концентрація домішки була $x=0,01$ (рис. 3.20).

Виходячи з того, що у температурному діапазоні $T=4,2-20$ К за усіх концентрацій Zr значення питомого електроопору $\rho(T,x)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ спадають, можемо судити про глибину залягання домішкових донорних станів. Так, за температур $T < 20$ К теплової енергії недостатньо для активації електронів із рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_c $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Однак за вищих температур, $T > 20$ К, має місце закид електронів з генерованої донорної зони у зону провідності ε_c , що веде до збільшення концентрації вільних електронів. А це приводить до переміщення рівня Фермі ε_F із забороненої зони ε_g у зону провідності ε_c . При такій зміні положення рівня Фермі ε_F відбувається перехід електропровідності діелектрик-метал. який має назву переходу Андерсона. Зауважимо, що за температур $T=70-400$ К характер поведінки питомого електроопору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ є незмінним (рис. 3.21).

Збільшення значень питомого електроопору $\rho(T,x)$ напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ при збільшенні температури викликане присутніми механізмами розсіювання носіїв струму. У той же час доволі високі значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ за температур $T=70-400$ К вказують на наявність забороненої зони у термометричному матеріалі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ і він є напівпровідником, в якого рівень Фермі ε_F лежить у зоні провідності ε_c .

Вище було показано, що базовий термометричний матеріал LuNiSb містить вакансії у кристалографічних позиціях атомів Lu (4a) та Ni (4c), що веде до утворення двох акцепторних рівнів $\varepsilon_A^{\text{Vac}4a}$ та $\varepsilon_A^{\text{Vac}4c}$ у забороненій зоні ε_g . При введенні до структури сполуки LuNiSb атомів Zr шляхом витіснення атомів Lu найперше домішкові атоми займають вакансії, що є енергетично доцільним.

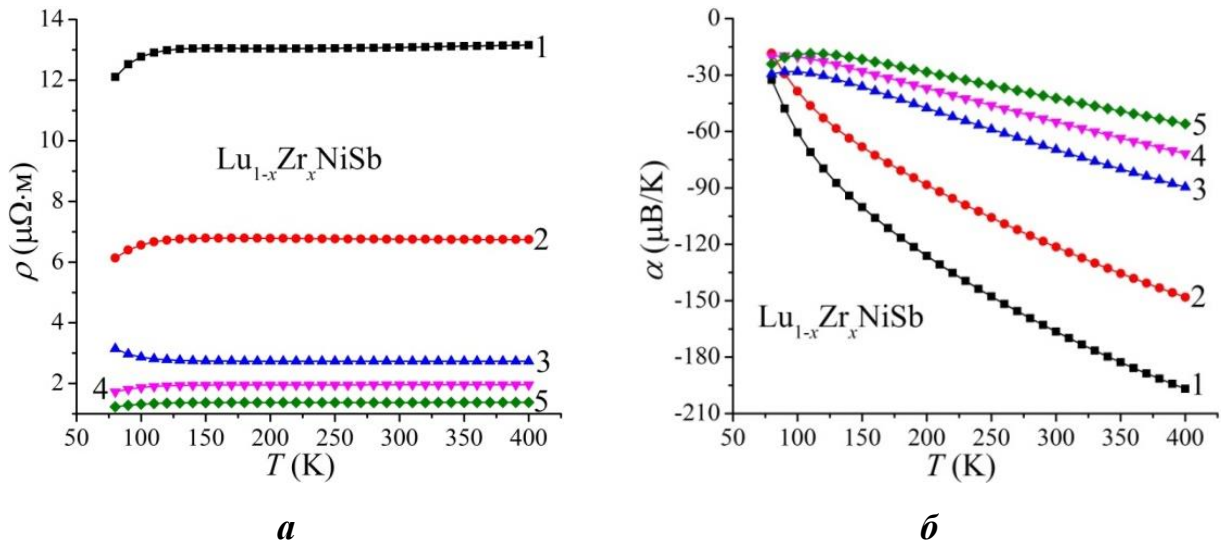


Рис. 3.21. Моделювання функцій перетворення електроопору $\rho(T,x)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ (б) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ у діапазоні температур $T=70\text{--}400$ К: 1 – $x=0,01$; 2 – $x=0,02$; 3 – $x=0,05$; 4 – $x=0,07$; 5 – $x=0,1$

Таке зайняття є причиною збільшення періоду комірки $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Такий процес є причиною зникнення у забороненій зоні акцепторних дефектів та акцепторних станів $\varepsilon_A^{\text{Vac}4a}$. У свою чергу, атоми Ni повертаються у власну кристалографічну позицію, що супроводжується зникненням акцепторних дефектів та акцепторних станів $\varepsilon_A^{\text{Vac}4c}$ у забороненій зоні. Зникнення вакансій є причиною «некласичної» поведінки кінетичних характеристик термометричних матеріалів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. При заповненні домішковими атомами Zr всіх наявних вакансій у кристалографічній позиції атомів Lu відбувається заміщення атомів Lu, що супроводжується спаданням значень $a(x)$. За таких умов у термометричному матеріалі виникають донорні дефекти та донорні стани ε_D^{4a} у забороненій зоні.

3.3.3. Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Функції перетворення електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α за різних температур та концентрацій термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x=0\text{--}0,1$, наведені на рис. 3.22 та 3.23. Легування базового напівпровідникового термометричного матеріалу $p\text{-LuNiSb}$ найменшою в експерименті концентрацію

Zr ($x=0,01$) супроводжується зміною поведінки функцій перетворення, а також типу основних носіїв електричного струму (див. рис. 3.14).

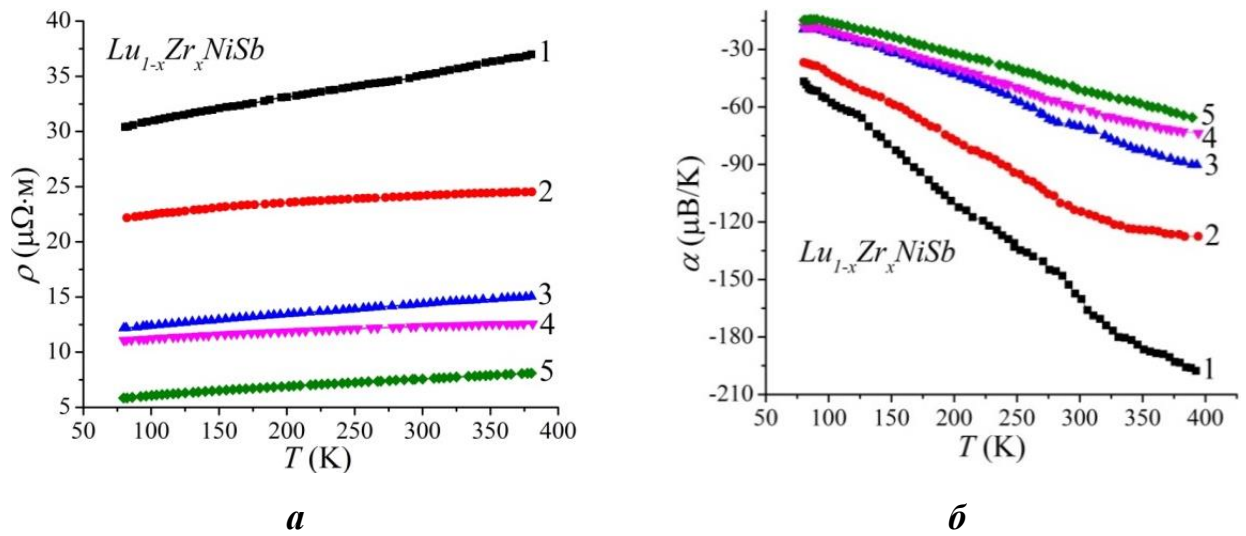


Рис. 3.22. Функції перетворення опору $\rho(T,x)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ (б) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$: 1 – $x=0,01$; 2 – $x=0,02$; 3 – $x=0,05$; 4 – $x=0,07$; 5 – $x=0,1$

Металічна електропровідність електроопору $\rho(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ (рис. 3.22а) однозначно вказує, що рівень Фермі ε_F покинув заборонену зону ε_g і знаходиться у зоні провідності ε_c . Даний висновок зроблено на основі від'ємних значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ (рис. 3.22б). Ріст залежності $\rho(T,x)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ зумовлений дією розсіювання носіїв електричного струму. У даному контексті можемо зазначити, що металічний тип провідності $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за найменшої концентрації атомів Zr був неочікуваним [70–112].

Ми прогнозували, що якби у кристалографічній позиції 4а мало місце заміщення атомів Lu на атоми Zr, а в напівпровідниковому матеріалі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ утворилися б донорні стани, то при концентрації домішкових атомів Zr $x \approx 0,02$ рівень Фермі ε_F лежав би близько середини забороненої зони ε_g . У свою чергу, на функціях перетворення опору $\ln(\rho(1/T,x))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ були би присутні активаційні ділянки за високих температур, що вказувало би на термічний закид носіїв струму з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій. Зокрема, за концентрації $x < 0,02$ коефіцієнт термо-ерс $\alpha(T,x)$ мав би додатний знак,

що вказувало би на близькість рівня Фермі ε_F до краю валентної зони ε_V , а основними носіями струму були би дірки.

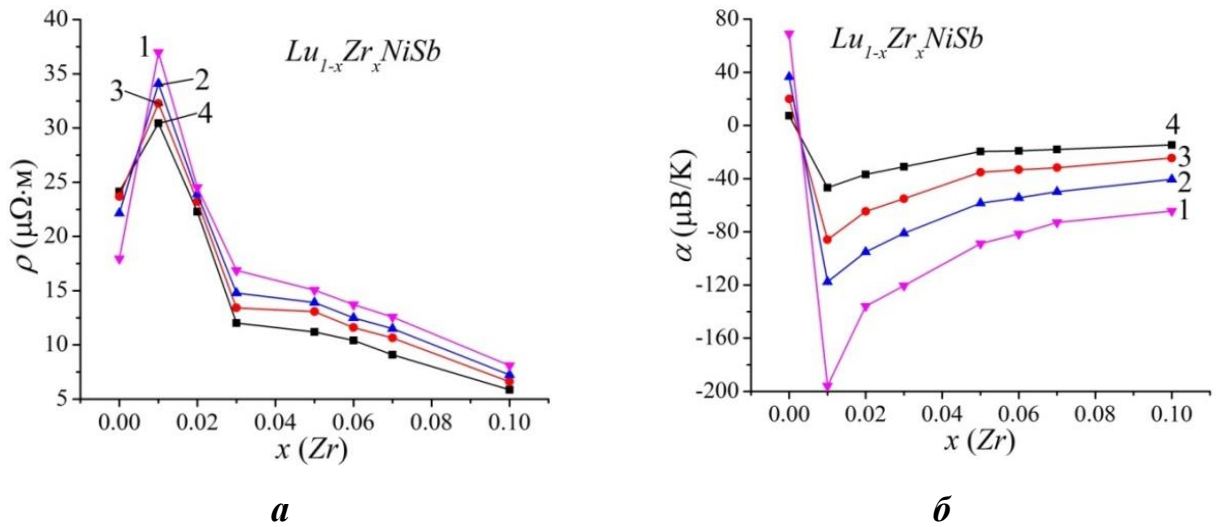


Рис. 3.23. Функції перетворення опору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ при температурах: 1 – $T=380$ К; 2 – $T=250$ К; 3 – $T=160$ К; 4 – $T=80$ К;

У випадку концентрацій атомів Zr, $x > 0,02$, знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ мав би стати від'ємним, а електрони були би основними носіями струму. Металізація електропровідності термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ повинна була наступити за концентрацій $x > 0,04$, коли рівень Фермі ε_F перетнув би край зони провідності ε_C . Саме за таких концентрацій на функціях перетворення опору $\ln(\rho(1/T))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ мали зникнути активаційні ділянки.

Неочікуваним також виявився характер поведінки за всіх досліджених температур питомого опору $\rho(x, T)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ (рис. 3.23а). У випадку одночасної наявності у напівпровідниковому термометричному матеріалі двох типів носіїв електричного струму, тоді на залежності $\rho(x, T)$ з'явиться екстремум, який вказує на близькість концентрації іонізованих акцепторних та донорних станів. Ми прогнозували, що у термометричному матеріалі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ максимум на залежності $\rho(x, T)$ буде мати місце за концентрації $x \approx 0,02$. Однак поява екстремуму на $\rho(x, T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ з'явився за меншої концентрації $x \approx 0,01$. Якою є причина такої невідповідності?

Нагадаємо, що у базовому напівпровідниковому матеріалі $p\text{-LuNiSb}$ ($x=0$)

рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні біля валентної зони ε_V на відстані 10,2 меВ. Однак за найменшої в експерименті концентрації домішки Zr, $x=0,01$, рівень Фермі ε_F переходить у зону провідності ε_C , а основними носіями струму стають електрони.

Аналогічно є трансформація зміни значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, коли за концентрації $x \approx 0,01$ на залежності з'являється глибокий мінімум (рис. 3.23б). Ми вважаємо, що зменшення значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ та ріст коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за концентрацій $0,01 \leq x \leq 0,10$ та всіх температур (рис. 3.23а) вказує на збільшення кількості електронів, а також густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Такий висновок виглядає логічним, оскільки атоми Zr, заміщаючи у кристалографічній позиції $4a$ атомів Lu, генерують у кристалі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ структурні дефекти донорної природи та домішкові донорні стани, які виступають джерелом електронів.

З високотемпературних активаційних ділянок залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ обчислено значення енергій активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 3.24), які мають лінійну залежність з амплітудою

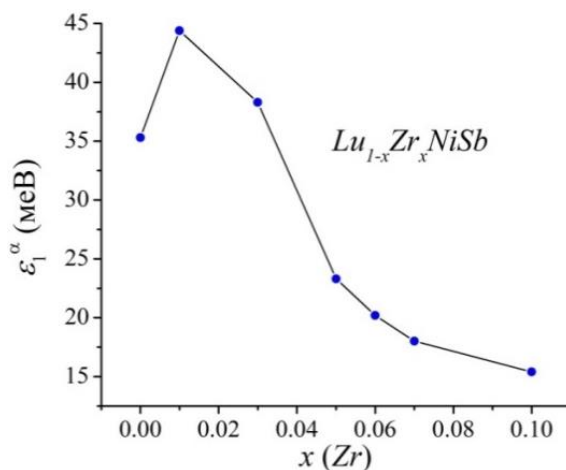


Рис. 3.24. Зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

великомасштабної флуктуації. Чим вищою є ступінь компенсації напівпровідникового термометричного матеріалу, тим більшими є спотворення зон неперервних енергій та амплітуда модуляції.

Як можна бачити з рис. 3.24, за концентрацій атомів Zr $0,01 \leq x \leq 0,10$ значення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ зменшуються, а значить зменшується ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу. Таке є можливим, коли переважаючою є концентрація одного типу носів електричного струму над іншим. Виходячи з того, що основними носіями струму термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за $0,01 \leq x$ є електрони, то збільшення кількості домішкових атомів Zr приведе до ще більшого росту концентрації донорних станів і зменшення компенсації напівпровідникового матеріалу.

Аналіз поведінки енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ та амплітуди модуляції зон термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ є коректним лише за концентрацій атомів Zr, $0,01 \leq x \leq 0,10$, коли його провідність здійснюється одним типом носіїв струму. Нагадаємо, що за $x=0$ основними носіями є дірки, а за $0,01 \leq x$ – електрони.

У випадку класичного легування напівпровідника, наприклад, *p*-типу провідності донорами спочатку відбувається зменшення концентрації акцепторів при захопленні ними вільних електронів (іонізація акцепторів). Цей процес триває до концентрацій донорів, які відповідають концентрації акцепторів. Зі збільшенням концентрації донорів, коли всі акцептори іонізовані, генеровані донорами електрони стають вільними і приймають участь провідності. Важливим є порядок процесів, коли електрони спочатку захоплюються акцепторами.

У даному контексті виникає запитання відносно відхилення від класичної поведінки кінетичних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Іншими словами, які зміни у структурі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ спричинили зміну його електронної структури, що проявилось на кінетичних характеристиках (рис. 3.22)?

Вище було встановлено, що у кристалічній структурі базового термометричного матеріалу LuNiSb присутні $\sim 6\%$ вакансій у позиції атомів Ni (4с). Це супроводжується генеруванням структурних дефектів акцепторної природи, а в забороненій зоні ε_g з'являються відповідні акцепторні стани (зона) ε_A^1 . У свою чергу, дослідження кристалічної структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ встановили, що збільшення періоду $a(x)$ у діапазоні концентрацій $x=0-0,02$ (рис. 3.17б) викликане зайняттям наявних у структурі вакансій домішковими атомами Zr. Це генерує

структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні з'являються додаткові домішкові донорні стани (зона) ε_D^2 . При цьому у кристалографічній позиції 4c атомів Ni зникають структурні дефекти акцепторної природи (зникають вакансії) та відповідні акцепторні стани (зона) ε_A^1 .

З викладеного вище можемо узагальнити, що одночасне зникнення акцепторів у $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ супроводжується трьома механізмами генерування донорів, які спричинили розташування рівня Фермі ε_F у зоні провідності ε_C , збільшення густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ та металізацію електропровідності.

Такими механізмами є:

- зайняття атомами Zr вакансій у кристалографічній позиції 4c;
- заміщення домішковими атомами Zr атомів Lu у позиції 4a;
- зайняття домішковими атомами Zr тетраедричних пустот структури.

Дослідження питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ показали, що за всіх концентрацій термометричний матеріал $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ є парамагнетиками Паулі (рис. 3.25). Тому зрозумілою є синхронність зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$ (рис. 3.23a), коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 3.23б) та магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (рис. 3.25), які спричинені зміною густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$.

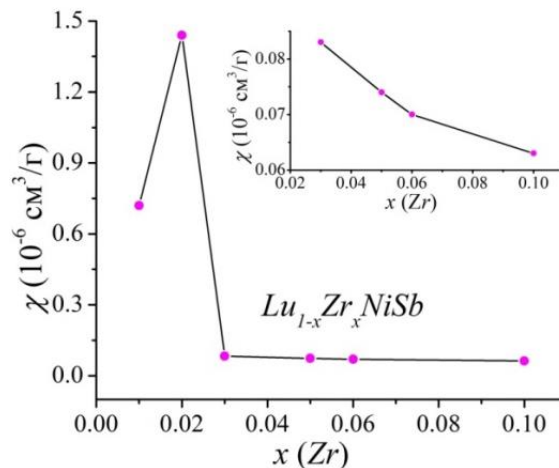


Рис. 3.25. Зміна значень питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за $T=293 \text{ K}$

Отже, дослідження напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, отриманого легуванням базового напівпровідника LuNiSb атомами Zr шляхом витіснення атомів Lu виявило складний характер адаптації домішкових

атомів у матриці напівпровідника, коли зміни одночасно проходять у кількох кристалографічних позиціях та у міжвузлях кристалу. Встановлено залежність швидкості генерування енергетичних рівнів та положення рівня Фермі ε_F від концентрації домішки Zr, що визначає механізм провідності $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Парамагнетизм Паулі є запорукою відтворюваності характеристик чутливих елементів перетворювачів температури у діапазоні температур $T=4,2\div 1000$ К за наявності зовнішнього магнітного поля [70–112].

3.4. Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

Продовжуючи програму пошуку нових засобів температурних вимірювань отримано та досліджено структурні, термодинамічні, магнітні, кінетичні та енергетичні властивості чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0\text{--}0,10$, отриманого легуванням базового термометричного матеріалу $p\text{-LuNiSb}$ атомами V, уведеними у структуру шляхом заміщення атомів рідкісноземельного металу Lu (4a) [70–112]. Вище було показано, що кристалічна структура базового термометричного матеріалу LuNiSb є невпорядкованою. Було показано, що в кристалографічних позиціях 4a та 4c атомів Lu та атомів Ni відповідно (рис. 3.26) присутні вакансії (Vac), які

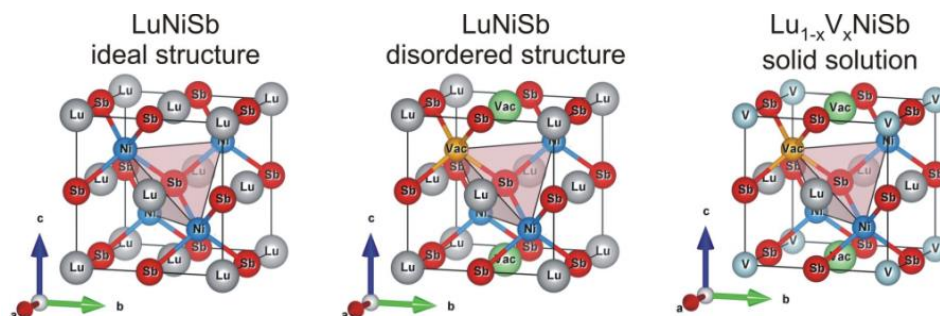


Рис. 3.26. Моделі кристалічних структур LuNiSb та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

виступають структурними дефектами акцепторної природи, що генерує появу у забороненій зоні ε_g акцепторних станів ε_1^A , а дірки є основними носіями електрики. Про це свідчать додатний знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$.

У дослідженнях раніше термометричних матеріалах за участі V, зокрема, $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $Ti_{1-x}V_xNiSn$, $Ti_{1-x}V_xCoSb$ та $V_{1-x}Ti_xFeSb$ було встановлено, що в напівпровідникових матеріалах одночасно утворюються донорні та акцепторні структурні дефекти. Так, термодинамічні розрахунки показали, що в $Zr_{1-x}V_xNiSn$ енергетично доцільним є одночасне часткове зайняття атомами V позиції 4c атомів Ni ($3d^84s^2$), що супроводжується появою домішкових акцепторних станів, оскільки атом V володіє меншою кількістю 3d-електронів, ніж атом Ni. Окрім того, зайняття атомами V кристалографічної позиції атомів Zr ($4d^25s^2$) приводить у появи у напівпровіднику домішкових донорних станів, оскільки атом V володіє більшою кількістю d-електронів, ніж у Zr. У забороненій зоні $Zr_{1-x}V_xNiSn$ одночасно у різних співвідношеннях з'являються енергетичні стани донорної та акцепторної природи, які визначають механізми провідності. Результати електрокінетичних та енергетичних досліджень $Zr_{1-x}V_xNiSn$ співпали з результатами моделювання розподілу густини електронних станів, коли у напівпровіднику сумарне число домішкових атомів V (x) знаходиться у кристалографічних позиціях атомів Zr (y) та атомів Ni (z) і $x=y+z$. У такому разі формула напівпровідника набере виду $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$ [1].

У даному контексті цікавим видається випадок, коли до структури фази пів-Гейслера $LuNiSb$ уведено атоми V шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu, що має привести до утворення донорних дефектів, адже атоми V мають більше d-електронів, ніж у атоми Lu. Оскільки атомний радіус V є набагато менший, ніж Lu ($r_{Lu}=0,173$ нм) і незначно відрізняється від атомного радіусу Ni ($r_{Ni}=0,125$ нм), це може бути передумовою більш складніших змін в кристалічній та електронній структурах $Lu_{1-x}V_xNiSb$. Такі зміни викликані можливим зайняттям домішковими атомами V позиції 4c при витісненні атомів Ni або зайняття вакансій у цій позиції. Це є одним із предметів представленого нижче дослідження. Знання особливостей динаміки кристалічної та електронної структур $Lu_{1-x}V_xNiSb$ дозволить відповідним легуванням заповнювати вакансії та заміщати атоми основної матриці, генеруючи енергетичні стани, що відповідатиме умовам отримання максимальних значень термоелектричної добротності [1, 7].

Особливістю такого легування є те, що атоми V, володіючи відносно невеликим атомним радіусом ($r_V=0,134$ нм) та здатністю набувати різної валентності від +1 до +5. Це може бути причиною варіативного входження домішкових атомів до структури, займаючи різні кристалографічні позиції. Це приводить до одночасного генерування у кристалі термометричного матеріалу у різних співвідношеннях структурних дефектів акцепторної, донорної чи нейтральної природи, а в забороненій зоні ε_g з'являються відповідні енергетичні стани. Окрім того, здатність атомів V змінювати валентний стан може привести до зміни магнітного стану матеріалу.

Так, при дослідженні області існування термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ для виготовлення чутливих елементів засобів вимірювання температури у роботі підтвердили результати, що хімічна сполука VNiSb за таких умов не існує. Синтез матеріалів чутливих елементів відбувався сплавленням складових в печі з електродуговим нагрівом. У той же час у роботі [8] було встановлено факт існування сполуки VNiSb (структурний тип MgAgAs). Однак автори роботи [8] зразки готували в індукційній печі. Різниця у методах отримання сполуки VNiSb є підставою вважати, що сильне електромагнітне поле сприяло отриманню сполуки VNiSb з кристалічною структурою MgAgAs. Можемо також припустити, що і в термометричному матеріалі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ атоми V будуть носіями магнетизму.

Наведені нижче результати моделювання та експериментальних досліджень термодинамічних, структурних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ покажуть як їхню ефективність, так і області можливого застосування.

3.4.1. Дослідження структурних та термодинамічних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

3.4.1.1. Дослідження структурних властивостей

Математична симуляція поведінки періоду комірки $a(x)$ термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ здійснювалося за умови впорядкованої структури та за умови присутності чи ні магнітного моменту атомів V (рис. 3.27а).

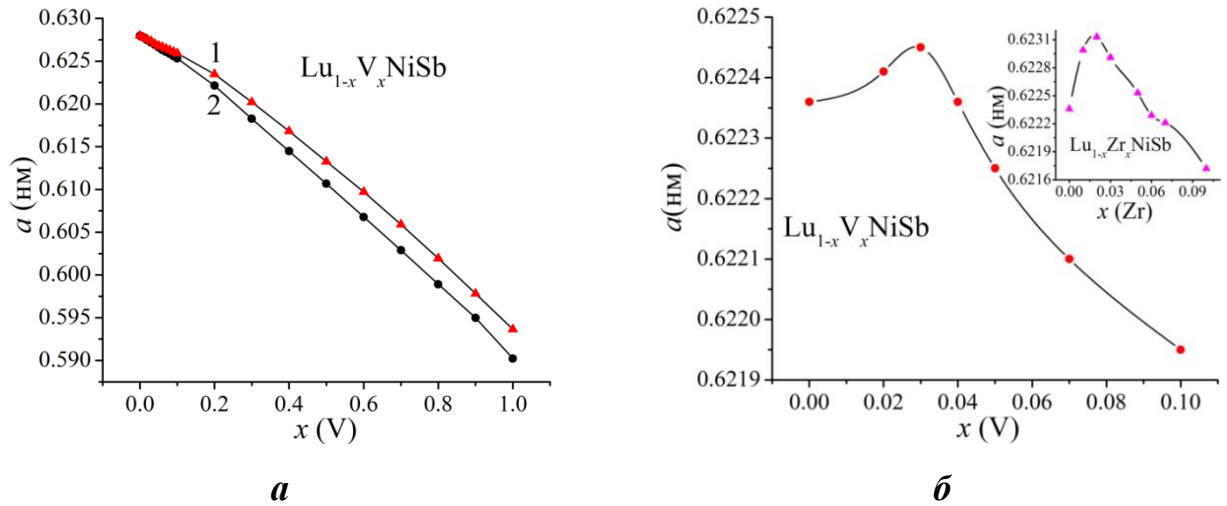


Рис. 3.27. Моделювання зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ для магнітного (1) і немагнітного (2) стану V (а) та зміна $a(x)$ матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ і $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ (вставка) (б)

За таких умов усі кристалографічні позиції $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ зайняті атомами відповідно до структурного типу MgAgAs [8]. При цьому атоми V витісняють у кристалографічній позиції $4a$ атоми Lu. Як видно з результатів, представлених на рис. 3.27а, поведінка періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ практично не залежить від магнітного стану домішкових атомів V.

Таку поведінку залежностей $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-1,0$, у випадку упорядкованої кристалічної структури напівпровідника можна було передбачити. Адже зайняття домішковими атомами V ($r_V=0,134$ нм) кристалографічної позиції атомів Lu ($r_{Lu}=0,173$ нм) буде супроводжуватися спадом залежності $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (атомний радіус V набагато менший за такий у Lu). З іншого боку, оскільки атоми V ($3d^34s^2$) мають більше d -електронів, ніж Lu ($5d^16s^2$), утворення твердого розчину заміщення $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ приведе до генерування у кристалічній структурі термометричного матеріалу донорних дефектів, а також домішкових донорних станів. Саме ці домішкові статі будуть вносити головний внесок у електропровідність термометричного матеріалу.

Отже, математичне симулювання зміни структурних параметрів термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, зокрема, поведінки періоду комірки $a(x)$

за умови як магнітного стану атому V, так і відсутності неспареного електрона в атомі, не виявило суттєвих відмінностей.

Виходячи з припущення, що існує неперервний твердий розчин заміщення $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-1,0$, проведено моделювання поведінки періоду комірки $a(x)$ для упорядкованого варіанту кристалічної структури (рис. 3.27, крива 1). У цьому випадку відповідно до структурного типу MgAgAs усі кристалографічні позиції на 100% зайняті атомами [1], а атоми V заміщають у позиції $4a$ атоми Lu. Моделювання зміни періоду комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-1,0$, показує монотонне її зменшення (рис. 3.27, крива 1). Отриманий результат є логічним, оскільки заміщення у позиції $4a$ атомів Lu ($r_{\text{Lu}}=0,173$ нм) на атоми меншого розміру V ($r_{\text{V}}=0,134$ нм) має привести до зменшення періоду комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. Такі структурні зміни приведуть до утворення у структурі напівпровідника дефектів донорної природи, а в забороненій зоні ε_g $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ будуть генеровані домішкові донорні стани ε_D^V (у V більше d -електронів, ніж у Lu).

Рентгенівський фазовий аналіз зразків термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, показав, що вони належать до структурного типу MgAgAs і в них відсутні будь-які домішкові фази. Рентгенівський спектральний аналіз поверхні зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, засвідчив відповідність хімічного складу поверхні складу вихідної шихти.

Структурні дослідження показали немонотонну зміну періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, (рис. 3.27б). Оскільки атомний радіус домішкового атома V є менший за такий у Lu, ми прогнозували спад залежності $a(x)$. Експериментальні дослідження термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ виявили суттєві відмінності від результатів математичного моделювання. З результатів рис. 3.27б видно, що за концентрацій $x=0-0,03$ період елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ збільшується. За більших концентрацій, $x>0,03$, значення періоду комірки зменшуються. Подібною була зміна значень $a(x)$ у термометричному матеріалі на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ (рис. 3.27б, вставка). Наявність екстремуму на залежності $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 3.27б) дозволяє припустити, що

атоми V, уведені у матрицю базового термометричного матеріалу LuNiSb, можуть займати різні позиції.

Оскільки атомний радіус Ni ($r_{Ni}=0,124$ нм) є найменшим серед складових компонентів термометричного матеріалу $Lu_{1-x}V_xNiSb$ ($r_{Sb}=0,159$ нм), то збільшення значень $a(x)$ за концентрацій $x=0-0,03$ можуть викликати дві структурні зміни:

- а) атоми V ($3d^34s^2$) заміщають атоми Ni ($3d^84s^2$);
- б) атоми V заповнюють вакансії у кристалографічні позиції 4a.

У $Lu_{1-x}V_xNiSb$ при витісненні атомами V атомів Ni будуть утворюватися акцепторні дефекти (атом V має менше d -електронів). При цьому будуть утворюватися домішкові акцепторні стани (зона ε_A^2) у забороненій зоні термометричного матеріалу $Lu_{1-x}V_xNiSb$. У випадку зайняття атомами V вакансій у кристалографічній позиції атомів Ni зростатиме період комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$. Одночасно пропадає акцепторний дефект та акцепторні стани ε_A^1 , У випадку зайняття атомом V вакансії у позиції атомів Ni утвориться донорний дефект та відповідний домішкою донорний стан. Як результат, напівпровідниковий термометричний матеріал $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x=0-0,03$, стає сильно легованим та компенсованим у силу появи домішкових акцепторних та донорних станів. Баланс цих станів визначатиме тип електропровідності напівпровідника.

3.4.1.2. Дослідження термодинамічних властивостей

Математичне симулювання термодинамічних властивостей термометричного матеріалу $Lu_{1-x}V_xNiSb$ дозволяє встановити енергетичну доцільність існування такого матеріалу. Для цього методом КKR проведено моделювання зміни значень ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x=0-1,0$, (рис. 3.28a). Розрахунок показує енергетичну доцільність існування термометричного матеріалу $Lu_{1-x}V_xNiSb$ лише за концентрацій $x=0-0,10$. На це вказують невисокі значення ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$. За більших концентрацій V, $x>0,10$, відбувається розшарування матеріалу (спіноїдальний розпад фази).

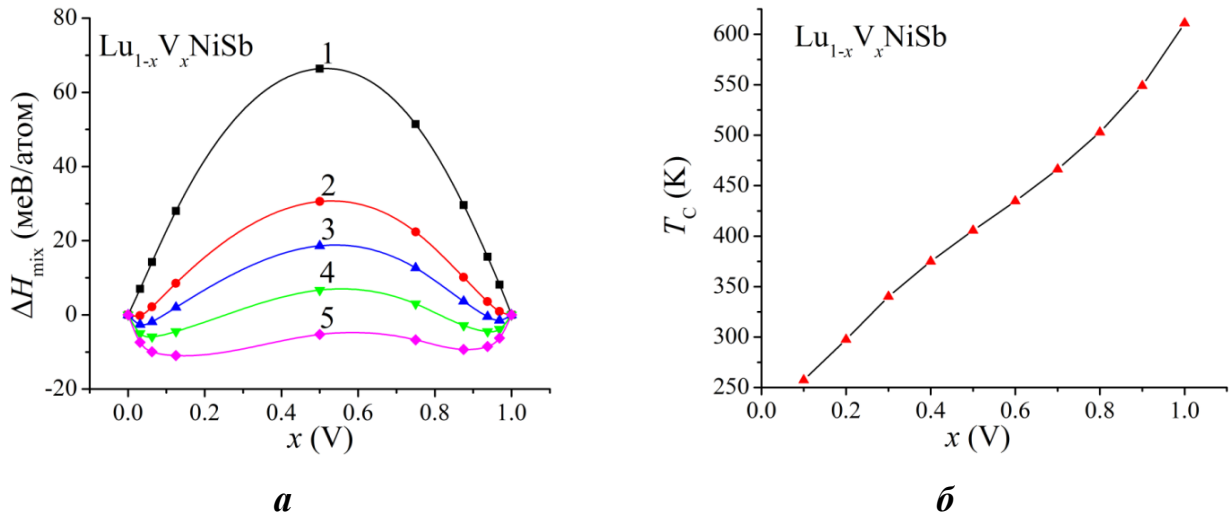


Рис. 3.28. Моделювання зміни значень ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ (а) та температури Кюрі T_C матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності магнітного упорядкування (б); 1 – $T=0$ К, 2 – $T=600$ К, 3 – $T=800$ К, 4 – $T=1000$ К, 5 – $T=1200$ К

Як можемо бачити з результатів такого моделювання (рис. 3.28б), за присутності магнітного моменту у V зміна значень температури Кюрі T_C матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, монотонно зростає. І це є логічним, оскільки з ростом числа атомів V більшою є обмінна взаємодія і тим важче тепловому руху атомів зруйнувати намагніченість.

3.4.2. Моделювання електронної структури матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

3.4.2.1. Моделювання електронної структури за немагнітного стану V

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ використано результати розподілу густини електронних станів (DOS) для двох варіантів структури базового термометричного матеріалу LuNiSb (рис. 3.7).

Як видно з рис. 3.7, результати моделювання є діаметрально протилежними. Так, для першого, упорядкованого варіанту структури, коли атоми V заміщають у позиції $4a$ атоми Lu, моделювання DOS розташовує рівень Фермі ε_F поблизу зони провідності ε_C . Таке є характерним для напівпровідників електронного типу

провідності [19]. У випадку невпорядкованого варіанту структури LuNiSb (рис. 3.7), коли у позиціях $4a$ атомів Lu та $4c$ атомів Ni присутні вакансії (Vac), рівень Фермі ε_F лежить біля валентної зони ε_V , на що вказують результати моделювання

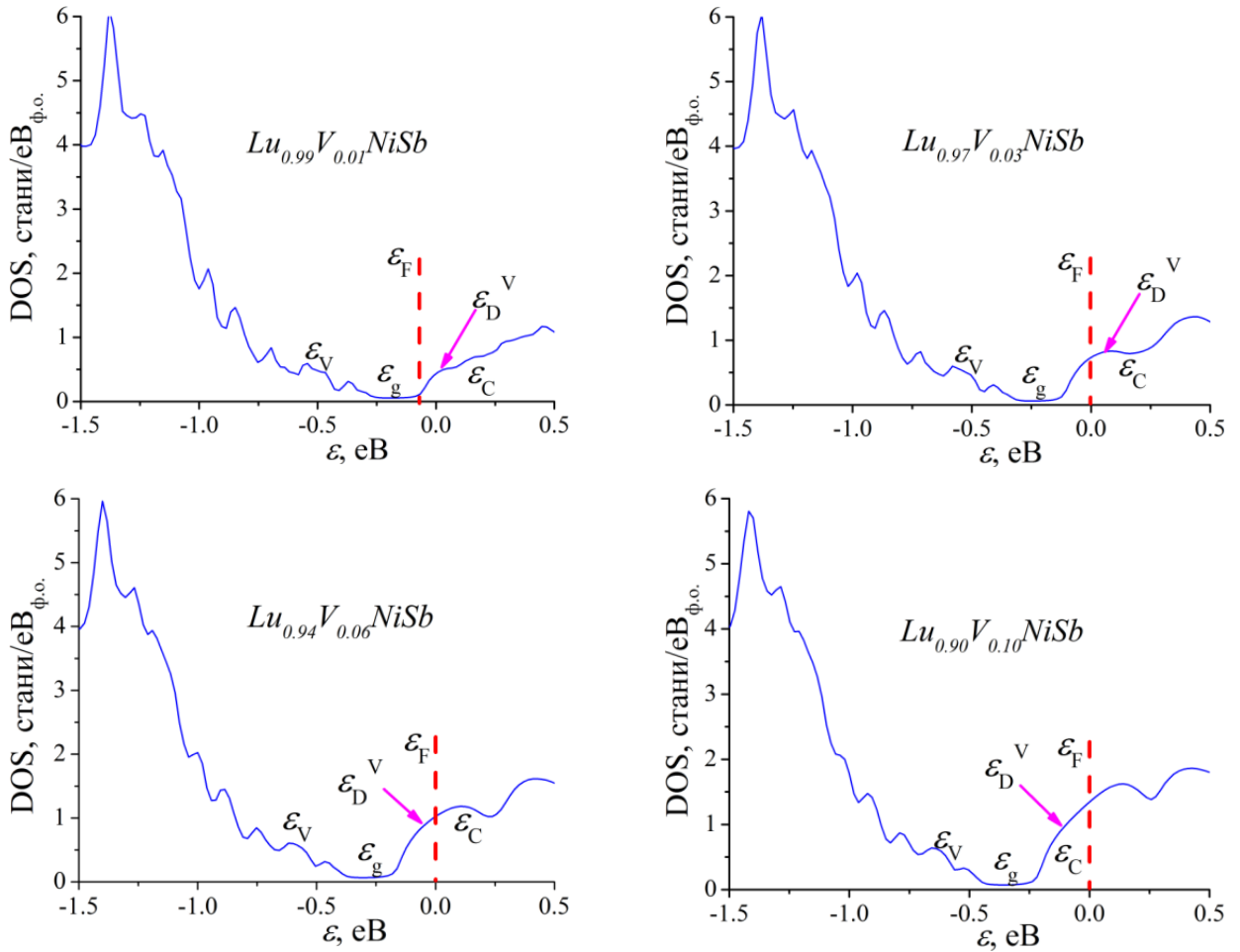


Рис. 3.29. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $Lu_{1-x}V_xNiSb$

DOS. Оскільки заміщення атомів Lu на атоми V породжує донорні дефекти, а в забороненій зоні ε_g напівпровідникового термометричного матеріалу $Lu_{1-x}V_xNiSb$ біля зони провідності ε_C з'являються донорні стани ε_D^V , які формують донорну зону, то вже за концентрації $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$ рівень Фермі ε_F підійде до краю зони провідності ε_C (рис. 3.29).

За більших концентрацій атомів V зросте концентрація донорних станів ε_D^V та потужність донорної зони, а рівень Фермі ε_F підійде, а згодом і перетне зону провідності ε_C : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [18]. Наближення рівня Фермі ε_F до зони провідності ε_C також приведе

до зміни типу основних носіїв струму, на що вкаже зміна знаку коефіцієнта термоерс $\alpha(T,x)$ з додатного (для p -LuNiSb) на від'ємний, а електрони стануть основними носіями струму Lu_{1-x}V_xNiSb. Окрім того, перетин рівня Фермі ε_F та краю зони провідності ε_C змінить тип провідності напівпровідника з активаційної (для p -LuNiSb) на металічну [19]: в експерименті на функціях перетворення електроопору $\ln(\rho(1/T))$ Lu_{1-x}V_xNiSb будуть відсутні активаційні ділянки. У такому разі електропровідність Lu_{1-x}V_xNiSb буде носити металічний характер і електроопір збільшуватиметься з ростом температури.

3.4.2.2. Моделювання електронної структури за наявності магнітного упорядкування

Результати моделювання DOS, поведінки рівня Фермі ε_F та ширини забороненої зони ε_g термометричного матеріалу Lu_{1-x}V_xNiSb за умови магнітного моменту на атомах V та упорядкованої представлені на рис. 3.30. Як показують результати моделювання, магнітне упорядкування термометричного матеріалу Lu_{1-x}V_xNiSb, а також розщеплення енергетичних станів з протилежними спінами спричинене саме атомами V, які володіють локальним магнітним моментом.

За мінімальних концентрацій V ($x=0,01$) утворюється смуга домішкових донорних станів у забороненій зоні ε_g Lu_{1-x}V_xNiSb поблизу зони провідності ε_C на станах зі спіном вгору. На цих станах фіксується рівень Фермі ε_F напівпровідникового термометричного матеріалу. Розташування рівня Фермі ε_F поблизу зони провідності властиве напівпровідникам n -типу провідності [19].

Енергетичні стани зі спіном, направленим вниз, є незмінними. За умови збільшення числа домішкових атомів V збільшується число генерованих донорних станів ε_D^V . Так, за концентрації атомів домішки $x>0,05$ домішкові донорні стани та край зони провідності ε_C зливаються: відбувається перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [18].

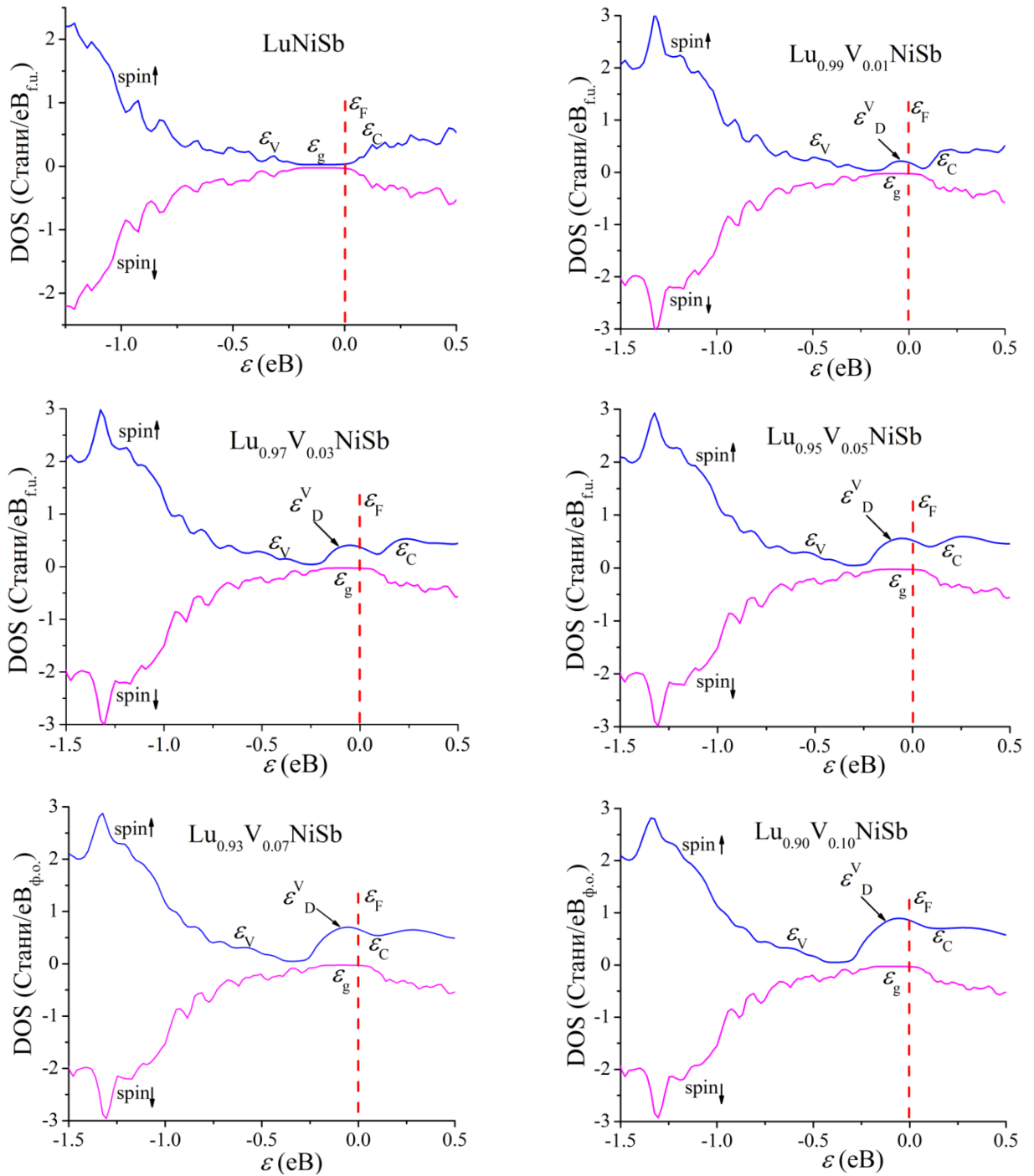


Рис. 3.30. Моделювання DOS матеріалів чутливих елементів перетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності магнітного упорядкування

Перетин рівнем Фермі ε_F краю зони провідності ε_C змінить тип провідності напівпровідникового термометричного матеріалу, що приведе до зникнення активаційних ділянок на залежностях електроопору $\ln(\rho(1/T))$, які існували за концентрацій для $x < 0,05$. При цьому значення електроопору будуть збільшуватися.

Характер зміни значень DOS $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за відсутності (рис. 3.29) та наявності (рис. 3.30) магнітного моменту на атомах V є подібними для випадку направлення спінів вгору. З таких результатів математичного моделювання можна передбачити, що за температур, вищих температури Кюрі (T_C), зміна значень електроопору та термо-ерс буде подібною.

3.4.3. Моделювання кінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

На рис. 3.31 показано результати моделювання функцій перетворення електроопору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x \leq 0,10$. Результат розрахунку температурних залежностей $\rho(T)$ та $\alpha(T)$ для $p\text{-LuNiSb}$ співпадає з отриманим раніше і показує зменшення значень опору, коли має місце активація дірок з акцепторних станів $\varepsilon_A^{\text{Vac}}$ у валентну зону ε_V . При цьому дірки є основними носіями струму. Про це свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$. Така поведінка електроопору $\rho(T)$ властива напівпровідниковим матеріалам за умови збільшення концентрації носіїв струму, зумовленого термічною активацією з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій.

Легування $p\text{-LuNiSb}$ атомами V, коли відбувається витіснення атомів Lu, супроводжується появою у термометричному матеріалі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ донорних дефектів та відповідних домішкових донорних станів ε_D^V у забороненій зоні ε_g напівпровідника. Як видно з рис. 3.31, за найменшої концентрації домішки ($x=0,01$) у температурному діапазоні $T=10\text{--}170$ К значення питомого опору $\rho(T)$ у термометричному матеріалі $\text{Lu}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{NiSb}$ зростають. При цьому основними носіями струму, як і у випадку $p\text{-LuNiSb}$, є вільні дірки. Таке збільшення значень електроопору $\rho(T)$ не є проявом металічної провідності, коли ріст опору пов'язаний із дією механізмів розсіюванням носіїв струму.

У випадку напівпровідника $\text{Lu}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{NiSb}$ ріст значень питомого електроопору $\rho(T)$ за температур $T=10\text{--}170$ К носить концентраційний характер. Адже базовий напівпровідник $p\text{-LuNiSb}$ містить акцепторні стани $\varepsilon_A^{\text{Vac}}$, які у

$\text{Lu}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{NiSb}$ з ростом температури захоплюють електрони з донорних станів ε_D^V , що зменшує концентрацію дірок та збільшує ступінь компенсації і значення

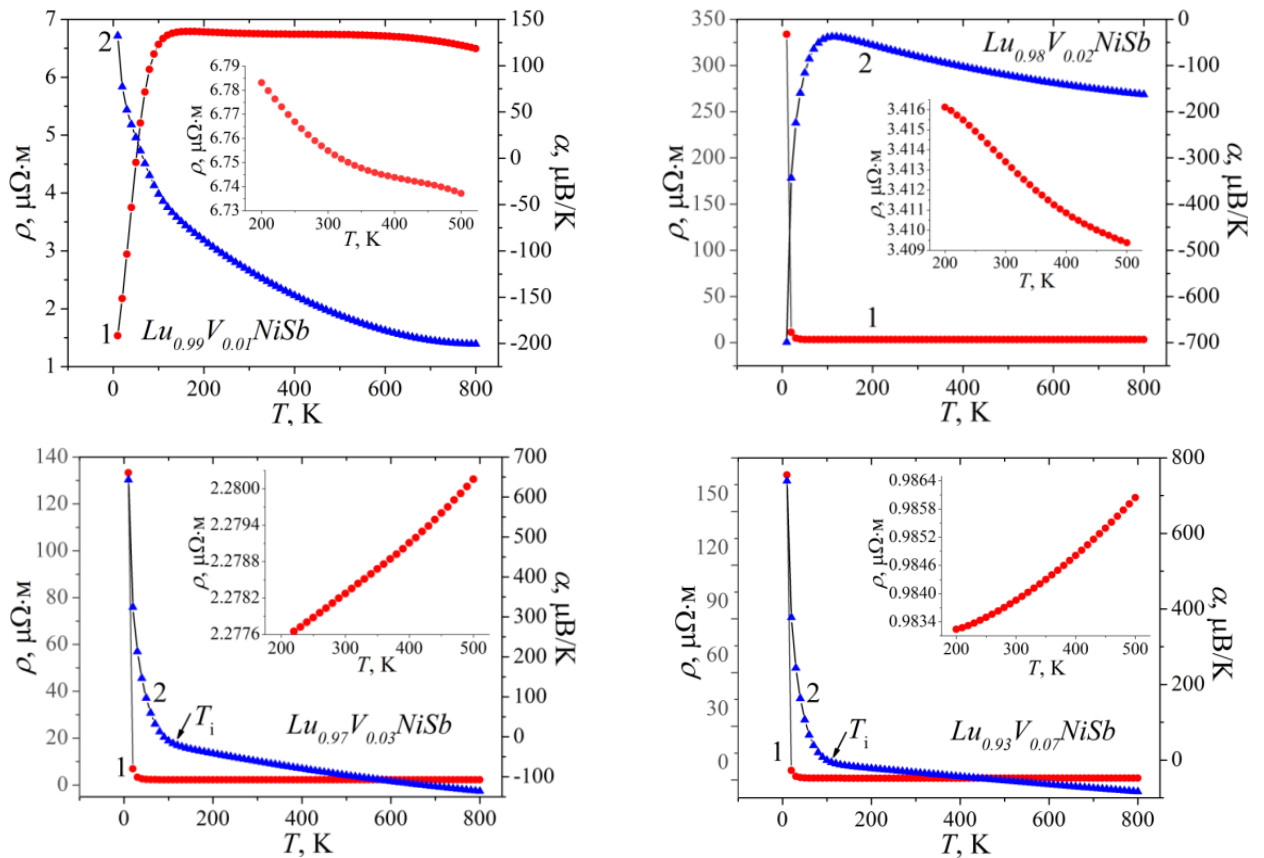


Рис. 3.31. Моделювання зміни значень питомого електроопору $\rho(T,x)$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ (2) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

опору $\rho(T)$. При цьому рівень Фермі ε_F дрейфує від краю валентної зони ε_V до середини забороненої зони ε_g , яку перетне за температури $T \approx 65$ К. За вищих температур, $T > 65$ К, знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ $\text{Lu}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{NiSb}$ стає від'ємним, рівень Фермі ε_F дрейфує тепер до зони провідності ε_C . Екстремум на залежності питомого опору $\rho(T)$ $\text{Lu}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{NiSb}$ за температури $T \approx 170$ К та наступне зменшення значень електроопору (рис. 3.31, вставка) також носить концентраційний характер. Всі акцепторні стани компенсовані, однак рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g біля краю зони провідності ε_C і відбувається збільшення концентрації вільних електронів при іонізації донорних станів ε_D^V . У напівпровідниковому термометричному матеріалі $\text{Lu}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{NiSb}$ на

температурній залежності питомого опору $\rho(T,x)$ за низьких температури відсутня ділянка збільшення значень опору, яка була у $\text{Lu}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{NiSb}$ і пов'язана із зменшенням концентрації дірок при компенсації акцепторних станів $\varepsilon_{\text{A}}^{\text{Vac}}$ електронами іонізованих донорних станів $\varepsilon_{\text{D}}^{\text{V}}$.

Моделювання показує лише стрімке зменшення значень питомого опору $\rho(T,x)$ від $\rho_{10\text{K}}=333,7 \mu\Omega\cdot\text{м}$ до значень $\rho_{20\text{K}}=11,2 \mu\Omega\cdot\text{м}$ та $\rho_{30\text{K}}=4,9 \mu\Omega\cdot\text{м}$. Зауважимо, що знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{Lu}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{NiSb}$ за усіх досліджених температур залишається від'ємним. Така поведінка температурних залежностей $\rho(T,x)$ та $\alpha(T,x)$ $\text{Lu}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{NiSb}$ свідчить, що усі акцепторні стани $\varepsilon_{\text{A}}^{\text{Vac}}$ компенсовані, рівень Фермі ε_{F} фіксований на донорних станах $\varepsilon_{\text{D}}^{\text{V}}$ і знаходиться у забороненій зоні ε_{g} біля краю зони провідності ε_{C} . Результати моделювання кінетичних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за більших концентрацій домішки V, $x \geq 0,03$, вказують на появу у напівпровіднику значного числа структурних дефектів акцепторної природи. Про це свідчать додатні значення термо-ерс за $T \leq 90$ К у напівпровіднику $\text{Lu}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{NiSb}$ та $T \leq 100$ К у напівпровіднику $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ (рис. 3.31). Вище ми зазначали, що атоми V ($3d^34s^2$) можуть займати у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ різні позиції, зокрема, і витіснити атоми Ni ($3d^84s^2$). Останнє приведе до генерування акцепторних дефектів структури, оскільки атоми Ni мають більше 3d-електронів, ніж атоми V, а також появи у забороненій зоні акцепторних станів $\varepsilon_{\text{A}}^{\text{Ni}}$. За цих температур дірки є основними носіями струму.

За вищих температур $T > T_i$ коефіцієнт термо-ерс $\alpha(T,x)$ змінює знак з додатнього на від'ємний (рис. 3.31), а електрони стають основними носіями струму. Той факт, що інверсія знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ відбувається за температур $T_i > 90-100$ К свідчить, що у забороненій зоні ε_{g} напівпровідника глибина залягання донорних станів $\varepsilon_{\text{D}}^{\text{V}}$ відносно краю зони провідності ε_{C} є більшою, ніж акцепторних станів $\varepsilon_{\text{A}}^{\text{Ni}}$ відносно краю валентної зони ε_{V} . А тому за низьких температур спочатку іонізуються акцептори, а за вищих температур $T > T_i$ – донори. Така зміна знака $\alpha(T,x)$ термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (типу

носіїв струму) показує, що за концентрацій атомів V, $x \geq 0,03$, число дефектів донорної природи переважає число дефектів акцепторної природи.

Моделювання функцій перетворення опору $\rho(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x \geq 0,03$, показує, що у напівпровіднику $\text{Lu}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{NiSb}$ значення опору зменшуються у діапазоні температур $T=10-160$ К, а за вищих температур лише зростають (рис. 3.31, вставка). У випадку напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{0,93}\text{V}_{0,07}\text{NiSb}$ зменшення значень питомого опору $\rho(T,x)$ має місце за температур $T=10-110$ К, після чого опір зростає. Така поведінка $\rho(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x \geq 0,03$, показує, що за низьких температур рівень Фермі ε_F знаходиться у забороненій зоні ε_g , а за вищих – перетинає край зони провідності ε_C і рухається по зоні. В експериментальних дослідженнях функцій перетворення зникнуть активаційні ділянки на залежностях $\ln(\rho(1/T))$, а електроопір термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ буде збільшуватися з температурою.

3.4.4. Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

На рис. 3.32 показано функції перетворення опору $\ln(\rho(1/T,x))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$. За усіх концентрацій $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ функції перетворення $\ln(\rho(1/T,x))$ та $\alpha(1/T,x)$ містять високотемпературні активаційні ділянки (рис. 3.32). Це є свідченням того, що матеріали досліджених чутливих елементів є легованими та компенсованими напівпровідниками [19]. Наявність високотемпературної активації на залежностях $\ln(\rho(1/T,x))$ вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні напівпровідника $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$.

За концентрацій $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-\leq 0,07$, рівень Фермі ε_F лежить поблизу валентної зони ε_V . На це вказують додатні значення коефіцієнта термо-ерс α за високих температур. Від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс α за концентрацій $x > 0,07$ є свідченням розташування рівня Фермі ε_F поблизу зони провідності ε_C . Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T,x))$ та коефіцієнта термо-ерс

$\alpha(1/T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ описують рівняння (3.1) та (3.2). З активаційних ділянок залежностей $\ln(\rho(1/T,x))$ за високих температур обчислено енергію активації носіїв

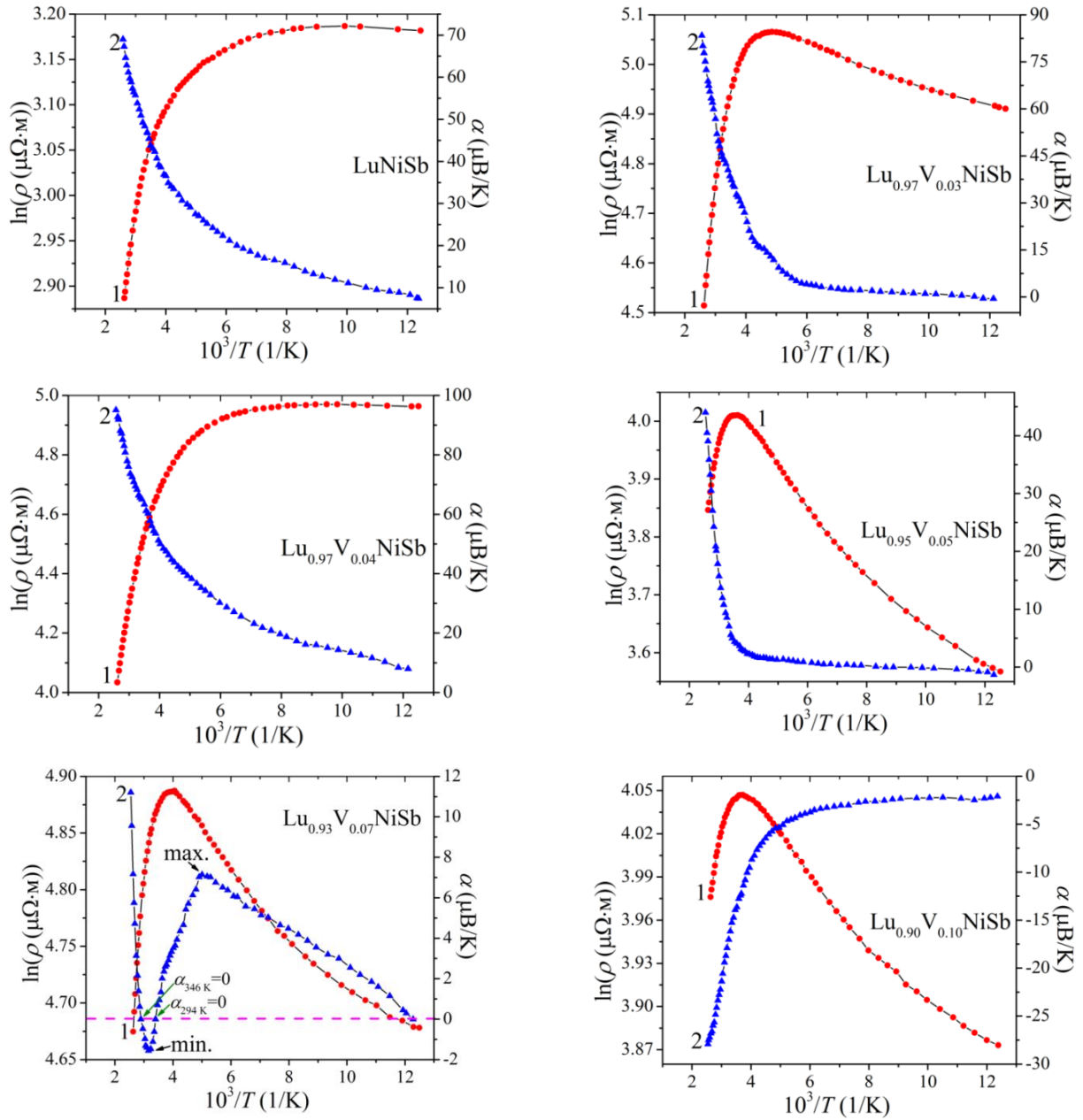


Рис. 3.32. Функції перетворення електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ (2) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

струму $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V , а з низькотемпературних, стрибкову провідність $\varepsilon_3^p(x)$. Використовуючи формулу (2) з активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T,x)$ розраховано значення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$, яка лінійно пов'язана з компенсацією напівпровідника.

Наявність стрибкової ε_3^p -провідності за низьких температур у базовому напівпровідниковому матеріалі LuNiSb є свідченням існування значних концентрацій акцепторних станів, на що вказують додатний знак коефіцієнта термо-ерс α , а також донорних станів невстановленої природи. Саме присутність значних концентрацій донорів та акцепторів спричиняє механізм стрибкової провідності. При цьому рівень Фермі ε_F у LuNiSb лежить від краю валентної зони ε_V на відстані 10,2 меВ (рис. 3.32).

Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ Lu_{1-x}V_xNiSb не містять активаційних ділянок для усіх легованих зразків ($x>0$). Відсутньою також є стрибкова провідність. Значення питомого електроопору ρ Lu_{1-x}V_xNiSb, $x>0$, збільшуються за низьких температур, що є властивим металам. Металічний тип електропровідності є свідченням енергетичної близькості рівня Фермі ε_F до краю зони неперервних енергій [19]. У випадку легованих зразків Lu_{1-x}V_xNiSb, $x=0,01-0,07$, це спрощує термічний закид дірок у валентну зону ε_V , що спричиняє перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу енергії Фермі ε_F .

При збільшенні температури відбувається термічний закид дірок з рівня Фермі ε_F у валентну зону. При цьому рівень Фермі ε_F тепер фіксований іншою акцепторною зоною ε_A^1 , породженою вакансіями у структурі базового термометричного матеріалу LuNiSb. Ця акцепторна зона є глибокою, а активаційні ділянки $\ln(\rho(1/T,x))$ Lu_{1-x}V_xNiSb за високих температур відображають процес активації дірок саме з акцепторної зони ε_A^1 . І якщо у LuNiSb глибина залягання рівня Фермі ε_F відносно рівня протікання валентної зони ε_V складає ~10,2 меВ, то у напівпровідниковому термометричному матеріалі Lu_{0,98}V_{0,02}NiSb вона становить ~45 меВ (рис. 3.33a).

Як можна бачити з результатів, приведених на рис. 3.33a, за концентрацій $x=0-0,03$ має місце практично пропорційне збільшення енергії активації дірок $\varepsilon_1^p(x)$ Lu_{1-x}V_xNiSb з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V . Така зміна значень $\varepsilon_1^p(x)$ створює можливість визначити швидкість дрейфу рівня Фермі ε_F від валентної зони ε_V , яка складає $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 16,4$ меВ/%V. За більших концентрацій атомів V, $x \geq 0,07$, відбувається активація електронів у зону провідності ε_C (від'ємні значення

коефіцієнта термо-ерс α), а швидкість руху рівня Фермі ε_F становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 6,1$ меВ/%V.

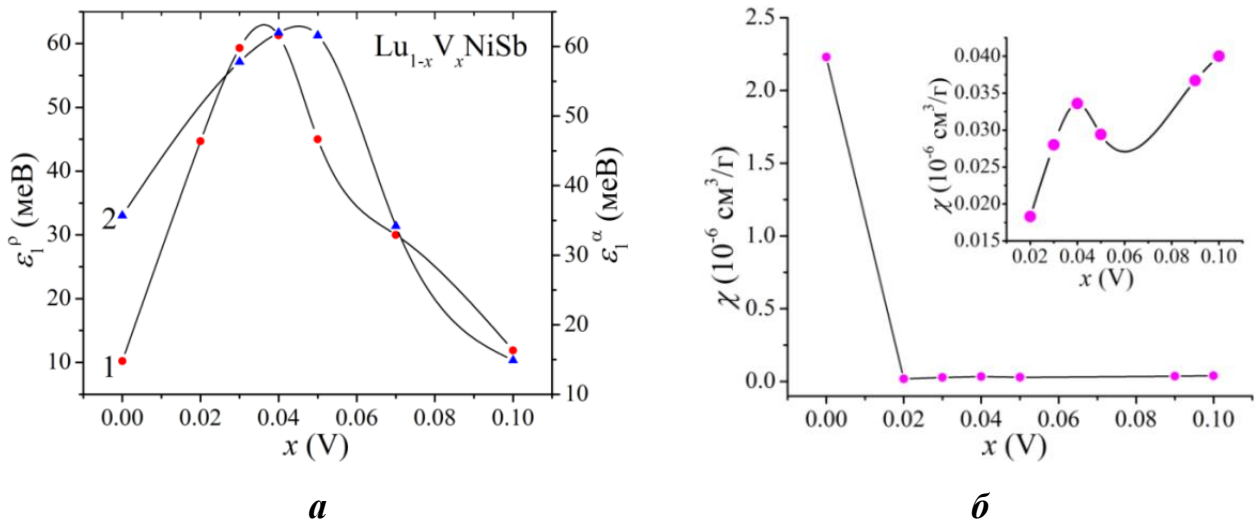


Рис. 3.33. Концентраційна залежність енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) (а) та магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (б) термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

Функція перетворення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ напівпровідникового матеріалу зі складом $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ (рис. 3.32) відображає присутність двох акцепторних зон, а також донорної зони, про яку йшлося при обговоренні рентгеноструктурних досліджень. Збільшення за температур $T=80\text{--}190$ К значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ є свідченням того, що у термометричному матеріалі $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ виникають донорні стани і при низьких температурах.

У свою чергу, екстремум залежності $\alpha(1/T, x)$ за $T \approx 190$ К є свідченням того, що донорні стани генеруються з більшою швидкістю, ніж акцепторні. Це може вказувати на виснаження акцепторних станів ε_A^1 , які існували у базовому напівпровіднику LuNiSb . Оскільки швидкість генерування донорів переважає швидкість генерування акцепторів то за температури $T \approx 294$ К відбувається зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$. Збільшення від'ємних значень коефіцієнта термо-ерс за температур $T=294\text{--}316$ К є наслідком того, що змінився тип електропровідності напівпровідника з діркового на електронний.

Мінімум на залежності $\alpha(1/T, x)$ за $T \approx 294$ К вказує на початок іонізації акцепторів в акцепторній зоні ε_A^2 , яка виникла у результаті витіснення атомами V атомів Ni та виснаження донорної зони. Повна компенсація напівпровідникового

термометричного матеріалу $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ має місце при $T \approx 346$ К. Саме за цієї температури коефіцієнт термо-ерс змінює знак з від'ємного на додатний. Однак за $T > 346$ К вільні дірки знову визначають провідність напівпровідника. Оскільки у напівпровіднику $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x > 0,07$, за низьких температур ми не спостерігаємо стрибкового механізму переносу заряду, що може відбуватися при близькості (на відстані $k_B \cdot T$) рівня Фермі ε_F та краю зони провідності ε_C . Як результат, хвильові функції домішкових станів перекриваються поблизу рівня Фермі ε_F . У напівпровіднику $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x > 0,07$, присутні значні концентрації вільних електронів.

Експериментальні дослідження магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ показали, що зразки як сполуки LuNiSb , так і термометричного матеріалу за всіх концентрацій є парамагнетиками Паулі (рис. 3.33б). А тому цілком логічною є одночасна зміна функцій перетворення опору $\rho(x, T)$ (рис. 3.34а), коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 3.34б) та магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (рис. 3.33б), що зумовлено зміною густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$.

Функції перетворення питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за різних концентрацій та температур показані на рис. 3.34. Ріст питомого опору $\rho(x, T)$ за концентрацій $x = 0 - 0,03$ у напівпровіднику діркового типу провідності є можливим лише за умови зменшення концентрації дірок. Такою причиною є генерування у донорів, які захоплюють дірки. Це приводить до збільшення ступеня компенсації, про що свідчить зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$, отриманої із залежностей $\alpha(1/T, x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 3.32). Значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^\alpha(x)$ є пропорційне ступеню компенсації напівпровідникового матеріалу. Як видно з рис. 3.33, при концентрації домішки $x = 0 - 0,03$ енергія активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ збільшується через появу донорів.

Результати електрокінетичних та енергетичних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ при складах домішкових атомів V $x = 0 - 0,03$ відповідають результатам дослідження кристалічної структури чутливих термоелементів. Досліджуючи поведінку

періоду комірки термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ ми показали, що період зростає за згаданих вище концентрацій. Причиною такого збільшення значень $a(x)$ може бути зайняття домішковими атомами кристалографічної позиції атомів Ni.

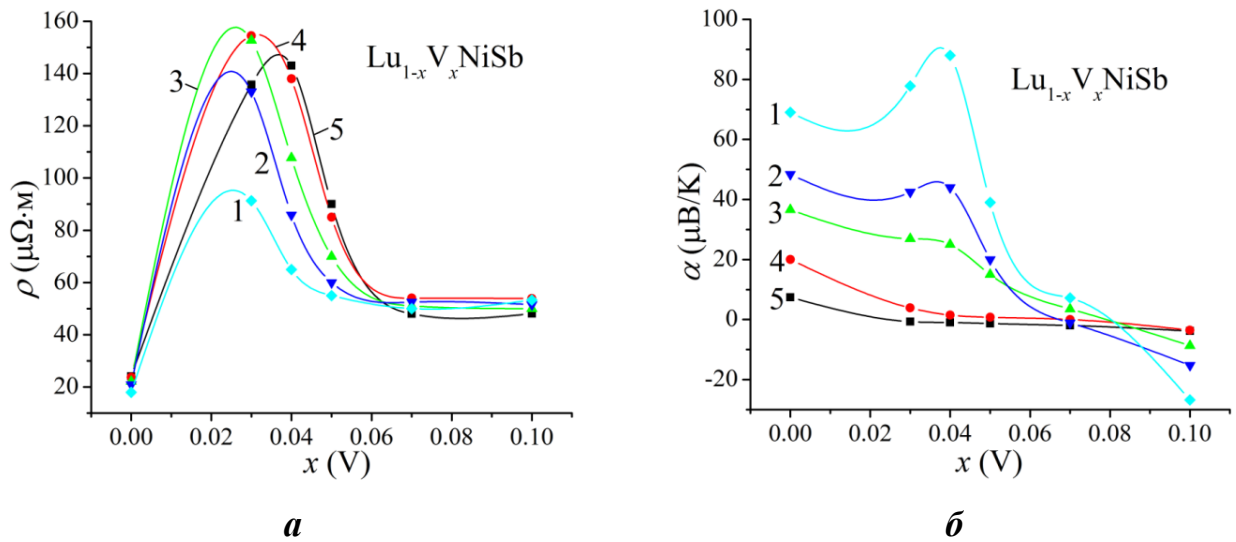


Рис. 3.34. Функції перетворення опору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за температур: 1 – $T=380\text{ K}$; 2 – $T=300\text{ K}$; 3 – $T=250\text{ K}$; 4 – $T=160$; 5 – $T=80\text{ K}$

Заміщення домішковими атомами V атомів Ni має привести до утворення акцепторних дефектів та акцепторних станів у забороненій зоні напівпровідника. Однак результати експериментальних вимірювань вказують на утворення донорних станів. Більше того, функція перетворення зміни коефіцієнта термо-ерс термо-ерс $\alpha(x, T)$ засвідчує, що число акцепторів є більшим, ніж донорів.

За концентрації $x=0,04$ та температурі $T=80\text{ K}$ функція перетворення опору від концентрації за різних температур $\rho(x, T)$ містить максимум. Зростання температури досліджуваних чутливих елементів супроводжується дрейфом утвореного максимуму на залежності $\rho(x, T)$ ліворуч. Іншими словами, даний максимум проявляється за меншого числа домішки. Будь-який максимум на залежності функції перетворення електроопору чи термо-ерс свідчить про динамічну зміну в напівпровіднику носіїв електричного струму різного знака. Оскільки екстремум на функції перетворення $\rho(x, T)$ проявляється за менших концентрацій домішки при збільшенні температури, то це викликане термічним закидом електронів чи дірок у зони неперервних енергій. При цьому збільшується

загальне число носіїв електричного струму. Така поведінка функції перетворення $\rho(x,T)$ матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за концентрацій домішки $x > 0,03$ однозначно свідчить, що електропровідність термометричного матеріалу збільшується аж до $x=0,07$ (рис. 3.32).

Отже, можемо констатувати, що матеріал чутливого елемента зі складом $\text{Lu}_{0,93}\text{V}_{0,07}\text{NiSb}$ є легованим і компенсованим завдяки наявності у напівпровіднику електронів та дірок. У такому разі при зростанні концентрації домішки V за концентрацій $x > 0,07$ відбувається перекомпенсація напівпровідникового матеріалу і електрони стають основними носіями електричного струму. Присутність у напівпровіднику великого числа електронів є причиною незначних змін функції перетворення $\rho(x,T)$ (рис. 3.34a).

Підсумовуючи результати комплексного дослідження термометричних матеріалів чутливих елементів перетворювачів температури $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, можемо констатувати, що результати кінетичних досліджень знаходяться у відповідності до результатів досліджень кристалічної структури. Зокрема, це стосується того, що домішкові атоми V одночасно заміщають як атоми Lu, так і атоми Ni, що супроводжується утворенням у забороненій зоні напівпровідника енергетичних станів обох знаків. Отримані знання про зміни у кристалічній та електронній структурах термоелектричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ дозволили моделювати та отримати чутливі елементи перетворювачів температури зі стабільними та відтворюваними характеристиками, які практично не чутливі до дії зовнішнього магнітного поля.

Проведені дослідження термометричних матеріалів на основі базового напівпровідникового напівпровідника $p\text{-LuNiSb}$ дозволили провести моделювання та отримати низку чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з відтворюваними та стабільними властивостями у температурному інтервалі $4,2 \div 1300$ К. Легування напівпровідника $p\text{-LuNiSb}$ атомами Sc, Zr та V супроводжувалося упорядкуванням кристалічної структури термометричних матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ Lu_{1-}

$x\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, що привело до відтворюваності та стабільності властивостей перетворювачів.

Беручи до уваги, що чутливі елементи перетворювачів температури на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є парамагнетиками Паулі у діапазоні температур $4,2 \div 1300$ К, то їхні кінетичні властивості не зазнають видимих змін при роботі термоперетворювачів у середовищі магнітного поля.

У термометричних матеріалах $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, з яких виготовлено чутливі елементи термоперетворювачів, у залежності від концентрації домішки вдалося отримати високі значення питомого опору, а коефіцієнт термо-ерс мав додатні або від'ємні значення. Останнє дозволило утворити від'ємну та додатну вітки термоелектричного перетворювача.

3.5. Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового напівпровідника $p\text{-LuNiSb}$

Наведені вище результати дослідження властивостей чутливих елементів перетворювачів температури на основі базового термометричного матеріалу $p\text{-LuNiSb}$ показали, що їхні термометричні характеристики є стабільними та відтворюваними за температур $T=4,2 \div 1300$ К [70–112]. Отримані результати комплексного дослідження чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є запорукою вирішення заявленої наукової проблеми розширення діапазону температурних вимірювань з одночасним покращенням їхніх характеристик, зокрема, метрологічних та експлуатаційних. Ми наведемо, як приклад, для деяких чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів результати досліджень і їхні характеристики. Легування базового напівпровідника $p\text{-LuNiSb}$ атомами Sc, Zr та V дозволило за певних концентрацій отримати високі значення електроопору та термо-ерс за температур $T=4,2 \div 1300$ К.

Як зазначено у п. 2.3 нижня температурна межа становить $T=4,2$ К і є доволі умовною, оскільки були відсутні технологічні можливості отримання нижчих температур шляхом зменшення тиску парів гелію у криогенній установці. Верхня

межа температурних досліджень обмежена 1300 К також технологічними можливостями.

Запорукою стабільності та прогнозованості роботи отриманих чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є стабільність їхньої кристалічної структури. Така стабільність структури термометричних матеріалів була досягнута шляхом упорядкування структури базового напівпровідника $p\text{-LuNiSb}$ при легуванні атомами Sc, Zr та V, що є запорукою незмінності результатів вимірювання температури за температур $T=4,2\div 1300$ К. Залежно від типу та концентрації домішкових атомів Sc, Zr та V було отримано термометричні матеріали з додатними та від'ємними знаками термо-ерс. Ця обставина була використана для отримання термоелектричних перетворювачів (отримання двох віток термопари з різними знаками) для температурних вимірювань у діапазоні $T=4,2\div 1300$ К.

Основою термометра опору є зразки прямокутної форми розмірами $0,5\times 0,5\times 5$ (мм³), до яких було підведено мідні або платинові провідники. У випадку вимірювання температури до 450 К ми використовували чутливі елементи з мідними провідниками, а у випадку вимірювань до 1300 К – чутливі елементи з платиновими провідниками.

Температурні залежності (функції перетворення) електроопору задовільно моделюються за допомогою виразу $R(T)=R_0(1 + B^*_1T + B^*_2T^2 + B^*_3T^3 + B^*_4T^4 + B^*_5T^5)$ (Ом). У табл. 3.2, як приклад, наведено інтерполяційні коефіцієнти $R(T)$ для термоперетворювача на основі $\text{Lu}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$.

На рис. 3.35, як приклад, наведено функції перетворення термометра опору $\text{Lu}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$. Залежність опору від температури $R(T)$ (рис. 3.35) забезпечує однозначність вимірювань за температур $T=4,2\div 1300$ К, а температурний коефіцієнт опору (ТКО) становить $1,5\cdot 10^{-2}$ К⁻¹.

У роботі було виготовлено два типи чутливих елементів термоелектричних перетворювачів. Термоелектричні перетворювачі першого типу залежно від знака термо-ерс термометричного матеріалу були утворені термоелектричною парою платина-термометричний матеріал або платиноройд-термометричний матеріал.

**Значення коефіцієнтів формули $R(T)$ для термоперетворювача з
 $\text{Lu}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$**

R_0	21.00228
B_1	-0.03434
B_2	$6.29016 \cdot 10^{-5}$
B_3	$-1.01416 \cdot 10^{-7}$
B_4	$7.36563 \cdot 10^{-11}$
B_5	$-1.90989 \cdot 10^{-14}$
Коефіцієнт кореляції $C = 0.99985$	

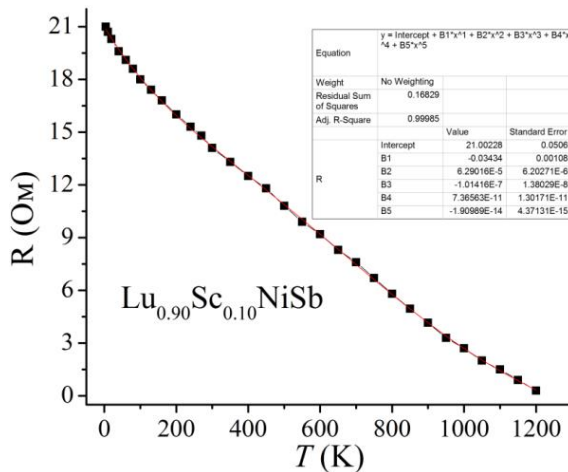
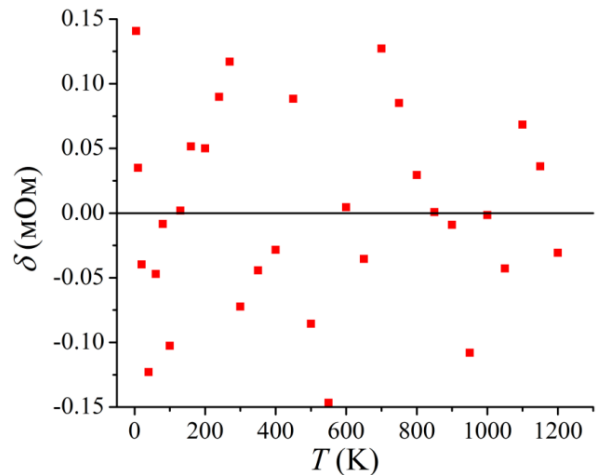
**a****б**

Рис. 3.35. Функції перетворення термометра опору $R(T)$ на основі $\text{Lu}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$ (а) та регулярних відхилень δ (б)

У табл. 3.3 наведено коефіцієнти інтерполяційного рівняння $E(T)$ чутливого елемента термоелектричного перетворювача $\text{Pt-Lu}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{NiSb}$, а на рис. 3.36 показано функції перетворення.

Можемо бачити, що експериментально отримана залежність термо-ерс від температури $E(T)$ термоелектричної пари $\text{Pt-Lu}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{NiSb}$ задовільно описується інтерполяційним рівнянням 5-го степеня і є гладкою кривою. Така поведінка термо-ерс $E(T)$ є запорукою однозначності температурних вимірювань за $T=4,2 \div 1300$ К.

Таблиця 3.3

**Інтерполяційне рівняння $E(T)$ чутливого елемента
термоперетворювача Pt-Lu_{0.96}V_{0.04}NiSb**

E_0	0.94768
B_1	0.07712
B_2	$3.64197 \cdot 10^{-4}$
B_3	$-5.52634 \cdot 10^{-7}$
B_4	$3.0701 \cdot 10^{-10}$
B_5	$-6.25933 \cdot 10^{-14}$
Коефіцієнт кореляції $C = 0,99995$	

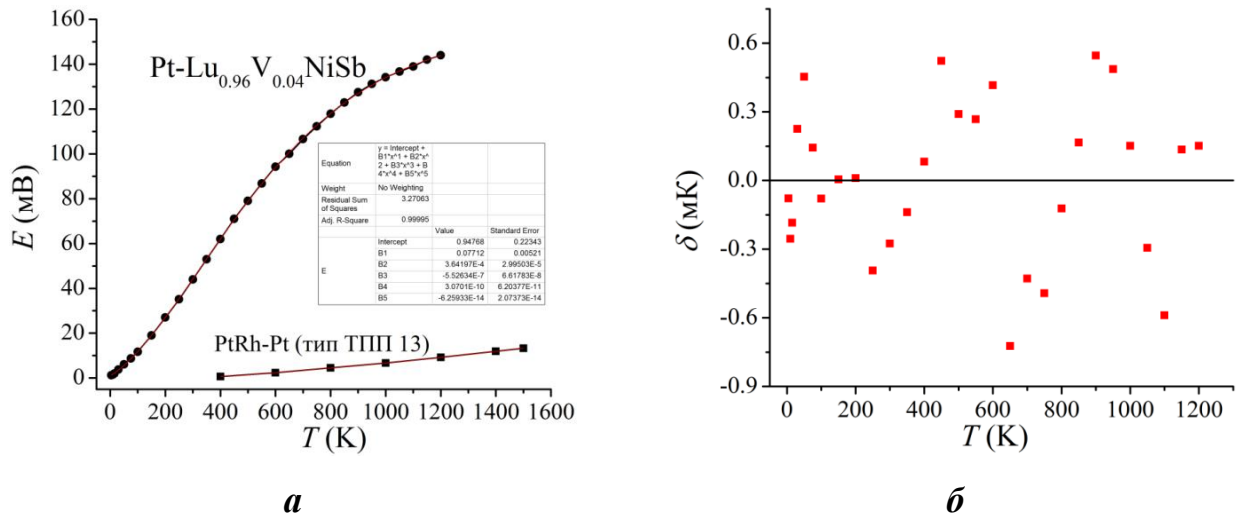


Рис. 3.36. Температурні залежності термо-ерс $E(T)$ (а) та регулярних відхилень δ (б) термоелектричного перетворювача Pt-Lu_{0.90}V_{0.10}NiSb

Термоелектричні перетворювачі другого типу утворені термоелектричною парою термометричний матеріал (М-1)-термометричний матеріал (М-2) і придатні для вимірювання температури у діапазоні 4,2–1300 К.

У табл. 3.4 наведено коефіцієнти інтерполяційного рівняння $E(T)$ чутливого елемента термоелектричного перетворювача Lu_{0.90}Sc_{0.10}NiSb-Lu_{0.99}Zr_{0.01}NiSb, а на рис. 3.37 показано функції перетворення.

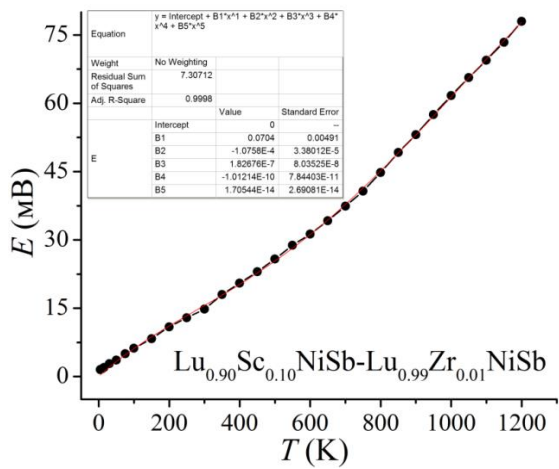
Можемо бачити, що експериментально отримана залежність термо-ерс від температури $E(T)$ термоелектричної пари Lu_{0.90}V_{0.10}NiSb-Lu_{0.96}V_{0.04}NiSb задовільно

описується інтерполяційним рівнянням 5-го степеня і є гладкою кривою. Така поведінка термо-ерс $E(T)$ є запорукою однозначності вимірювань за $T=4,2\div 1300$ К.

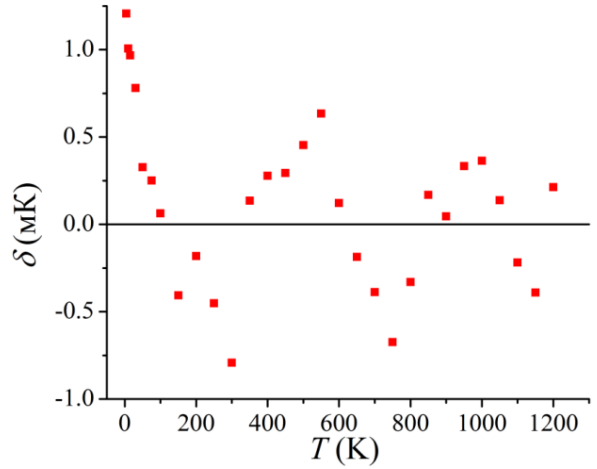
Таблиця 3.4

Інтерполяційне рівняння $E(T)$ чутливого елемента термоперетворювача $\text{Lu}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{NiSb}-\text{Lu}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{NiSb}$

$E(T) = E_0(1 + B_1^*T + B_2^*T^2 + B_3^*T^3 + B_4^*T^4 + B_5^*T^5)$ (мВ) $B_i = B_i^*/E_0$.	
E_0	-0.35374
B_1	0.0704
B_2	$-1.0758 \cdot 10^{-4}$
B_3	$1.82676 \cdot 10^{-7}$
B_4	$-1.01214 \cdot 10^{-10}$
B_5	$1.70544 \cdot 10^{-14}$
Коефіцієнт кореляції $C = 0.9998$	



a



б

Рис. 3.37. Температурні залежності термо-ерс $E(T)$ (а) та регулярних відхилень δ (б) термоелектричного перетворювача $\text{Lu}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{NiSb}-\text{Lu}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{NiSb}$

Як видно з представлених результатів досліджень чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів (табл. 3.5) температурні

залежності зміни значень електроопору та термо-ерс є гладкими кривими, що забезпечує однозначність вимірювань температури.

Таблиця 3.5

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

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

Високі значення амплітуди зміни кінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є запорукою високої точності температурних вимірювань. Досліджені чутливі елементи термоелектричних перетворювачів мають високу чутливість та швидкодію до температурних коливань, яка перевищує усі відомі промислові термомпари.

Температурний коефіцієнт опору отриманих та досліджених чутливих елементів термометрів опору на основі термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є більшим від термометрів опору, виготовлених з

металів. Більшими значеннями ТКО володіють лише термоперетворювачі на основі напівпровідників, однак вони обмежені відносно низьким діапазоном температур і не забезпечують температурні вимірювання за $T=4,2\div 1300$ К.

Дослідження часової стабільності (ΔT) характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ у залежності від числа циклів нагрів-охолодження у діапазоні $T=300\div 1300$ К показало, що значення електроопору та термо-ерс після 25 циклів нагрів-охолодження залишалися незмінними за непевності $\pm 0,045$ К та $\pm 0,05$ К, відповідно. Отже, отримані чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів володіють стабільними та відтворюваними термометричними характеристиками у часовому (впродовж року) та температурному ($T=300\div 1300$ К) діапазонах [70–112].

3.6. Висновки РОЗДІЛУ 3

1. *Вперше* експериментально встановлено закономірності функцій перетворення отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлених з термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс у широкому температурному діапазоні. Часова стабільність та відтворюваність термометричних характеристик отриманих чутливих елементів досліджувалася шляхом вимірювання зміни значень електроопору та термо-ерс на протязі календарного року після 25 циклів нагрів-охолодження в інтервалі $300\div 1300$ К. Було встановлено, що значення електроопору та термо-ерс залишалися незмінними за непевності значень $\pm 0,02$ К та $\pm 0,03$ К, відповідно, що дозволяє рекомендувати їх для температурних вимірювань.

2. *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками за температур $4,2\text{--}1300$ К, в яких термоелектрична пара формувалася за участі провідників з досліджених

термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. Залежно від знака термо-ерс провідників з досліджених термометричних матеріалів формувалася термоелектрична пара **платина-термометричний матеріал, платиноройд-термометричний матеріал або термометричний матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2)**. Отримані чутливі елементи термоелектричних перетворювачів підвищують чутливість у $3\div 5$ разів, а також дозволяють одним термометром вимірювати температуру в діапазоні 4,2–1300 К. Відношення термо-ерс термоперетворювачів з отриманих чутливих елементів до діапазону температурних вимірювань перевищують сучасні промислові термопари. Чутливі елементи термоелектричних перетворювачів, виготовлених з провідників термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, можуть використовуватися для температурних вимірювань за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі в діапазоні температур 4,2–1300 К.

3. *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термометрів опору з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками за температур 4,2–1300 К, виготовлених з досліджених термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, з однозначними залежностями та високими значеннями температурного коефіцієнта опору (ТКО), що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром в діапазоні температур 4,2–1300 К. ТКО отриманих чутливих елементів термометрів опору у 4-6 разів перевищує ТКО чутливих елементів, виготовлених з металів, а відомі напівпровідникові термометри опору не застосовуються для вимірювання середніх та високих температур. Чутливі елементи термометрів опору, виготовлені з термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, можуть використовуватися для температурних вимірювань за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі в діапазоні температур 4,2–1300 К.

РОЗДІЛ 4

МОДЕЛЮВАННЯ, ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ

ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТЕРМОМЕТРІВ ОПОРУ ТА

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ БАЗОВИХ

ТЕРМОМЕТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ErNiSb ТА TmNiSb

Одним із способів отримання чутливих елементів термоперетворювачів є запровадження новітніх термометричних матеріалів, отриманих легуванням базових напівпровідникових термометричних матеріалів p -ErNiSb та p -TmNiSb домішковими атомами, уведеними у кристалічну структуру напівпровідника замість атомів Er або Tm [70–112]. Оскільки базові напівпровідникові матеріали володіють високими значеннями електроопору та коефіцієнта термо-ерс, то це слугує передумовою для формування чутливих елементів термоперетворювачів зі стабільними та відтворюваними термометричними характеристиками у температурному інтервалі 4,2–1300 К. Беручи до уваги, що у базових напівпровідникових матеріалах p -ErNiSb та p -TmNiSb коефіцієнт термо-ерс α має додатні значення, це також створює передумови для отримання термометричних матеріалів з від’ємними значеннями термо-ерс. У такому разі це буде використано для формування віток термопар у термоелектричних перетворювачах.

Комплексне дослідження особливостей структурних, енергетичних та кінетичних характеристик базового напівпровідникового термометричного матеріалу p -ErNiSb та p -TmNiSb виявило наявність у них структурних дефектів [70–112]. Наприклад, для сполуки ErNiSb найбільш *оптимальним* є варіант просторового розташування атомів, який можна представити наступною формулою: Ni(4c)=92,65% Ni + 1,35% Er + 6% Vac; Er (4a)=100% Er; Sb(4b)=100% Sb. Наявність вакансій у позиціях атомів Er та Ni у кристалічній структурі базового напівпровідника ErNiSb приводить до утворення у забороненій зоні напівпровідника два енергетичні рівні (зони) акцепторної природи ε_A^{Er} та ε_A^{Ni} з різною глибиною залягання. З іншого боку, оскільки структурні дефекти

одночасно мають місце у кристалографічних позиціях $4a$ та $4c$ базових напівпровідників p -ErNiSb та p -TmNiSb, то це створює певні особливості при отриманні чутливих термометричних матеріалів шляхом легування. Саме для цього необхідно вивчити механізм входження домішкових атомів у структуру базових термометричних матеріалів p -ErNiSb та p -TmNiSb. Нижче будуть наведені результати досліджень, які дозволили отримати термометричні матеріали на основі p -ErNiSb та p -TmNiSb і побудувати на їхній основі чутливі елементи термоперетворювачів зі стабільними та відтворюваними характеристиками.

4.1. Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

4.1.1. Дослідження структурних та термодинамічних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Для перевірки існування термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за умови повного заміщення атомів Er на Sc (неперервного твердого розчину заміщення) проведено математичне моделювання у наближенні DFT поведінки періоду комірки $a(x)$ за концентрацій $x=0-1,0$ (рис. 4.1, крива 1).

Для встановлення механізмів електропровідності термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,10$, проведено комплексне вимірювання електрокінетичних та енергетичних властивостей напівпровідника. Знання про механізми провідності дозволять визначити умови отримання самих матеріалів шляхом сплавлення компонентів в електродуговій печі.

Для порівняння з розрахованими значеннями періоду $a(x)$ на рис. 4.1, крива 2, наведено також експериментальні результати значення періоду комірки a для базових напівпровідникових термометричних матеріалів ErNiSb та ScNiSb, взяті у роботах [1, 7]. Можемо бачити, що розрахована та експериментально отримані залежності періоду комірки $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ не перетинаються і є паралельними

прямими. Отриманий результат засвідчує високу точність використаних методів моделювання властивостей термометричних матеріалів.

Математичне симулювання поведінки періоду $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 4.1, крива 1) виконане за умови, коли атоми займають відповідні до структурного типу MgAgAs позиції (структура упорядкована). Проте результати попередніх досліджень сполук ErNiSb та ScNiSb [1, 7] показали існування значного числа вакансій у різних позиціях. Наявність значного числа вакансій (структурних дефектів) приводить до деформації кристалічної структури. У свою чергу, деформування кристалічної структури приводить до зміни відстані між атомами. З цієї причини на рис. 4.1 має місце не співпадіння розрахованої та експериментально отриманої залежностей $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

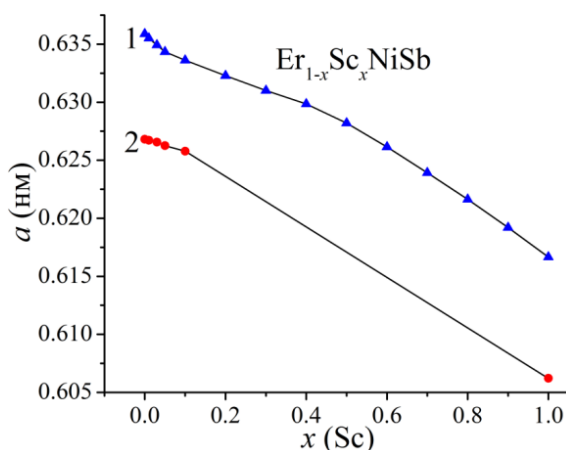


Рис. 4.1. Зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за результатами математичного моделювання (1) та експерименту (2)

Утворення напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ витісненням атомами Sc атомів Er у кристалографічній позиції $4a$ неодмінно знайде своє відображення змінами електронної структури напівпровідника. При легуванні напівпровідника $p\text{-ErNiSb}$ домішковими атомами Sc ($3d^14s^2$) спочатку відбувається заповнення вакансій у позиції $4a$, що зменшить їхнє число. А це, у свою чергу, приведе до перерозподілу електронної густини та зміни електронної структури матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. З іншого боку, заміщення атомів Er ($5d^06s^2$) на Sc ($3d^14s^2$), які мають більше d -електронів,

приведе до утворення донорних дефектів та домішкових донорних станів у забороненій зоні напівпровідника.

Отже, результати моделювання структурних характеристик матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ дозволяють припустити упорядкованість його кристалічної структури.

A priori, виходячи з міркувань, що сполуки ErNiSb та ScNiSb кристалізуються в одному структурному типі MgAgAs , було зроблено припущення про можливість існування неперервного твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (100% заміщення у структурі сполук атомів Er на Sc і навпаки). Опосередковано на можливість існування неперервного твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ вказувала доволі плавна зміна розрахованих значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 4.1). Адже можливість синтезувати неперервний твердий розчин $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ дозволяє отримати широку лінійку термометричних матеріалів з пивною та прогнозованою зміною його кінетичних характеристик.

Для дослідження можливості отримання термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-1,0$ у вигляді неперервного твердого розчину було проведено математичне симулювання поведінки вільної енергії, яку називають потенціалом Гельмгольца $\Delta G(x)$ (рис. 4.2a). Можемо бачити, що в районі концентрації домішкових атомів Sc , $x \approx 0,1$, на залежності $\Delta G(x)$ присутній для всіх температур можливого гомогенізуючого відпалу зразків, вказуючи на межу розчинності атомів Sc у структурі сполуки ErNiSb . Наявність цього мінімуму свідчить, що заміщення у сполуці ErNiSb атомів Er на атоми Sc є енергетично вигідним лише до концентрації домішкових атомів Sc , $x \approx 0,1$.

Отже, результати моделювання поведінки термодинамічного потенціалу Гіббса $\Delta G(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ дозволяють стверджувати, що не існує необмеженої розчинності атомів Sc у структурі базового напівпровідника ErNiSb , а концентрація домішкових атомів Sc , $x \approx 0,1$, свідчить про кінець твердого розчину. Зі збільшенням числа домішкових атомів Sc , $x > 0,10$, відбувається розпад фази. При цьому експериментальні дослідження розподілу компонентів, хімічний та фазовий склад зразків будуть вказувати на нібито існування твердого розчину, однак дане твердження є хибним. Цікавим є той факт, що моделювання поведінки

ентропії змішування S (рис. 4.2б) навіть за гіпотетичної температури $T=4000$ К показують відсутність повної розчинності атомів Sc в $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

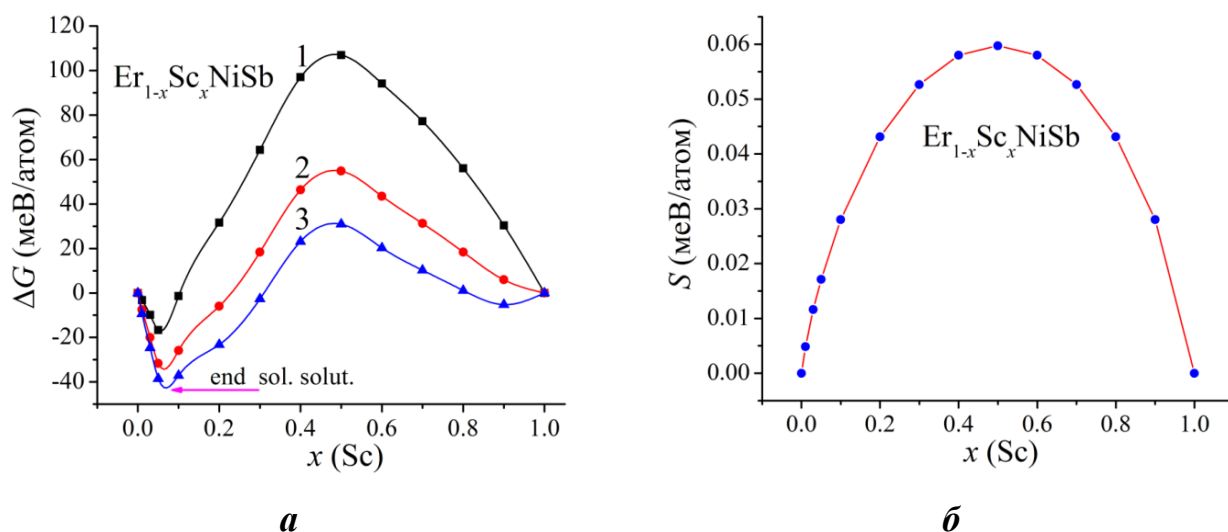


Рис. 4.2. Зміна значень термодинамічного потенціалу Гіббса $\Delta G(x)$ (а) та ентропії змішування $S(x)$ компонентів (б) $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$: 1 – $T=0$ К; 2 – $T=873$ К; 3 – $T=1073$ К; 4 – $T=1273$ К;

У даному контексті доцільно повернутися до результатів експериментальних досліджень подібного напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ [70–112]. Так виглядає, що автори при дослідженні $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ не здійснили термодинамічного моделювання, що є причиною непереконливих висновків.

Рентгенівський спектральний аналіз поверхні матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти. Проте, рентгеноструктурні та рентгенофазові дослідження термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ не виявили додаткових піків на дифрактограмах зразків включно до складу $x=0\text{--}0,10$, індексуються у структурному типі MgAgAs [8] і не містять слідів інших фаз (рис. 4.3а). Отримані результати свідчать про однорідність зразків $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Оскільки атомний радіус Sc ($r_{\text{Sc}}=0,164$ нм) є менший за такий в Er ($r_{\text{Er}}=0,176$ нм) логічним є зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 4.3б). З наведених результатів структурних досліджень випливає, що при $x>0,03$ нахил залежності $a(x)$ є

практично постійним, що є підставою вважати існування заміщення атомами Sc атомів Er, а також заповнення вакансій у позиції $4a$.

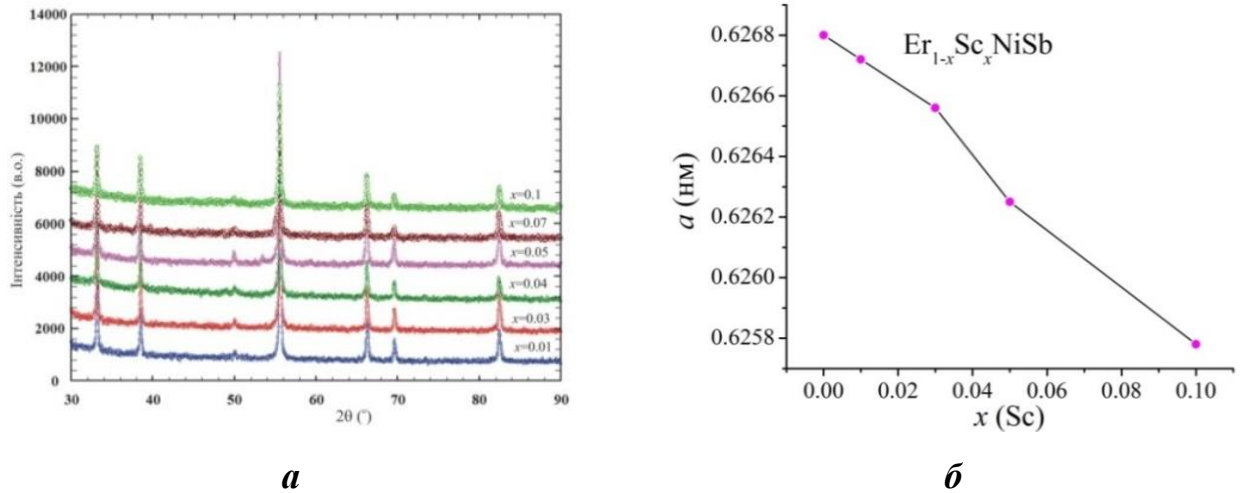


Рис. 4.3. Рентгенівські відбиття (*a*) та поведінка $a(x)$ (*б*) термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Уточнення кристалічної структури $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ не встановило факту розупорядкування кристалічної структури. Головно це викликане незначними концентраціями атомів Sc у структурі термометричного матеріалу. Наведені нижче результати експериментальних досліджень термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ та чутливих елементів термоперетворювачів на його основі покажуть відповідність результатів моделювання реальним процесам.

4.1.2. Моделювання енергетичних властивостей матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ для упорядкованого варіанту структури

Для моделювання енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, зокрема поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 4.4) та поведінка його електроопору $\rho(x, T)$ (рис. 4.5) для упорядкованого варіанту структури, в якій атоми Er у позиції $4a$ заміщаються атомами Sc.

Отриманий результат моделювання електронної структури базового напівпровідника ErNiSb не узгоджується з результатами експериментальних

досліджень [1], які виявили додатній знак $\alpha(T)$ за всіх досліджених температур.

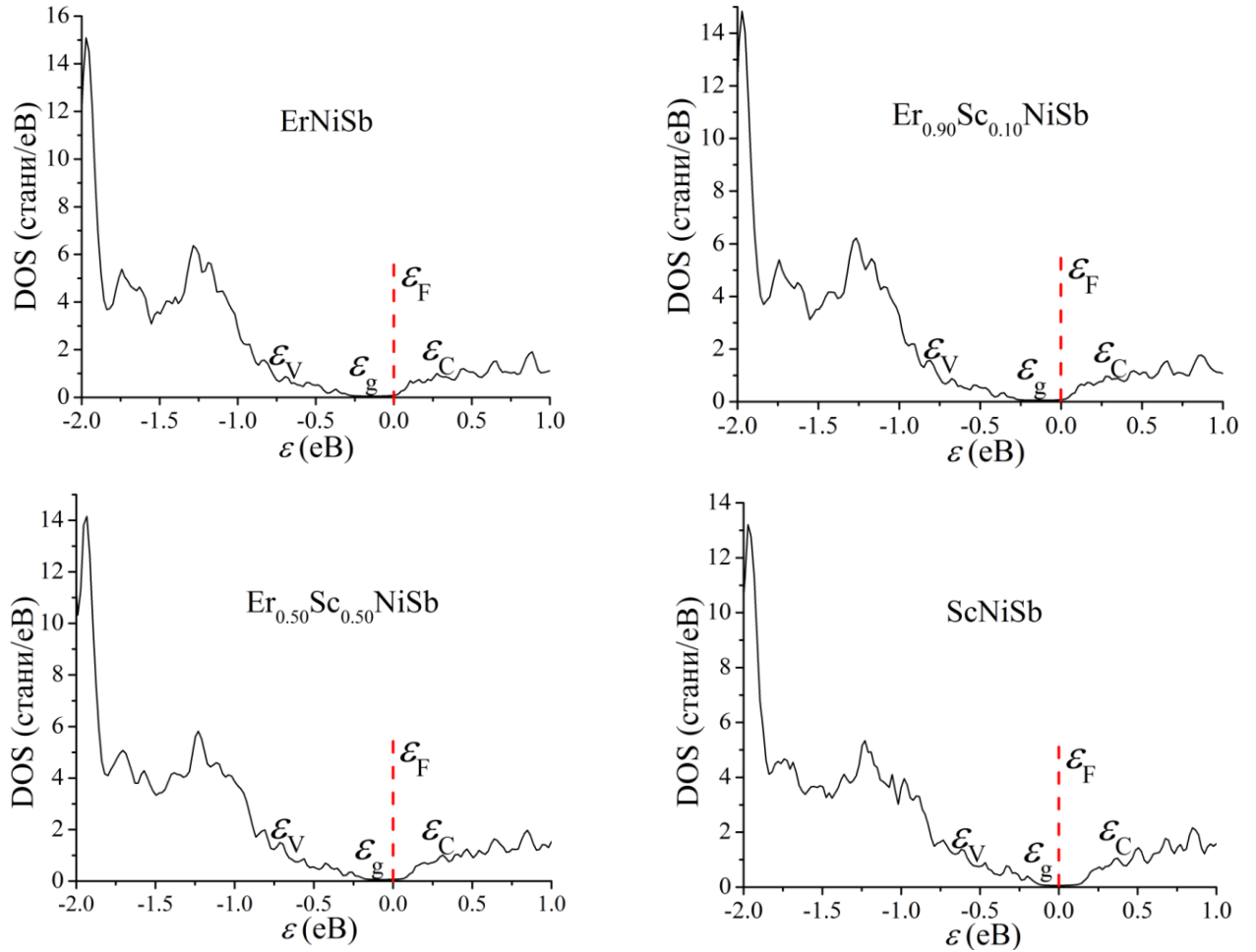


Рис. 4.4. Розрахунок густини розподілу електронних станів DOS термометричного матеріалу $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ для упорядкованої структури

Може виникнути запитання як до коректності використаного методу моделювання електронної структури напівпровідника, коли при обчисленнях ми враховували лише зовнішні електронні оболонки всіх атомів твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, а також до результатів експериментальних досліджень. Адже термометричні матеріали на основі базових напівпровідників RNiSb володіють високою чутливістю до режимів термічної обробки (температура та тривалість відпалу). З іншого боку, неузгодженість результатів експериментальних досліджень базового напівпровідника ErNiSb та моделювання електронної структури може бути породжена невпорядкованістю його кристалічної структури, коли можливими є часткове атомами не своїх кристалографічних позицій. З

огляду на отриманий результат дане питання потребує додаткових експериментальних та теоретичних досліджень.

За більших концентрацій атомів Sc число генерованих акцепторів переважатиме концентрацію неконтрольованих донорних станів. При цьому число дірок буде більшим за число електронів. Це зумовить дрейф рівня Фермі ε_F до валентної зони ε_V термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, яку перетне за певних концентрацій домішки: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал.

При вимірюваннях поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ повинна відбутися зміна знаку. Окрім того, при заходженні рівня Фермі ε_F у валентну зону напівпровідника ε_V відбудеться металізація електропровідності. Результати експериментальних досліджень $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ покажуть відповідність цих розрахунків реальним процесам у напівпровіднику. Як видно з рис. 4.4, заміщення атомів Er на Sc генерує у напівпровіднику структурні дефекти акцепторної природи і вже за найменших концентрацій домішкових атомів Sc рівень Фермі ε_F починає дрейфувати від зони провідності ε_C у глибину забороненої зони ε_g . У гіпотетичному напівпровіднику зі складом $\text{Er}_{0.50}\text{Sc}_{0.50}\text{NiSb}$ рівень Фермі ε_F розташується близько середини забороненої зони ε_g . Така поведінка рівня Фермі ε_F є свідченням найбільшого стану компенсації, що зумовлене близькістю концентрацій донорів та акцепторів. Підхід рівня Фермі ε_F до середини забороненої зони ε_g має супроводжуватися стрімким зростанням значень питомого опору $\rho(x, T)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, оскільки відбувається зменшення числа вільних електронів через їхнє захоплення акцепторами.

Розрахувавши електронну структуру термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ можемо також провести моделювання поведінки його електроопору $\rho(x, T)$ (рис. 4.5), оскільки значення $\rho(x, T) \sim 1/\text{DOS}$.

Можемо бачити, що за концентрації домішкових атомів Sc, $x > 0,03$, значення електроопору стрімко зростають, що може бути використано для виготовлення електрорезистивних засобів вимірювання температури. Проведені експериментальні вимірювання кінетичних властивостей матеріалів чутливих

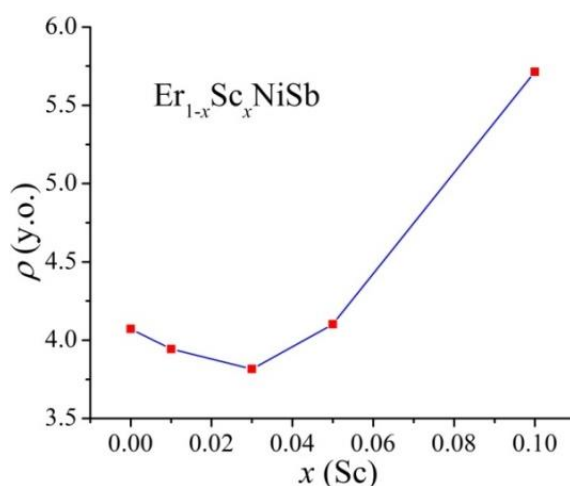


Рис. 4.5. Розрахунок зміни значень питомого опору ρ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

елементів перетворювачів температури на базі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ покажуть відповідність результатів моделювання реальним процесам.

4.1.3. Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Функції перетворення опору ρ та коефіцієнта термо-ерс α за різних температур та концентрацій матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ наведені на рис. 4.6 та 4.7. Як можемо бачити з рис. 4.6, для зразків $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ залежності $\ln(\rho(1/T))$ є характерними для напівпровідників [19] і апроксимується за допомогою відомого співвідношення (3.1), а залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ описуються відомим виразом (3.2) [18].

Поведінка залежності опору від температури $\ln(\rho(1/T))$ для всіх концентрацій термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ показує, що на залежностях наявні високотемпературні активаційні ділянки за високих температур (рис. 4.6). З цього можемо зробити висновок, що рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні. Оскільки знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ є додатним, то рівень Фермі ε_F лежить біля краю валентної зони ε_V (рис. 4.6 та 4.7). Такий висновок знаходить своє відображення у результатах математичного симулювання електронної структури $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ у діапазоні досліджених концентрацій домішки Sc (рис. 4.4). У свою чергу, наявність низькотемпературної активаційної ділянки на залежності $\ln(\rho(1/T))$ у p - ErNiSb з енергією активації $\varepsilon_3^p=0,4$ меВ є доказом наявності у

напівпровіднику донорів, породжених дефектами структури термометричного матеріалу. У той же час у термометричних матеріалах $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ зі складами $x=0,01$ та $x=0,03$ ми не спостерігали активацію. Очевидно, що мало місце перекриття хвильових функцій домішкових акцепторних станів.

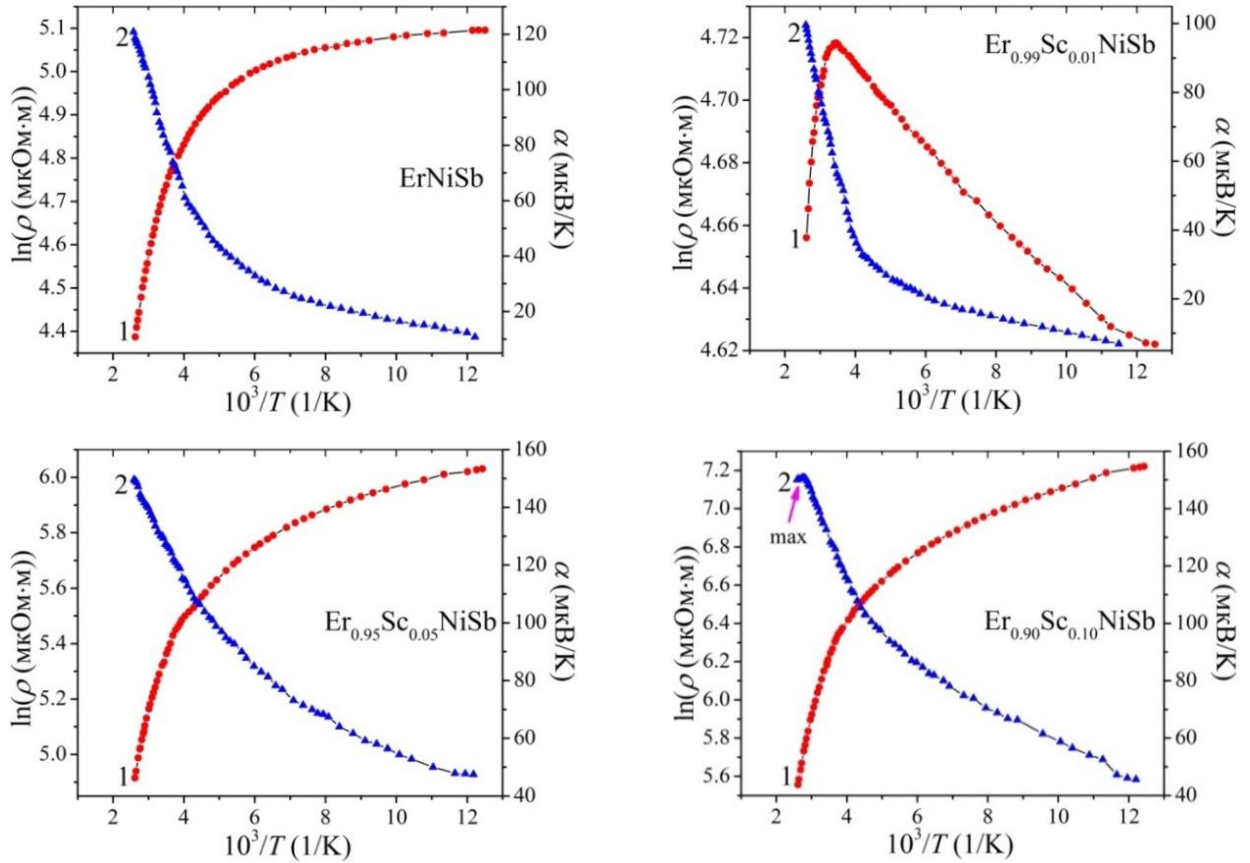


Рис. 4.6. Функції перетворення опору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) термометричних матеріалів $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Про збільшення концентрації дірок носіїв у $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ у діапазоні $x=0\text{--}0,03$ можемо судити по поведінці функції перетворення опору $\rho(x, T)$ і коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 4.7). Легування базового напівпровідника незначною концентрацією домішки Sc за температури зрідженого азоту супроводжується падінням у ~ 4 рази величин питомого опору $\rho_{x=0}=163,3$ мкОм·м, $\rho_{x=0.01}=101,7$ мкОм·м та $\rho_{x=0.03}=44,8$ мкОм·м. Також спостерігається спадання величини коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$: $\alpha_{x=0}=120,9$ мкВ/К, $\alpha_{x=0.01}=98,3$ мкВ/К та $\alpha_{x=0.03}=71,2$ мкВ/К. Оскільки досліджуваний термометричний матеріал є напівпровідником діркового типу електропровідності, то зменшення значень кінетичних

коєфіцієнтів є можливим, якщо у напівпровіднику генеруються акцепторні стани, які постачають вільні електрони. У той же час механізм генерування акцепторних станів є не зрозумілим у випадку термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ зі складом $x=0-0,03$.

Якби атоми Sc ($r_{\text{Sc}}=0,164$ нм) бодай частково займали позицію 4с атомів Ni ($r_{\text{Ni}}=0,124$ нм), то ми мали би отримати збільшення значень періоду комірки $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 4.3б). Однак рентгеноструктурні дослідження такого зростання періоду не виявили.

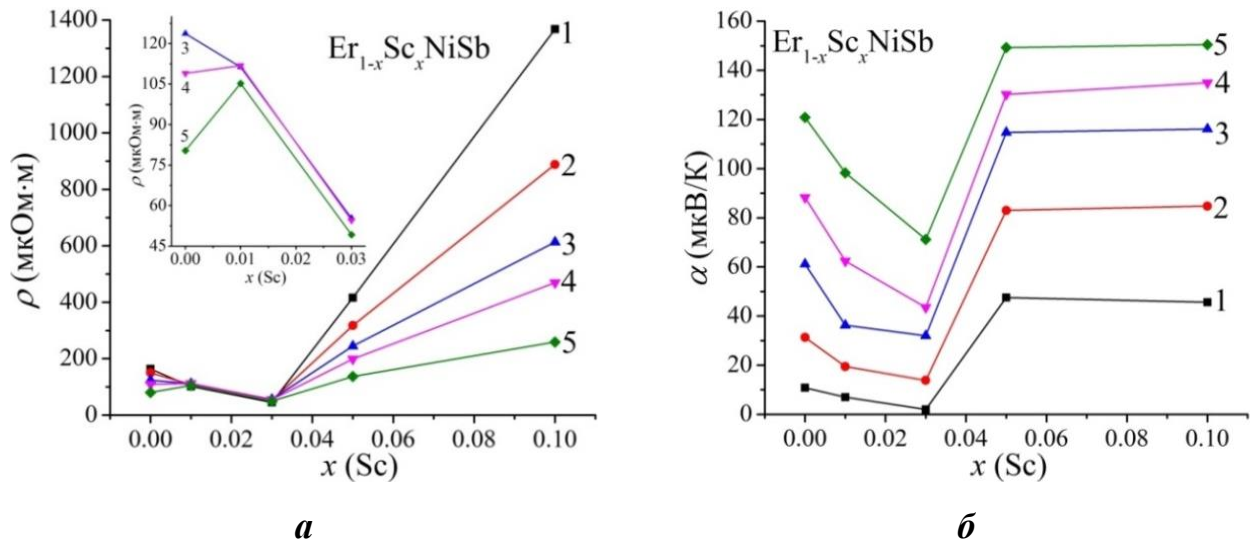


Рис. 4.7. Функції перетворення опору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) чутливих елементів на основі $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$: 1 – $T=80$ К, 2 – $T=160$ К, 3 – $T=250$ К, 4 – $T=300$ К, 5 – $T=380$ К

На стрімке збільшення концентрації акцепторів у $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за незначних концентрацій атомів Sc вказує також характер зміни значень енергії активації дірок ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівень протікання валентної зони ε_V (рис. 4.8). Легування $p\text{-ErNiSb}$ домішковими атомами Sc з концентрацією $x=0,01$ приводить до дрейфу рівня Фермі ε_F у напрямку валентної зони. Так, якщо в $p\text{-ErNiSb}$ глибина його залягання становила 45,4 меВ, то при $x=0,01$ рівень Фермі ε_F вже лежить на відстані 13,6 меВ від краю валентної зони. Враховуючи, що поведінку рівня Фермі ε_F визначає баланс донорних та акцепторних станів напівпровідника,

то його зміщення до валентної зони ε_V вказує на збільшення числа акцепторних станів.

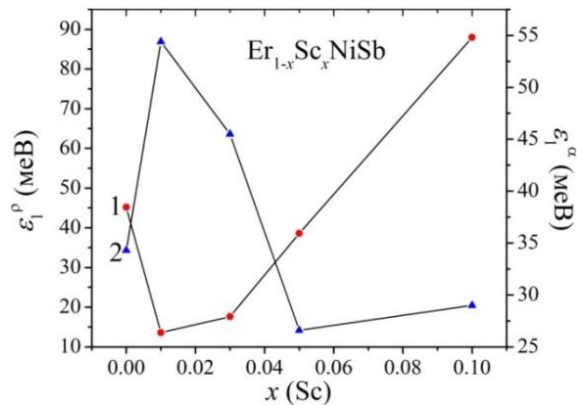


Рис. 4.8. Функція перетворення енергій активації ε_1^p (1) та ε_1^α (2) матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

З ростом числа домішкових атомів Sc, наприклад, до 0,03, рівень Фермі ε_F віддалився від краю валентної зони у глибину забороненої зони на величину 17,1 мевБ. Така поведінка рівня Фермі ε_F може бути спричинена виключно донорними станами. Вище ми констатували, що донорні дефекти та відповідні їм донорні стани утворюються при витісненні домішковими атомами Sc атомів Er основної матриці напівпровідника. Однак число таких заміщень є невеликим, про що свідчить відсутність на функціях перетворення стрибкової ε_3^p . А це означає, що кількість акцепторних станів за концентрацій $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,03$, є суттєво більшою, ніж концентрація донорних станів.

При значних концентраціях домішки Sc у $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x \geq 0,03$, характеристики напівпровідника зазнають суттєвих змін. На функціях перетворення питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ виникають активаційні ділянки, засвідчуючи збільшення концентрації донорних станів. Доказом цього є поведінка рівня Фермі ε_F , зміну якого може описати лінійна залежність (рис. 4.8). Так виходить, що рівень Фермі ε_F рухається у глибину забороненої зони напівпровідникового термометричного матеріалу з наступною швидкістю: $\varepsilon_1^p(x=0,05)=58,6$ мевБ та $\varepsilon_1^p(x=0,10)=88,1$ мевБ. Свого часу за результатами моделювання електронної структури ми передбачали подібну рівня Фермі ε_F при

утворенні домішкових донорних станів. Збільшення концентрації донорних станів супроводжується виснаження акцепторних станів ε_A^{Er} при заповненні домішковими атомами вакансій у позиції $4a$. Така структурна зміна веде, з одного боку, до зменшення акцепторних станів, а з іншого – породжує домішкові донорні стани ε_D^{Sc} .

Функції перетворення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (рис. 4.6) термометричного матеріалу $p\text{-Er}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$ також свідчать про генерування донорних станів.

Функції перетворення опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ у термометричному матеріалі $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за концентрацій $x \geq 0,03$, (рис. 4.7) додатково показують, що у напівпровіднику виникають донорні стани. За концентрацій термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0,03\text{--}0,10$, електроопір збільшується. Зокрема, за $T=80$ К $\rho_{x=0,03}=44,8$ мкОм·м до $\rho_{x=0,10}=1367,8$ мкОм·м. Оскільки ми працюємо з напівпровідником діркового типу електропровідності, то збільшення значень опору можуть спричинити лише донорні стани, які виникають при витісненні атомами Sc атомів Er. Про коректність зробленого висновку свідчить зміна значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x \geq 0,03$.

Проведений об'єм моделювання та експериментальних досліджень чутливих елементів термоперетворювачів на основі напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ не дозволяє однозначно стверджувати про механізми генерування акцепторів на незначних концентраціях Sc. Дослідження зразків $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ з вищими концентраціями Sc внесли корективи в спосіб адаптації атомів у кристалічній структурі базового напівпровідника ErNiSb . Адже результат моделювання електронної структури базового ErNiSb для упорядкованого варіанту структури (рис. 4.4) не узгоджується з результатами експерименту (рис. 4.6), коли за всіх досліджених температур коефіцієнт термо-ерс $\alpha(T)$ мав додатні значення.

Може виникнути запитання як до коректності використаного методу моделювання електронної структури матеріалів чутливих елементів, коли при обчисленнях ми враховували лише зовнішні електронні оболонки всіх атомів

твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, а також до результатів експериментальних досліджень. Адже термометричні матеріали на основі базових напівпровідників RNiSb володіють високою чутливістю до режимів термічної обробки (температура та тривалість відпалу). З іншого боку, неузгодженість результатів експериментальних досліджень базового термометричного матеріалу ErNiSb та моделювання його електронної структури може бути породжена невпорядкованістю його кристалічної структури, коли можливим є часткове зайняття атомами не своїх позицій. З огляду на отриманий результат дане питання потребує додаткових досліджень. Виходить, що результати математичного симулювання властивостей термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ і, зокрема, напрямок та швидкість руху рівня Фермі ε_F потребують суттєвого корегування. Причому, це пов'язано з розумінням особливостей кристалічної структури термометричного матеріалу. Усунення проблеми проведено запровадженням методу оптимізації моделі структури та властивостей термометричного матеріалу у співставленні з результатами математичного моделювання цих властивостей.

4.1.4. Уточнення моделей кристалічної та електронної структур матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Математичне моделювання електронної структури проводять на основі рентгеноструктурних досліджень, зокрема, даних про період елементарної комірки, ступеня заповненості вузлів кристалічної ґратки та наявності вакансій різного виду. На симетрію кристалу термометричного матеріалу впливають зміни у просторовому розташуванні атомів, які також є причиною змін електронної структури, зокрема, розподілу густини електронних станів.

Тому наявність кореляції у поведінці рівня Фермі ε_F , які отримано при моделюванні енергетичних властивостей, з напрямом та швидкістю Фермі ε_F , отриманих з результатів електрокінетичних досліджень, дає підстави вважати, що модель просторового розташування атомів в елементарній комірці термометричного матеріалу відповідає реальному стану речовини.

Знаючи на основі експерименту напрям та швидкість руху рівня Фермі ε_F як

енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання валентної зони ε_V p - $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 4.9, вставка), розраховують баланс донорних та акцепторних енергетичних станів у забороненій зоні, який відповідає напрямку та швидкості дрейфу Фермі ε_F , максимально близький до енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$.

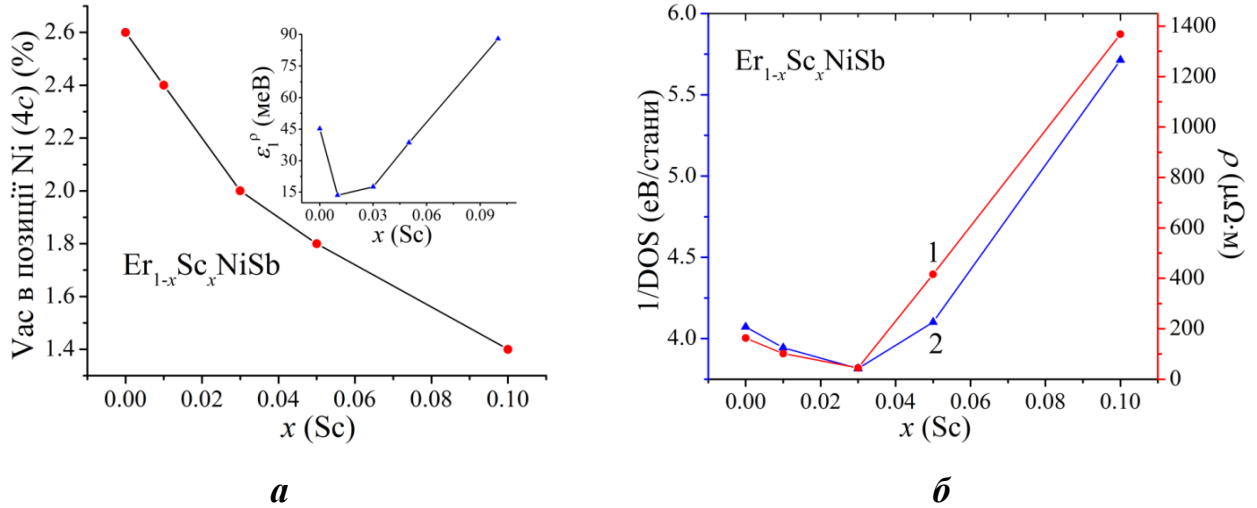


Рис. 4.9. Моделювання числа вакансій у позиції атомів Ni (**a**) та функція перетворення електроопору при температурі $T=80$ К: 1 – результат експерименту, 2 – результат моделювання (**б**) p - $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Вставка рис. **a**: зміна енергії активації ε_1^p з рівня Фермі ε_F у валентну зону $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Моделювання DOS здійснено для усіх можливих випадків: як для повністю упорядкованої структури, так і за наявності структурних розупорядкувань. Моделювання показало, що присутність вакансій у позиціях атомів Er та Ni у найбільшій мірі відповідає реальному стану кристалічної структури базового напівпровідника. Виявилось також, що число вакансій у кристалографічній 4c атомів Ni є у два рази більшою, ніж у кристалографічній позиції 4a атомів Er (рис. 4.9a). Отримане співвідношення числа вакансій було таким самим, як і у випадку напівпровідникового термометричного матеріалу p - $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, що також узгоджується з результатами експерименту.

Володіючи динамікою структурних перетворень у термометричному матеріалі p - $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, можемо моделювати поведінку його кінетичних характеристик. На рис. 4.9б наведено функція перетворення опору $\rho(x, T)$ p - $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, одержана з результатів кінетичних досліджень, поведінка якої є

близькою до результатів моделювання $1/\text{DOS}(\varepsilon_F)$ (крива 2).

На рис. 4.10, як приклад, представлено результати розрахунків DOS $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, що адекватно відображає ступінь його компенсації. З рис. 4.10 також видно, що рівень Фермі ε_F в $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ при всіх концентраціях домішкових атомів Sc мало змінює своє розташування відносно рівня протікання валентної зони ε_V . Зазначимо, що за такого розташування рівня Фермі ε_F коефіцієнт термоерс матиме додатні значення.

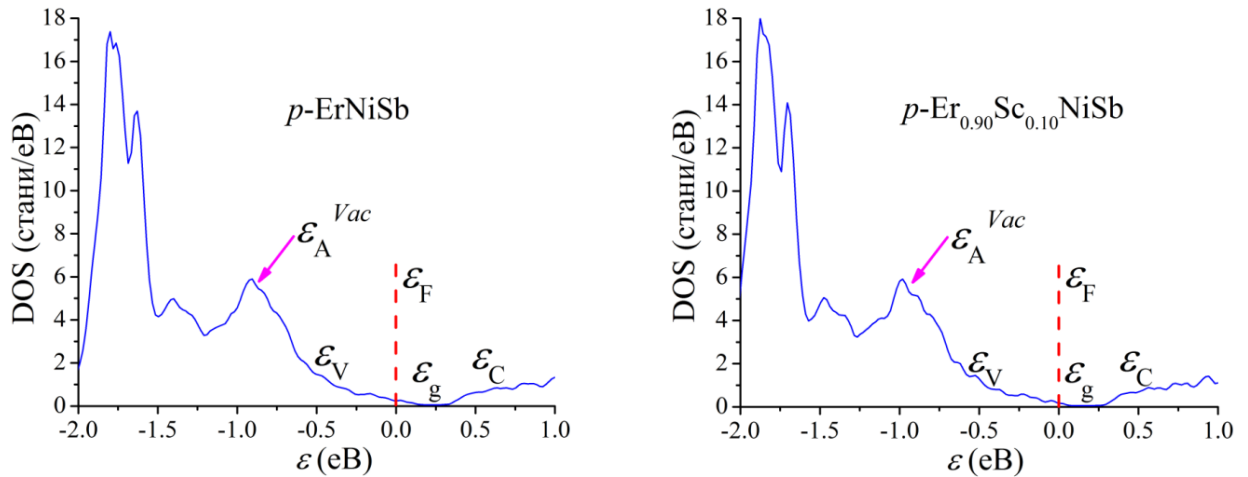


Рис. 4.10. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за умови існування вакансій у позиціях 4a та 4c

Підсумовуючи результати даного пункту досліджень можемо зазначити, що моделюванням зміни значень вільної енергії $\Delta G(x)$ встановлено енергетичну доцільність існування напівпровідникового термометричного матеріалу $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiS}$, $x=0-0,10$. Зі збільшенням числа домішкових атомів термометричний матеріал не існує. Встановлено, що кристалічна структура базового напівпровідникового матеріалу $p\text{-ErNiSb}$ містить вакансії в позиціях атомів Er та Ni. Присутність вакансій у кристалічній структурі напівпровідника породжує акцепторні дефекти та домішкові акцепторні стани. Показано, що кількість вакансій у позиціях атомів Ni у два рази є більшою, ніж у позиції атомів Er. Таке співвідношення вакансій також присутнє і в термометричному матеріалі $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Уведення до структури базового напівпровідникового матеріалу $p\text{-ErNiSb}$ атомів Sc відбувається витісненням Er, так і заповненням вакансій.

Одночасно атоми Ni повертаються у власну кристалографічну позицію, що є причиною упорядкованого розташування атомів в термометричному матеріалі p -Er_{1-x}Sc_xNiSb. При заповненні вакансій генеруються донорні енергетичні стани, що збільшує концентрацію електронів та ступінь компенсації напівпровідника, що змінює положення рівня Фермі ε_F та механізми електропровідності.

Отже, дослідження структурних, термодинамічних енергетичних та кінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу p -Er_{1-x}Sc_xNiSb, $x=0-0,10$, дозволило зрозуміти механізми структурних та енергетичних перетворень та моделювати і отримати чутливі елементи перетворювачів температури зі стабільними та відтворюваними характеристиками.

4.2. Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу Er_{1-x}Zr_xNiSb

4.2.1. Дослідження структурних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі Er_{1-x}Zr_xNiSb

Рентгеноструктурні дослідження зразків чутливих елементів перетворювачів температури на основі Er_{1-x}Zr_xNiSb показали, що отримані дифрактограми зразків індексуються у структурному типі MgAgAs [8]. На отриманих дифрактограмах не виявлено слідів інших сполук. Ренгеноспектральні дослідження поверхні чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів Er_{1-x}Zr_xNiSb показали, що хімічний склад поверхні узгоджується зі складом шихти компонентів матеріалу.

Виходячи з того, що атом Er ($r_{Er}=0,178$ нм) має більший атомний радіус, ніж атом Zr ($r_{Zr}=0,160$ нм), ми прогнозували спад періоду комірки $a(x)$ Er_{1-x}Zr_xNiSb. Однак значення $a(x)$ Er_{1-x}Zr_xNiSb за концентрацій $x=0-0,02$ стрімко зростають (рис. 4.11). При збільшенні концентрації домішкових атомів Zr у діапазоні концентрацій $x=0,02-0,03$ період зменшується. При ще більших концентраціях атомів Zr за концентрацій $x=0,03-0,05$ значення $a(x)$ термометричного матеріалу

$\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ збільшуються, а при $x > 0,05$ – спадають. Така поведінка $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ є незвичною і ми приписали це відхиленням складу при виплавлянні термометричних матеріалів. Той факт, що рентгеноструктурні дослідження не зафіксували наявності іншої фази можна пояснити наявністю непевності ($\sim 3\%$) таких досліджень.

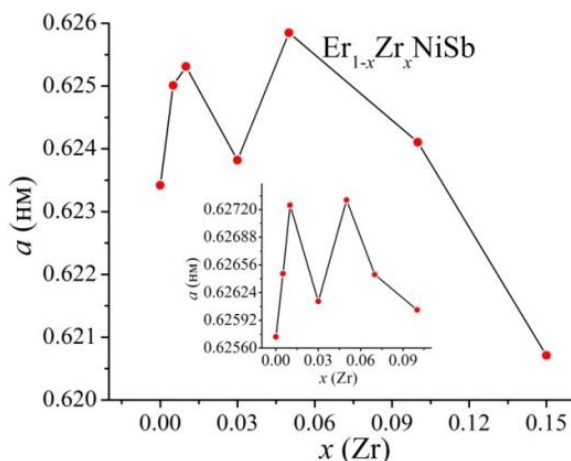


Рис. 4.11. Функція перетворення періоду комірки $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Вставка: зміна $a(x)$ у зразках термометричних матеріалів, отриманих у 2008 р.

Оскільки ми володіли такими самими за складом матеріалами чутливих елементів, отриманих близько 10 років тому, то виявили абсолютну схожість у поведінці періоду $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ (рис. 4.11). Цей експериментальний результат є неспростовним доказом того, що спостережувана поведінка $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ пов'язана з особливостями структурних змін у напівпровідниковому термометричному матеріалі.

Таким чином, зміна $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ дозволяє стверджувати, що домішкові атоми Zr, уведені у матрицю базового напівпровідникового термометричного матеріалу ErNiSb не лише заміщають атоми Er у кристалографічній позиції $4a$, але беруть участь у заміщенні, наприклад, атомів Ni.

Враховуючи, що атомний радіус Ni ($r_{\text{Ni}}=0,124$ нм) є найменшим у $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ ($r_{\text{Sb}}=0,159$ нм), то збільшення $a(x)$ матеріалу чутливого елемента на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ може бути спричинений лише одночасним частковим зайняттям домішковими атомами Zr кристалографічної позиції Ni. Так виглядає, що за концентрацій домішки $x=0,03-0,05$ зростання періоду комірки $a(x)$

термометричного матеріалу викликане заміщенням атомами домішки атомів Ni. А таке заміщення атомів Ni ($3d^8 4s^2$) атомами Zr ($4d^2 5s^2$) генерує акцептори, оскільки атом Zr містить менше d -електронів, а тому напівпровідниковий матеріал $Er_{1-x}Zr_xNiSb$, $x=0-0,02$, матиме дірковий тип електропровідності. Доказом цього можуть слугувати дані кінетичних досліджень, зокрема, коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$.

Спостережуване зменшення значень $\alpha(x)$ напівпровідникового термометричного матеріалу $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ за $x=0,02-0,03$ пов'язане з витісненням атомів Er ($4f^{12} 6s^2$) домішкою атомами Zr. Такі структурні перетворення $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ приведуть до появи донорних дефектів та відповідних домішкових донорних станів. А тому електрокінетичні дослідження повинні зафіксувати зміну знака коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$. Стосовно термометричних матеріалів $Er_{1-x}Zr_xNiSb$, $x>0,05$, коли період $\alpha(x)$ зменшується, то в напівпровіднику відбуваються схожі зміни. Враховуючи також дефектну будову подібної сполуки $ErNiSb$ (наявність вакансій у позиціях атомів Ni та Er, можемо припустити складний характер змін у різних позиціях твердого розчину $Er_{1-x}Zr_xNiSb$.

Результати дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей зразків $Er_{1-x}Zr_xNiSb$, $x=0-0,15$, а також їхнє математичне симулювання дозволять отримати інформацію про кристалічну та електронну структури термометричних матеріалів, яка відповідає їхній природі [70–112].

4.2.2. Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $Er_{1-x}Zr_xNiSb$

Функції перетворення електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів $Er_{1-x}Zr_xNiSb$, $x=0-0,10$, наведено на рис. 4.12 та 4.13. Функції перетворення $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ у діапазоні концентрацій $x=0-0,03$ містять активаційні ділянки. Така зміна електроопору свідчить, що досліджені термометричні матеріали є напівпровідниками, в яких рівень Фермі ϵ_F лежить у забороненій зоні. З іншого боку, різні знаки коефіцієнта термо-ерс за різних температур та концентрацій домішкових атомів є свідченням одночасної

присутності в напівпровіднику у різних концентраціях донорних та акцепторних дефектів та відповідних енергетичних станів у забороненій зоні. Оскільки функції перетворення питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ містять ділянки з активацією, обчислено значення енергій активації ε_1^p та ε_1^α .

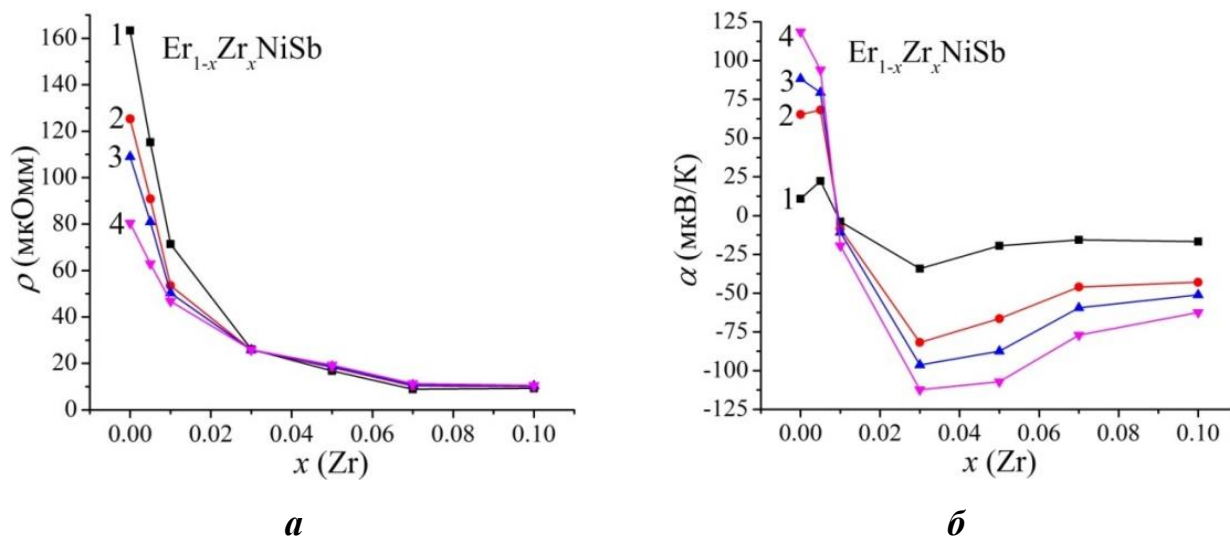


Рис. 4.12. Функції перетворення електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$: 1 – $T=80$ К, 2 – $T=250$ К, 3 – $T=300$ К, 4 – $T=380$ К

У базовому напівпровідниковому термометричному матеріалі ErNiSb коефіцієнт термо-ерс $\alpha(T, x)$ має додатні значення. З цього випливає, що у напівпровіднику рівень Фермі ε_F лежить біля валентної зони на відстані $\varepsilon_1^p=45,2$ меВ від рівня її протікання (рис. 4.14). Подібне розташування рівня Фермі ε_F мало місце при дослідженні сполук RNiSb ($R = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$) [5]. У такому разі логічним виглядає той факт, що у базовому напівпровіднику ErNiSb атоми Er можуть витіснити атоми Ni (~1%). Окрім того, близько ~6% кристалографічних позицій атомів Ni є незайнятими.

Як результат таких структурних перетворень у базовому напівпровіднику ErNiSb , останній буде володіти донорними та акцепторними станами. Оскільки концентрація акцепторних станів є більшою (~6% позицій незайняті), ніж концентрація донорних станів, то рівень Фермі ε_F лежатиме у забороненій зоні поряд з краєм валентної зони напівпровідника. А тому за такого електронного

стану напівпровідника знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ буде додатним. Результати експериментальних досліджень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс узгоджуються з такими висновками (рис. 4.12 та 4.13).

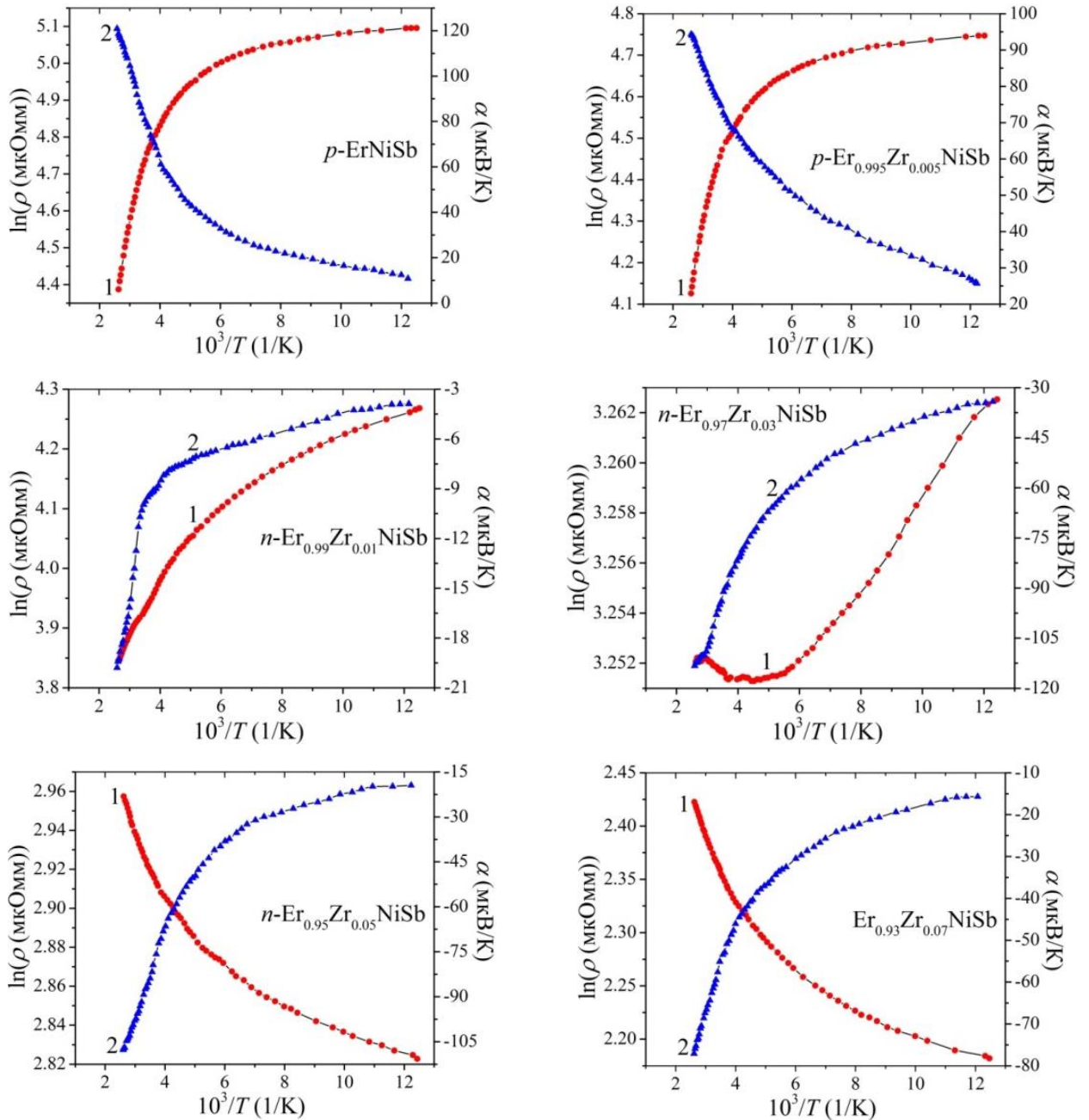


Рис. 4.13. Функції перетворення електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) матеріалів термоперетворювачів з $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Витіснення атомами домішки Zr атомів Er повинно було привести до появи та збільшення донорних дефектів та відповідних донорних станів у забороненій зоні напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Враховуючи, що базовий напівпровідник ErNiSb має дірковий тип провідності, то у $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

електроопір $\rho(x, T)$ буде збільшуватися у результаті збільшення ступеня компенсації напівпровідника. При цьому має відбутися зміна типу електропровідності напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, що зафіксує зміна знака термо-ерс $\alpha(T, x)$ з додатного на від'ємний.

Експериментальні вимірювання температурних та концентраційних залежностей кінетичних властивостей термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ показали, що при концентрації домішкових атомів Zr ($x=0,005$) знак коефіцієнта термо-ерс залишився додатним. Більше того, питомий опір $\rho(x, T)$ зменшився (рис. 4.12), а глибина залягання рівня Фермі ε_F відносно рівня протікання валентної зони зменшилася до $\varepsilon_1^p=39,8$ меВ (рис. 4.14).

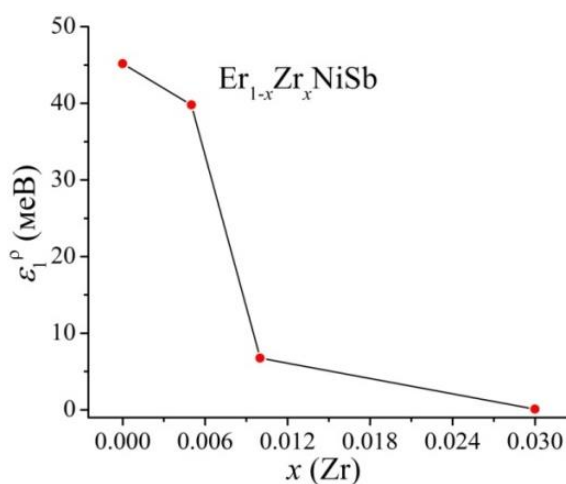


Рис. 4.14. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Отриманий результат є неочікуваним, оскільки таке у напівпровіднику p -типу є можливим, коли зростає концентрація акцепторних станів. А ми планували, що у напівпровіднику генеруватимуться донорні стани при витісненні домішковими атомами Zr атомів основної матриці напівпровідник Er. З цього також випливає, що вже за найменшої концентрації домішки ($x=0,005$) у забороненій зоні напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ утворилися, за невідомого поки механізму, домішкові акцепторні стани. Про це свідчать зміни енергій активації ε_1^p , як при концентрації домішкових атомів Zr, $x=0,005$, зменшилася до значення $\varepsilon_1^p = 17,5$ меВ (рис. 4.15, крива 1). Такій зміні в

електронній структурі напівпровідникового матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ передували зміни у кристалічній структурі, коли атоми Ni ($3d^84s^2$) були витіснені атомами Zr (Zr має менше число d -електронів, ніж Ni).

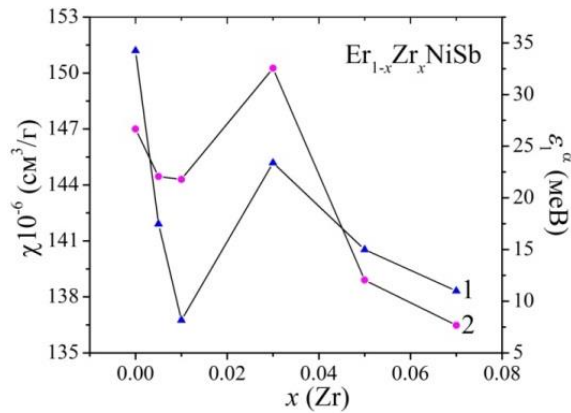


Рис. 4.15. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ (1) та магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (2) ($T=300$ К) чутливих елементів перетворювачів на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

З температурних залежностей функцій перетворення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ випливає, що у $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x=0,01$, маємо справу з напівпровідником електронного типу провідності. Це також означає, що відбулася зміна положення рівня Фермі ε_F , який тепер розташувався ближче до дна зони провідності (6,7 меВ). При додаванні домішки Zr електронний тип провідності напівпровідникового термометричного матеріалу є незмінним. При цьому відбувається металізація провідності, а зростання питомого електроопору викликане дією механізмів розсіювання носіїв струму. Така зміна механізму провідності напівпровідника $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ зумовлена входженням рівня Фермі ε_F у його зону провідності. Як результат, зменшується компенсація напівпровідника (баланс акцепторних та донорних станів у забороненій зоні), що знаходить своє відображення спаданням енергій активації ε_1^{α} (рис. 4.15).

Вимірювання магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за температури $T=300$ К (рис. 4.15, крива 2) підтверджують зроблений вище висновок. Дійсно, поведінка магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, значення якої пропорційні густині електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, до дрібниць повторює характер зміни значень енергій активації ε_1^{α} (рис. 4.15).

З наведених вище результатів комплексного дослідження напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ випливає, що він може бути використаний для створення ефективних чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів для роботи у широкому температурному діапазоні у термометричному матеріалі $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ дозволило моделювати та отримати чутливі елементи перетворювачів температури зі стабільними та відтворюваними характеристиками, які мало чутливі до дії зовнішнього магнітного поля. Парамагнетизм Паулі термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ є запорукою відтворюваності характеристик чутливих елементів перетворювачів температури у діапазоні температур $T=4,2\div 1000$ К за наявності зовнішнього магнітного поля [70–112].

Встановлено залежність швидкості генерування енергетичних рівнів та положення рівня Фермі ε_F від концентрації домішки Zr, що визначає механізм провідності $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

4.3. Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

Напівпровідникові термометричні матеріали, отримані шляхом легування базового напівпровідника $p\text{-TmNiSb}$ (стр. тип MgAgAs , пр. група $F\bar{4}3m$ [8]) атомами V є новим та перспективним класом термометричних матеріалів для виготовлення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. Для отримання чутливих елементів електрорезистивних та термоелектричних перетворювачів температури з прогнозованими та стабільними властивостями необхідно зрозуміти умови керування термометричними характеристиками матеріалів, з яких виготовлені чутливі елементи. Легування базового напівпровідника $p\text{-TmNiSb}$ супроводжується генеруванням у кристалічній структурі дефектів донорної і/або акцепторної природи, а в забороненій зоні ε_g з'являються відповідні енергетичні стани. Це дозволяє плавно змінювати значення електроопору та термо-ерс, а процес оптимізації

властивостей термометричного матеріалу стає прогнозованим з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

У даному контексті цікавим видається дослідження нового класу чутливих елементів термоперетворювачів, виготовлених з напівпровідникового матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$, коли до структури базового напівпровідника p - $TmNiSb$ уведено атоми V ($3d^34s^2$) витісненням атомів Tm ($5d^06s^2$). До слова, сполука $TmNiSb$ була виявлена при дослідженні фазових рівноваг у системі $Tm-Ni-Sb$, яка є напівпровідником p -типу [19].

Уведення до структури сполуки $TmNiSb$ атомів V повинно генерувати дефекти донорної природи (у V більше d -електронів, ніж у Tm), а в забороненій зоні ε_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ з'являться відповідні донорні стани. З іншого боку, оскільки атомний радіус V ($r_V=0,134$ нм) є менший, ніж Tm ($r_{Tm}=0,174$ нм) та близький до атомного радіусу Ni ($r_{Ni}=0,124$ нм), то утворення твердого розчину заміщення може супроводжуватися непрогнозованими змінами кристалічної та електронної структур. Саме це є предметом окремого дослідження. Адже знання особливостей динаміки кристалічної та електронної структур напівпровідника $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дозволяє відповідним легуванням генерувати енергетичні стани, що відповідатиме умовам отримання максимальних значень електроопору та термоерс [1, 7], а процес оптимізації властивостей буде прогнозованим. Представлені нижче результати дослідження структурних, термодинамічних, кінетичних та енергетичних властивостей матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x=0-0,06$, дозволить зрозуміти природу дефектів, що зробить процес оптимізації характеристик чутливих елементів прогнозованим.

4.3.1. Дослідження термодинамічних та структурних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Передусім важливо зрозуміти, а чи існує термометричний матеріал у вигляді твердого розчину заміщення $Tm_{1-x}V_xNiSb$, а якщо існує, то в яких межах? Іншими словами, чи є енергетично доцільним утворення термометричного матеріалу у

вигляді твердого розчину заміщення? Моделювання термодинамічних властивостей для гіпотетичного твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x=0-1,0$, у межах теорії функціоналу густини DFT. Таке моделювання визначить, чи енергетично вигідним є утворення напівпровідникового термометричного матеріалу. Для цього методами FLAPW та KKR проведено розрахунки зміни значень ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x=0-1,0$, (рис. 4.16а). Розрахунок методом FLAPW (пакет програм Elk) показує енергетичну доцільність існування розчинності у зразках $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x=0-0,06$ (рис. 4.16б).

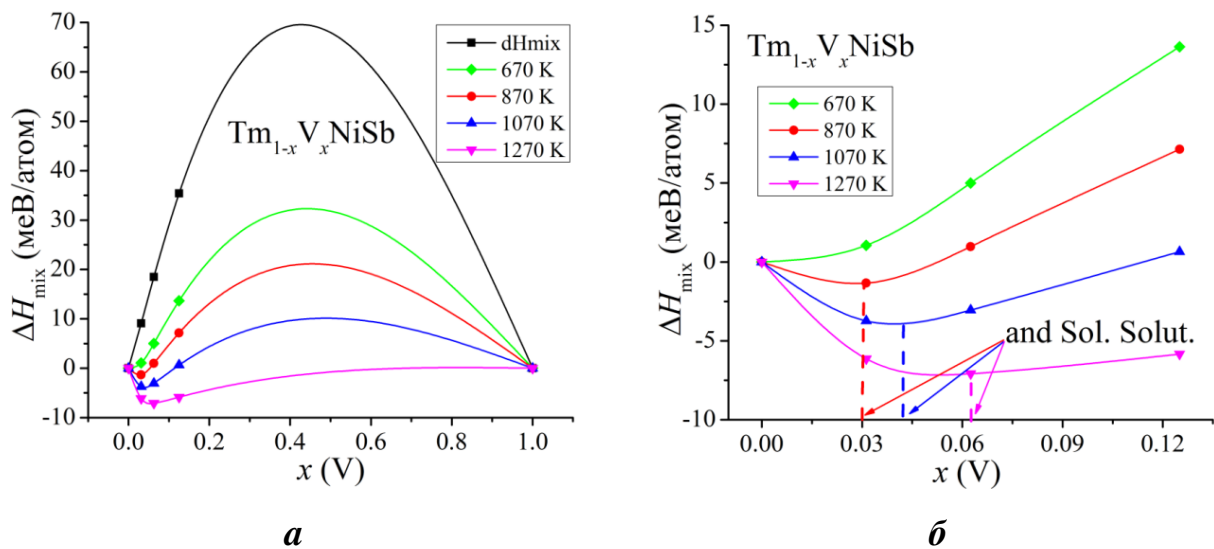


Рис. 4.16. Моделювання зміни ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ матеріалів чутливих елементів на основі $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Про це свідчать невисокі та від'ємні значення ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ за концентрацій $x=0-0,06$. З результатів моделювання випливає, що за концентрацій $x \leq 0,06$ значення ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ термометричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$ від'ємні та спадають. А це свідчить про енергетичну доцільність заміщення атомів Tm на V у структурі термометричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$. За більших концентрацій атомів V, $x > 0,06$, змінюється знак, а сама залежність $\Delta H_{mix}(x)$ зростає та змінює знак. А це вказує на енергетичну недоцільність за таких концентрацій утворення твердого розчину заміщення $Tm_{1-x}V_xNiSb$. При цьому буде відбуватися розшарування (спіноїдальний розпад фази), твердого розчину заміщення не існує.

Отже, виходячи з результатів моделювання ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ термометричного матеріалу $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ встановлено, що ця область обмежена концентрацією $x \leq 0,06$, в яку попадають досліджені матеріали для чутливих елементів термоперетворювачів.

Рентгеноструктурні дослідження термометричних матеріалів $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0,06$, дозволили встановити характер зміни періоду елементарної комірки $a(x)$. Виходячи з того, що атомний радіус Tm ($r_{\text{Tm}}=0,174$ нм) набагато більший за атомний радіус V ($r_{\text{V}}=0,134$ нм), ми очікували отримати спадання величини періоду $a(x)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ при витісненні домішковими атомами V атомів Tm. Оскільки атоми V ($3d^34s^2$) мають більшу кількість d -електронів, ніж атоми Tm ($5d^06s^2$), то таке заміщення повинно було генерувати у кристалічній структурі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ структурні дефекти донорної природи та відповідні їм домішкові донорні стани ε_D^1 у забороненій зоні ε_g напівпровідника.

Однак результати рентгеноструктурного аналізу твердого розчину $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ не показують, як очікувалося, монотонного зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 4.17). Так, на ділянці концентрацій $x=0-0,03$ значення періоду $a(x)$ збільшуються, проходять через максимум і за $x>0,03$ починають зменшуватися.

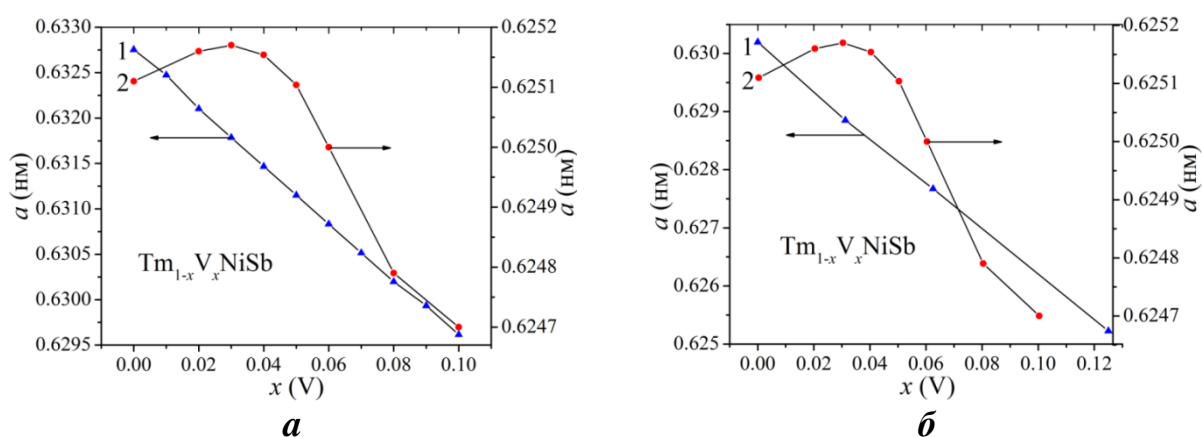


Рис. 4.17. Експериментально отримана зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ (2) матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ та розрахована методами ККР (1) (а) та VASP (1) (б)

Немонотонна зміна значень фундаментального структурного параметра твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є експериментальним доказом того, що атоми V , уведені до сполуки $TmNiSb$, не лише займають кристалографічну позицію атомів Tm , а також частково займають інші кристалографічні позиції. До слова, досліджуючи споріднений напівпровідниковий термометричний матеріал $Lu_{1-x}V_xNiSb$ ми отримали подібну поведінку періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 3.27). Дослідження показали, що в випадку $Lu_{1-x}V_xNiSb$ атоми V одночасно у різних співвідношеннях займали позиції атомів Lu та Ni , генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи.

Виходячи з геометричних міркувань можемо припустити, що збільшення періоду комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ на ділянці концентрацій $x=0-0,03$ одночасно могли спричинити два процеси:

а) часткове зайняття атомами V вакансій (V_{ac}) у кристалографічній позиції $4a$;

б) часткове заміщення домішковими атомами V атомів Ni , адже атомний радіус V ($r_V=0,134$ нм) є більший за атомний радіус Ni ($r_{Ni}=0,125$ нм).

У такому разі в електронній структурі напівпровідника $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x=0-0,03$ відбуватимуться наступні процеси:

а) зайняття атомами V вакансій у позиції $4a$, які виступали структурними дефектами акцепторної природи і генерували акцепторні стани, приведе до одночасної ліквідації дефектів акцепторної природи та породжує тепер дефекти донорної природи з появою у забороненій зоні ϵ_g відповідних донорних станів.

б) заміщення атомами V атомів Ni породжує у структурі термометричного матеріалу акцепторні стани, а в забороненій зоні напівпровідника формуються домішкові акцепторні стани, оскільки атом V ($3d^34s^2$) має менше d -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$).

Зменшення періоду елементарної комірки $a(x)$ у напівпровідниковому термометричному матеріалі $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x>0,03$ може спричинити лише заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Tm ($r_{Tm}=0,174$ нм) на атоми V ($r_V=0,134$ нм). При цьому у забороненій зоні напівпровідника Tm_{1-x}

$_{x}\text{V}_x\text{NiSb}$ утворюються домішкові донорні стани, оскільки будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи (V ($3d^34s^2$) має більше d -електронів, ніж атом Tm ($5d^06s^2$)).

Незначні концентрації домішкових атомів V та відносно невисока точність рентгеноструктурних досліджень не дозволили встановити факт упорядкування кристалічної структури напівпровідника. А тому ми свідомі того, що результати структурних досліджень не в повній мірі відображають можливі трансформації у структурі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. Тому наведені вище міркування стосовно змін у кристалічній структурі виходячи зі зміни періоду комірки $a(x)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ носять оціночний характер. Наведені нижче результати дослідження кінетичних та енергетичних властивостей $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ дозволять уточнити висновки щодо можливих змін у структурі термоелектричного матеріалу. На цій основі можна буде провести математичне симулювання властивостей термометричного матеріалу, що буде основою для оптимізації його кінетичних властивостей.

4.3.2. Моделювання енергетичних властивостей матеріалів чутливих елементів на основі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ для упорядкованого варіанту структури

Для моделювання поведінки енергії Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g , електрокінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ здійснено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованого та неупорядкованого варіантів кристалічної структури. Вище згадувалося, що сполука TmNiSb була виявлена при дослідженні фазових рівноваг у системі Tm-Ni-Sb і є напівпровідником p -типу [1, 7].

З іншого боку, дослідження електронної структури базового термометричного матеріалу доводять, що визначальну роль на зміну електронної структури відіграє співвідношення структурних дефектів акцепторної та донорної природи (ступінь компенсації напівпровідника). Виходячи з припущення, що кристалічна структура напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ упорядкована, за допомогою методів KKR (пакет програм AkaiKKR) та

FLAPW (пакет програм VASP) проведено моделювання розподілу густини електронних станів DOS.

На рис. 4.18 приведено розрахунки розподілу густини електронних станів DOS термометричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$ для упорядкованого варіанту структури (метод KKR, пакет програм AkaiKKR). Можемо бачити, що у базовому напівпровідниковому термометричному матеріалі $TmNiSb$ рівень Фермі ε_F лежить біля краю зони провідності ε_C , що є характерним для напівпровідників електронного типу провідності.

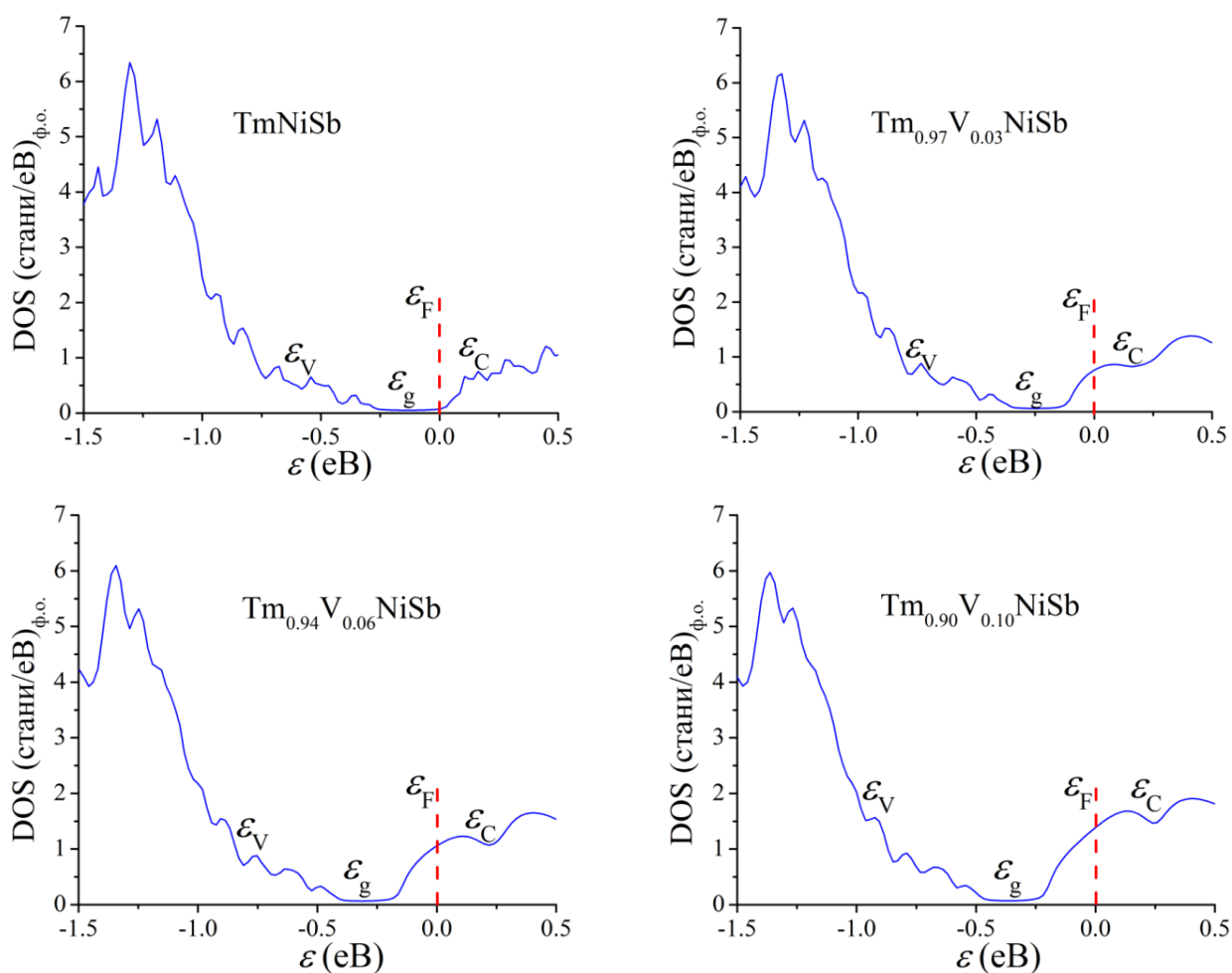


Рис. 4.18. Розрахунок DOS термометричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$ для упорядкованого варіанту структури (метод KKR, пакет програм AkaiKKR)

Отриманий результат не узгоджується з результатами експериментальних досліджень $TmNiSb$, які виявили додатні значення коефіцієнта термо-ерс α та

дірковий тип електропровідності, коли рівень Фермі ε_F лежить біля краю валентної зони ε_V [19].

Легування базового напівпровідника TmNiSb атомами V ($3d^34s^2$) шляхом заміщення у позиції 4с атомів атоми V ($3d^34s^2$), які володіють більшою кількістю d -електронів, ніж атоми Tm ($5d^06s^2$), супроводжується генеруванням у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ структурних дефектів донорної природи та відповідних донорних станів в забороненій зоні ε_g . При цьому, як видно з результатів моделювання (рис. 4.18) рівень Фермі ε_F підходить до краю зони провідності ε_C , яку згодом перетинає. За ще більших концентрацій атомів V рівень Фермі ε_F перетне край зони провідності ε_C та буде рухатися по зоні неперервних енергій. В експерименті на температурних залежностях електроопору зникнуть активаційні ділянки зміну значень опору з температурою визначатимуть не концентраційні ефекти, а ефекти розсіювання носіїв струму на дефектах структури.

Розрахунки для упорядкованого варіанту структури також показують, що генерування домішкових донорних станів у забороненій зоні ε_g напівпровідникового термометричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$ приводить до стрімкого збільшення густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (рис. 4.19).

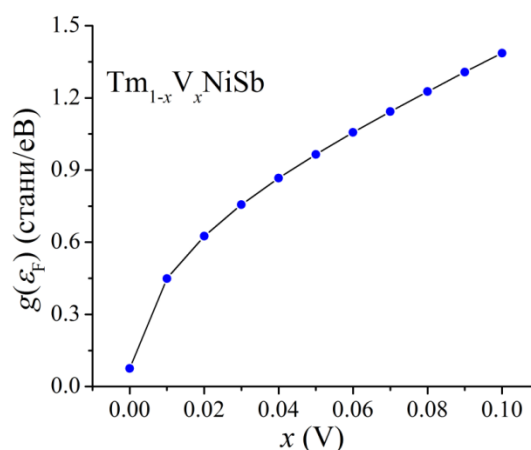


Рис. 4.19. Зміна значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ термометричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (метод KKR, пакет програм AkaiKKR)

Отриманий результат є зрозумілим, адже легування атомами V приводить до стрімкого збільшення донорних станів у $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Отже, моделювання

розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованого варіанту структури TmNiSb не узгоджуються з експериментом.

За допомогою методу FLAPW (пакет програм VASP) проведено моделювання DOS базового термометричного матеріалу TmNiSb (рис. 4.20) та матеріалу зі складом $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (рис. 4.21).

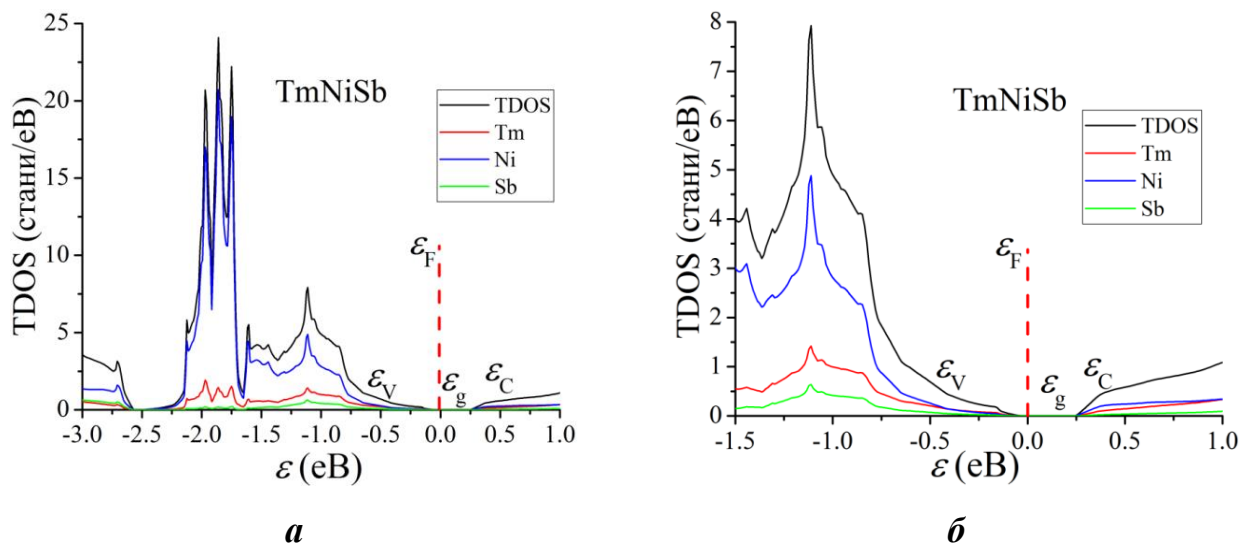


Рис. 4.20. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS базового термометричного матеріалу TmNiSb (пакет програм VASP)

З результатів моделювання DOS для базового матеріалу TmNiSb випливає, що маємо справу з напівпровідником діркового типу провідності, оскільки рівень Фермі ϵ_F знаходиться у забороненій зоні ϵ_g , але тепер ближче до валентної зони ϵ_V . Наведені розрахунки дозволяють зрозуміти внесок компонентів сполуки TmNiSb у формуванні зон неперервних енергій. Основний внесок у формування як валентної зони ϵ_V та зони провідності ϵ_C роблять атоми Ni. Найменший внесок у формуванні зон дають атоми Sb.

Легування базового напівпровідника TmNiSb атомами V ($3d^34s^2$) шляхом заміщення у позиції 4с атомів атоми V ($3d^34s^2$), які володіють більшою кількістю d -електронів, ніж атоми Tm ($5d^06s^2$), супроводжується перерозподілом густини електронних станів. Так, у напівпровідниковому термометричному матеріалі $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (рис. 4.21) рівень Фермі ϵ_F покинув заборонену зону ϵ_g та знаходиться глибоко у зоні провідності ϵ_C .

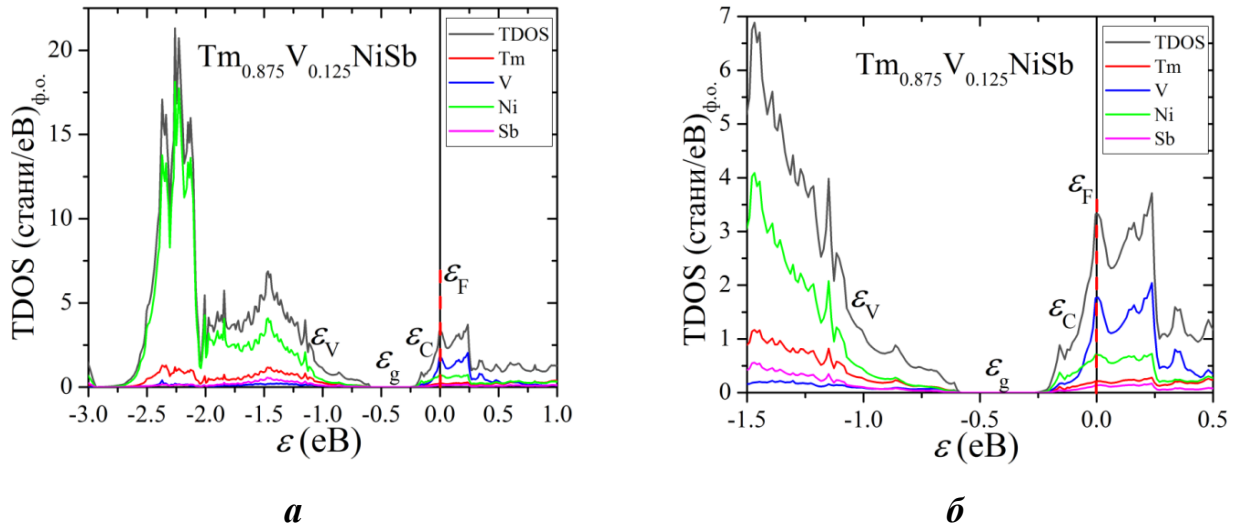


Рис. 4.21. Розрахунок DOS термометричного матеріалу $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (пакет програм VASP)

І що цікаво, основний внесок у формування зони провідності ε_C роблять домішкові атоми V (рис. 4.21б). А тому не дивним є той факт, що за певних концентрацій атомів V відбудеться зміна основних носіїв струму від дірок (для TmNiSb) до електронів ($\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$).

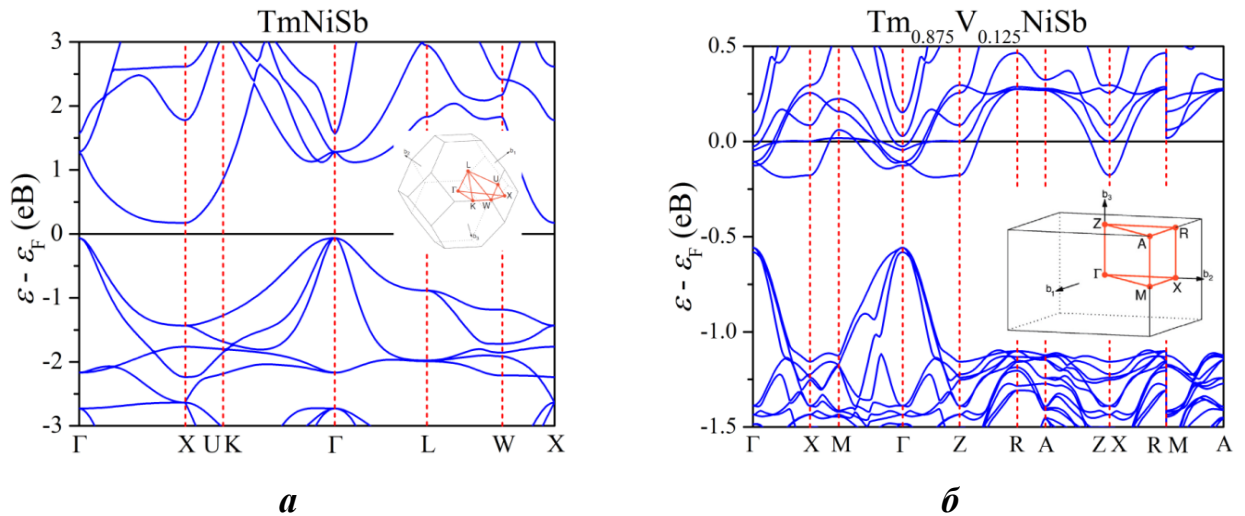


Рис. 4.22. Моделювання зонної структури та зон Бріллюена (вставка) для TmNiSb (а) та $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (б) (пакет програм VASP)

Моделювання зонної структури у різних напрямках симетрії за допомогою пакету програм VASP дозволило отримати зони Бріллюена для ГЦК ґратки як для базового напівпровідникового термометричного матеріалу TmNiSb , так і для $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (рис. 4.22). Оскільки перша зона Бріллюена за способом побудови є коміркою Вігнера–Зейтца в оберненому просторі, то для всіх кубічних

гранецентрованих ґраток загальний вигляд зони Бріллюена (рис. 4.22а, вставка) зазвичай буде подібним і, як правило, мало залежить від методу обчислення. Однак у випадку напівпровідника $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ комірка є подвоєною, а тому її симетрія вже не є кубічною (рис. 4.22б, вставка). А тому точки симетрії зони Бріллюена для $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ є такими, як для примітивної тетрагональної кристалічної системи (рис. 4.22б).

З рис. 4.22а можемо бачити, що для випадку TmNiSb у центрі зони Бріллюена рівень Фермі ε_F розташовується у забороненій зоні ε_g біля стелі валентної зони ε_v , що узгоджується з результатами експерименту [1, 7]. Таке розташування рівня Фермі ε_F передбачає наявність активаційної ділянки на температурній залежності електроопору. У випадку $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ розрахунки показують, що існує заборонена зона ε_g , а рівень Фермі ε_F лежить глибоко в зоні провідності ε_c . Отриманий результат є зрозумілим, оскільки заміщення атомів Tm на атоми V генерує донорні стани, що за певних концентрацій домішкових атомів зумовить вихід рівня Фермі ε_F із забороненої зони та розташування у зоні провідності ε_c . Це означає, що в експерименті електропровідність напівпровідника $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ буде носити металічний характер, а значення опору зростатимуть з температурою.

Моделювання перерозподілу електронної густини для термометричного матеріалу $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (рис. 4.23) показує сильну локалізацію електронів біля атомів V, які виступають донорами напівпровідника.

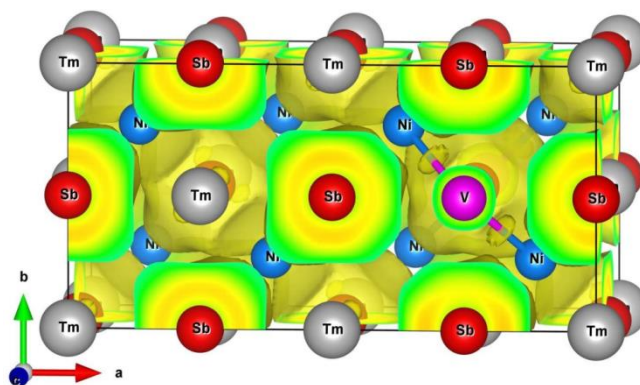


Рис. 4.23. Моделювання електронної густини для термометричного матеріалу $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (пакет програм VASP).

4.3.3. Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Функції перетворення електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α термометричних матеріалів $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x=0,02-0,06$, наведені на рис. 4.24 та 4.25. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ містять активаційні ділянки, з чого випливає наявність кількох способів переносу електричного струму, які описуються формулами (3.1) та (3.2).

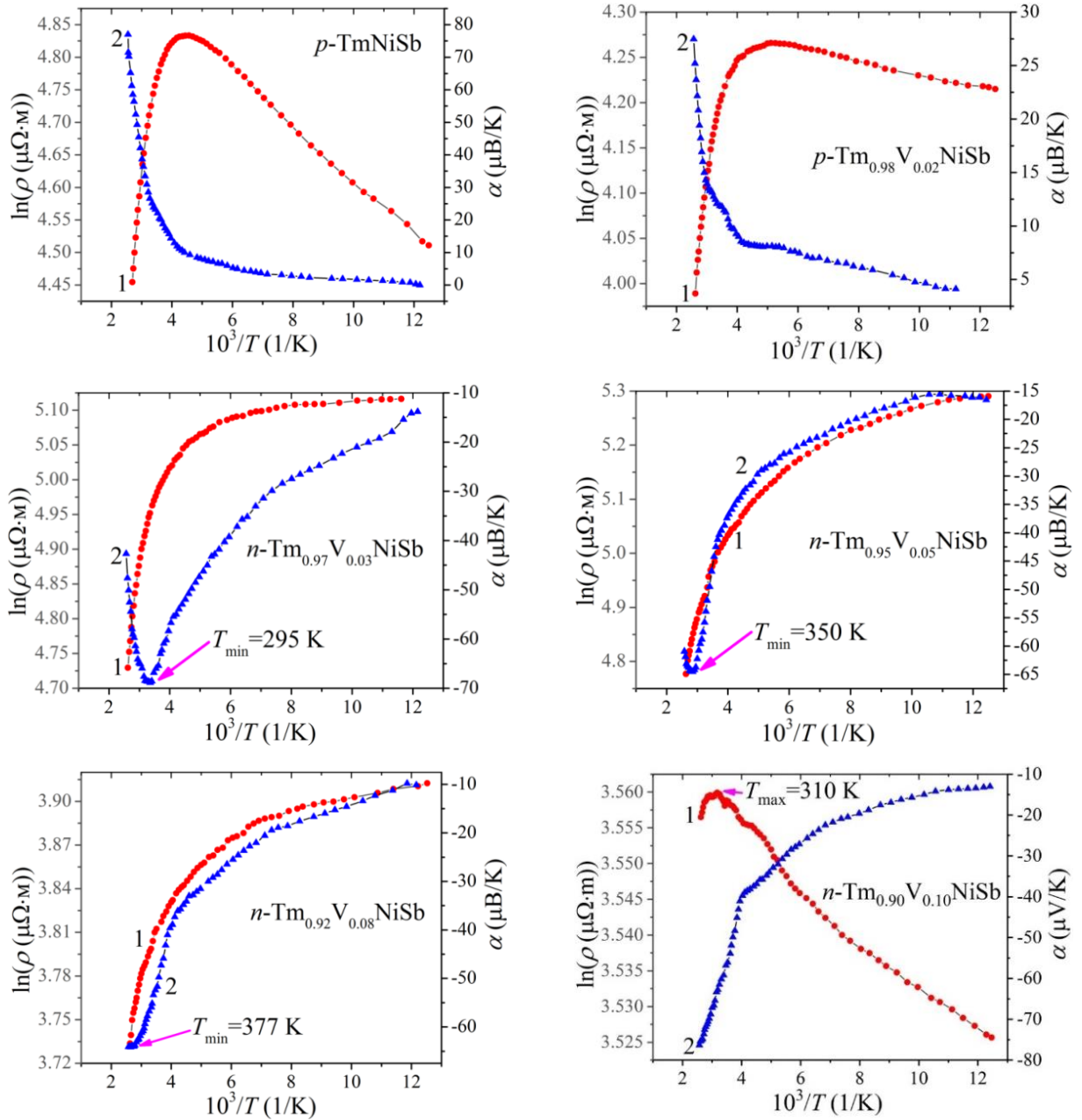


Рис. 4.24. Температурні залежності коефіцієнта питомого опору $\ln(\rho(1/T,x))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ (2) $Tm_{1-x}V_xNiSb$: 1 – $x=0,05$; 2 – $x=0,03$; 3 – $x=0,02$; 4 – $x=0,08$; 5 – $x=0,10$

Розрахунки з використанням формул (3.1) та (3.2) показали, що у базовому напівпровідниковому термометричному матеріалі p -TmNiSb рівень Фермі ε_F розташовується на відстані $\varepsilon_1^p=53,4$ меВ від стелі валентної зони ε_V . Отриманий результат співпадає з отриманим раніше [1, 7].

Легування p -TmNiSb найменшою в експерименті концентрацією атомів V витісненням атомів Tm за концентрацій $x=0-0,02$ супроводжується зменшенням значення питомого електроопору $\rho(x,T)$ для всіх досліджених температур, наприклад, за $T=80$ К від $\rho_{x=0}=91,1$ $\mu\Omega\cdot\text{м}$ до $\rho_{x=0,02}=67,7$ $\mu\Omega\cdot\text{м}$. При цьому термо-ерс $\alpha(x,T)$ за цих концентрацій та досліджених температур залишаються додатними, вказуючи на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g біля валентної зони ε_V (рис. 4.25).

Легування p -TmNiSb найменшою в експерименті концентрацією атомів V шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Tm за концентрацій $x=0-0,02$ супроводжується зменшенням значення питомого електроопору $\rho(x,T)$ для всіх досліджених температур, наприклад, за $T=80$ К від $\rho_{x=0}=91,1$ $\mu\Omega\cdot\text{м}$ до $\rho_{x=0,02}=67,7$ $\mu\Omega\cdot\text{м}$. При цьому значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ за цих концентрацій та досліджених температур залишаються додатними, вказуючи на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g біля валентної зони ε_V (рис. 4.26).

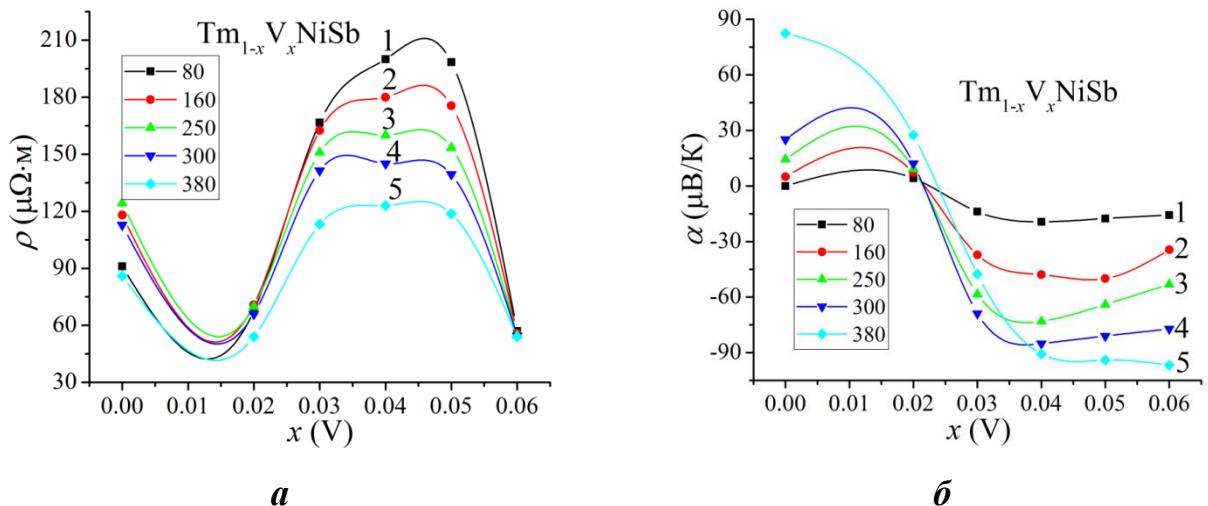


Рис. 4.25. Функції перетворення електроопору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$: 1 – $T=80$ К, 2 – $T=160$ К, 3 – $T=300$ К, 4 – $T=380$ К

Зменшення значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за концентрацій $x=0-0,02$ у напівпровіднику діркового типу провідності є можливим лише у випадку збільшення концентрації вільних дірок при іонізації акцепторних станів. Принагідно нагадаємо, що на цій ділянці концентрацій мало місце збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 4.17), а таке є можливим лише за умови зайняття атомами V позиції 4с атомів Ni. Оскільки атом V ($3d^34s^2$) має менше d -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$), то таке заміщення супроводжується утворенням акцепторних дефектів та відповідних акцепторних станів у забороненій зоні. Саме їхній внесок є визначальним у зменшенні значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ термометричного матеріалу $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за концентрацій $x=0-0,02$.

Аналіз поведінки рівня Фермі ε_F на ділянці концентрацій $x=0-0,02$ також вказує на збільшення концентрації акцепторних станів у $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 4.26). Якщо у p - TmNiSb рівень Фермі ε_F розташовується на відстані $\varepsilon_F=53,4$ меВ від стелі валентної зони ε_V , то у $\text{Tm}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{NiSb}$ він наблизився до валентної зони на відстань $\varepsilon_F=32,2$ меВ. А таке у напівпровіднику p -типу є можливим лише за умови збільшення концентрації акцепторних станів.

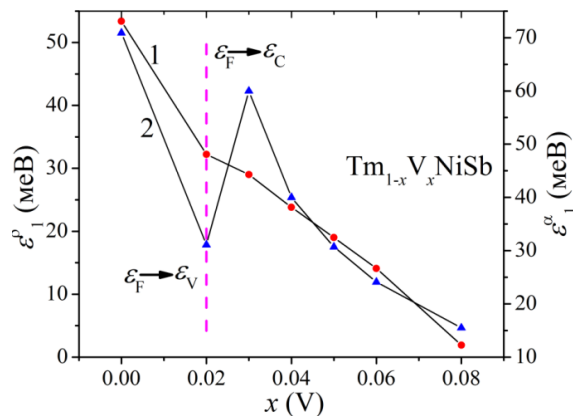


Рис. 4.26. Зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) та $\varepsilon_1^a(x)$ (2) $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

За більших концентрацій атомів V на ділянці $0,02 < x \leq 0,04$ значення питомого опору $\rho(x, T)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ зростають, наприклад, за $T=80$ К від $\rho_{x=0,02}=67,7$ $\mu\Omega\cdot\text{м}$ до $\rho_{x=0,04}=200,3$ $\mu\Omega\cdot\text{м}$. При цьому за концентрації $x \approx 0,03$ має місце зміна знака коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ з додатного на від'ємний, а електрони стають основними носіями струму за концентрацій $0,03 < x$. Ріст опору $\rho(x, T)$ за

концентрацій $0,02 < x \leq 0,04$ та термо-ерс $\alpha(x, T)$ показує появу у напівпровіднику потужного джерела вільних електронів, які захоплюються акцепторами, що приводить до зменшення концентрації дірок.

У напівпровіднику $Tm_{0,97}V_{0,03}NiSb$ концентрації іонізованих акцепторних та донорних станів урівноважуються (нульові значення коефіцієнта термо-ерс). За більших концентрацій електрони стають основними носіями струму $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Зменшення значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ та від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $0,04 < x$ (рис. 4.25) ми пов'язуємо зі збільшенням концентрації вільних електронів. Встановити їхнє походження дозволяють результати структурних досліджень. Так, за концентрацій $0,03 < x$ має місце зменшення періоду комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 4.17). А таке є можливим лише при заміщенні у кристалографічній позиції 4a атомів Tm ($r_{Tm}=0,174$ нм) на атоми V ($r_V=0,134$ нм). Враховуючи, що атоми V ($3d^34s^2$) має більше d -електронів, ніж Tm ($5d^96s^2$), то в $Tm_{1-x}V_xNiSb$ виникають дефекти донорної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні донорні стани.

Збільшення концентрації донорних станів супроводжується дрейфом рівня Фермі ϵ_F до зони провідності ϵ_C практично за лінійним законом (рис. 4.26). Так, якщо у $Tm_{0,96}V_{0,04}NiSb$ рівень Фермі ϵ_F лежав на відстані $\epsilon_F=24,1$ меВ від дна зони провідності ϵ_C , то в напівпровіднику $Tm_{0,94}V_{0,06}NiSb$ глибина залягання рівня Фермі ϵ_F становить $\epsilon_F=14,1$ меВ.

У даному контексті логічним виглядає запитання стосовно того, чому рівень Фермі ϵ_F за колосальних концентрацій атомів V, що генерують донори, залишається у забороненій зоні ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ і не входить у зону провідності ϵ_C ? Адже за цих концентрацій у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ генеруються донорні стани. Іншими словами, які структурні зміни $Tm_{1-x}V_xNiSb$ могли спричинити такий суттєвий вплив на електронну систему напівпровідника, що відсутнім є перехід провідності діелектрик-метал?

Відповідь на це питання частково дає аналіз поведінки температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 4.24). Нагадаємо,

що за всіх досліджених температур знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ змінювався монотонно та залишався додатним за концентрацій $x=0-0,02$. У напівпровіднику $Tm_{0,97}V_{0,03}NiSb$ знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ вже є від'ємним, однак поведінка залежності $\alpha(1/T,x)$ виявилася немонотонною (рис. 4.24). Можемо бачити, що за температури $T_{min} \approx 295$ К залежність проходить через мінімум і при підвищенні температури значення коефіцієнта термо-ерс стрімко зменшуються, а сама залежність змінюється з тенденцією до можливої зміни знака за вищих температур, яких ми в експерименті не досягали. Даний мінімум на залежності $\alpha(1/T,x)$ $Tm_{0,97}V_{0,03}NiSb$ за температури $T_{min} \approx 295$ К вказує на присутність в напівпровіднику електронного типу провідності акцепторних станів невідомого походження, внесок яких у провідність збільшується з ростом температури. На температурних залежностях коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ напівпровідників $Tm_{0,94}V_{0,06}NiSb$ та $Tm_{0,95}V_{0,05}NiSb$ також присутні мінімуми за температур $T_{min} \approx 350$ К та $T_{min} \approx 365$ К, відповідно. За більшої концентрації V, однак ці результати виходять за межі даної роботи, на температурних залежностях $\alpha(1/T,x)$ такий мінімум відсутній, а отже впливу акцепторних станів на поведінку коефіцієнта термо-ерс за досліджених температур не виявлено. На рис. 4.27 показано експериментально встановлену залежність температурних мінімумів (T_{min}) функції перетворення термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ від концентрації домішкових атомів V у $Tm_{1-x}V_xNiSb$.

Можемо бачити, що чим вищою є концентрація атомів V, тим за вищих температур з'являється мінімум на залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$.

Оскільки коефіцієнт термо-ерс за своєю природою є чутливим до зміни співвідношення носіїв струму різного знаку, то зміна у характері поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ у напівпровіднику тепер електронного типу провідності $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $0,03 < x$, є проявом впливу акцепторних станів невідомої природи на його електронну структуру.

Виходить, що акцепторні стани, які проявляються у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за високих температур, мають іншу глибину залягання та походження, ніж акцепторні стани, спричинені вакансіями у позиції $4a$ атомів Tm. Можемо припустити, як і у

випадку спорідненого твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ [6], що у $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ атоми V ($3d^34s^2$) одночасно у різних пропорціях займають як позицію $4a$ (вакансії та заміщають атоми Tm), так і заміщають у позиції $4c$ атоми Ni ($3d^84s^2$), генеруючи структурні дефекти донорної та акцепторної природи та відповідні енергетичні стани. При цьому може виникнути питання стосовно кореляції такого висновку зі зміною періоду елементарної комірки $a(x)$, який при заміщенні атомів Ni ($r_{\text{Ni}}=0,125$ нм) на V ($r_{\text{V}}=0,134$ нм) мав би збільшуватися. Ми ж аналізуємо ділянку концентрацій, на які зменшується як період комірки $a(x)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 4.17), так і значення питомого електроопору $\rho(x, T)$ (рис. 4.25).

У даному контексті важливо розуміти, що період елементарної комірки $a(x)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є інтегральним параметром, відображаючи зміни у структурі напівпровідника. Так, атомний радіус Tm є набагато більший за атомний радіус V , а їхню співвідношення становить $r_{\text{Tm}}/r_{\text{V}}=1,30$. У свою чергу, атомний радіус V незначно більший за атомний радіус Ni , а їхню співвідношення становить $r_{\text{V}}/r_{\text{Ni}}=1,07$. А тому визначальним є внесок у зміну періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ від структурних змін у позиції $4a$ атомів Tm . Навіть за гіпотетичної умови однакового розподілу домішкових атомів V по позиціях $4a$ та $4c$ значення періоду комірки $a(x)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ будуть зменшуватися.

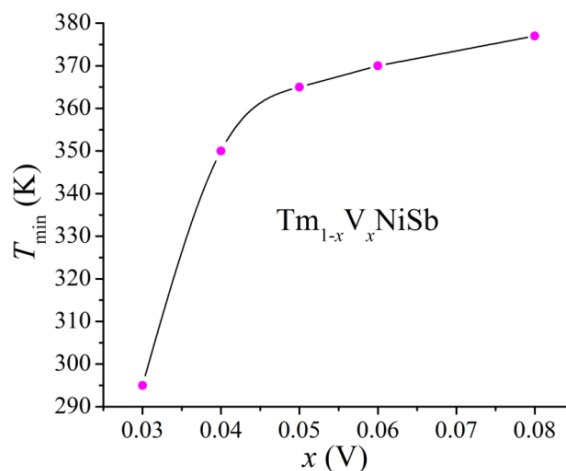


Рис. 4.27. Зміна значень температури T_{\min} на залежності $\alpha(1/T, x)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

Остаточне встановлення природи виявлених аномалій у поведінці коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ вимагає додаткових досліджень, зокрема моделювання поведінки рівня Фермі ϵ_F за різних варіантів просторового

розташування атомів у матриці базового напівпровідника p -TmNiSb та їхнє співставлення з експериментальними результатами даної роботи. Це дозволить встановити особливості кристалічної та електронної структури p -TmNiSb, оскільки саме вони відповідальні за входження атомів V у кристалічну структуру напівпровідникового матеріалу.

Отже, за результатами комплексного дослідження структурних, кінетичних, термодинамічних та енергетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $Tm_{1-x}V_xNiSb$, отриманих уведенням до структури p -TmNiSb домішкових атомів V при витісненні атомів Tm, показано непрості структурні перетворення. Вище було встановлено, що домішкові атоми V витісняють зі своїх кристалографічних позицій атоми Tm та Ni, що супроводжується утворенням дефектів акцепторної та донорної природи. Це породжує у забороненій зоні ε_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ відповідні акцепторні та донорні стани. Встановлено механізм формування у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ двох сортів акцепторних станів з різною глибиною залягання: дрібні акцептори, породжена вакансіями у структурі фази пів-Гейслера TmNiSb, та глибокі акцептори, утворені при витісненні атомами V атомів Ni. Співвідношення концентрацій генерованих дефектів визначає положення рівня Фермі ε_F та механізми провідності. Розуміння механізму структурних та енергетичних перетворень у термоелектричному матеріалі $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дозволило моделювати та отримати чутливі елементи перетворювачів температури зі стабільними та відтворюваними характеристиками. Однак чутливі елементи термоперетворювачів на основі $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є чутливими до наявності зовнішнього магнітного поля через наявність неспареного електрона в атомі Tm, що може спричинити неточності температурних вимірювань.

На основі проведених досліджень проведено моделювання та **отримано лінійку нових чутливих елементів** термометрів опору та термоелектричних перетворювачів зі стабільними та відтворюваними властивостями у температурному інтервалі $4,2 \div 1300$ К. Легування напівпровідника p -TmNiSb атомами V супроводжувалося упорядкуванням кристалічної структури

термометричних матеріалів чутливих елементів на основі $Tm_{1-x}V_xNiSb$, що стало запорукою відтворюваності та стабільності властивостей перетворювачів [70–112].

У термометричних матеріалах $Tm_{1-x}V_xNiSb$, з яких виготовлено чутливі елементи термоперетворювачів, у залежності від концентрації домішки вдалося отримати високі значення питомого опору, а коефіцієнт термо-ерс мав додатні або від'ємні значення. Останнє дозволило утворити від'ємну та додатну вітки термоелектричного перетворювача.

4.4. Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базових напівпровідників p -ErNiSb та p -TmNiSb

Результати досліджень властивостей чутливих елементів перетворювачів температури на основі базових напівпровідникових матеріалів p -ErNiSb та p -TmNiSb показали, що їхні термометричні характеристики є стабільними та відтворюваними у температурному діапазоні $T=4,2\div 1300$ К [70–112]. Комплексне дослідження термометричних матеріалів для чутливих елементів термоперетворювачів на основі нових напівпровідникових термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дозволяє стверджувати, що отримано лінійку чутливих елементів термоперетворювачів для температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні з одночасним покращенням їхніх характеристик, зокрема, метрологічних та експлуатаційних. Нижче, як приклад, наведено результати досліджень деяких чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. Легування базових напівпровідників p -ErNiSb та p -TmNiSb атомами Sc, Zr та V дозволило за певних концентрацій отримати високі значення електроопору та термо-ерс за температур $T=4,2\div 1300$ К.

Як і у випадку чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Lu_{1-x}V_xNiSb$ (п. 3.5) нижня температурна межа становить $T=4,2$ К і є умовною, оскільки були відсутні технологічні можливості отримання нижчих температур шляхом зменшення тиску парів гелію у криогенній установці. Верхня межа температурних досліджень

обмежена 1300 К також технологічними можливостями вимірювального приладу.

Стабільність та прогнозованість роботи отриманих чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є результатом стабільності їхньої кристалічної структури у широкому температурному діапазоні. У свою чергу, стабільність структури чутливих елементів термоперетворювачів досягалася упорядкуванням структури базових напівпровідників при у легуванні атомами Sc, Zr та V. Змінюючи концентрацію домішок, уведених до структури напівпровідника $p\text{-ErNiSb}$, було отримано термометричні матеріали з додатними і від'ємними значеннями термоерс, що дозволило сформуванню дві вітки термоелектричних перетворювачів.

Основою термометра опору є зразки прямокутної форми розмірами $0,5 \times 0,5 \times 5$ (мм³) з впаяними контактами платиного дроту. Використання платинових контактів дозволило використовувати термометри опору для вимірювання температури у діапазоні $T=4,2 \div 1300$ К. Функції перетворення описуються рівнянням 5-го порядку, коефіцієнти якого для термометра опору зі складом $\text{Er}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{NiSb}$ показано в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Коефіцієнти $R(T)$ термометра опору на основі $\text{Er}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{NiSb}$

R_0	22.46163
B_1	-0.03922
B_2	$5.08792 \cdot 10^{-5}$
B_3	$-6.26718 \cdot 10^{-8}$
B_4	$3.95266 \cdot 10^{-11}$
B_5	$-8.95555 \cdot 10^{-15}$
Коефіцієнт кореляції $C = 0.99991$	

На рис. 4.28 показано температурну залежність електроопору (функцію перетворення) $R(T)$ для термометра опору на основі термометричного матеріалу $\text{Er}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{NiSb}$.

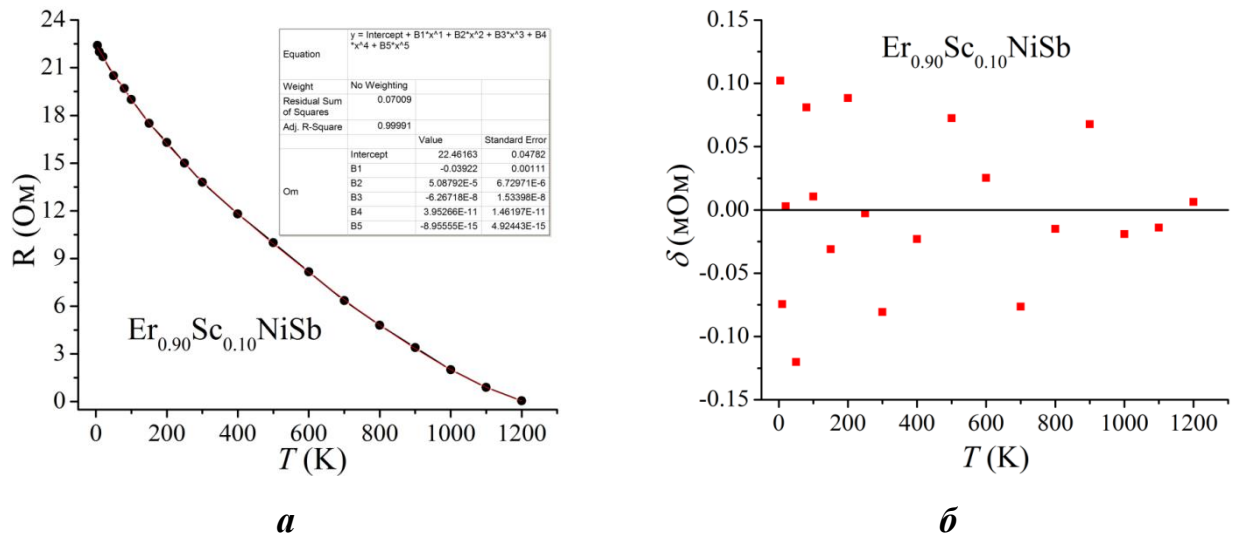


Рис. 4.28. Функції перетворення $R(T)$ термометра опору на основі $\text{Er}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$ (а) та регулярних відхилень δ (б)

Аналіз представленої залежності $R(T)$ показує, що зміна значень електроопору є гладкою кривою, а це гарантує однозначність температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні з температурним коефіцієнтом опору (ТКО) $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. Оскільки вдалося отримати термометричні матеріали на основі базових напівпровідників $p\text{-ErNiSb}$ та $p\text{-TmNiSb}$ з додатними та від'ємними значеннями термо-ерс, то було виготовлено два види термоперетворювачів. Якщо у провіднику з термометричного матеріалі знак термо-ерс був від'ємним то іншою віткою термоелектричного перетворювача слугував провідник з платинового (Pt) провідника, а у випадку додатного знаку термо-ерс – провідник зі сплаву платинородію (ПР).

У табл. 4.2 наведено коефіцієнти інтерполяційного рівняння $E(T)$ чутливого елемента термоелектричного перетворювача $\text{Pt-Er}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$, а на рис. 4.29 показано відповідні функції перетворення термо-ерс від температури $E(T)$ термоелектричної пари $\text{Pt-Er}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$ задовільно описується інтерполяційним рівнянням 5-го степеня і є гладкою кривою. Така поведінка термо-ерс $E(T)$ є запорукою однозначності температурних вимірювань у діапазоні $T=4,2 \div 1300 \text{ K}$.

Коефіцієнти рівняння $E(T)$
термоперетворювача Pt-Er_{0.95}Sc_{0.05}NiSb

E_0	0.69623
B_1	0.0731
B_2	$-1.0377 \cdot 10^{-4}$
B_3	$1.42062 \cdot 10^{-7}$
B_4	$-1.00903 \cdot 10^{-10}$
B_5	$2.73368 \cdot 10^{-14}$
Коефіцієнт кореляції $C = 0.99974$	

З рис. 4.29 можна бачити, що експериментально отримана залежність

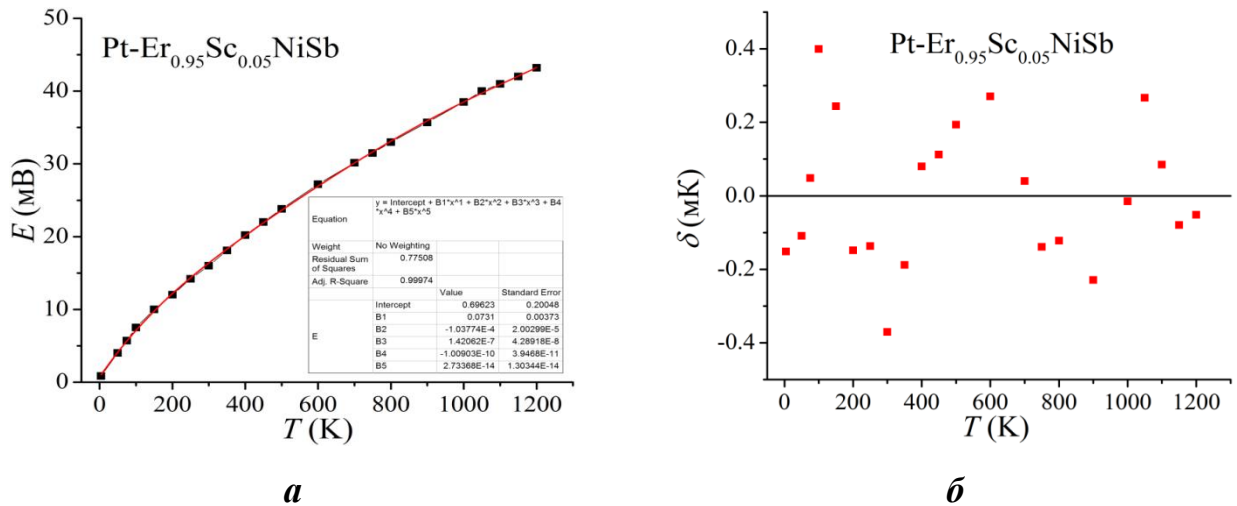


Рис. 4.29. Функції перетворення термо-ерс $E(T)$ (**а**) та відхилень δ (**б**) термоелектричного перетворювача Pt-Er_{0.95}Sc_{0.05}NiSb

З провідників термометричних матеріалів Er_{0.995}Zr_{0.005}NiSb (додатна вітка) та Tm_{0.95}V_{0.05}NiSb (від'ємна вітка) сформовано термоелектричний перетворювач Er_{0.995}Zr_{0.005}NiSb-Tm_{0.95}V_{0.05}NiSb для вимірювання температури за 4,2–1300 К.

У табл. 4.3 наведено коефіцієнти інтерполяційного рівняння $E(T)$ чутливого елемента термоелектричного перетворювача Er_{0.995}Zr_{0.005}NiSb-Tm_{0.95}V_{0.05}NiSb, а на рис. 4.30 показано функції перетворення.

Можливо бачити, що експериментально отримана залежність термо-ерс від температури $E(T)$ термоелектричної пари Er_{0.995}Zr_{0.005}NiSb-Tm_{0.95}V_{0.05}NiSb задовільно описується інтерполяційним рівнянням 5-го степеня і є гладкою

кривою. Така поведінка термо-ерс $E(T)$ є запорукою однозначності вимірювань у температурному діапазоні $T=4,2\div 1300$ К.

Таблиця 4.3

Коефіцієнти рівняння $E(T)$ перетворювача $\text{Er}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{NiSb-Tm}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{NiSb}$

E_0	1.98637
B_1	0.01433
B_2	$2.13038 \cdot 10^{-5}$
B_3	$5.99302 \cdot 10^{-8}$
B_4	$-1.0349 \cdot 10^{-10}$
B_5	$3.98962 \cdot 10^{-14}$
Коефіцієнт кореляції $C = 0.99988$	

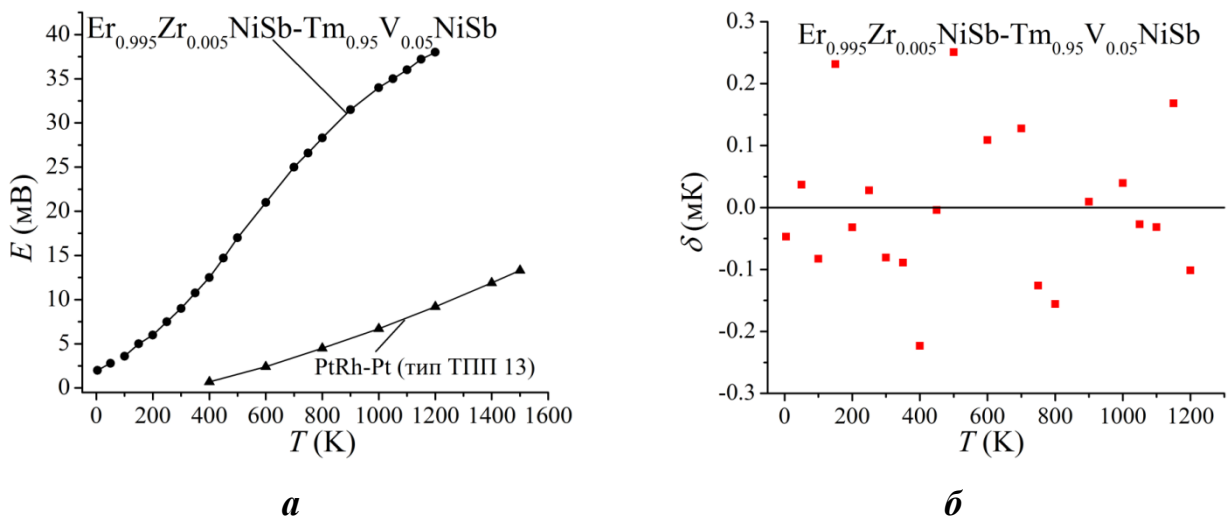


Рис. 4.30. Функції перетворення термо-ерс $E(T)$ (а) та відхилень δ (б) термоелектричного перетворювача $\text{Er}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{NiSb-Tm}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{NiSb}$

Як видно з представлених результатів (табл. 4.4) температурні залежності зміни значень електроопору та термо-ерс є гладкими кривими, що забезпечує однозначність вимірювань температури.

Високі значення амплітуди зміни кінетичних властивостей отриманих чутливих елементів термоперетворювачів є запорукою високої точності температурних вимірювань. Досліджені чутливі елементи термоелектричних

перетворювачів мають високу чутливість та швидкодію до температурних коливань, яка перевищує усі відомі промислові термомпари.

Таблиця 4.4

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

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

Температурний коефіцієнт опору отриманих та досліджених чутливих елементів термометрів опору на основі термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є більшим від термометрів опору, виготовлених з металів. Більшими значеннями ТКО володіють лише термоперетворювачі на основі напівпровідників, однак вони обмежені відносно низьким діапазоном робочих температур і не забезпечують вимірювання температури за $T=4,2\div 1300$ К.

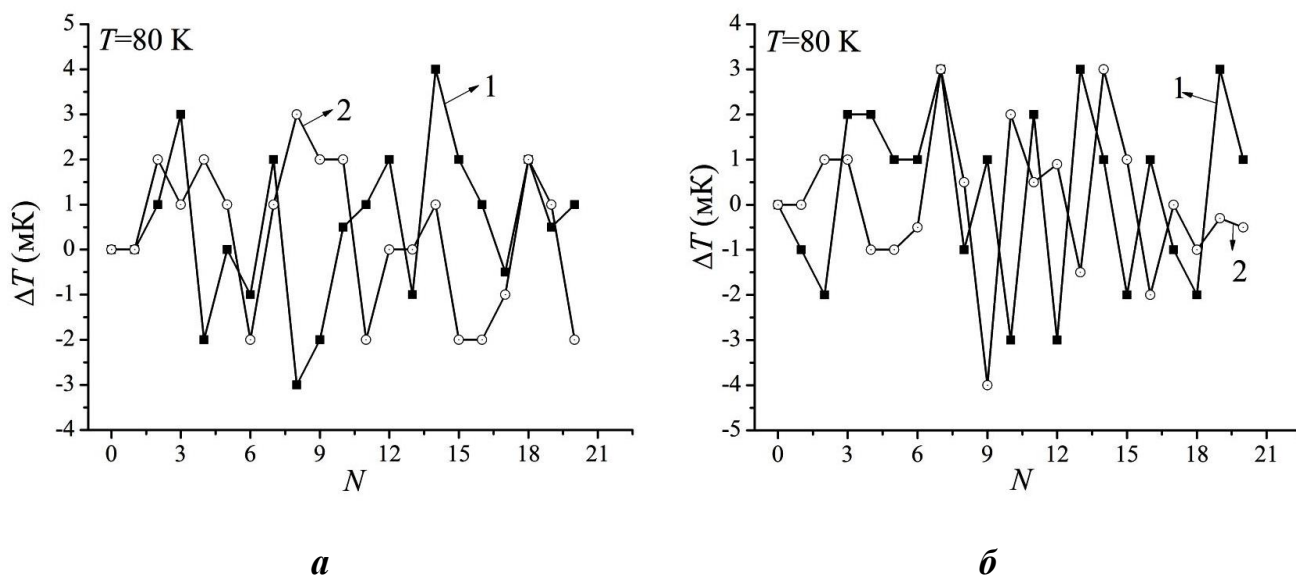


Рис. 5.42. Дослідження стабільності характеристик чутливих елементів термометрів опору на основі $\text{Er}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$ (1) і $\text{Tm}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{NiSb}$ (2) (а) та термоелектричних перетворювачів ПР- $\text{Tm}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{NiSb}$ (1) і $\text{Pt-Er}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$ (2) за температури $T=300$ (б) у залежності від числа циклів N нагрів-охолодження К

Дослідження часової стабільності (ΔT) характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ при термоциклюванні за $T=300\div 1300$ К показало, що після 21 термоциклу значення температури залишалися незмінними з непевностями $\pm 0,045$ К та $\pm 0,05$ К у термометрах опору та термоелектричних перетворювачах, відповідно. Отже, отримані чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів володіють стабільними та відтворюваними характеристиками у часовому (на протязі року) та температурному ($T=300\div 1300$ К) діапазонах [70–112].

4.5. Висновки РОЗДІЛУ 4

1. *Вперше* експериментально встановлено закономірності функцій перетворення отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлених з термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс у широкому температурному

діапазоні. Часова стабільність та відтворюваність термометричних характеристик отриманих чутливих елементів досліджувалася шляхом вимірювання зміни значень електроопору та термо-ерс на протязі календарного року після 25 циклів нагрів-охолодження в інтервалі 300÷1300 К. Було встановлено, що значення електроопору та термо-ерс залишалися стабільними з непевностями $\pm 0,025$ К та $\pm 0,035$ К, відповідно, що дозволяє рекомендувати їх для температурних вимірювань.

2. *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками за температур 4,2–1300 К, в яких термоелектрична пара формувалася за участі провідників з досліджених термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. Залежно від знаку термо-ерс провідників з досліджених термометричних матеріалів формувалася термоелектрична пара **платина-термометричний матеріал**, **платиноройд-термометричний матеріал** або **термометричний матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2)**. Отримані чутливі елементи термоелектричних перетворювачів підвищують чутливість у 3÷5 разів, а також дозволяють одним термометром вимірювати температуру в діапазоні 4,2–1300 К. Відношення термо-ерс термоперетворювачів з отриманих чутливих елементів до діапазону температурних вимірювань перевищують сучасні промислові термопари.

3. *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термометрів опору з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками за температур 4,2–1300 К, виготовлених з досліджених термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, з однозначними залежностями та високими значеннями температурного коефіцієнта опору (ТКО), що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром до 4,2–1300 К. ТКО отриманих чутливих елементів термометрів опору у 4-6 разів перевищує ТКО чутливих елементів, виготовлених з металів, а відомі напівпровідникові термометри опору не застосовуються для вимірювання середніх та високих температур.

РОЗДІЛ 5

МОДЕЛЮВАННЯ, ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТЕРМОМЕТРІВ ОПОРУ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ БАЗОВОГО ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ VFeSb

5.1. Дослідження структурних, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей базового напівпровідникового термометричного матеріалу VFeSb

Відомо, що базовий матеріал VFeSb має дві температурні модифікації, які відрізняються як структурою, так і властивостями (рис. 5.1). Хімічна сполука зі структурою MgAgAs є напівпровідником, а дефекти у структурі визначають електронний тип.

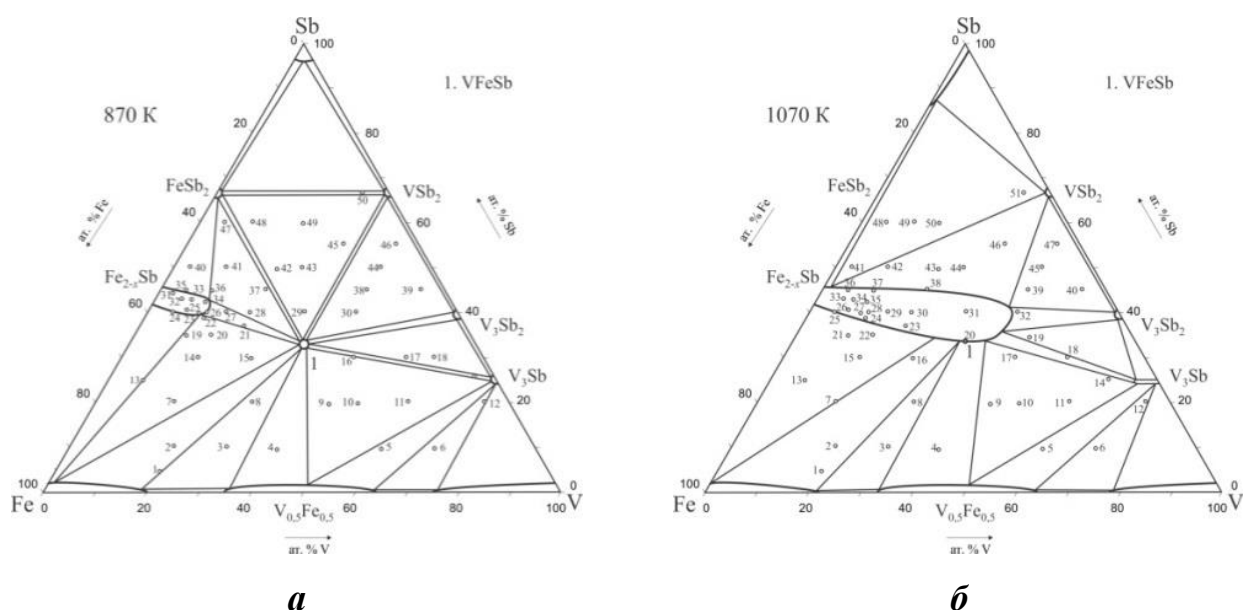


Рис. 5.1. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи V-Fe-Sb за температур 870 К (*a*) та 1070 К (*б*)

Для встановлення природи цих дефектів, а також їхнього зв'язку з кристалічною структурою та властивостями, що є важливим при використанні термометричних матеріалів на основі VFeSb у засобах вимірювання температури,

проведено комплексне дослідження його структурних, термодинамічних, кінетичних та магнітних властивостей.

5.1.1. Дослідження області існування та структури базового термометричного матеріалу VFeSb

Оскільки сполука VFeSb кристалізується у двох модифікаціях – СТ MgAgAs та Ni₂In [8], то для встановлення можливих областей гомогенності VFeSb та температурних інтервалів її існування у роботі [1] проведено дослідження діаграми фазових рівноваг системи V-Fe-Sb за різних температур (рис. 5.1).

Автори [1] показали, що за температури 870 К в системі існує сполука еквіатомного складу VFeSb (рис. 5.1а), яка кристалізується у СТ MgAgAs. Ізотермічний переріз системи V-Fe-Sb за температури 1070 К містить широкую область гомогенності твердого розчину V_yFe_{2-x}Sb ($x=0,62\div 0,81$; $y=0\div 0,40$). Сполука VFeSb є частиною твердого розчину V_yFe_{2-x}Sb (СТ Ni₂In, ПГ P63/mmc).

Рентгеноструктурне дослідження сполуки VFeSb, отриманої при за температури 1070 К підтвердили її належність до СТ Ni₂In, а результати диференціальної скануючої калориметрії (DSC) показали, що сполука характеризується наявністю двох фазових переходів за температур ~ 870 К і ~ 1070 К (рис. 5.2а). При цьому температури плавлення VFeSb досягнуто не було. Фазовий перехід у VFeSb проявився на магнітних властивостях (рис. 5.2б).

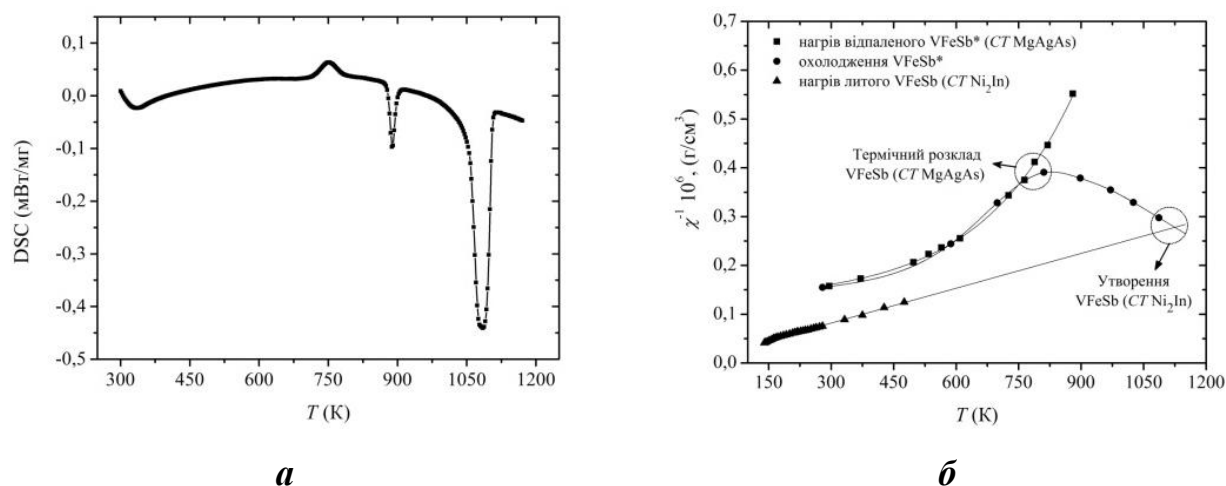


Рис. 5.2. Температурні залежності DSC (а) та оберненої магнітної сприйнятливості χ^{-1} (б) сполуки VFeSb

5.1.2. Дослідження кінетичних властивостей базового термометричного матеріалу VFeSb

Функції перетворення електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α базового термометричного матеріалу VFeSb наведено на рис. 5.3. Залежності зміни значень $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ є типовими для напівпровідників, у діапазоні температур $T=4,2 \div 80$ К провідність є стрибковою зі змінною довжиною стрибка (vrh) ε_3^p [19], на що вказує лінійна зміна значень функції перетворення $\ln(\rho(1/T^{1/4}))$ (дивись вставку рис. 5.3а). Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ показують, що електрони є основними носіями струму. При підвищенні температури ($T > 80$ К) активаційна провідність переходить у металічну. При цьому рівень Фермі ε_F VFeSb переходить з домішкової донорної зони, яка лежить у забороненій зоні ε_g , у зону провідності ε_c . За таких умов значення питомого опору $\rho(T)$ зростають з ростом температури у силу механізмів розсіювання.

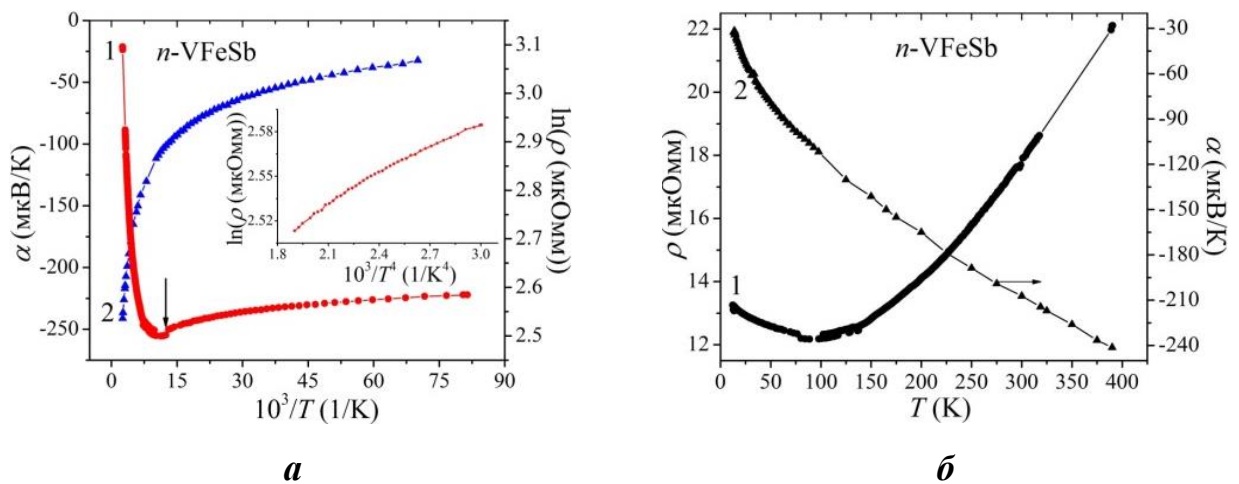


Рис. 5.3. Температурні залежності $\ln(\rho(1/T))$ (1) і $\alpha(1/T)$ (2) (а) та $\rho(T)$ і $\alpha(T)$ (б) *n*-VFeSb. Вставка а: залежність $\ln(\rho(1/T^{1/4}))$ у діапазоні $T=12 \div 80$ К

За температур, коли відбувається зміна типу електропровідності від активаційної до металічної (рис. 5.3а) вдалося визначити енергію активації ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівень у зону провідності ε_c : $\varepsilon_1^p=1,6$ меВ. Наявність стрибкового механізму електропровідності ε_3^p за температури рідкого азоту є свідченням того,

що рівень Фермі ϵ_F розташувався у забороненій зоні напівпровідникового термометричного матеріалу на відстані ~ 7 меВ.

5.1.3. Уточнення моделі структури термометричного матеріалу VFeSb

Рентгеноструктурні дослідження кристалічної структури базового термометричного матеріалу VFeSb не виявили структурні дефекти через невисоку точність методу. Однак у VFeSb біля краю зони провідності існує домішкова донорна зона, яка визначає електронний тип провідності та впливає на кінетичні властивості. Ця інформація, отримана з кінетичних досліджень сполуки VFeSb, зменшує число моделей її кристалічної структури. Для уточнення структури VFeSb було проведено аналіз для упорядкованого та невпорядкованого варіантів структури. Упорядкований варіант моделі структури VFeSb передбачає наявність у позиціях атомів Sb ($4b$) вакансій. Оскільки атоми Sb формують валентну зону VFeSb, то наявність вакансій означає генерування донорних станів у забороненій зоні напівпровідника (рис. 5.4). При цьому формула базового термометричного матеріалу VFeSb трансформується у $VFeSb_{1-z}$, де z – кількість вакансій у кристалографічній позиції $4b$.

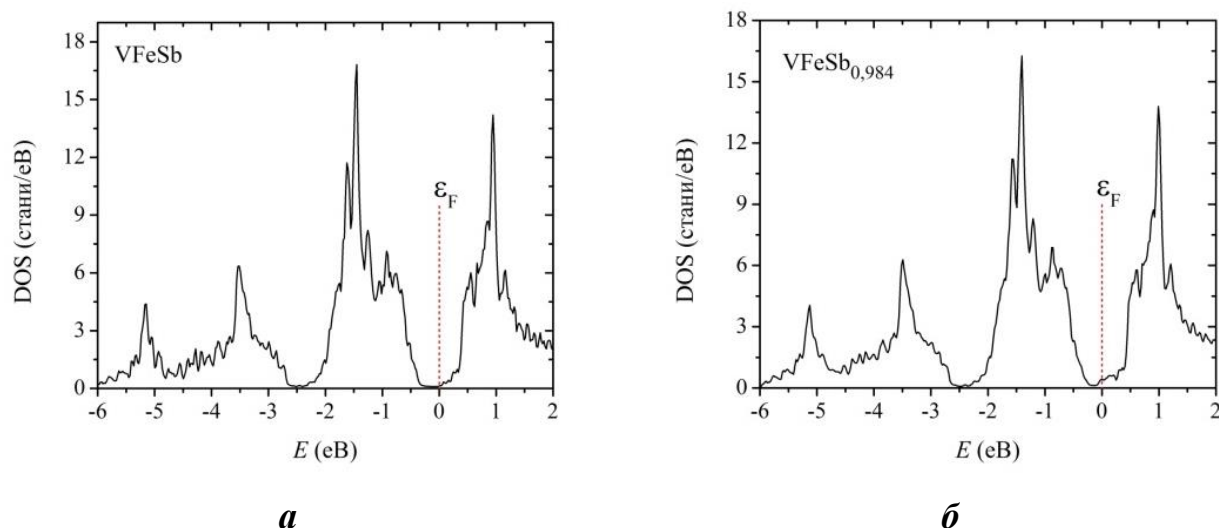


Рис. 5.4. Розрахунок DOS для впорядкованої (а) та невпорядкованої (б) моделей кристалічної структури базового термометричного матеріалу VFeSb

Досліджені вище термометричні матеріали зі структурою MgAgAs містили структурні дефекти. А тому цілком природньо, що і в структурі VFeSb присутні вакансії у позиції атомів Sb (4b). Аргументами щодо цього є від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс та наявність стрибкового механізму провідності VFeSb.

Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) (рис. 5.5a) виявив її локалізацію між атомами Fe та Sb. Така локалізація може свідчити про наявність ковалентних зв'язків між цими атомами, що є характерним для напівпровідників. Окрім того, це є проявом іонної взаємодії між підгратками атомів V та [FeSb]. Аналіз DOS показує підвищену локалізацію електронної густини між атомами V та Fe (рис. 5.5б). На основі наведеного можемо констатувати високу частку ковалентної складової у хімічному зв'язку між цими атомами. Однак їхні електронегативності ($\chi(V)=1,63$; $\chi(Sb)=1,83$) є меншими, ніж у атомів Ti ($\chi=1,54$) та Ni ($\chi=1,91$) у базовому термометричному матеріалі TiNiSn. А тому електронна густина буде локалізована між атомами V та Fe, як це мало місце у TiNiSn.

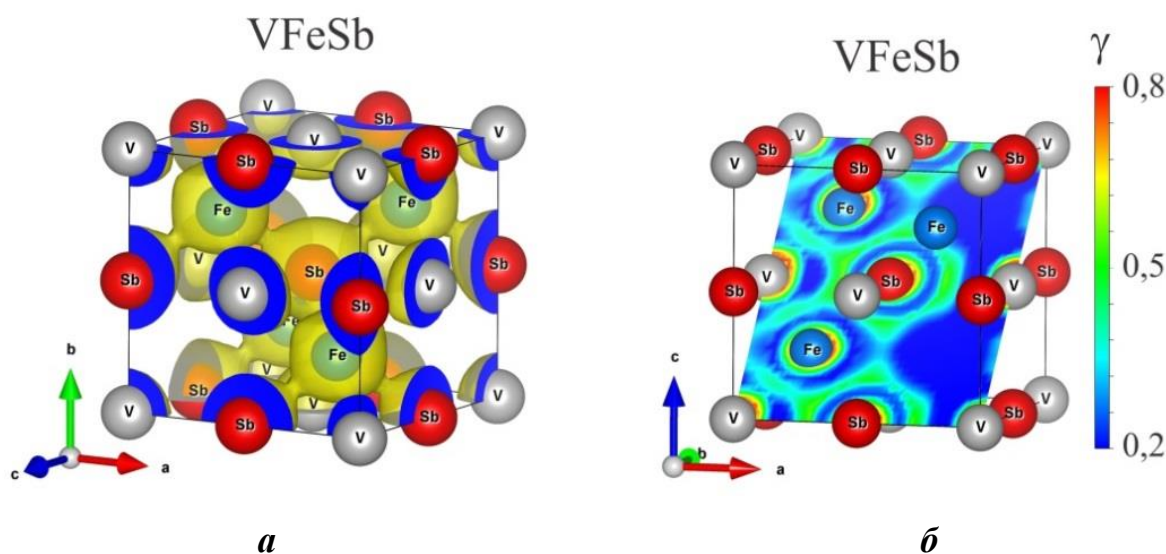


Рис. 5.5. Ізоповерхня електронної густини ($0,064 \text{ e}/10^3 \text{ нм}^3$) та розподіл функції локалізації електрона у базовому термометричному матеріалі VFeSb

Отже, комплексне дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей базового термометричного матеріалу VFeSb встановило, що його структура є неупорядкованою і містить вакансії у позиції 4b атомів Sb, генеруючи при цьому структурні дефекти донорної природи. Це дозволить ідентифікувати

структурні дефекти у термометричних матеріалах на основі VFeSb, які рентгенівськими методами не можуть бути визначені та провести моделювання їхніх кристалічної та електронної структур, а також поведінки питомого опору та коефіцієнта термо-ерс у широкому температурному діапазонах.

5.2. Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Важливою умовою отримання чутливих елементів електрорезистивних та термоелектричних перетворювачів температури зі стабільними характеристиками є розуміння способу прогнозованого впливу на властивості термометричного матеріалу, з якого виготовлені чутливі елементи. Нижче наведено результати дослідження властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі напівпровідникового термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$, отриманого легуванням базового термометричного матеріалу напівпровідника VFeSb атомами Ti, уведеними у структуру шляхом заміщення атомів V.

Враховуючи, що атом V ($3d^34s^2$) має більше 3d-електронів, ніж Ti ($3d^24s^2$), ми прогнозували зміну типу провідності напівпровідникового термометричного матеріалу з *n*-типу у VFeSb до *p*-типу у $V_{1-x}Ti_xFeSb$. Це дозволить отримати одну з віток термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$.

Оскільки атомний радіус Ti ($r_{Ti}=0,146$ нм) є більшим за атомний радіус V ($r_V=0,135$ нм), ми прогнозували збільшення значень періоду елементарної комірки $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та упорядкування її кристалічної структури. Це дозволить забезпечити стабільність кристалічної та електронної структур термометричних матеріалів та чутливих елементів термометри на їхній основі. При цьому атоми Ti у структурі термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ будуть використані при оптимізації термометричних характеристик чутливих елементів.

5.2.1. Дослідження структурних властивостей чутливих елементів термометричних матеріалів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Рентгеноструктурні дослідження не дозволили ідентифікувати наявність вакансій. Розрахунок значень коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ знаходилися у межах похибки як при 100% зайнятті атомами власних кристалографічних позицій, так і у випадку наявності до ~1% вакансій у позиції $4b$ атомів Sb.

Для упорядкованого варіанту моделі структури $VFeSb$ (атоми займають власні позиції) проведено моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 5.6). Моделювання показало, експериментально отримані значення періоду комірки a базового термометричного матеріалу $VFeSb$ є меншими, ніж отримані при моделюванні структури: $a_{екс.}=0,5818$ нм і $a_{мод.}=0,5827$ нм.

Логічним виглядає питання стосовно причин такої різниці?

Мікросондовий аналіз поверхні зразків $V_{1-x}Ti_xFeSb$ виявив дефіцит атомів Sb на ~1%, що пояснює наявність вакансій у позиції $4b$ атомів Sb. Відсутність атомів деформує та зменшує інтегральний параметр структури – період комірки. Отже різниця у значеннях періоду ґратки базового термометричного матеріалу $VFeSb$ є вагомим аргументом стосовно присутності вакансій у позиції $4b$ атомів Sb.

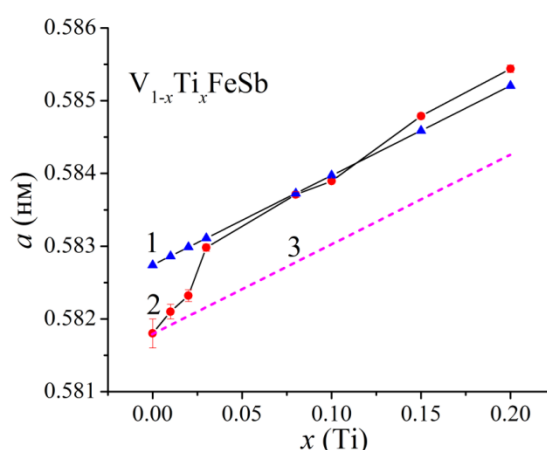


Рис. 5.6. Зміна значень періоду комірки $a(x)$ термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$: 1 – розрахунок; 2 – експеримент; 3 – припущення

Оскільки атомний радіус Ti ($r_{\text{Ti}}=0,146$ нм) є більшим за такий у V ($r_{\text{V}}=0,135$ нм) ми передбачали та отримали в експерименті ріст $a(x)$ матеріалу чутливого елемента на основі $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ при збільшенні вмісту атомів Ti (рис. 5.6, крива 2). Цікавою є поведінка періоду комірки $a(x)$ $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ у діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0,03$. Якщо вірним було припущення про існування вакансій у позиції $4b$ атомів Sb в базовому термометричному матеріалі VFeSb, то в $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ число таких вакансій мало би бути незмінним. У такому разі зміну періоду $a(x)$ $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ описувала би залежність, яка виходить з точки $a_{\text{екс. і}}$ є паралельною розрахованій (рис. 5.6, крива 3). Як можемо бачити з рис. 5.6, за концентрацій $0 \leq x \leq 0,03$ кут нахилу залежності зміни з періоду елементарної комірки $a(x)$ $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ є більшим, ніж дають результати моделювання. Отже швидша зміна періоду комірки, як передбачають результати моделювання, є свідченням наявності у структурі термометричного матеріалу інших структурних дефектів, які породжують енергетичні стани та впливають на механізми електропровідності.

Враховуючи, що атомний радіус Ti є більшим за такий в атомів V та Fe ($r_{\text{Fe}}=0,127$ нм) і є менший від атомного радіуса Sb ($r_{\text{Sb}}=0,159$ нм), то ріст залежності $a(x)$ $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ вказує на структурні зміни, викликані у кристалографічній позиції атомів Sb. Оскільки залежність зміни періоду комірки $a(x)$ $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ за концентрацій $x \geq 0,03$ є близькою до розрахованої залежності для випадку заміщення атомів V на Ti, то можемо припустити наявність кількох структурних змін за концентрацій $0 \leq x \leq 0,03$. Так, заміщення у позиції $4a$ атомів V на Ti супроводжується генеруванням у $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ структурних дефектів акцепторної природи (V має менше $3d$ -електронів, ніж Ti). Окрім того, зайняття атомами Sb вакансій у кристалографічній позиції $4b$ заліковує структурні дефекти та зменшує кількість дефектів донорної природи.

Такі структурні зміни дозволяють скорегувати формулу термометричного матеріалу $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$, яка трансформується у $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}_{1-z}$, де z – число вакансій у кристалографічній позиції атомів Sb. Як результат, у структурі термометричного матеріалу швидше, ніж очікувалося, відбувається зміна

співвідношення донорних та акцепторних станів (зміна ступеню компенсації). Зокрема, за концентрацій $x \approx 0,01 \div 0,02$ у $V_{1-x}Ti_xFeSb$ швидкими темпами зменшується концентрація донорних станів як за рахунок генерування акцепторів, які компенсують донори, так і за рахунок ліквідації вакансій у позиції атомів Sb.

Експериментальні дослідження поверхні термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ за концентрацій $x \geq 0,03$ не виявили дефіциту атомів Sb. Це підтверджує зроблене вище припущення про повернення атомів Sb у власну кристалографічну позицію (заліковування дефектів донорної природи). У той же час такі дослідження виявили дефіцит атомів Fe. Так виглядає, що в термометричному матеріалі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ також утворюються донорні дефекти (вакансій у позиції 4c атомів Fe). При цьому швидкість появи вакансій у позиції 4c атомів Fe є меншою, ніж швидкість генерування акцепторів. Дане твердження впливає з результатів експерименту, адже за концентрації $x \geq 0,03$ основними носіями струму термометричного матеріалу є дірки. Генеровані донорні стани впливають на швидкість зміни компенсації термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$. У такому разі формула термометричного матеріалу трансформується у $V_{1-x}Ti_xFe_{1-y}Sb_{1-z}$, де y – концентрація вакансій у позиції 4c.

Можемо заключити, що результати рентгеноструктурних досліджень базового термометричного матеріалу VFeSb та твердого розчину на його основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ не змогли однозначно визначити особливості структури термометричного матеріалу. Це пов'язано як з невисокою точністю методу рентгеноструктурного аналізу, так і незначних концентрацій домішок. Позитив таких досліджень полягає в тому, що у структурі VFeSb встановлено присутність вакансій у позиції 4b атомів. А це породжує дефекти донорної природи та донорні стани в забороненій зоні ε_g напівпровідника.

Отже, легування базового термометричного матеріалу VFeSb атомами Ti, уведеними до структури шляхом заміщення V у позиції 4a супроводжується:

– при витісненні атомами Ti атомів V у структурі VFeSb з'являються дефектів акцепторної природи;

– зменшенням концентрації донорних станів за концентрацій $0 \leq x \leq 0,03$ при зайнятті атомами Sb вакансій у позиції 4b.

– генерування вакансій у позиції 4c атомів Fe, що супроводжується появою донорних станів у забороненій зоні ε_g напівпровідника $V_{1-x}Ti_xFeSb$.

5.2.2. Моделювання енергетичних, термодинамічних та кінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Для упорядкованого варіанту моделі структури термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 5.7). Результати моделювання засвідчують, що за концентрації атомів Ti, $x=0,03$, змінюється тип провідності напівпровідникового матеріалу з електронного на дірковий, а рівень Фермі ε_F розташувався недалеко від валентної зони ε_V .

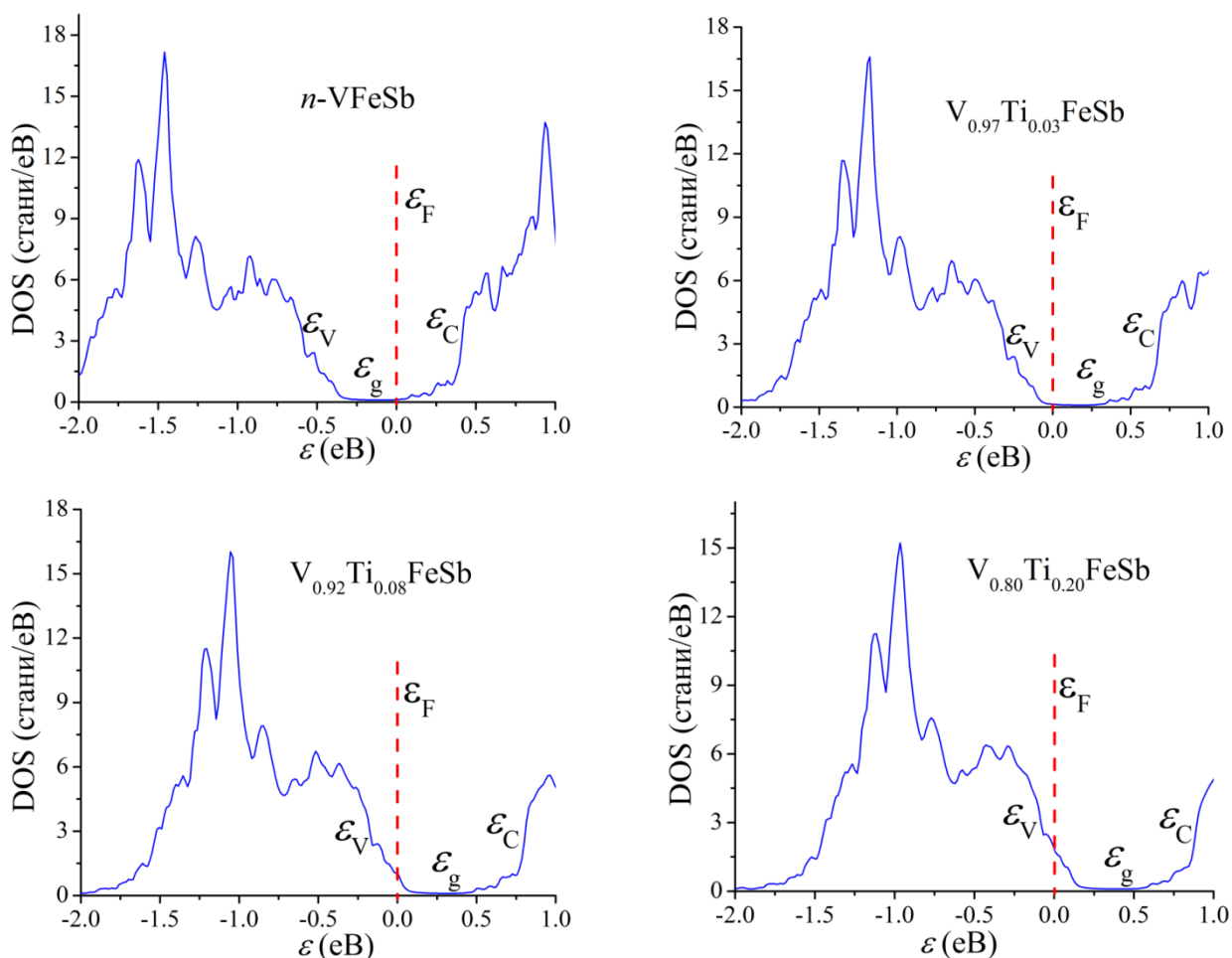


Рис. 5.7. Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ для упорядкованого варіанту структури

Отримані результати узгоджуються з результатами експерименту, які наведено нижче. У напівпровідниковому матеріалі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ за концентрації $x \approx 0,08$ рівень Фермі ε_F перетне край валентної зони ε_V і лежатиме у зоні неперервних енергій.

Моделювання кінетичних та магнітних коефіцієнтів $V_{1-x}Ti_xFeSb$, зокрема, поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 5.8а) також вказують на зміну типу провідності термометричного матеріалу. При цьому, як показують розрахунки, питомий електроопір $\rho(x, T)$ $V_{1-x}Ti_xFeSb$ зростає (рис. 5.8б), вказуючи на зменшення концентрації вільних носіїв струму. Забігаючи наперед зазначимо, що отримані результати моделювання електронної структури та електрокінетичних властивостей термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ не відповідають результатам експериментальних досліджень. Оскільки моделювання властивостей $V_{1-x}Ti_xFeSb$ проводили для упорядкованого варіанта кристалічної структури, коли лише у кристалографічній позиції $4a$ атомів відбувається заміщення V на атоми Ti, то можемо констатувати, що така модель структури є неприйнятною.

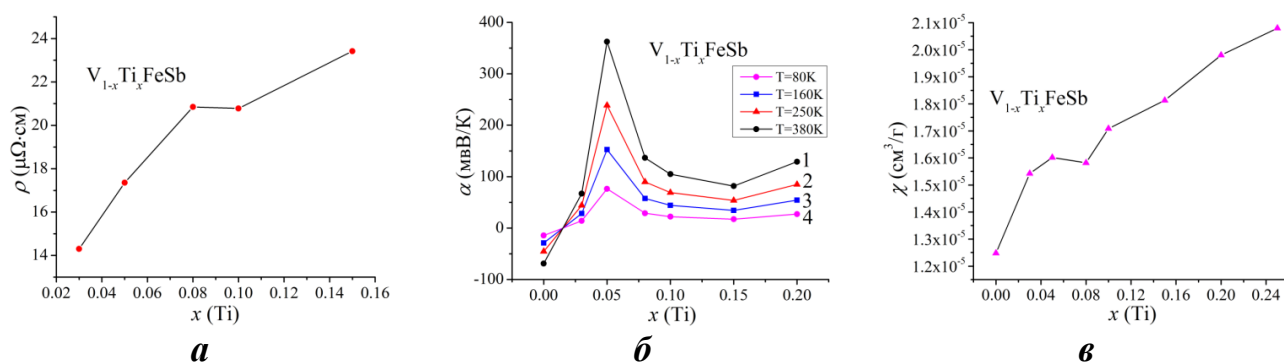


Рис. 5.8. Моделювання поведінки $\rho(x)$ (а), $\alpha(x, T)$ (б) та $\chi(x)$ (в) для упорядкованої структури термометричного матеріалу термоперетворювачів $V_{1-x}Ti_xFeSb$

При оптимізації кристалічної структури термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ отримали збільшення значення періоду комірки $a(x)$ при збільшенні вмісту домішкових атомів Ti (рис. 5.6). Порівнявши залежності $a(x)$, отримані з експериментальних досліджень та в результаті моделювання видно, що вони практично паралельні одна одній за концентрацій Ti, $x \geq 0,03$. З цього можемо зробити висновок, що кристалічна структура базового термометричного матеріалу

VFeSb є неупорядкованою, а збільшення концентрації домішки супроводжується частковим упорядкуванням структури $V_{1-x}Ti_xFeSb$.

Розрахунок поведінки термодинамічного потенціалу Гіббса ΔG для упорядкованого варіанту кристалічної структури термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ показує енергетичну доцільність його утворення (рис. 5.9а). Однак область розчинності атомів Ti в матриці базового напівпровідника VFeSb є обмеженою і не утворює неперервного твердого розчину. До слова, кристалічна структура сполуки TiFeSb, яка утворюється при 100% заміщенні атомів V на атоми Ti, також відноситься до структурного типу MgAgAs. Наявність згину на залежності термодинамічного потенціалу Гіббса ΔG за концентрації атомів Ti, $x \approx 0,25$, який при збільшенні температури зсувається в область більших концентрацій Ti, є ознакою границі розчинності, яка становить $x \approx 0,2 \div 0,3$.

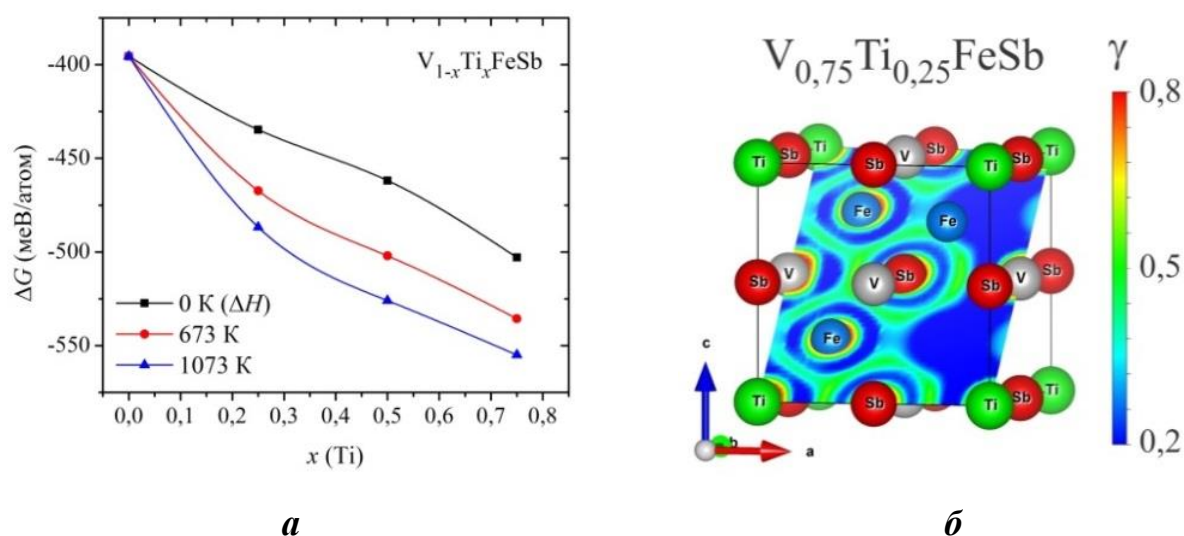


Рис. 5.9. Зміна значень термодинамічного потенціалу Гіббса ΔG $V_{1-x}Ti_xFeSb$ при різних температур (а) та розподіл функції локалізації електрона для термометричного матеріалу $V_{0.75}Ti_{0.25}FeSb$ (б)

Моделювання поведінки функції локалізації електрона у термометричному матеріалі $V_{0.75}Ti_{0.25}FeSb$ (рис. 5.9б) демонструє, що електронна густина між атомами Ti та Fe зсувається до атомів Fe. Така поведінка є зрозумілою і викликана більшою відносною електронегативністю атомів V у порівнянні з Ti. Ми не спостерігаємо зменшення значень між атомами Ti та Fe. І це при тому, що

домішкові атоми Ti генерують структурні дефекти акцепторної природи, які мали би вплинути на значення функції локалізації електрона.

Отже, у випадку упорядкованого варіанту моделі кристалічної структури термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ розрахунок його електронної структури не відповідає результатам експерименту, засвідчуючи більш складніші структурні перетворення, ніж елементарне заміщення атомів V на Ti.

5.2.3. Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Оскільки атом V ($3d^34s^2$) має більше d -електронів, ніж Ti ($3d^24s^2$), то заміщення у структурі термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ приведе до генерування структурних дефектів акцепторної природи. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T,x)$ носять металічний характер за концентрації акцепторів $N_A^{Ti}=9,5 \cdot 10^{19} \div 3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x=0,005 \div 0,02$) збільшуються з температурою (рис. 5.10а). Така поведінка питомого опору свідчить, що рівень Фермі ε_F лежить у зоні неперервних енергій $V_{1-x}Ti_xFeSb$, а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (рис. 5.11б) вказують на зону провідності ε_C .

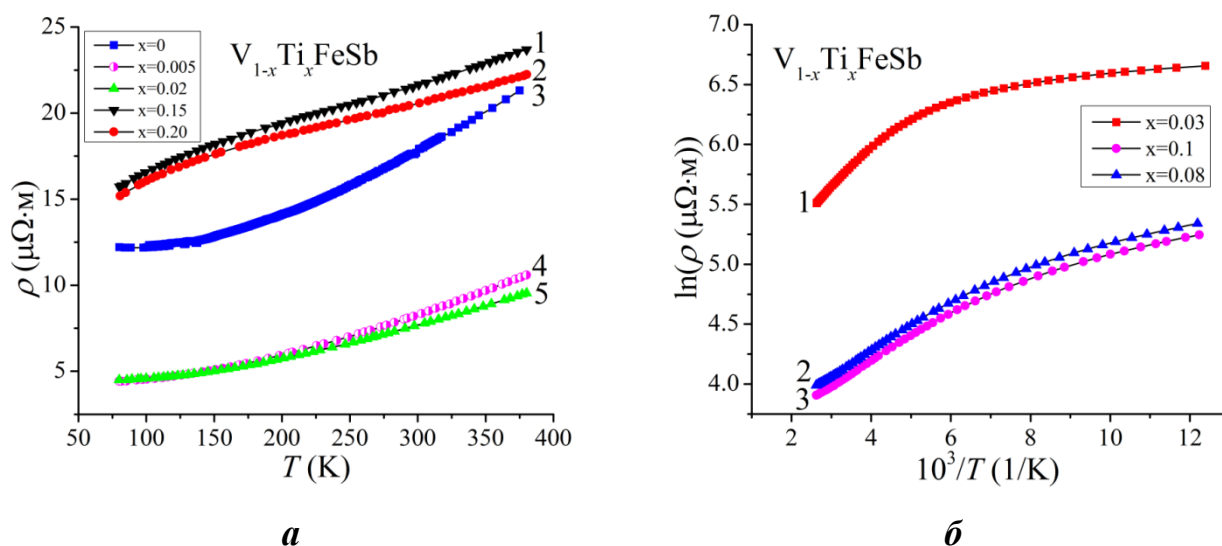


Рис. 5.10. Температурні залежності питомого опору $\rho(T,x)$ матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Однак за цих же концентрацій значення питомого опору $\rho(x, T)$ $V_{1-x}Ti_xFeSb$ зменшуються (рис. 5.10а), наприклад, за температури $T=160$ К від $\rho_{x=0,005}=5,262$ мкОм·м до значень $\rho_{x=0,02}=5,138$ мкОм·м, а за $T=250$ К – від $\rho_{x=0,005}=6,995$ мкОм·м до $\rho_{x=0,02}=6,687$ мкОм·м. Виходить, що при легуванні базового напівпровідника n - $VFeSb$ акцепторами до концентрацій $N_A^{Ti} \approx 3,6 \cdot 10^{20}$ см⁻³ рівень Фермі ε_F все ще лежить у зоні неперервних енергій. З іншого боку, ріст електропровідності говорить про збільшення концентрації електронів. Отже, у структурі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ одночасно генеруються дефекти акцепторної природи при заміщенні у позиції $4a$ атомів V на Ti , та дефекти донорної природи за невідомим механізмом. Як наслідок, у забороненій зоні ε_g з'являються відповідні енергетичні стани.

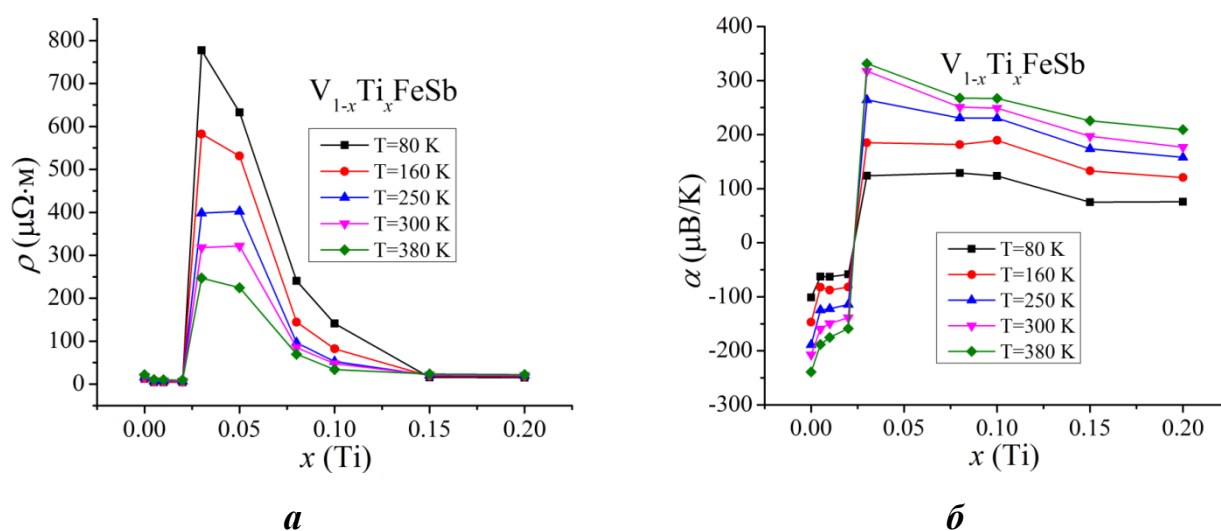


Рис. 5.11. Функції перетворення електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$

При збільшенні концентрації домішки до значень $N_A^{Ti} \approx 5,7 \cdot 10^{20} \div 1,9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x=0,03 \div 0,10$) на температурних залежностях питомого опору термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ виникають активаційні ділянки, що свідчить про вихід рівня Фермі ε_F із зони провідності ε_C у заборонену зону ε_g (рис. 5.10б). Це супроводжується збільшенням значень $\rho(x, T)$ (рис. 5.11а). При цьому поведінка коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 5.11б, 5.12) вказує на розташування рівня Фермі ε_F поблизу валентної зони ε_V . На це вказують додатні значення $\alpha(x, T)$ $V_{1-x}Ti_xFeSb$.

За ще більших концентрацій домішкових атомів Ti ($0,10 < x \leq 0,20$), які генеруватимуть акцепторні стани, рівень Фермі ε_F перетне край валентної зони ε_V , що спричинить металічний тип електропровідності. Отже, характер поведінки функції перетворення опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ показує присутність механізму генерування донорних станів невідомої природи, які суттєво впливають на його електропровідність.

З активаційних ділянок залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (рис. 5.12) та питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 5.10б) $V_{1-x}Ti_xFeSb$ на основі формул (3.1) та (3.2) обчислено енергії $\varepsilon_1^\alpha(x)$ та $\varepsilon_3^\alpha(x)$, значення яких пропорційні амплітуді модуляції великомасштабної флуктуації та потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації, а також енергії активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ з рівня Фермі ε_F на край валентної зони ε_V . Обчислення показали, що у базовому термометричному матеріалі $n-VFeSb$ амплітуда великомасштабної флуктуації рівна $\varepsilon_1^\alpha = 41,5$ меВ, а середня глибина потенціальної ями рівна $\varepsilon_3^\alpha = 0,2$ меВ (рис. 5.13).

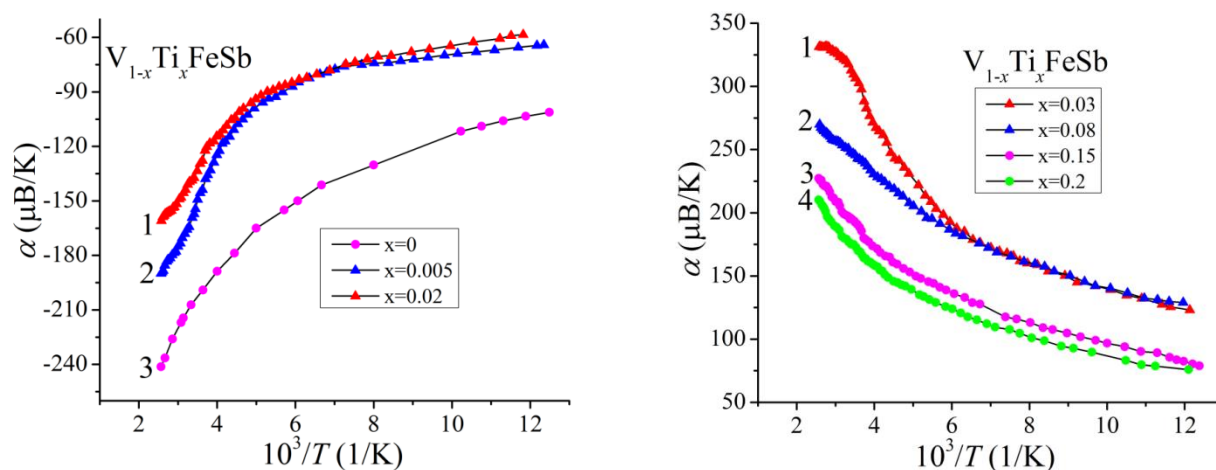


Рис. 5.12. Функції перетворення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Уведення до структури базового напівпровідникового матеріалу $n-VFeSb$ домішки Ti приводить до генерування акцепторних станів, що супроводжується збільшенням ступеня компенсації напівпровідника $V_{1-x}Ti_xFeSb$. Про це свідчить ріст залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$ у діапазоні концентрацій $x=0 \div 0,02$ (рис. 5.13а).

За концентрації $x=0,03$ отримано максимальні значення амплітуди модуляції великомасштабної флуктуації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ напівпровідникового матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$, у якого основними носіями є дірки, на що вказують доданий знак $\alpha(x,T)$. Враховуючи, що ступінь компенсації напівпровідника відображає співвідношення донорних та акцепторних станів, то межі концентрації неконтрольованих донорів у $V_{1-x}Ti_xFeSb$ є наступними: $3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} (x=0,02) < N_D < 5,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} (x=0,03)$.

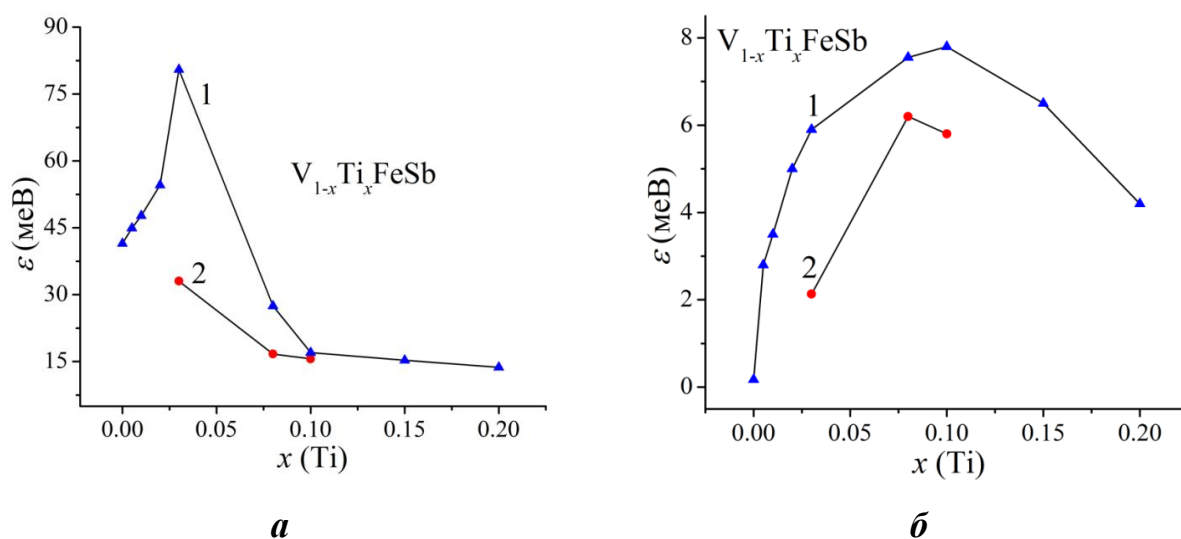


Рис. 5.13. Концентраційна залежність енергій активації ε_1^α (1) і ε_1^ρ (2) (а) та ε_3^α (1) і ε_3^ρ (2) (б) матеріалів чутливих елементів термометрорівнячів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$

У напівпровідниковому термометричному матеріалі $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $0,03 < x \leq 0,20$, концентрація акцепторних станів є більшою за концентрацію донорних станів, а це зменшує ступінь компенсації. У такому випадку значення амплітуди модуляції великомасштабної флуктуації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ зменшуються (рис. 5.13а).

Висновок про зміну положення рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g $V_{1-x}Ti_xFeSb$ при його рухові у напрямку валентної зони ε_V , яку перетне, зроблено на основі зміни енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 5.13а). З рис. 5.13а видно, що значення енергії активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ зменшуються від $\varepsilon_1^\rho(x=0,03)=33,1$ меВ до $\varepsilon_1^\rho(x=0,10)=15,1$ меВ. За концентрації $x > 0,10$ електропровідність термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ носить металічний характер, що свідчить про перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони ε_V .

Зміна значень стрибкової провідності $\varepsilon_3^p(x)$ термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ за концентрацій $0,03 \leq x \leq 0,08$ є зрозумілою. Зменшення значень $\varepsilon_3^p(x)$ при концентраціях домішкових атомів $x > 0,08$ та її зникнення за $x > 0,10$ пояснюється зростанням ступеня перекриття хвильових функцій акцепторів при збільшенні їхньої концентрації спричинене більшим перекриттям хвильових функцій акцепторів у силу значної їхньої концентрації ($N_A^{Ti} \approx 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x=0,10$)). Оскільки енергія активації $\varepsilon_3^\alpha(x)$ пропорційна глибині потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації $V_{1-x}Ti_xFeSb$, то зменшення значень $\varepsilon_3^\alpha(x)$ має місце при перетині рівня Фермі ε_F та краю валентної зони ε_V . Поведінка залежності $\varepsilon_3^\alpha(x)$ свідчить про появу донорних станів у напівпровіднику $V_{1-x}Ti_xFeSb$, основними носіями якого за цих концентрацій є дірки. Таке генерування донорів «гальмує» зменшення ступеня компенсації напівпровідникового термометричного матеріалу. У той же час за цих концентрацій швидкість появи донорних станів є меншою, ніж акцепторних.

Отже, дослідження кінетичних та енергетичних властивостей матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ засвідчує одночасну присутність донорних та акцепторних станів, а їхнє співвідношення визначає механізми електропровідності. Експериментальні результати показали, що існують серйозні неузгодженості з результатами розрахунків електронної структури та кінетичних властивостей $V_{1-x}Ti_xFeSb$, виконані для упорядкованої моделі кристалічної структури.

5.2.4. Уточнення моделей кристалічної та електронної структур матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ з урахуванням результатів експерименту

Експериментальні дослідження матеріалів чутливих елементів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ не дозволили встановити механізм генерування донорних станів. У той же час саме співвідношення донорних та акцепторних станів визначає механізми електропровідності матеріалу, знання яких є необхідною умовою отримання чутливих елементів термоперетворювачів з прогнозованими властивостями. Для

вирішення даної проблеми використаємо методику, розроблену авторами [1]. За цією методикою моделюють різні варіанти просторового розташування атомів термометричного матеріалу та на цій основі розраховують його електронну структуру (DOS). Процес розрахунків триває до тих пір, коли результати розподілу густини електронних станів будуть близькими до експериментально отриманих результатів. Тобто, результати розрахунку DOS отримують для різних варіантів структури матеріалу, а їхнє порівняння з результатами експерименту дозволяють судити про наявність тих чи інших дефектів у структурі матеріалу. При цьому отримують інформацію про структуру термометричного матеріалу, яка недоступна при використанні методів рентгеноструктурних досліджень.

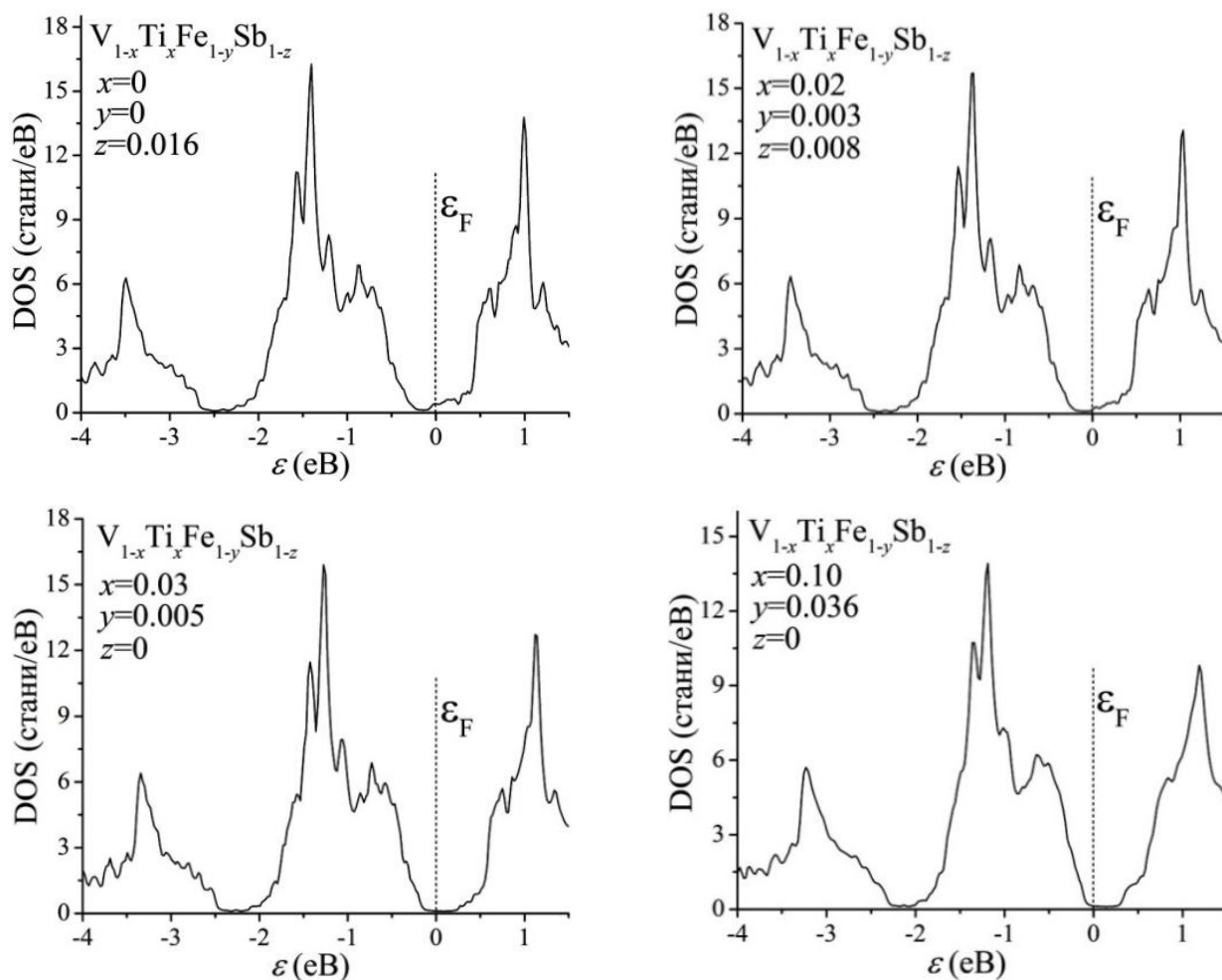


Рис. 5.14. Розрахунок DOS для моделі структури $V_{1-x}Ti_xFe_{1-y}Sb_{1-z}$: x – число атомів Ti у позиції V; y – число вакансій у позиції 4c; z – число вакансій у позиції атомів Sb

Нами проведено моделювання DOS матеріалів чутливих елементів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ як для різних варіантів просторового розташування атомів, так і різної зайнятості кристалографічних позицій власними або чужими атомами. Ми також передбачили наявність вакансій у певних позиціях атомів (рис. 5.14).

При моделюванні за реперні точки брали з вимірювань кінетичних властивостей матеріалів чутливих елементів на основі $V_{1-x}Ti_xFeSb$: значення амплітуди великомасштабної флуктуації $\varepsilon_3^\alpha(x)$, енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V . З рис. 5.14 видно, що у базовому термометричному матеріалі $n-VFeSb$ рівень Фермі ε_F розташований поблизу зони провідності ε_C , оскільки вакансії у позиції $4b$ атомів Sb генерують донорні стани. Розміщення рівня Фермі ε_F біля краю зони провідності створює умови для існування стрибкового механізму провідності ε_3^p , а також за температур $T \geq 80$ К робить сприятливим перехід електронів з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C .

При збільшенні концентрації атомів Ti до $x=0,02$ рівень Фермі ε_F все ще знаходиться у зоні провідності ε_C . У той же час моделювання електронної структури $V_{1-x}Ti_xFeSb$ для упорядкованого її варіанту розташовує рівень Фермі ε_F практично по середині забороненої зони ε_g . Приведена на рис 5.14 концентрація вакансій у кристалографічних позиціях $4b$ атомів Sb та $4c$ атомів Fe дає при моделюванні результат, який відповідає з експериментальними даними. Для випадку концентрації атомів Ti $x=0,03$ результати розрахунку DOS, які корелюють з результатами експерименту, отримано за умови наявності вакансій у позиції $4c$ атомів Fe ($y=0,005$) та їхньої відсутності у позиції $4b$ ($z=0$) (рис. 5.14). При цьому рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g біля валентної зони ε_V .

Для термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x=0,10$, за умови наявності вакансій у позиції атомів Fe , $y=0,036$, а також їхньої відсутності у позиції $4b$ атомів Sb , рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні ε_g біля краю валентної зони ε_V , що відповідає результатам експериментальних досліджень (рис. 5.14).

На рис. 5.15а представлено заключні результати моделювання структурних дефектів $V_{1-x}Ti_xFeSb$, які показують динаміку зміни дефектів, що відповідає результатам експериментальних досліджень. Дослідження структурних,

термодинамічних, енергетичних та кінетичних властивостей чутливих елементів перетворювачів на основі термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ показало, що у напівпровідниковому матеріалі одночасно у різних співвідношеннях генеруються структурні дефекти донорної та акцепторної природи, які визначають його електропровідність. Встановлено, що донорні стани у базовому напівпровіднику $n-VFeSb$ виникають у результаті появи вакансій у позиції атомів Sb. Легування базового напівпровідника $n-VFeSb$ атомами Ti супроводжується наступними структурними перетвореннями:

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

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

в) поява вакансій у кристалографічній позиції $4c$ атомів Fe супроводжується генеруванням у забороненій зоні ε_g донорних станів.

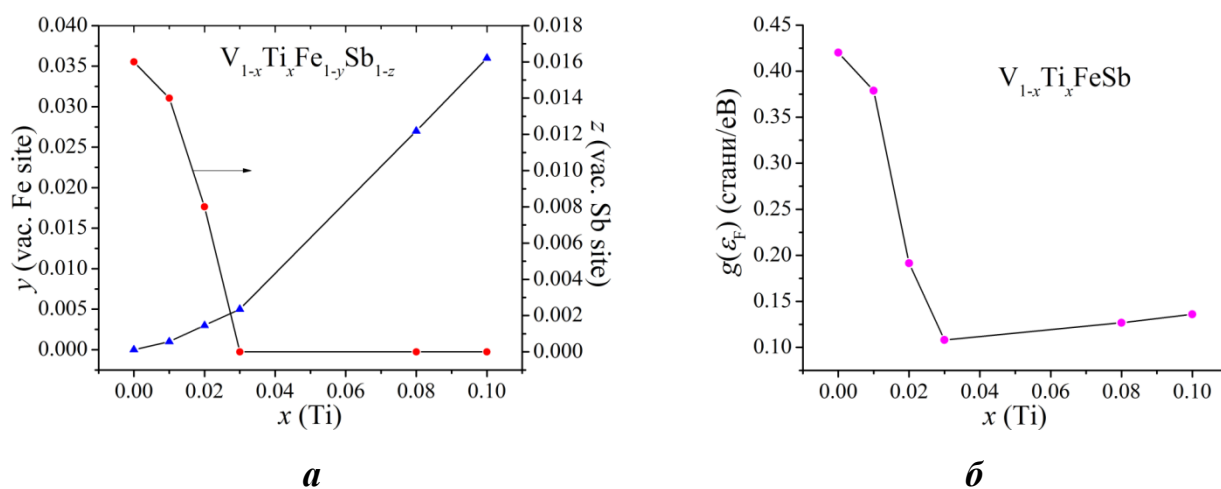


Рис. 5.15. Зміна числа дефектів структури (а) та густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (б) за наявності структурних дефектів $V_{1-x}Ti_xFe_{1-y}Sb_{1-z}$

Комплексне дослідження кристалічної та електронної структур, фізичних властивостей термометричних матеріалів для створення чутливих елементів перетворювачів температури на основі напівпровідникового термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ встановило можливість генерування дефектів донорної і/або акцепторної природи та появи у забороненій зоні ε_g відповідних енергетичних

станів. Співвідношення іонізованих донорів та акцепторів визначає у термометричному матеріалі $V_{1-x}Ti_xFeSb$ положення рівня Фермі ε_F . Керування положенням рівня Фермі ε_F $V_{1-x}Ti_xFeSb$ здійснюється відповідним легуванням напівпровідника та дозволяє прогнозовано змінювати значення опору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$. Це дає змогу отримати термочутливі матеріали зі стабільними параметрами у діапазоні температур $1,7\div 1073$ К та побудувати на їхній основі чутливі елементи термоперетворювачів. Зміна знака коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $V_{1-x}Ti_xFeSb$ створює умови для виготовлення термоелектричної пари (термопари), обидві вітки якої виготовлені з термометричних матеріалів електронного та діркового типів провідності [70–112].

5.3. Моделювання, отримання та дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі нового термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Іншим способом отримання чутливих елементів термоперетворювачів на основі базового напівпровідникового термометричного матеріалу $n-VFeSb$ є легування останнього атомами Ti, однак уведеними до структури шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4c$ атомів Fe.

5.3.1. Дослідження структурних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Рентгеноструктурні та рентгенофазові дослідження матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $VFe_{1-x}Ti_xSb$ не виявили слідів сторонніх фаз, окрім основної зі структурою MgAgAs. Заміщення у кристалографічній позиції $4c$ атомів Fe на Ti супроводжується ростом періоду елементарної комірки $a(x)$ $VFe_{1-x}Ti_xSb$. Отриманий результат є прогнозованим, адже атомний радіус Ti ($r_{Ti}=0,145$ нм) більший, ніж атомний радіус Fe ($r_{Fe}=0,127$ нм) (рис. 5.16).

Поведінка періоду елементарної комірки $a(x)$ термометричного матеріалу чутливого елемента на основі напівпровідника $VFe_{1-x}Ti_xSb$ нагадує таку у випадку $V_{1-x}Ti_xFeSb$ (рис. 5.6). Однак, зміна періоду комірки $a(x)$ є незначною, оскільки

незначною є різниця атомних радіусів Fe та Ti. Уточнення кристалічної структури за допомогою методу Рітвельда не виявило факту упорядкування кристалічної структури термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$, що зумовлено незначними концентраціями домішки та точністю рентгенівського методу дослідження. Для більш детальних структурних досліджень, зокрема, вивчення геометрії структури термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ за різних концентрацій атомів Ti, проведено моделювання зміни періоду комірки для упорядкованого її варіанту (рис. 5.16). Порівнявши залежності $a(x)$ $VFe_{1-x}Ti_xSb$, отримані при моделюванні та з експерименту, можемо зробити висновок, що за концентрацій $0 \leq x \leq 0,01$ швидкість зміни періоду є однаковою (кути нахилу залежностей 1 та 2 на рис. 5.16 є однаковими). Це свідчить, що у матеріалі $VFe_{1-x}Ti_xSb$ за концентрацій $0 \leq x \leq 0,01$ в основному відбувається заміщення у позиції $4c$ атомів Fe на атоми Ti.

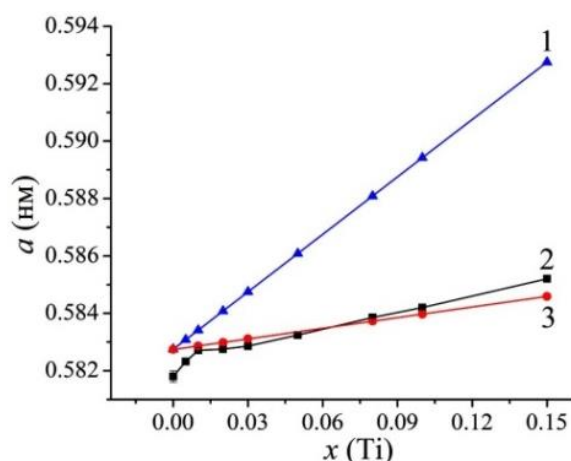


Рис. 5.16. Зміна періоду комірки $a(x)$ $VFe_{1-x}Ti_xSb$: 1 – моделювання за умови заміщення атомів Fe на Ti; 2 – експеримент, 3 – моделювання за умови заміщення атомів V на Ti

За більших концентрацій атомів Ti, $x > 0,01$, кути нахилу залежностей $a(x)$ $VFe_{1-x}Ti_xSb$ відрізняються (рис. 5.16). Таке у напівпровідниковому твердому розчині $VFe_{1-x}Ti_xSb$ може відбутися лише у випадках заміщення атомами Ti менших від нього атомів Fe або атомів V ($r_V = 0,135$ нм). Враховуючи, що в $VFe_{1-x}Ti_xSb$ атомний радіус Sb ($r_{Sb} = 0,159$ нм) є найбільшим, то заміщення Sb спричинило би зменшення періоду комірки, що суперечить даним експерименту.

Моделювання зміни періоду $a(x)$ $VFe_{1-x}Ti_xSb$ у випадку заміщення атомів V на Ti є близьким до даних експерименту у діапазоні концентрацій $x > 0,01$ (рис. 5.16).

Отже, результати структурних досліджень матеріалів чутливих елементів на основі $VFe_{1-x}Ti_xSb$ показують, що у залежності від концентрації домішкових атомів Ti вони можуть займати як кристалографічну позицію $4c$ атомів Fe ($0 \leq x \leq 0,01$), так і позицію $4a$ атомів V ($x > 0,01$). При цьому у напівпровідниковому термометричному матеріалі генеруватимуться донорні та акцепторні стани.

5.3.2. Дослідження кінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Температурні та концентраційні залежності опору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ представлені на рис. 5.17–5.19. Легування базового напівпровідника $VFeSb$ атомами Ti шляхом заміщення у позиції $4c$ атомів Fe повинно було спричинити генерування у забороненій зоні ε_g домішкових акцепторних станів. Адже атом Fe ($3d^64s^2$) володіє більшим числом $3d$ -електронів, ніж атом Ti ($3d^24s^2$).

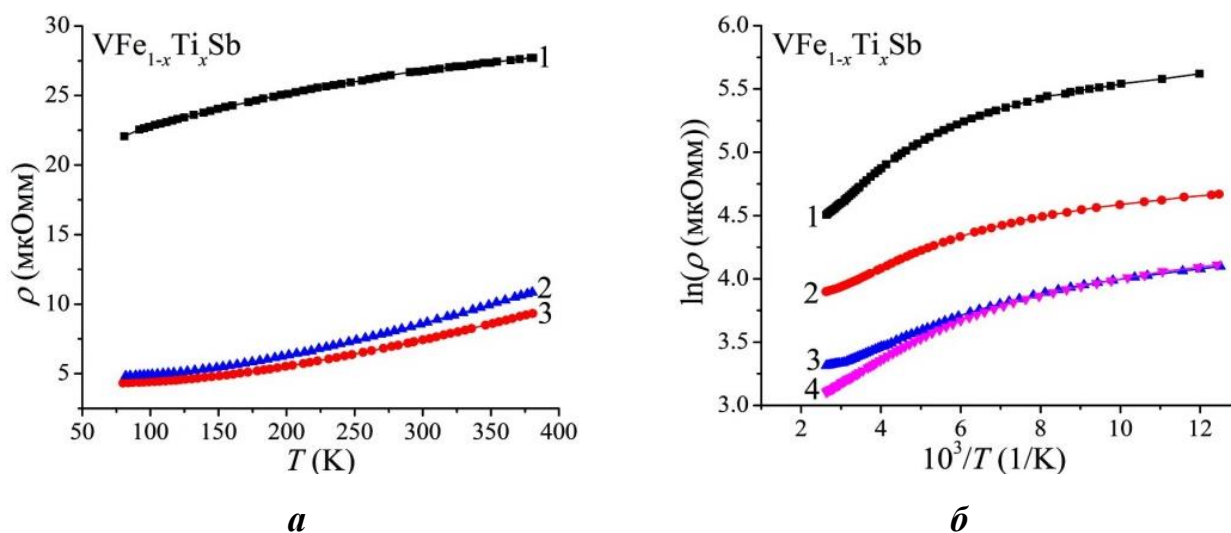


Рис. 5.17. Температурні залежності питомого опору $\rho(T,x)$ чутливих елементів термоперетворювачів на основі $VFe_{1-x}Ti_xSb$: **a**: 1 – $x=0$, 2 – $x=0,01$, 3 – $x=0,02$, **б**: 1 – $x=0,03$, 2 – $x=0,05$, 3 – $x=0,10$, 4 – $x=0,15$

Враховуючи той факт, що базовий напівпровідниковий матеріал n -VFeSb має електронний тип провідності і рівень Фермі ε_F розташований у зоні провідності ε_C , то генерування у структурі VFe_{1-x}Ti_xSb дефектів акцепторної природи та відповідних акцепторних станів мало привести до зменшення концентрації вільних електронів через їхнє захоплення акцепторами. При цьому мала би зменшитися глибина залягання рівня Фермі ε_F у зоні провідності ε_C . Як видно з рис. 5.17а за концентрацій $0 \leq x \leq 0,02$ значення питомого електроопору $\rho(T, x)$ термометричного матеріалу VFe_{1-x}Ti_xSb збільшуються з ростом температури, що вказує на металічний тип електропровідності. Це також є свідченням того, що рівень Фермі ε_F все ще знаходиться у зоні провідності ε_C . Дивною, на перший погляд, є поведінка питомого опору $\rho(x, T)$ за цих концентрацій і температур.

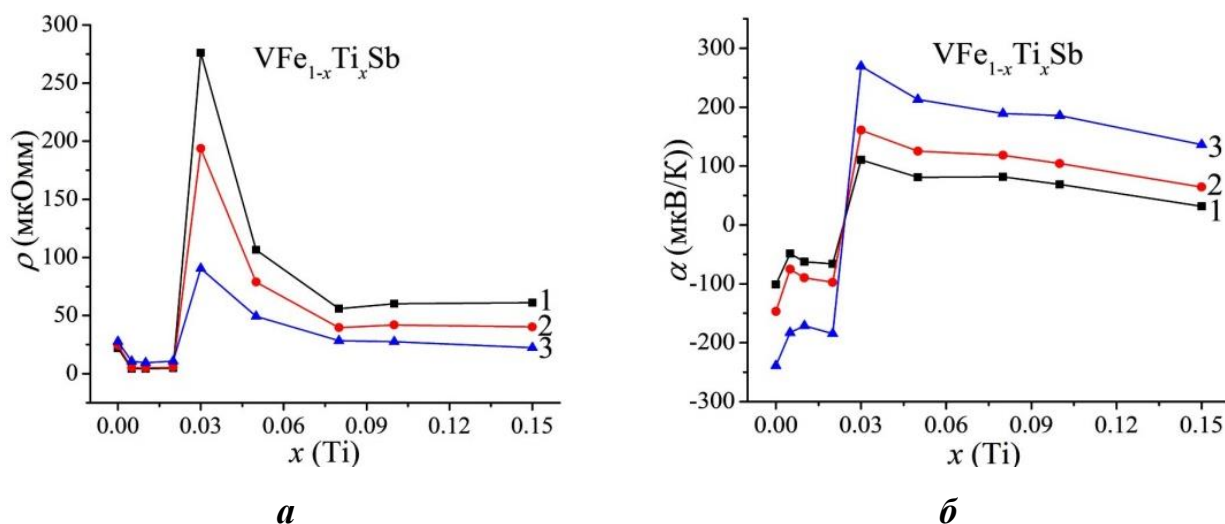


Рис. 5.18. Функції перетворення електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) VFe_{1-x}Ti_xSb: 1 – $T=80$ К, 2 – $T=160$ К, 3 – $T=380$ К

З рис. 5.18а видно, що за температури $T=160$ К значення питомого електроопору $\rho_{x=0}=24,28$ мкОм·м зменшуються до $\rho_{x=0,005}=5,11$ мкОм·м та $\rho_{x=0,01}=4,96$ мкОм·м. Виходить, що при легуванні напівпровідника електронного типу провідності n -VFeSb акцепторною домішкою ($N_A^{Ti} \approx 3,8 \cdot 10^{20}$ см⁻³) рівень Фермі ε_F не вийшов із зони провідності ε_C у заборонену зону ε_g . Більше того, оскільки значення електропровідності VFe_{1-x}Ti_xSb збільшилися (зменшився опір $\rho(x, T)$), то у напівпровіднику n -типу провідності таке є можливим лише за умови

збільшення концентрації вільних електронів. Отже, у термометричному матеріалі $VFe_{1-x}Ti_xSb$ одночасно генеруються акцепторні та неідентифіковані донорні стани.

Напівпровідниковий характер провідності термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ має місце за концентрацій $x=0,03\div 0,15$, коли на температурних залежностях питомого опору $\rho(T,x)$ з'являються активаційні ділянки (рис. 5.17б). Наявність активації є свідченням того, що рівень Фермі ε_F покинув зону неперервних енергій (зону провідності ε_C) та знаходиться у забороненій зоні ε_g напівпровідника. Вихід рівня Фермі ε_F у заборонену зону ε_g є експериментальним доказом генерування у термометричному матеріалі структурних дефектів акцепторної природи та відповідних акцепторних станів. При цьому відбувається зменшення концентрації вільних електронів, що супроводжується збільшенням питомого електроопору $\rho(x,T)$ $VFe_{1-x}Ti_xSb$ (рис. 5.18а). Окрім того, оскільки при цьому також змінився знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ з від'ємного на додатний (рис. 5.18б та 5.19), то це є ознакою розташування рівня Фермі ε_F біля валентної зони ε_V .

Із активаційних ділянок питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ (рис. 5.17б) за формулою (3.1) [19] проведено обчислення значень енергій активації ε_1^p та ε_3^p , які відповідно описують активацію носіїв струму з рівня Фермі ε_F у зону неперервних енергій та стрибкову провідність з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F .

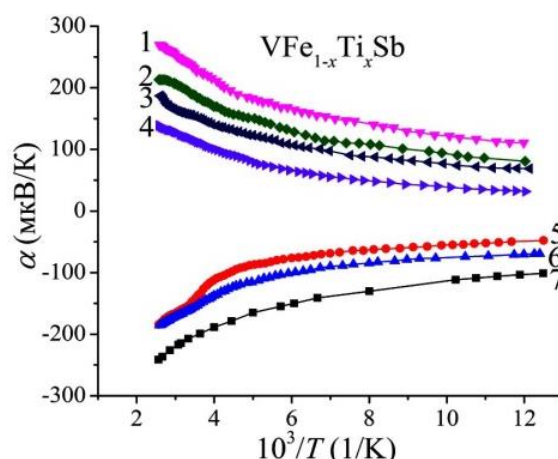


Рис. 5.19. Зміна з температурою коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $VFe_{1-x}Ti_xSb$:
 1 – $x=0,03$, 2 – $x=0,05$, 3 – $x=0,10$, 4 – $x=0,15$, 5 – $x=0,005$, 6 – $x=0,02$, 7 – $x=0$

У свою чергу, використовуючи формулу (3.2) [11] розраховано значення енергій активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ та $\varepsilon_3^\alpha(x)$ $VFe_{1-x}Ti_xSb$ (рис. 5.9), які пропорційні відповідно амплітудам модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабних флуктуацій [1]. Чим вищою є ступінь компенсації напівпровідникового термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$, тим більшою є амплітуда модуляції зон [19]. У базовому термометричному матеріалі n - $VFeSb$ амплітуда флуктуації зон неперервних енергій становить $\varepsilon_1^\alpha=41,5$ меВ, а глибина потенціальної ями $\varepsilon_3^\alpha=0,2$ меВ.

Легування базового напівпровідника n - $VFeSb$ найменшою концентрацією домішки Ti ($x=0,005$) супроводжується збільшенням ступеню компенсації $VFe_{1-x}Ti_xSb$ про що свідчить збільшення значень енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 5.20а). При ще більшій концентрації акцепторної домішки Ti напівпровідник n -типу провідності за умови, коли рівень Фермі ε_F лежить у зоні провідності ε_C , відбувається зменшення амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^\alpha(x)$. Така поведінка енергії $\varepsilon_1^\alpha(x)$ у діапазоні концентрацій $0,005 < x < 0,03$ може свідчити про одночасне генерування у $VFe_{1-x}Ti_xSb$ акцепторних та донорних станів. Оскільки у цьому діапазоні концентрацій залежність $\varepsilon_1^\alpha(x)$ спадає, до швидкості утворення донорних станів є більшою, ніж акцепторних (за цих концентрацій провідність $VFe_{1-x}Ti_xSb$ визначають електрони).

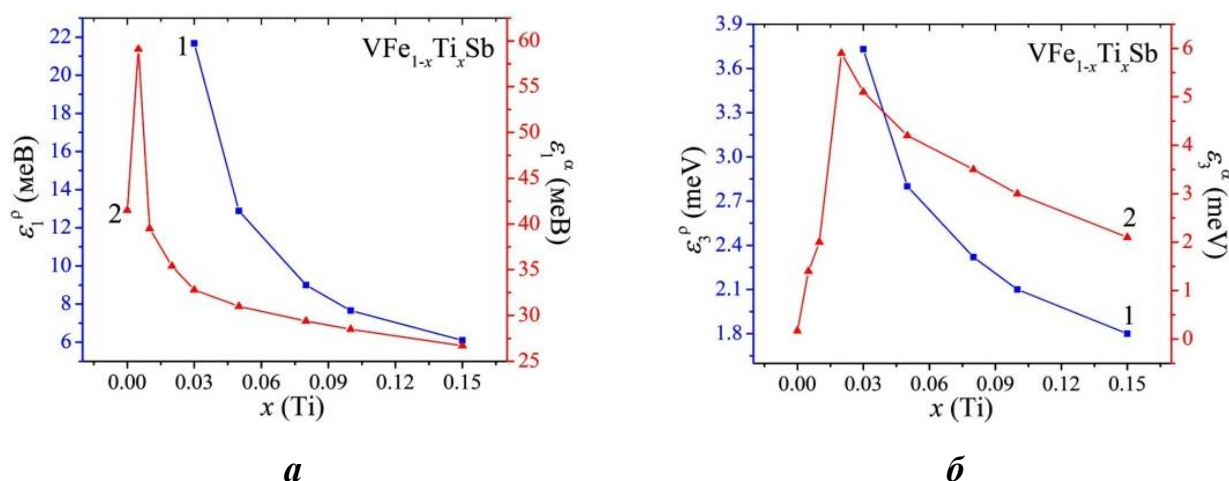


Рис. 5.20. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (1) і $\varepsilon_1^p(x)$ (2) (а) та $\varepsilon_3^\alpha(x)$ (1) і $\varepsilon_3^p(x)$ (2) (б) у термометричному матеріалі $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Аналогічне заключення було зроблене на основі аналізу зміни значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ у діапазоні концентрацій $0,005 < x < 0,03$. Нагадаємо, що при легуванні базового напівпровідника n -VFeSb акцепторною домішкою Ti відбувалося зменшення значень електроопору $\rho(x, T)$ (рис. 5.18a). У такому разі можемо оцінити у термометричному матеріалі VFe_{1-x}Ti_xSb концентрацію донорів невідомого походження N_D : $3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} < N_D < 5,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. За концентрацій домішкових атомів $0,03 \leq x \leq 0,15$ на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ VFe_{1-x}Ti_xSb з'являються активаційні ділянки, що вказує на вихід рівня Фермі ε_F із зони провідності ε_C у заборонену зону ε_g напівпровідника. Якщо взяти до уваги додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ VFe_{1-x}Ti_xSb, то тепер рівень Фермі ε_F розташовується близько валентної зони ε_V . А це означає, що за цих концентрацій домішкових атомів Ti концентрація акцепторних станів VFe_{1-x}Ti_xSb є більшою, ніж донорних і дірки є основними носіями струму. При цьому відбувається подальше зменшення ступеню компенсації напівпровідника, про що свідчить поведінка енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 5.20a).

Іншим доказом того, що у термометричному матеріалі VFe_{1-x}Ti_xSb має місце рух рівня Фермі ε_F у напрямі валентної зони ε_V є поведінка енергії активації $\varepsilon_1^\rho(x)$. Як видно з рис. 5.20a, значення енергії Фермі ε_F з ростом концентрації акцепторної домішки Ti зменшуються. Оскільки енергія активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника та краєм зони неперервних енергій, то зменшення значень $\varepsilon_1^\rho(x)$ свідчить про зменшення відстані між положенням рівня Фермі ε_F на краєм валентної зони ε_V . Так, за концентрації $x=0,03$ рівень Фермі ε_F знаходився на відстані $\varepsilon_1^\rho=21,7$ меВ від краю валентної зони ε_V , то за концентрації $x=0,15$ рівень Фермі ε_F підійшов до валентної зони ε_V на відстань до $\varepsilon_1^\rho=6,1$ меВ. Той факт що рівень Фермі ε_F за такої гігантської концентрації акцепторної домішки не зайшов у валентну ε_V термометричного матеріалу VFe_{1-x}Ti_xSb свідчить про одночасне існування механізму генерування донорних станів, які компенсують акцепторні стани, що виникають при заміщенні атомів Fe на атоми Ti.

Передбачуванім є характер зміни значень енергії активації стрибкової провідності $\varepsilon_3^p(x)$ $VFe_{1-x}Ti_xSb$ за концентрацій $0,03 \leq x \leq 0,15$ (рис. 5.20б). Зменшення значень $\varepsilon_3^p(x)$ викликане збільшенням ступеня перекриття хвильових функцій акцепторних станів при збільшенні їхньої концентрації. У той же час енергія активації $\varepsilon_3^a(x)$, яка пропорційна глибині потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації $VFe_{1-x}Ti_xSb$, зменшується за концентрацій, коли рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони ε_g і наближається до краю валентної зони ε_V .

5.3.3. Уточнення моделей кристалічної та електронної структур матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів на основі $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Результати структурних, кінетичних та енергетичних досліджень $VFe_{1-x}Ti_xSb$ не дозволили однозначно ідентифікувати зміни у кристалічній та електронній структурах, які виявилися непрогнозованими. А це не дозволяє отримати чутливі елементи термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ зі стабільними та відтворюваними характеристиками. Саме для розуміння природи структурних та енергетичних змін у $VFe_{1-x}Ti_xSb$ проведено моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) для двох випадків уведення атомів Ti у структуру базового термометричного матеріалу $VFeSb$:

- заміщення у кристалографічній позиції $4c$ атомів Fe на Ti (рис. 5.21);
- заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів V на Ti (рис. 5.22).

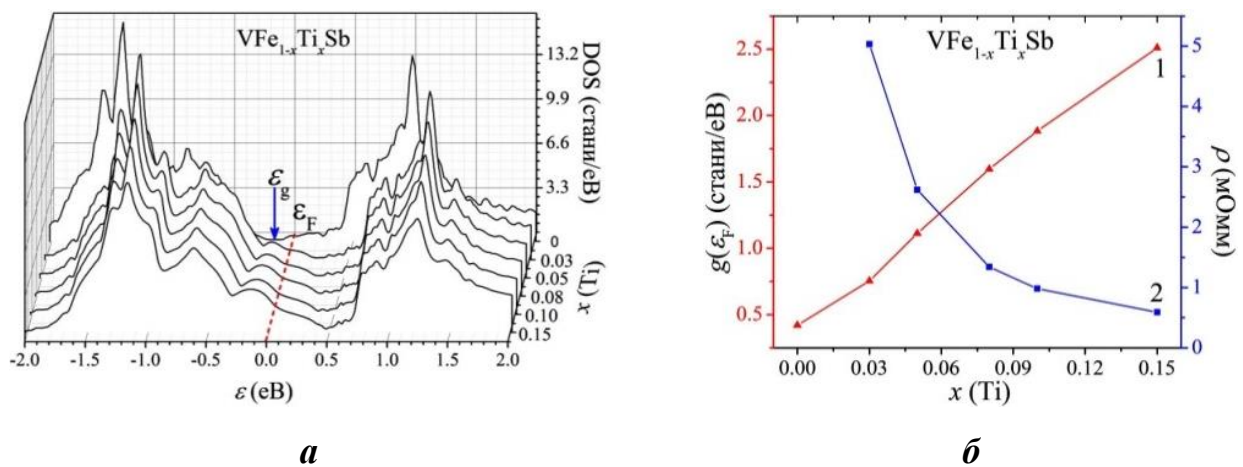


Рис. 5.21. Розрахунок DOS (а) та густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (1) і питомого опору $\rho(x)$ (2) (б) для упорядкованого варіанту структури $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Моделювання зміни $g(\varepsilon_F)$ для термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ засвідчило, що за концентрацій $0 \leq x \leq 0,15$ збільшення концентрації домішкових атомів Ti супроводжується зростанням $g(\varepsilon_F)$ (рис. 5.21б). Збільшення густини станів на рівні Фермі зумовлене збільшенням концентрації основних носіїв струму, а значення електроопору $\rho(x)$ при цьому прогнозовано зменшуються (рис. 5.21б). Як показує моделювання DOS, така поведінка густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ та питомого електроопору $\rho(x)$ зумовлена зникненням забороненої зони ε_g термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ за концентрації домішки $x=0,005$.

Отриманий результат моделювання поведінки питомого електроопору $\rho(x)$ термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ знаходить своє підтвердження при дослідженнях кінетичних властивостей напівпровідника. Так, за концентрацій $0 \leq x \leq 0,02$ провідність носила металічний характер – значення електроопору $\rho(T,x)$ зростали при збільшенні температури. Легування базового напівпровідника n - $VFeSb$ електронного типу провідності акцепторною домішкою Ti приводило до зменшення значень питомого електроопору $\rho(T,x)$ (рис. 5.18а).

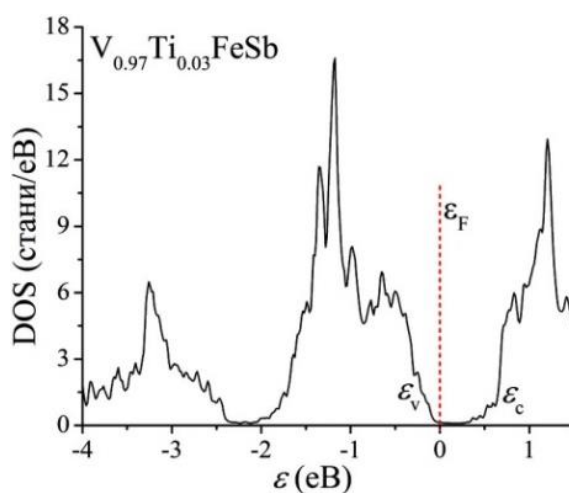


Рис. 5.22. Розрахунок DOS для термометричного матеріалу $V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$

На основі наведених результатів можемо заключити, що за концентрацій $0 \leq x \leq 0,02$ легування базового термометричного матеріалу n - $VFeSb$ атомами Ti супроводжується в основному зайняттям атомами домішки кристалграфічної

позиції 4с атомів Fe. Такі структурні зміни супроводжуються радикальними змінами електронної структури, що приводить до зникнення забороненої зони ε_g .

Моделювання розподілу густини електронних станів для термометричного матеріалу $V_{0,97}Ti_{0,03}FeSb$ показав, що у випадку витіснення у базовому матеріалі n - $VFeSb$ атомів V атомами Ti отримаємо напівпровідник, в якого рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні ε_g біля краю валентної зони ε_V (рис. 5.22). Подібний результат було отримано при дослідженні кінетичних властивостей термометричного матеріалу $V_{0,97}Ti_{0,03}FeSb$ (рис. 5.12). Так, на температурних залежностях питомого опору $\rho(T,x)$ присутні активаційні ділянки, вказуючи на розташування Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g , а додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ уточнюють місце розташування – біля краю валентної зони ε_V .

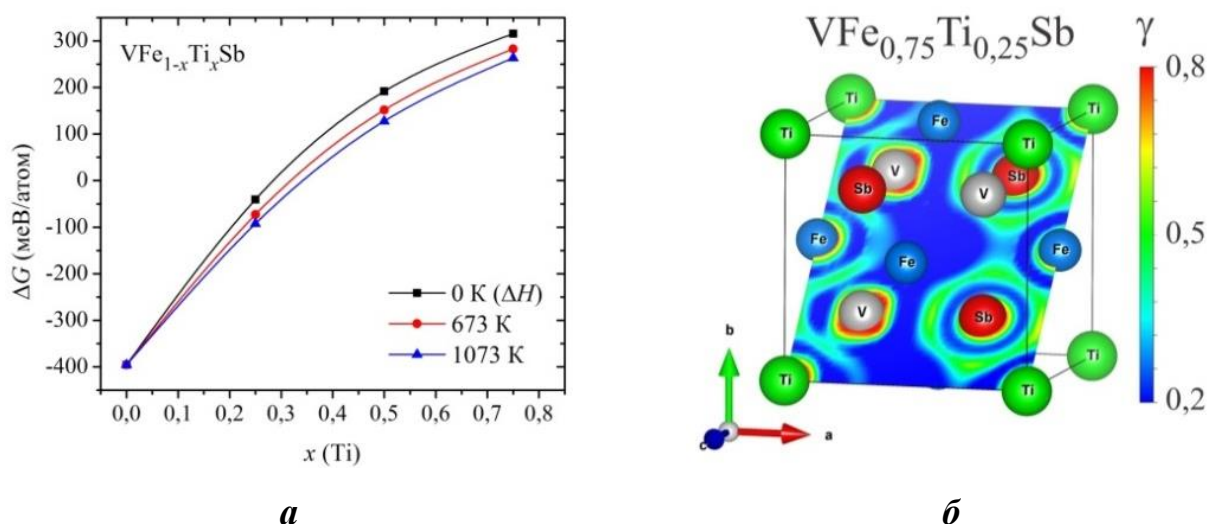


Рис. 5.23. Зміна термодинамічного потенціалу Гіббса $\Delta G(x)$ $VFe_{1-x}Ti_xSb$ за різних температур (а) та розподіл значень функції локалізації електрона для $VFe_{0,75}Ti_{0,25}Sb$ (б)

Моделювання термодинамічних властивостей термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ показали, що у широкому концентраційному діапазоні енергетично не вигідним є заміщення атомів Fe атомами Ti (рис. 5.23а). З рис. 5.23а видно, що значення ентальпії такого заміщення зменшується, а включення ентропійної складової не дозволяє зменшити таку реакцію. Моделювання розподілу функції локалізації електрона $VFe_{1-x}Ti_xSb$ (рис. 5.23б) дає зміщення локалізованих максимумів між атомами Ti та атомами V у бік атомів V. Окрім того, відбувається

також зменшення локалізації між атомами Sb та Ti. Наслідком таких перетворень в електронній системі термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ є послаблення ковалентної складової зв'язків (Fe/Ti)-Sb. Це є причиною зникнення забороненої зони ε_g у матеріалі $VFe_{1-x}Ti_xSb$ та зменшує стабільність його структури.

Проведені дослідження чутливих елементів термоперетворювачів на основі $VFe_{1-x}Ti_xSb$ показали, що за концентрацій $0 < x < 0,03$ отриманий напівпровідниковий має високі значення термоелектричної добротності. Показано, що у $VFe_{1-x}Ti_xSb$ положення рівня Фермі ε_F є визначальним за зміну значень опору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$, а керування положенням рівня Фермі ε_F дозволяє отримати матеріали з прогнозованими параметрами. Матеріал $VFe_{1-x}Ti_xSb$ придатний для практичного впровадження для отримання чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. Зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ створює умови отримання термоелектричної пари з термометричних матеріалів n - та p - типів провідності.

Отже, дослідження структурних, термодинамічних енергетичних та кінетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$, $x=0-0,10$, дозволило зрозуміти механізми структурних та енергетичних перетворень та моделювати і отримати чутливі елементи перетворювачів температури зі стабільними та відтворюваними характеристиками [70–112].

5.4. Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового напівпровідника VFeSb

Наведені вище результати комплексного дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового напівпровідникового матеріалу VFeSb засвідчили, що отримані термометричні характеристики відзначаються часовою та температурною стабільністю і є відтворюваними у температурному діапазоні $T=4,2 \div 1300$ К.

Можемо стверджувати, що отримано лінійку чутливих елементів перетворювачів температури на основі нових термометричних матеріалів V_{1-x}

$x\text{Ti}_x\text{FeSb}$ та $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ для температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні з одночасним покращенням їхніх характеристик, зокрема, метрологічних та експлуатаційних. Нижче для прикладу показано результати досліджень деяких чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів. Легування базового напівпровідникового матеріалу VFeSb атомами Ti у різний спосіб дозволило за певних концентрацій отримати у температурному діапазоні $T=4,2\div 1300$ К високі значення електроопору та термо-ерс. У першому випадку домішкові атоми Ti уведено до структури базового напівпровідника VFeSb шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів V , а у другому випадку – шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4c$ атомів Fe [70–112].

Як і у випадку чутливих елементів термоперетворювачів на основі нових термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (п. 3.5) та на основі $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (п. 4.4) нижня межа температурних вимірювань була $T=4,2$ К і є доволі умовною, оскільки були відсутні технологічні можливості отримання нижчих температур шляхом зменшення тиску парів гелію у криогенній установці. Верхня межа температурних досліджень обмежена 1300 К також технологічними можливостями вимірювального приладу.

Стабільність та прогнозованість роботи отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів виготовлених з термометричних матеріалів $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ та $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ є результатом стабільності їхньої кристалічної структури у широкому температурному діапазоні. У свою чергу, стабільність структури чутливих елементів перетворювачів температури була результатом упорядкування кристалічної структури базового напівпровідника при легуванні атомами Ti , уведеними у різний спосіб. Змінюючи концентрацію домішкових атомів, уведених до структури напівпровідника VFeSb , було отримано напівпровідникові термометричні матеріали, які мали додатні та від’ємні значеннями термо-ерс. Провідники з таких матеріалів були використані для формування двох віток термоелектричних перетворювачів.

Основою термометра опору є зразки прямокутної форми розмірами $0,5 \times 0,5 \times 5$ (мм³) з впаяними контактами платиного дроту. Використання платинових контактів дозволило використовувати термометри опору для вимірювання температури у широкому температурному діапазоні $T=4,2 \div 1300$ К. Функції перетворення описуються рівнянням $R(T)=R_0(1 + B^*_1T + B^*_2T^2 + B^*_3T^3 + B^*_4T^4 + B^*_5T^5)$ (Ом). У табл. 5.1 та 5.2, як приклад, наведено коефіцієнти інтерполяційного рівняння $R(T)$ чутливих елементів термометрів опору на основі термометричних матеріалів $V_{0,97}Ti_{0,03}FeSb$ та $VFe_{0,99}Ti_{0,01}Sb$.

Таблиця 5.1

Коефіцієнти рівняння $R(T)$ термометра опору на основі $V_{0,97}Ti_{0,03}FeSb$

R_0	14.04989
B_1	-0.03228
B_2	$6.53024 \cdot 10^{-5}$
B_3	$-9.49607 \cdot 10^{-8}$
B_4	$6.77593 \cdot 10^{-11}$
B_5	$-1.83857 \cdot 10^{-14}$
Коефіцієнт кореляції $C = 0.99979$	

Оскільки з термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ вдалося отримати провідники з додатними та від'ємними значеннями термо-ерс, що дало можливість виготовити низку модифікацій термоелектричних перетворювачів. кількох к то було виготовлено два види термоперетворювачів.

Таблиця 5.2

Коефіцієнти рівняння $R(T)$ термометра опору на основі $VFe_{0,99}Ti_{0,01}Sb$

R_0	18.43602
B_1	-0.02882
B_2	$1.67441 \cdot 10^{-5}$
B_3	$-1.83708 \cdot 10^{-9}$
B_4	$-8.98992 \cdot 10^{-12}$
B_5	$5.57373 \cdot 10^{-15}$
Коефіцієнт кореляції $C = 0.99989$	

У випадку, коли знак термо-ерс провідника термометричного матеріалу був від'ємним, то в якості іншої вітки термоперетворювача використовували провідник з платиноріду. В іншому випадку, коли знак термо-ерс провідника був додатним, то для іншої вітки термоперетворювача використовували провідник зі сплаву платини. На рис. 5.24 та 5.25 показано температурні залежності електроопору $R(T)$ термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$ та $VFe_{0.99}Ti_{0.01}Sb$.

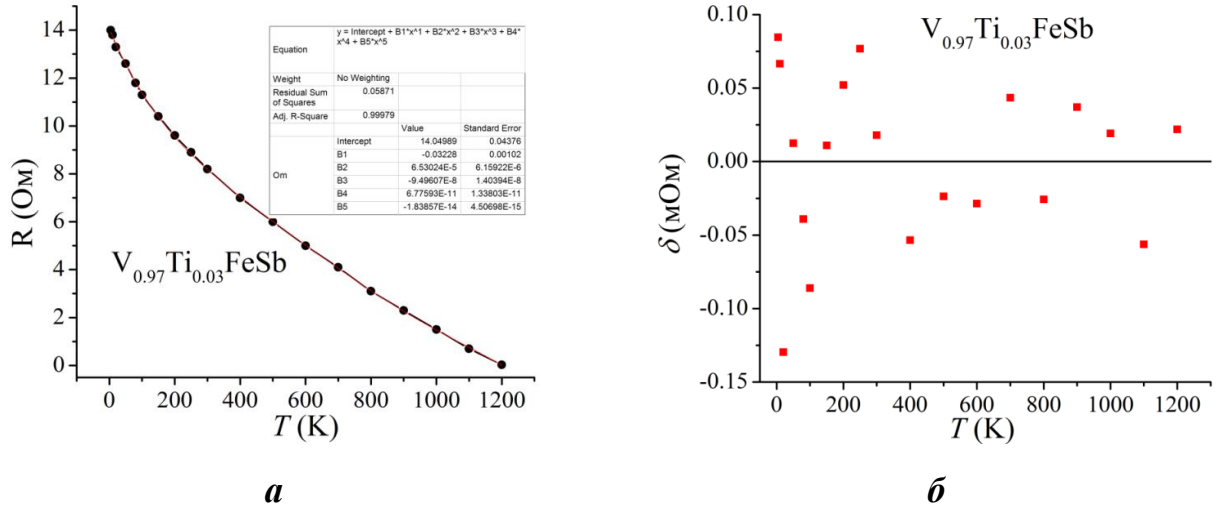


Рис. 5.24. Функції перетворення $R(T)$ термометра опору на основі $V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$ (а) та регулярних відхилень δ (б)

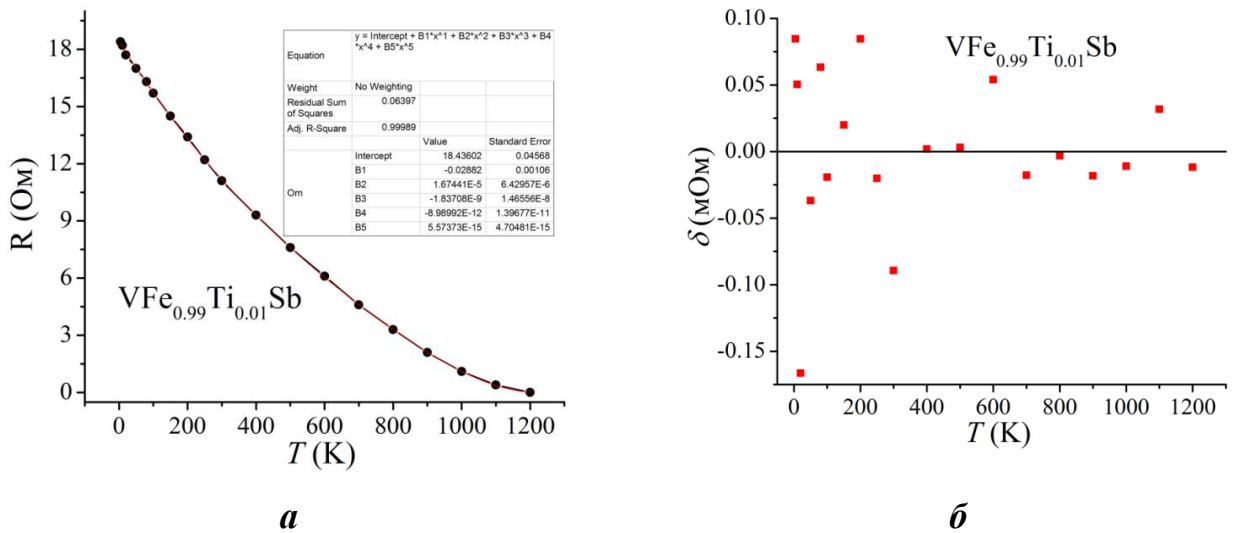


Рис. 5.25. Функції перетворення $R(T)$ термометра опору на основі $VFe_{0.99}Ti_{0.01}Sb$ (а) та регулярних відхилень δ (б)

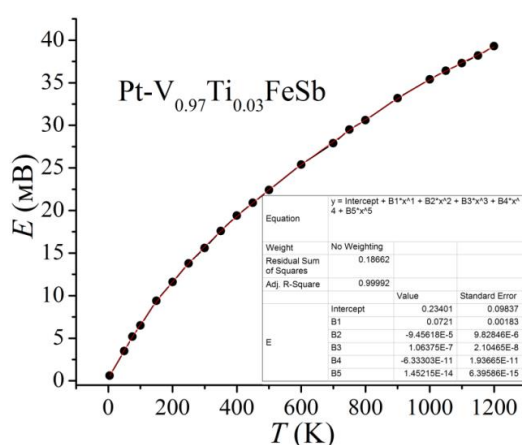
З наведених результатів температурних вимірювань (рис. 5.24 та 5.25) видно, що зміна значень електроопору $R(T)$ є гладкою кривою, що є запорукою однозначності температурних вимірювань у дослідженому діапазоні температур $T=4,2\div 1300$ К з температурним коефіцієнтом опору (ТКО) $\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$ К $^{-1}$.

У табл. 5.3 наведено коефіцієнти інтерполяційного рівняння $E(T)$ чутливого елемента термоелектричного перетворювача Pt-V $_{0.97}$ Ti $_{0.03}$ FeSb, а на рис. 5.26 показано відповідні функції перетворення. З рис. 5.26 можемо бачити, що експериментально отримана залежність термо-ерс від температури $E(T)$ термоелектричної пари Pt-V $_{0.98}$ Ti $_{0.02}$ FeSb задовільно описується інтерполяційним рівнянням 5-го степеня і є гладкою кривою. Така поведінка термо-ерс $E(T)$ є запорукою однозначності температурних вимірювань у діапазоні $T=4,2\div 1300$ К.

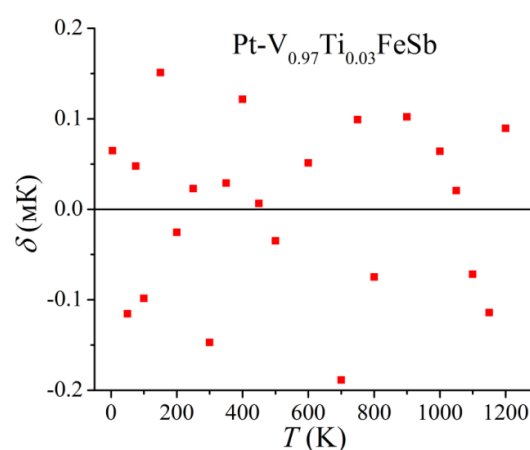
Таблиця 5.3

Коефіцієнти рівняння $E(T)$ термоперетворювача Pt-V $_{0.97}$ Ti $_{0.023}$ FeSb

E_0	0.23401
B_1	0.0721
B_2	$-9.45618 \cdot 10^{-5}$
B_3	$1.06375 \cdot 10^{-7}$
B_4	$-6.33303 \cdot 10^{-11}$
B_5	$1.45215 \cdot 10^{-14}$
Коефіцієнт кореляції $C = 0.99992$	



а



б

Рис. 5.26. Функції перетворення термо-ерс $E(T)$ (а) та відхилень δ (б) термоелектричного перетворювача Pt-V $_{0.97}$ Ti $_{0.03}$ FeSb

З провідників термометричних матеріалів $VFe_{0.97}Ti_{0.03}Sb$ (додатна вітка) та $V_{0.995}Ti_{0.005}FeSb$ (від'ємна вітка) сформовано термоелектричний перетворювач $VFe_{0.97}Ti_{0.03}Sb-V_{0.995}Ti_{0.005}FeSb$ для вимірювання температури у діапазоні 4,2–1300 К. У табл. 5.4 наведено коефіцієнти інтерполяційного рівняння $E(T)$ чутливого елемента термоелектричного перетворювача $VFe_{0.97}Ti_{0.03}Sb-V_{0.995}Ti_{0.005}FeSb$, а на рис. 5.27 показано функції перетворення.

Таблиця 5.4

Коефіцієнти рівняння $E(T)$ термоперетворювача $VFe_{0.97}Ti_{0.03}Sb-V_{0.995}Ti_{0.005}FeSb$

E_0	1.08243
B_1	0.08172
B_2	$-1.31658 \cdot 10^{-4}$
B_3	$1.95027 \cdot 10^{-7}$
B_4	$-1.46414 \cdot 10^{-10}$
B_5	$4.15107 \cdot 10^{-14}$
Коефіцієнт кореляції $C = 0.99996$	

Можемо бачити, що експериментально отримана залежність термо-ерс від температури $E(T)$ термоелектричної пари $VFe_{0.97}Ti_{0.03}Sb-V_{0.995}Ti_{0.005}FeSb$ задовільно описується рівнянням 5-го степеня і є гладкою кривою.

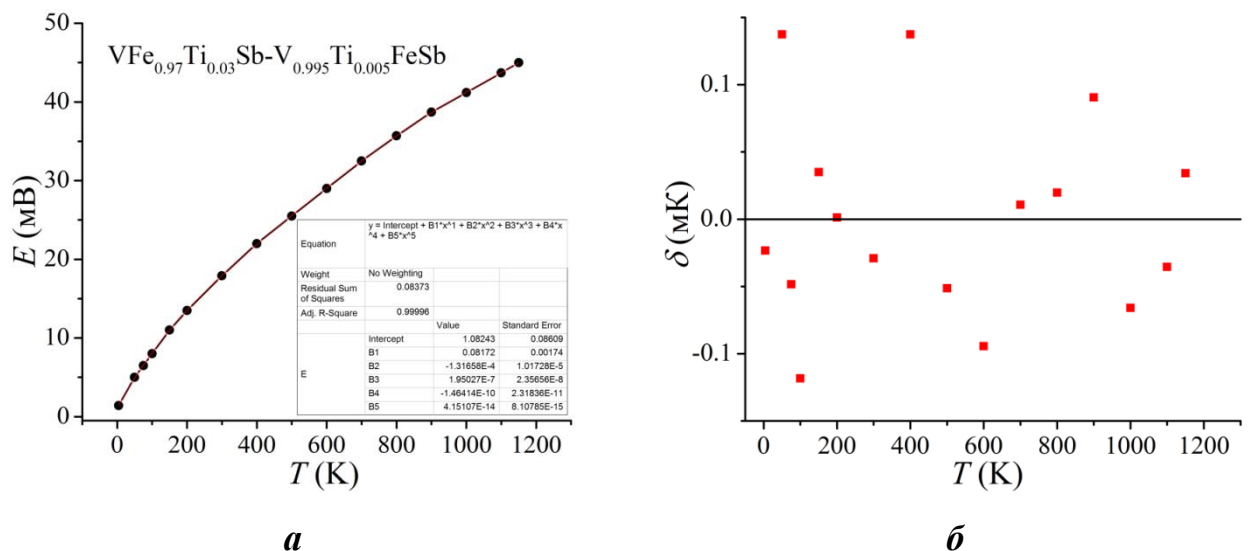


Рис. 5.27. Функції перетворення термо-ерс $E(T)$ (а) та відхилень δ (б) термоелектричного перетворювача $VFe_{0.97}Ti_{0.03}Sb-V_{0.995}Ti_{0.005}FeSb$

Така поведінка термо-ерс $E(T)$ є запорукою однозначності вимірювань у температурному діапазоні $T=4,2\div 1300$ К. Як видно з представлених результатів досліджень термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ (табл. 5.5) температурні залежності зміни значень електроопору та термо-ерс є гладкими кривими, що забезпечує однозначність вимірювань температури.

Таблиця 5.5

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

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

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

опору на основі термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ є більшим від термометрів опору, виготовлених з металів. Більшими значеннями ТКО володіють лише термоперетворювачі на основі напівпровідників, однак вони обмежені відносно низьким діапазоном робочих температур і не забезпечують вимірювання температури за $T=4,2\div 1300$ К. Дослідження часової стабільності (ΔT) характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ залежно від числа циклів нагрів-охолодження у діапазоні $T=300\div 1300$ К показало, що після 21 термоциклів значення температури є стабільними з непевностями $\pm 0,04$ К та $\pm 0,05$ К, відповідно. Отже, отримані чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів володіють стабільними та відтворюваними характеристиками у часовому (впродовж року) та температурному діапазоні $T=300\div 1300$ [70–112].

5.5. Висновки РОЗДІЛУ 5

1. *Вперше* експериментально встановлено закономірності функцій перетворення отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлених з термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$, з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс у широкому температурному діапазоні. Часова стабільність та відтворюваність термометричних характеристик отриманих чутливих елементів досліджувалася шляхом вимірювання зміни значень електроопору та термо-ерс на протязі календарного року після 25 циклів нагрів-охолодження в інтервалі $300\div 1300$ К. Було встановлено, що значення електроопору та термо-ерс залишалися стабільними з непевностями $\pm 0,035$ К та $\pm 0,04$ К, відповідно, що дозволяє рекомендувати їх для температурних вимірювань.

2. *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками за температур $4,2\text{--}1300$ К, в яких

термоелектрична пара формувалася за участі провідників з досліджених термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$. Залежно від знака термоерс провідників з досліджених термометричних матеріалів формувалася термоелектрична пара **платина-термометричний матеріал, платинорід-термометричний матеріал або термометричний матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2)**. Отримані чутливі елементи термоелектричних перетворювачів підвищують чутливість у $3\div 5$ разів, а також дозволяють одним термометром вимірювати температуру в діапазоні 4,2–1300 К. Відношення термоерс термоперетворювачів з отриманих чутливих елементів до діапазону температурних вимірювань перевищують сучасні промислові термопари.

3. *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термометрів опору з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками за температур 4,2–1300 К, виготовлених з досліджених термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$, з однозначними залежностями та високими значеннями температурного коефіцієнта опору (ТКО), що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром від 4,2 до 1300 К. ТКО отриманих чутливих елементів термометрів опору у 4-6 разів перевищує ТКО чутливих елементів, виготовлених з металів, а відомі напівпровідникові термометри опору не застосовуються для вимірювання високих температур.

ВИСНОВКИ

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

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

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

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

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

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

5. *Вперше* отримана лінійка чутливих елементів термометрів опору на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними залежностями та

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

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Новітні термочутливі матеріали та перетворювачі температури : монографія / В. А. Ромака, Ю. В. Стадник, В. Я. Крайовський, Л. П. Ромака, О. П. Гук, В. В. Ромака, М. М. Микийчук, А. М. Горинь. Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2020. 612 с.
2. Температурные измерения : справочник / О. А. Геращенко, А. Н. Гордов, А. К. Еремина, В. И. Лах, Я. Т. Луцик, В. И. Пуцыло, Б. И. Стадник, Н. А. Ярышев. Киев : Наук. думка, 1989. 704 с.
3. Вимірювання температури: теорія та практика / Я. Т. Луцик, О. П. Гук, О. І. Лах, Б. І. Стадник. Львів : Бескид Біт, 2006. 560 с.
4. Енциклопедія термометрії / Я. Т. Луцик, Л. К. Буняк, Ю. К. Рудавський, Б. І. Стадник ; Нац. ун-т "Львів. політехніка". Львів : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2003. 425 с.
5. Вепшек Я. Измерение низких температур электрическими методами. М. : Энергия, 1980. 224 с.
6. Ромака В. А. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників : дис. д-ра техн. наук: спец. 05.11.04. Львів, 2008. 366 с.
7. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування : монографія. Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2011. 488 с.
8. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів : монографія / В. В. Ромака, Л. П. Ромака, В. Я. Крайовський, Ю. В. Стадник. Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2015. 224 с.
9. Крайовський В. Я. Розвиток фізичних основ термометрії із застосуванням нових чутливих елементів термоперетворювачів : дис. ...доктора техн. наук: спец. 05.11.04. Київ, 2019. 296 с.
10. Немошкаленко В.В., Антонов В. Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов : [монография]. Киев : Наук. думка, 1985. 408 с.

11. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел : [монография]. М. : Мир, 1978. 658 с.
12. Korringa J. On the calculation of a Bloch wave in a metal // *Physica*. 1947. Vol. 13. P. 392–404.
13. Kohn W., Rostoker N. Solution of the Schrodinger equation in periodic lattices with an application to metallic Lithium // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 94, № 5. P. 1111–1120.
14. Akai H. Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems // *Journ. Phys.: Condens. Matter*. 1989. Vol. 43. P. 8045–8064.
15. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys / M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G. G. Reddy // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52. P. 188–209.
16. Savrasov S. Yu., Savrasov D. Yu. Full-potential linear-muffin-tin orbit method for calculating total energies and forces // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 46, № 9. P. 12181–12195.
17. Зеегер К. Физика полупроводников. М. : Мир, 1977. 616 с.
18. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. : Мир, 1982. 658 с.
19. Shklovskii B. I. and Efros A. L. Electronic properties of doped semiconductors. New York : Springer, 1984. 416 p.
20. Hedin L., Lundqvist B. I. Explicit local exchange-correlation potentials // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 1971. Vol. 4. P. 2064–2083.
21. Ebert H. The Munich SPR-KKR package, version 6.3. URL: <http://ebert.cup.uni-muenchen.de/SPRKKR>.
22. Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. Calculated electronic properties of metals. New York : Pergamon Press. 1978. Vol. 8. 188 p.
23. Andersen O. K. Linear methods in band theory // *Phys. Rev. B*. 1975. Vol. 12, № 8. P. 3060–3083.
24. Skriver H. L. The LMTO method: muffin-tin orbitals and electronic structure. New York : Springer. 1984. 281 p.

25. Savrasov S. Y. Linear-response theory and lattice dynamics: a muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54, № 23. P. 16470–16486.
26. Momma K., Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis // *J. Appl. Crystallogr.* 2008. Vol. 41. P. 653–658.
27. All-electron full-potential linearised augmented-plane wave (FP-LAPW) code. URL: <http://elk.sourceforge.net>.
28. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47. P. 558–561.
29. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. P. 1758–1775.
30. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
31. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 45. P. 13244–13249.
32. Monkhorst H. J., Pack J. K. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
33. Okhotnikov K., Charpentier T., Cadars S. Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals // *J. Cheminform.* 2016. Vol. 8 (17). P. 1–15.
34. Vinet P., Rose J. H., Ferrante J. S. Universal features of the equation of state of solids // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1989. Vol. 1. P. 1941–1964.
35. Gulans A., Kontur S., Meisenbichler C., Nabok D., Pavone P., Rigamonti S., Sagmeister S., Werner U., Draxl C. Exciting – a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory // *J. Phys.: Condens Matter*. 2014. Vol. 26. P. 363202-1–363202-24.
36. Nag B. R. *Electron transport in compound semiconductors*. Berlin : Springer, 1966. 298 p.
37. Mahan G. D., Sofo J. O. The best thermoelectric // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1966. Vol. 93, iss. 15. P. 7436–7439.

38. Transport coefficients from first-principles calculations / J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, V. Badding, O. Sofo // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 68, iss. 12. P. 125210.
39. Pecharsky V. K., Zavalij P. Yu. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York : Springer, 2005. 713 p.
40. Kraus W., Nolze G. Powder cell for windows. Berlin, 1999.
41. CSD-universal program package for single crystal or powder structure data treatment / L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, P. Yu. Zavalii, V. K. Pecharsky, V. S. Fundamenskii // 12th Eur. Crystallogr. Meeting, Collect. Abstr. 1989. Vol. 3. P. 155.
42. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // *Mater. Sci. Forum EPDIC7*. 2001. Vol. 378-381. P. 118–123.
43. Основи метрології та вимірювальної техніки : підруч. для студентів ВНЗ спец. "Метрологія та вимірюв. техніка" : у 2 т. Т. 1 / М. М. Дорожовець, В. П. Мотало, Б. І. Стадник, В. М. Василюк, Р. Борек, А. Ковальчик ; Нац. ун-т "Львів. політехніка". Львів : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2005. 532 с.
44. Вимірювання у нанотехнологіях: методи і засоби / П. Гамула, М. Дацюк, В. Крайовський, Я. Луцик, І. Микитин, О. Ришковський, П. Скоропад, Б. Стадник. Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2016. 206 с.
45. Чечерников В. И. Магнитные измерения. М. : МГУ, 1969. 388 с.
46. Features of band structure and conduction mechanisms of *n*-HfNiSn semiconductor, heavy doped with Ru / V. A. Romaka, P. Rogl, V. V. Romaka, Yu. V. Stadnyk, R. O. Korzh, V. Ya. Krayovskyu, A. M. Horyn // *Semiconductors*. 2014. Vol. 48, № 12. P. 1545–1551.
47. Features of the band structure and conduction mechanisms of *n*-HfNiSn semiconductor heavily Lu-doped / V. A. Romaka, P. Rogl, V. V. Romaka, D. Kaczorowski, Yu. V. Stadnyk, R. O. Korzh, V. Ya. Krayovskyu, T. M. Kovbasyuk // *Semiconductors*. 2015. Vol. 49, № 3. P. 290–297.

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

56. Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ / В. А. Ромака, П. Рогль, Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, Д. Качаровський, В. Я. Крайовський, О. І. Лах // Термоелектрика. 2015. № 4. С. 30–38.
57. Дослідження особливостей механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ / В. А. Ромака, П.-Ф. Рогль, В. Я. Крайовський, Л. П. Ромака, Ю. В. Стадник, Д. Качаровський, А. М. Горинь // Термоелектрика. 2015. № 6. С. 44–52.
58. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ / В. А. Ромака, Р. Rogl, Л. П. Ромака, Ю. В. Стадник, В. Я. Крайовський, Д. Качаровський, А. М. Горинь // Термоелектрика. 2016. № 3. С. 24–33.
59. Дослідження механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу на основі $n\text{-ZrNiSn}$, легованого Ga / В. А. Ромака, Л. П. Ромака, Ю. В. Стадник, В. Я. Крайовський, В. В. Ромака, А. М. Горинь // Термоелектрика. 2016. № 4. С. 44–58.
60. Дослідження термоелектричного матеріалу $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ / В. А. Ромака, Л. П. Ромака, Ю. В. Стадник, В. Я. Крайовський, А. М. Горинь // Термоелектрика. 2016. № 6. С. 41–48.
61. Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідників RNiSb ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Lu}$) / Л. П. Ромака, В. В. Ромака, Ю. В. Стадник, В. Я. Крайовський, Д. Качаровський, А. М. Горинь // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, № 1. С. 37–42.
62. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ / Л. П. Ромака, Ю. В. Стадник, В. В. Ромака, В. Я. Крайовський, Ф.-П. Рогаль, А. М. Горинь // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, № 4. С. 552–558.
63. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ / Ю. Стадник, В. В. Ромака, В. А. Ромака, В. Крайовський, З. Рикавець, О. Гук // Вісн. Львів. нац. ун-ту. Серія хім. 2017. Вип. 58, ч. 1. С. 155–161.

64. Механізми провідності інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb, сильно легованого донорною домішкою V. П. Електричні дослідження / В. Ромака, Ю. Стадник, А. Горинь, Ю. Гореленко // Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізич. 2008. Вип. 42. С. 152–158.
65. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ / Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. А. Ромака, В. Я. Крайовський, А. М. Горинь, М. В. Рокоманюк // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2020. Вип. 61, ч. 1. С. 114–124.
66. Дослідження структурних, кінетичних та енергетичних характеристик твердого розчину $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ / В. А. Ромака, Л. П. Ромака, Ю. В. Стадник, А. М. Горинь, В. Я. Крайовський, І. М. Романів, П. І. Гаранюк // Фізика і хімія твердого тіла. 2019. Т. 20, № 1. С. 33–40.
67. Ізотермічний переріз потрійної системи Ho-Cu-Sn при 670 K / Л. П. Ромака, І. М. Романів, В. В. Ромака, М. Б. Коник, А. М. Горинь, Ю. В. Стадник // Фізика і хімія твердого тіла. 2018. Т. 19, № 2. С. 139–147.
68. Дослідження електрокінетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ / Л. П. Ромака, Ю. В. Стадник, В. А. Ромака, А. М. Горинь, В. Я. Крайовський // Фізика і хімія твердого тіла. 2018. Т. 19, № 1. С. 21–29.
69. Дослідження кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ / Л. П. Ромака, В. В. Ромака, В. Я. Крайовський, Ю. В. Стадник, Ф. П. Рогаль, А. М. Горинь // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, № 2. С. 212–222.
70. Romaka V.A. Study of the structural, electrokinetic and magnetic characteristics of the $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ semiconductor / V A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, V. Kravovskyy, A. Horyn, P. Klyzub, V. Pashkevych // Phys. Chem. Solid State. – 2020. – Vol. 21, № 4.– P. 689–694.
71. Romaka V.A. Features of structural, energetic, electrokinetic investigation of energy and electrokinetic characteristics of thermoelectric material $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, I.M. Romaniv, V.Z. Pashkevych, A.Ya. Horpeniuk // J. Thermoelectricity. – 2020. –Vol. 3. – P. 5–18.

72. Romaka L. Synthesis and electrical transport properties of $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ semiconducting solid solution / L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, P. Klyzub, V. Pashkevych, A. Horyn, P. Garanyuk // *Phys. Chem. Solid State* – 2021. – Vol. 22, № 1.– P. 146–152.
73. Konyk M. Phase equilibria in the Gd–Cr–Ge system at 1070 K / M. Konyk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, V. Pashkevych. // *Phys. Chem. Solid State*. – 2021. – Vol. 22, N 2.– P. 248–254.
74. Stadnyk Yu. Modeling of Structural and Energetic Parameters of $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ Semiconductor / Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka, L. Romaka, P. Klyzub, V. Pashkevich, // *Phys. Chem. Solid State*. – 2021. – Vol. 22, № 3. – P. 509–515.
75. Romaka V.A. Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, V.Z. Pashkevich, V.V. Romaka, A.M. Horyn, P.Yu. Demchenko // *J. Thermoelectricity*. – 2021. – Vol. 1. – P. 32–50.
76. Romaka V.A. Investigation of properties of new thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, P.Yu. Demchenko, L.P. Romaka, V.Z. Pashkevich, A.M. Horyn, A.Ya. Horpeniuk // *J. Thermoelectricity*. – 2021. – Vol. 2. – P. 18–30.
77. Romaka L. Phase equilibrium diagram of the Hf-Fe-Sn system at 1070 K / L. Romaka, V.V. Romaka, Yu. Stadnyk, V. Pashkevych / *Phys. Chem. Solid State*. – 2021. – Vol. 22, № 4. – P. 761–766.
78. Romaka V.A. Investigation of Thermoelectric Material Based on $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ Solid Solution. I. Experimental Results / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V. Pashkevich, H. Nychporuk, P. Garanyuk // *Phys. Chem. Solid State*. – 2022. – Vol. 23, № 2. – P. 235–241.
79. Romaka V.A. Investigation of thermoelectric material based $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution. II. Modeling of characteristics / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka,

- V.V. Romaka, P. Demchenko, V. Pashkevich, A. Horyn // *Phys. Chem. Solid State.* – 2022. – Vol. 23, № 3. – P. 497–504.
80. Romaka V.V. Features of mechanisms of electrical conductivity in semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, P.Yu. Demchenko, V.Z. Pashkevich, A.M. Horyn // *Ukr. J. Phys.* – 2022. – Vol. 67, № 5. – P. 370–379.
81. Romaka V.A. Peculiarities of structural, kinetic, energetic and magnetic properties semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, P. Demchenko, A. Horyn, V. Pashkevych, P. Haraniuk // *Phys. Chem. Solid State.* – 2023. – Vol. 24, № 1. – P. 84–91.
82. Romaka V.V. Features of the generation of the energy states in the semiconductor $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Y.O. Plevachuk, V.Z. Pashkevich, P.I. Haraniuk // *Ukr. J. Phys.* – 2023. – Vol. 68, № 4. – P. 274–283.
83. Romaka V.A. Research of the thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$: modeling of properties / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.O. Plevachuk, V.V. Romaka, A.M. Horyn, V.Z. Pashkevych, A.V. Zelinskiy // *J. Thermoelectricity.* – 2022. – Vol. 1. – P. 28–40.
84. Romaka V.V. Modelling of the properties of the semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ in the presence of magnetic ordering / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, Yu. Plevachuk, A. Horyn, V. Pashkevych, P. Haraniuk // *Phys. Chem. Solid State.* – 2023. – Vol. 24, № 3. – P. 503–508.
85. Stadnyk Yu. Experimental studies of a new thermoelectric material based on semiconductor solid solution $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ / Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, V. Pashkevych // *Phys. Chem. Solid State.* – 2024. – Vol. 25, № 1. – P. 157–163.
86. Krayovskyy V. Kinetic and energetic performances of thermometric material $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$: modeling and experiment / V. Krayovskyy, V. Pashkevych, A. Haranuk,

- V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 1. – P. 19–25.
87. Krayovskyy V. Research of thermoelectric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. I. Modeling of performances / V. Krayovskyy, V. Pashkevych, A. Horpenuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V. Romaka // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 2. – P. 16–21.
88. Krayovskyy V. Study of thermometric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. II. Experimental results / V. Krayovskyy, V. Pashkevych, A. Horpenuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 3. – P. 5–11.
89. Krayovskyy V. Features simulation of characteristics of thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V. Krayovskyy, V. Pashkevych, A. Horpenuk, V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 4. P. 12–17.
90. Pashkevych V. Studies of thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ / V. Pashkevych, V. Krayovskyy, M. Rokomanyuk, P. Haranuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, D. Fruchart // Measuring equipment and metrology. – 2022. – Vol. 83, № 1. P. 10–16.
91. Pashkevych V. Characteristics of thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V. Pashkevych, V. Krayovskyy, A. Horpenyuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka // Measuring equipment and metrology – 2022. – Vol. 83, № 2. P. 21–25.
92. Pashkevych V. Investigation of sensitive elements of temperature transducers based on thermometric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V. Pashkevych, V. Krayovskyy, P. Haranuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology – 2022. – Vol. 83, № 3. P. 16–22.
93. Krayovskyy V. Sensitive elements of temperature converters based on $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ thermometric material / Krayovskyy V., Rokomanyuk M., Luzhetska N.,

Pashkevych V., Romaka V., Stadnyk Yu., Romaka L., Horyn A. // *Measuring equipment and metrology* – 2023. – Vol. 84, № 1. P. 11–17

94. Стадник Ю. В. Енергетичні та електрокінетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ / Ю. В. Стадник, Л.П. Ромака, В.А. Ромака, М.Б. Коник, В.З. Пашкевич, А.М. Горинь, М.В. Рокоманюк // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2021. – Вип. 62(1). – С. 88–98.

95. Горинь А. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / А. Горинь, Ю. Стадник, Л. Ромака, П. Демченко, В. Пашкевич, М. Коник // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2022. – Вип. 63. – С. 134–142.

96. Пашкевич В.З. Особливості моделювання характеристик термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / В.З. Пашкевич, П.І. Гаранюк, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, М.В. Рокоманюк, Л.П. Ромака, А.М. Горинь // *Комп'ютерні технології друкарства* – 2022. № 1 (47). – С. 191–199.

97. Пашкевич В.З. Комп'ютерне моделювання властивостей термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / В.З. Пашкевич, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, П.І. Гаранюк, А.Я. Горпенюк, А.М. Горинь // *Комп'ютерні технології друкарства* – 2022. № 2 (48). – С. 232–244.

98. Стадник Ю.В. Дослідження властивостей напівпровідника $n\text{-TiNiS}$, легованого донорною домішкою Nb / Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, В.А. Ромака, П.Ю. Демченко, В.З. Пашкевич, П.І. Гаранюк // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2023. – Вип. 64. – С. 120–127.

99. Ромака Л.П. Особливості структурних, кінетичних та енергетичних властивостей твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ / Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко, В.З. Пашкевич, М.В. Рокоманюк // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2023. – Вип. 64. – С. 128–135.

100. Romaka V.A. Features of structural, thermodynamic, energetic, kinetic and magnetic characteristics of $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, V.Z. Pashkevych, M.V. Rokomanuk // *Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys. Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine.* – 2021. – P. 87.

101. Stadnyk Yu.V. Investigation of semiconductive thermoelectric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, V.V. Romaka, M.V. Rokomanuk, V.Z. Pashkevych // Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys. Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 88.
102. Горинь А.М. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ / А.М. Горинь, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, І.М. Романів, В.З. Пашкевич // Матеріали V Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 15 квітня, 2021, Житомир. – 2021. – С. 156–157.
103. Стадник Ю. Структурні, термодинамічні, енергетичні та кінетичні характеристики твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Ю. Стадник, В. Ромака, А. Горинь, Л. Ромака, П. Клизуб, В. Пашкевич // Зб. наук. праць XVIII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2021”. 31 травня-2 червня, 2021, Львів. – 2021. – С. Н8.
104. Стадник Ю.В. $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, В.З. Пашкевич, М.В. Рокоманюк // Матеріали II Міжнар. конф. “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1-3 червня, 2022. Луцьк, Україна. – 2022. – С. 62-65.
105. Ромака Л.П. Моделювання характеристик термоелектричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Л.П. Ромака, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, А.М. Горинь, В.З. Пашкевич, М.В. Рокоманюк, П.Ю. Демченко // Матеріали II Міжнар. конф. “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1-3 червня, 2022. Луцьк, Україна. – 2022. – С. 81-84.
106. Ромака Л.П. Моделювання характеристик твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко, В.З. Пашкевич, М.В. Рокоманюк // Матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 05 жовтня, 2022, Житомир, Україна. – 2022. – С. 47–48.
107. Стадник Ю.В. Експериментальні дослідження твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко,

В.З. Пашкевич, М.В. Рокоманюк // Матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 05 жовтня, 2022, Житомир. Україна. – 2022. – 50–51.

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

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

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

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

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

ДОДАТКИ

Додаток А

Список публікацій здобувача

Публікації, які відображають основний зміст дисертації

Публікації у журналах, що індексуються у SCOPUS:

1. Romaka V.A. Study of the structural, electrokinetic and magnetic characteristics of the $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ semiconductor / V. A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, V. Krayovskyy, A. Horyn, P. Klyzub, **V. Pashkevych** // Phys. Chem. Solid State. – 2020. – Vol. 21, № 4. – P. 689–694. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.689-694>.
2. Romaka V.A. Features of structural, energetic, electrokinetic investigation of energy and electrokinetic characteristics of thermoelectric material $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, I.M. Romaniv, **V.Z. Pashkevych**, A.Ya. Horpeniuk // J. Thermoelectricity. – 2020. – Vol. 3. – P. 5–18. DOI: http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2020_03_en.pdf.
3. Romaka L. Synthesis and electrical transport properties of $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ semiconducting solid solution / L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, P. Klyzub, **V. Pashkevych**, A. Horyn, P. Garanyuk // Phys. Chem. Solid State – 2021. – Vol. 22, № 1. – P. 146–152. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.146-152>.
4. Konyk M. Phase equilibria in the Gd–Cr–Ge system at 1070 K / M. Konyk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, **V. Pashkevych**. // Phys. Chem. Solid State. – 2021. – Vol. 22, N 2. – P. 248–254. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.248-254>.
5. Stadnyk Yu. Modeling of Structural and Energetic Parameters of $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ Semiconductor / Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka, L. Romaka, P. Klyzub, **V. Pashkevich**, // Phys. Chem. Solid State. – 2021. – Vol. 22, № 3. – P. 509–515. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.3.509-515>.
6. Romaka V.A. Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk,

- L.P. Romaka, **V.Z. Pashkevich**, V.V. Romaka, A.M. Horyn, P.Yu. Demchenko // J. Thermoelectricity. – 2021. – Vol. 1. – P. 32–50. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_01_en.pdf
- 7.** Romaka V.A. Investigation of properties of new thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, P.Yu. Demchenko, L.P. Romaka, **V.Z. Pashkevich**, A.M. Horyn, A.Ya. Horpeniuk // J. Thermoelectricity. – 2021. – Vol. 2. – P. 18–30. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_02_en.pdf.
- 8.** Romaka L. Phase equilibrium diagram of the Hf-Fe-Sn system at 1070 K / L. Romaka, V.V. Romaka, Yu. Stadnyk, **V. Pashkevych** / Phys. Chem. Solid State. – 2021. – Vol. 22, № 4. – P. 761–766. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.761-766>.
- 9.** Romaka V.A. Investigation of Thermoelectric Material Based on $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ Solid Solution. I. Experimental Results / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, **V. Pashkevich**, H. Nychporuk, P. Garanyuk // Phys. Chem. Solid State. – 2022. – Vol. 23, № 2. – P. 235–241. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.235-241>.
- 10.** Romaka V.A. Investigation of thermoelectric material based $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution. II. Modeling of characteristics / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, V.V. Romaka, P. Demchenko, **V. Pashkevich**, A. Horyn // Phys. Chem. Solid State. – 2022. – Vol. 23, № 3. – P. 497–504. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.497-504>.
- 11.** Romaka V.V. Features of mechanisms of electrical conductivity in semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, P.Yu. Demchenko, **V.Z. Pashkevich**, A.M. Horyn // Ukr. J. Phys. – 2022. – Vol. 67, № 5. – P. 370–379. <https://doi.org/10.15407/ujpe67.5.370>.
- 12.** Romaka V.A. Peculiarities of structural, kinetic, energetic and magnetic properties semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ / V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, P. Demchenko, A. Horyn, **V. Pashkevych**, P. Haraniuk // Phys. Chem. Solid State. – 2023. – Vol. 24, № 1. – P. 84–91. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.84-91>.
- 13.** Romaka V.V. Features of the generation of the energy states in the semiconductor $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Y.O. Plevachuk, **V.Z. Pashkevich**, P.I. Haraniuk // Ukr. J. Phys. – 2023. – Vol. 68, № 4. – P. 274–283. <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.274>.

14. Romaka V.A. Research of the thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$: modeling of properties / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.O. Plevachuk, V.V. Romaka, A.M. Horyn, **V.Z. Pashkevych**, A.V. Zelinskiy // J. Thermoelectricity. – 2022. – Vol. 1. – P. 28–40. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2022_01_en.pdf.
15. Romaka V.V. Modelling of the properties of the semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ in the presence of magnetic ordering / V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, Yu. Plevachuk, A. Horyn, **V. Pashkevych**, P. Haraniuk // Phys. Chem. Solid State. – 2023. – Vol. 24, № 3. – P. 503–508. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.503-508>.
16. Stadnyk Yu. Experimental studies of a new thermoelectric material based on semiconductor solid solution $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ / Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, **V. Pashkevych** // Phys. Chem. Solid State. – 2024. – Vol. 25, № 1. – P. 157–163. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.157-163>.

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

17. Krayovsky V. Kinetic and energetic performances of thermometric material $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$: modeling and experiment / V. Krayovsky, **V. Pashkevych**, A. Haranuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 1. – P. 19–25. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.01.019>. (*Index Copernicus*).
18. Krayovsky V. Research of thermoelectric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. I. Modeling of performances / V. Krayovsky, **V. Pashkevych**, A. Horpenuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V. Romaka // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 2. – P. 16–21. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.02.016>. (*Index Copernicus*).
19. Krayovsky V. Study of thermometric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. II. Experimental results / V. Krayovsky, **V. Pashkevych**, A. Horpenuk, V. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Measuring equipment and metrology. – 2021. – Vol. 82, № 3. – P. 5–11. DOI: <https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.03.005>. (*Index Copernicus*).

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

26. Горинь А. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / А. Горинь, Ю. Стадник, Л. Ромака, П. Демченко, **В. Пашкевич**, М. Коник // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2022. – Вип. 63. – С. 134–142. DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.134> .
27. Пашкевич В.З. Особливості моделювання характеристик термометричного матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / **В.З. Пашкевич**, П.І. Гаранюк, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, М.В. Рокоманюк, Л.П. Ромака, А.М. Горинь // Комп'ютерні технології друкарства – 2022. № 1 (47). – С. 191–199. DOI: <https://doi.org/10.32403/2411-9210-2022-1-47-191-199> .
28. Пашкевич В.З. Комп'ютерне моделювання властивостей термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ / **В.З. Пашкевич**, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, П.І. Гаранюк, А.Я. Горпенюк, А.М. Горинь // Комп'ютерні технології друкарства – 2022. № 2 (48). – С. 232–244. DOI: <https://doi.org/10.32403/2411-9210-2022-2-48-232-244> .
29. Стадник Ю.В. Дослідження властивостей напівпровідника $n\text{-TiNiS}$, легованого донорною домішкою Nb / Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, В.А. Ромака, П.Ю. Демченко, **В.З. Пашкевич**, П.І. Гаранюк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2023. – Вип. 64. – С. 120–127. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.120> .
30. Ромака Л.П. Особливості структурних, кінетичних та енергетичних властивостей твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ / Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2023. – Вип. 64. – С. 128–135. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.128> .

Публікації, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

31. Romaka V.A. Features of structural, thermodynamic, energetic, kinetic and magnetic characteristics of $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, **V.Z. Pashkevych**, M.V. Rokomanuk // Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys. Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 87.

- 32.** Stadnyk Yu.V. Investigation of semiconductive thermoelectric material $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ / Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, V.V. Romaka, M.V. Rokomanuk, **V.Z. Pashkevych** // Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys. Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 88.
- 33.** Горинь А.М. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ / А.М. Горинь, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, І.М. Романів, **В.З. Пашкевич** // Матеріали V Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 15 квітня, 2021, Житомир. – 2021. – С. 156–157.
- 34.** Стадник Ю. Структурні, термодинамічні, енергетичні та кінетичні характеристики твердого розчину $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ / Ю. Стадник, В. Ромака, А. Горинь, Л. Ромака, П. Клизуб, **В. Пашкевич** // Зб. наук. праць XVIII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2021”. 31 травня-2 червня, 2021, Львів. – 2021. – С. Н8.
- 35.** Стадник Ю.В. $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ / Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Матеріали II Міжнар. конф. “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1-3 червня, 2022. Луцьк, Україна. – 2022. – С. 62-65. **36.** Ромака Л.П. Моделювання характеристик термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ / Л.П. Ромака, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, А.М. Горинь, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк, П.Ю. Демченко // Матеріали II Міжнар. конф. “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”. 1-3 червня, 2022. Луцьк, Україна. – 2022. – С. 81-84. **37.** Ромака Л.П. Моделювання характеристик твердого розчину $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ / Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 05 жовтня, 2022, Житомир. Україна. – 2022. – С. 47–48.
- 38.** Стадник Ю.В. Експериментальні дослідження твердого розчину $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ / Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.Ю. Демченко, **В.З. Пашкевич**, М.В. Рокоманюк // Матеріали VI Всеукраїнської наукової

конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. 05 жовтня, 2022, Житомир. Україна. – 2022. – 50–51.

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

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

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

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

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

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

Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ
Генеральний директор
ПрАТ НВО «Термоприлад»



Назарій ГУК

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи **Пашкевича В.З.**
«Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору
та термоелектричних перетворювачів»,
представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за
спеціальністю 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин
(152 – метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка).

Даним Актом підтверджується, що основні результати наукових досліджень, отримані при виконанні дисертаційної роботи **Пашкевича Володимира Зеновійовича**, використовуються у ПрАТ НВО «Термоприлад» при проектуванні та розробленні конструкцій низки первинних перетворювачів температури.

Особливо слід відзначити ефективність використання отриманих автором нових термоелектричних перетворювачів, зокрема, Pt-Lu_{0,96}V_{0,04}NiSb, Pt-Er_{0,99}Zr_{0,01}NiSb, Pt-Tm_{0,97}V_{0,03}NiSb, Pt-VFe_{0,99}Ti_{0,01}NiSb, Lu_{0,96}V_{0,04}NiSb, а також термометрів опору на основі Lu_{0,90}Sc_{0,1}NiSb, Lu_{0,99}Zr_{0,01}NiSb, Lu_{0,995}V_{0,005}NiSb для вимірювання як низьких ($T=4,2\div 80$ K) так і середніх температур (до 1300 K), які стабільно та надійно працюють в умовах впливу високоенергетичних потоків заряджених частинок, електромагнітних полів та високого рівня механічних вібрацій.

Використання запропонованих дисертантом наукових та технічних рішень при створенні первинних засобів вимірювання температури, дає змогу у кілька разів підвищити їхню точність та надійність, що при серійному виробництві дозволяє отримати значний економічний ефект.

Заступник Генерального директора
з виробництва

ГОНТАР А.М.

ДОДАТОК В

ЗАТВЕРДЖУЮ
генеральний директор
АТ «Львівський хімічний завод»



Бобришов А.М.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи Пашкевича В.З.

«Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів»,
представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Ми представники АТ «Львівський хімічний завод» в особі головного інженера Кулеби Дмитра Ігоровича та начальника відділу технічного контролю Угрин Ірини Михайлівни стверджуємо, що основні результати наукових досліджень Пашкевича Володимира Зеновійовича, отримані при виконанні дисертаційної роботи «Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів», використовуються у АТ «Львівський хімічний завод» в технологічному процесі виробництва газів.

Особливої уваги заслуговують запропоновані дисертантом термоелектричні перетворювачі та термометри опору для вимірювання як низьких так і середніх температур, які стабільно та надійно працюють в умовах впливу високоенергетичних потоків заряджених частинок, електромагнітних полів та високого рівня механічних вібрацій.

Використання запропонованих дисертантом термоелектричних перетворювачів та термометрів опору дозволило суттєво підвищити точність вимірювань в технологічному процесі, а широкий діапазон вимірювань забезпечив універсальність їхнього застосування.

Головний інженер

Начальник ВТК





ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи
 Національного університету
 «Львівська політехніка»



Олег ДАВИДЕНКО

« 20 » 02 2024р.


АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи
Пашкевича Володимира Зеновійовича
**«Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору
 та термоелектричних перетворювачів»,**
 представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за
 спеціальністю 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин
 (152 – метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка)

Даним підтверджую, що дисертаційне дослідження **Пашкевича Володимира Зеновійовича «Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів»,** впродовж 2015-2019 рр., виконувалося на кафедрі інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету «Львівська політехніка» в рамках виконання науково-дослідної роботи на тему: «Дослідження температурної та часової стабільності і відтворюваності характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі інтерметалічних напівпровідників» (2015-2019 рр., № ДР 0114U005464).

Отримані автором наукові результати використовуються на кафедрі інформаційно-вимірювальних технологій, зокрема, у навчальному процесі при викладанні дисциплін «Сенсори випробувальних систем» та «Проектування вимірювальних приладів», а також при проведенні науково-дослідних робіт.

Завідувач кафедри ІВТ,
 д.т.н., професор



Тетяна БУБЕЛА

ДОДАТОК Д

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи
 Національного університету
 «Львівська політехніка»


 Олег ДАВІДЧАК

« 15 » 02 2024р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи

Пашкевича Володимира Зеновійовича
**«Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору
 та термоелектричних перетворювачів»,**

 поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю
 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин

Даним Актом підтверджую, що дисертаційне дослідження, проведене Пашкевичем В. З., впродовж 2022-2024рр., виконувалося на кафедрі електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій Національного університету «Львівська політехніка» в рамках виконання науково-дослідної роботи на тему: «Дослідження стабільності термометричних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів» (2022-2026 рр., № ДР 0122U002092).

Отримані автором наукові результати використовуються у навчальному процесі кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій Національного університету «Львівська політехніка», зокрема, при проведенні лекцій та лабораторних занять з курсів:

- Біомедичні вимірювальні перетворювачі для інтернету речей;
- Мікросистемна авіоніка

та при проведенні науково-дослідних робіт.

Завідувач кафедри електронних засобів
 інформаційно-комп'ютерних технологій,
 д.т.н., проф.



Юрій РОМАНИШИН