# МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

## РОКОМАНЮК МАРІЯ ВАСИЛІВНА

УДК 681.586.6:536.51(043.5)

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

# РОЗРОБЛЕННЯ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ОСНОВІ НОВІТНІХ ТЕРМОМЕТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Спеціальність 152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка (галузь знань 15 Автоматизація та приладобудування)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

ell least.

Марія РОКОМАНЮК

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор Крайовський Володимир Ярославович

Львів – 2025

## АНОТАЦІЯ

*Рокоманюк М.В.* Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка (галузь знань 15 Автоматизація та приладобудування). – Міністерство освіти і науки України, Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2025.

Дисертаційна робота присвячена розвитку нових засобів температурних вимірювань та методів моделювання їхніх метрологічних властивостей (зокрема, функцій перетворення) шляхом застосування для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів новітніх термометричних матеріалів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

Температура є одним із ключових параметрів в сучасних наукових та промислових галузях, охоплює широкий діапазон вимірювання та технологічних потреб. З розвитком різноманітних сфер виробництва та автоматизованих систем керування зростають вимоги до термометрії в царині підвищення метрологічної достовірності температурних вимірювань, зокрема, вимірювання наднизьких температур з високою точністю. Все більшої актуальності набуває контроль температурних параметрів у складних і специфічних умовах, таких як космічний простір, ядерна енергетика, хімічна та металургійна промисловості. Щоб задовольнити ці зростаючі вимоги необхідно постійно вдосконалювати як методи, так і засоби термометрії.

Тому розвиток засобів температурних вимірювань є вкрай актуальним, оскільки розширення діапазону вимірювання температур та підвищення чутливості є ключовим завданням сучасної метрології, а удосконалення методів моделювання метрологічних властивостей сприяє глибшому розумінню термодинамічних процесів. Дисертація містить вступ, чотири розділи, висновки, список використаних джерел та додатки.

У *вступі* обґрунтовано необхідність і актуальність дисертаційного дослідження, зазначено предмет та об'єкт дослідження, методологію дослідження, а також сформульовано мету, основні завдання, наукову новизну та наведено практичне значення отриманих результатів. Відзначено особистий внесок здобувача, надано інформацію про публікації та апробацію основних результатів дисертаційного дослідження та подано відомості про їх впровадження, зазначено структуру роботи.

В першому розділі виконано огляд існуючих методів та засобів температурних вимірювань i3 використанням термоелектричних перетворювачів та термоперетворювачів опору на основі чутливих елементів, виготовлених з напівпровідникових матеріалів. Розглянуто їхні експлуатаційні особливості, метрологічні характеристики, а також переваги та обмеження у використанні. Аналіз показав, що термоперетворювачі опору, чутливі елементи яких виготовлені на основі традиційних напівпровідникових матеріалів, демонструють високу чутливість і стабільні характеристики, в основному в низькому та частково у середньому температурному діапазоні. Їхня експлуатація у магнітних середовищах є проблематичною, оскільки зовнішнє магнітне поле впливає на термометричні характеристики, що може спотворювати результати вимірювань тому обмежує їхнє застосування в таких умовах. Температурна стабільність забезпечується тільки у вузькому інтервалі температур, а при розширенні меж може відбуватися руйнування структури та спотворення метрологічних параметрів. Термоелектричні перетворювачі на основі класичних напівпровідникових матеріалів мають обмежене значення термоелектричної добротності, а при експлуатації в екстремальних середовищах втрачають стабільність та схильні до структурних деградацій.

Важливу проблему забезпечення підвищення стабільності метрологічних характеристик та розширення діапазону температурних вимірювань термоелектричними перетворювачами і термоперетворювачами опору, можна

вирішити, зокрема, шляхом запровадження нових чутливих елементів термоперетворювачів основі новітніх термометричних матеріалів на 3 покращеними метрологічними характеристиками. Застосування сучасних методів моделювання їхніх функцій перетворення, структура яких залишається незмінною, дозволяє забезпечити високу метрологічну надійність і стабільність вимірювань у широкому температурному діапазоні.

У другому розділі описано теоретичні та експериментальні методи дослідження, що використані в роботі. Моделювання властивостей чутливих передбачає елементів термоперетворювачів розрахунок структурних, термодинамічних, енергетичних, електрокінетичних та магнітних властивостей новітніх термометричних матеріалів. Це передбачає розрахунок розподілу густини електронних станів (density of states, далі DOS), функції локалізації електрона (ELF), заселеності електронних орбіталей термометричного матеріалу (СООР) тощо. Обчислення у межах теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT) виконувалося за допомогою пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 з потенціалами типу PAW. Використовувався обміннокореляційний функціонал Perdew-Burke-Enzerhoff в наближенні узагальненого градієнта (GGA) Monkhorst-Pack для k-решітки 11×11×11. У всіх розрахунках енергія відсікання плоскої хвилі було встановлено на 400 еВ. Розрахунок електронних електрокінетичних коефіцієнтів проводилось з використанням коду Exciting (метод FLAPW) шляхом розв'язання лінеаризованого рівняння Больцмана у наближенні сталого часу релаксації. Експрес-моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) проводилось методом Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) пакет програм AkaiKKR для потенціалу MJW. Точність розрахунку положення рівня Фермі  $\varepsilon_F \pm 6$  меВ.

Фазовий склад термометричних матеріалів визначався методом рентгеноструктурного аналізу з використанням автоматичного дифрактометра STOE STADI P. Температурні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ) та коефіцієнта термо-ерс (a) термометричних матеріалів отримувалися на вимірювальному комплексі ZEM-3 фірми ULMAC (Японія) з високотемпературними та низькотемпературними приставками. Значення питомого електроопору (р) термометричних матеріалів та електроопору (R)чутливих елементів термоперетворювачів визначалося методом чотирьох контактів. Зразки для досліджень вирізали у вигляді прямокутного паралелепіпеда 0,5x0,5x5 мм<sup>3</sup>. Значення питомої магнітної сприйнятливості (*х<sub>пит</sub>*) у температурному діапазоні 80÷300 К визначалися методом Фарадея з використанням електронної мікроваги ЭМ-5-ЗМП за напруженості зовнішнього магнітного поля до 15 кГс. Вимірювання термодинамічних характеристик здійснювалося методом диференційної скануючої калориметрії (DSC) та аналізу (TGA) з використанням приладу NETZSCH STA 449 С Jupiter у температурному діапазоні 300÷1500 К в інертній атмосфері аргону. Застосування сучасних методів дослідження забезпечило високу точність, обґрунтованість та достовірність отриманих результатів.

У третьому розділі наведені результати моделювання та експериментальні дослідження чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів, отриманих легуванням базової сполуки TiCoSb атомами Sc, Mo, Mn. Представлено результати досліджень чутливих елементів на основі термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ . Комплексні дослідження структурних, енергетичних, електрокінетичних та магнітних характеристик чутливих елементів дали змогу встановити умови, за яких електрокінетичні характеристики чутливих елементів є прогнозованими та стабільними до температурних та часових змін. Протягом тривалого часу була досліджена часова стабільність електрофізичних характеристик окремих чутливих елементів термоперетворювачів шляхом вимірювання за температури 80 К значень електроопору та термо-ерс у залежності від циклі нагрів-охолодження за 80÷1300 К. За результатами дослідження встановлено, що після 21 термоциклу значення температури, отримані з вимірювань електроопору та термо-ерс чутливих елементів перетворювачів, є стабільними у межах ±0,045 К, що вказує на перспективність їх застосування в галузі термометрії.

У четвертому розділі представлено результати дослідження реалізації та термометричні характеристики окремих чутливих елементів перетворювачів

температури, що виготовлені на основі термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-r</sub>Mo<sub>r</sub>CoSb та TiCo<sub>1-r</sub>Mn<sub>r</sub>Sb. Основою чутливого елементу термометра опору служать зразки прямокутної форми 0,5х0,5х5 мм<sup>3</sup> з контактними провідниками з мідного/платинового дроту. Було отримано два варіанти чутливих елементів термоперетворювачів опору: до 450 К (використано контактні провідники з міді) та до 1300 К (використано контактні провідники з платини). Нові термометричні бути використані для побудови чутливих матеріали можуть елементів термоелектричних перетворювачів з високою чутливістю та стабільними й відтворювальними метрологічними характеристиками у діапазоні 4,2÷1300 К. Запровадження термометричних матеріалів Ті<sub>1-х</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, які у залежності від концентрації домішкових атомів Sc можуть мати додатні або від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс, дозволяє отримати термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії (дві вітки термопар з різними знаками).

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

#### ANNOTATION

*Rokomanyuk M.V.* Development of sensitive elements of temperature converters based on the latest thermometric materials. – Qualification research paper as a manuscript.

The thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 152 Metrology and information-measuring technology (field of knowledge 15 Automation and instrument making). – Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2025.

The thesis is devoted to the development of new means of temperature measurements and methods for their metrological properties modeling (in particular, conversion functions) by using for the manufacture of sensitive elements of resistance thermal transducers and thermoelectric transducers of the latest thermometric materials with improved metrological and operational characteristics.

Temperature is one of the key parameters in modern scientific and industrial fields, covering a wide range of measurement and technological needs. With the development of various areas of production and automated control systems, the requirements for thermometry in the field of temperature measurements metrological reliability raise, in particular, ultra-low temperatures measurement with high accuracy, are increasing. The control of temperature parameters in complex and specific conditions, such as space, nuclear power, chemical and metallurgical industries, is becoming increasingly relevant. To meet these growing requirements, it is necessary to constantly improve both methods and means of thermometry.

Therefore, the development of temperature measurement tools is extremely relevant, since the temperature measurement range expansion and sensitivity increase is a key task of modern metrology, and methods improvement for metrological properties modeling contributes to a deeper understanding of thermodynamic processes.

The thesis consists of the introduction, four chapters, conclusions, references list and appendices.

In the **introduction** the necessity and relevance of the thesis research is justified, the subject and object of the research as well as the research methodology is indicated, the aim, main tasks, scientific novelty are formulated and the practical significance of the obtained results is provided. The personal contribution of the applicant is noted, information about the publications and the main thesis research results as well as information about their implementation is provided. The paper structure is indicated.

The **first chapter** reviews existing methods and means of temperature measurements using thermoelectric converters and resistance thermoconverters based on sensitive elements made of semiconductor materials. Their operational features, metrological characteristics, as well as advantages and limitations in use are considered. The analysis showed that resistance thermoconverters, the sensitive elements of which are made on the basis of traditional semiconductor materials, demonstrate high sensitivity and stable characteristics, mainly in the low and partly in the medium temperature range. Their operation in magnetic environments is problematic, since the external magnetic field affects the thermometric characteristics, which can distort the measurement results, therefore limiting their application in such conditions. Temperature stability is ensured only in a narrow temperature range, and when the limits are expanded, structural destruction and distortion of metrological parameters may occur. Thermoelectric converters based on classical semiconductor materials have a limited value of thermoelectric quality factor, and when operated in extreme environments, they lose stability and are prone to structural degradation.

The important problem of the metrological characteristics stability ensuring and expanding the range of temperature measurements by thermoelectric converters and resistance thermoconverters can be solved, in particular, by introducing new sensitive elements of thermal converters based on the latest thermometric materials with improved metrological characteristics. The use of modern methods of their conversion functions modeling, the structure of which remains unchanged, allows ensuring high metrological reliability and stability of measurements in a wide temperature range.

The **second chapter** describes the theoretical and experimental research methods used in the paper. Modeling of the thermal converters sensitive elements properties involves calculating the structural, thermodynamic, energy, electrokinetic and magnetic properties of the latest thermometric materials. This involves calculating the distribution of the electronic states density (hereinafter DOS), the electron localization function (ELF), the population of electron orbitals of the thermometric material (COOP), etc. Calculations within the framework of the density functional theory (DFT) were performed using the Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 with PAW-type potentials. The Perdew-Burke-Enzerhoff exchange-correlation functional in the generalized gradient approximation (GGA) Monkhorst-Pack for the  $11 \times 11 \times 11$  k-lattice was used. In all calculations, the plane wave cutoff energy was set to 400 eV. The calculation of the electron electrokinetic coefficients was performed using the Exciting code (FLAPW method) by solving the linearized Boltzmann equation in the constant relaxation time approximation. Express modeling of the electron states density (DOS) distribution was performed using the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method the AkaiKKR program package for the MJW potential. The accuracy of the calculation of the Fermi level position  $\epsilon_F \pm 6$  meV.

The phase composition of thermometric materials was determined by X-ray structural analysis using an automatic STOE STADI P diffractometer. The temperature dependences of the resistivity ( $\rho$ ) and the thermo-emf coefficient (*a*) of thermometric materials were obtained on a ZEM-3 measuring complex of ULMAC company (Japan) with high-temperature and low-temperature attachments. The value of the resistivity ( $\rho$ ) of thermometric materials and the resistance (*R*) of the thermoconverters sensitive elements was determined by the four-contact method. Samples for research were cut out in the form of a rectangular parallelepiped 0,5x0,5x5 MM<sup>3</sup>. The value of the specific magnetic susceptibility ( $\chi_{num}$ ) in the temperature range 80÷300 K was determined by the Faraday method using an electronic microbalance EM-5-ZMP at an external magnetic field strength of up to 15 kG. Thermodynamic characteristics were measured by differential scanning calorimetry (DSC) and analysis (TGA) using a NETZSCH STA 449 C Jupiter instrument in the temperature range of 300÷1500 K in an argon inert atmosphere. The use of modern research methods ensured high accuracy, validity and reliability of the obtained results.

The **third chapter** presents the results of modeling and experimental research of temperature converters sensitive elements based on the latest thermometric materials obtained by doping the basic compound TiCoSb with Sc, Mo, Mn atoms. The research results of sensitive elements based on thermometric materials  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  and  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$  are presented. Comprehensive research of the structural, energy, electrokinetic and magnetic characteristics of sensitive elements made it possible to establish the conditions under which the sensitive elements electrokinetic characteristics are predictable and stable to temperature and time changes. Over a long period of time, the temporal stability of the electrophysical characteristics of thermal converters individual sensitive elements was investigated by measuring the values of electrical resistance and thermo-emf at a temperature of 80 K depending on the heating-cooling cycle at 80÷1300 K. According to the research results, it was found that after 21 thermal cycles, the temperature values obtained from measurements of electrical resistance and thermo-emf of the transducers sensitive elements are stable within ±0.045 K, which indicates the prospects for their application in the field of thermometry.

The **fourth chapter** presents the research results of the implementation and thermometric characteristics of individual sensitive elements of temperature transducers made on the basis of thermometric materials  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  and  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ . The basis of the resistance thermometer sensitive element are rectangular samples of 0,5x0,5x5 MM<sup>3</sup> with contact conductors made of copper/platinum wire. Two versions of the sensitive elements of resistance thermotransducers were obtained: up to 450 K (contact conductors made of copper were used) and up to 1300 K (contact conductors made of platinum were used). New thermometric materials can be used to construct sensitive elements of thermoelectric converters with high sensitivity, stable and reproducible metrological characteristics in the range of 4.2÷1300 K. The introduction of thermometric materials  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ , which, depending on the concentration of impurity atoms Sc, can have positive or negative values of the thermo-emf coefficient, allows thermoelectrodes of both signs obtaining for thermoelectric thermometry (two branches of thermocouples with different signs).

*Keywords:* temperature, thermometer, sensitive element, electrical resistance, thermo-emf.

## ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

# Публікації, які відображають основний зміст дисертації Публікації у журналах, що індексуються у SCOPUS:

1. Features of structural, energy, electrokinetic and magnetic characteristics of  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  thermoelectric material / V. Romaka, Y. V. Stadnyk, L. P. Romaka, V. Krayovskyy, V. Romaka, A. Horyn, M. B. Konyk, I. M. Romaniv, **M. Rokomanyuk** // Термоелектрика = Journal of Thermoelectricity. 2019. № 1. C. 25–41. URL: <u>http://jte.ite.cv.ua/index.php/jt/issue/view/16</u>

2. Investigation of Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb semiconducting solid solution / Y. V. Stadnyk, V. Romaka, A. Horyn, V. Krayovskyy, I. Romaniv, **M. Rokomanyuk** // Фізика і хімія твердого тіла = Physics and Chemistry of Solid State. 2020. Т. 21, № 1. С. 73–81. DOI: <u>https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.73-81</u>

3. Experimental study of the Y-Cu-Ge system at 870 K / M. Konyk, L. Romaka, P. Demchenko, V. Romaka, V. Krayovskyy, **M. Rokomanyuk** // Chemistry & Chemical Technology. 2020. Vol. 14,  $N_{2}$  2. – P. 177–184. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/chcht14.02.177</u>

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

4. Дослідження кінетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі Ті<sub>1-х</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb / В. Я. Крайовський, **М. В. Рокоманюк**, В. А. Ромака, Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, А. Горинь // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2019. Вип. 80, №3. С. 28–33. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/istcmtm2019.03.028</u>

5. Дослідження термометричного матеріалу  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb.$ Кінетичні, енергетичні та магнітні характеристики / В. Я. Крайовський, М. В. Рокоманюк, В. Ромака, Ю. В. Стадник, Л. Ромака, А. Горинь // Вимірювальна техніка та метрологія міжвідом. наук.-техн. зб. 2019. Вип. 80, № 4. C. 16–22. DOI: • https://doi.org/10.23939/istcmtm2019.04.016

6. Investigation of thermometric material  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb.$ Modeling of characteristics / V. Krayovskyy, M. Rokomanyuk, V. Romaka, A. Horpenuk, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. №1. 2020. 81. C. 9–15. наук.-техн. зб. Вип. DOI: https://doi.org/10.23939/istcmtm2020.01.009

7. Дослідження напівпровідникового твердого розчину TiNi<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Sn / Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. А. Ромака, В. Я. Крайовський, А. М. Горинь, **М.В. Рокоманюк** // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2020. Вип. 61, ч. 1. С. 114–124. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.30970/vch.6101.114</u>

8. Kinetic and energetic performances of thermometric material TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb: modelling and experiment / V. Krayovskyy, V. Pashkevych, **M. Rokomanyuk**, P. Garanuk, V. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2021. Вип. 82, № 1. С. 19–25. DOI: https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.01.019

9. Енергетичні та електрокінетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb / Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. А. Ромака, М. Б. Коник, В. З. Пашкевич, А. М. Горинь, **М. В. Рокоманюк** // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2021. Вип. 62. С. 88–98. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.088</u>

10. Studies of thermometric material Lu<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSb / V. Pashkevych, V. Krayovskyy, **M. Rokomanyuk**, P. Garanuk, V. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, D. Fruchart // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2022. Вип. 83, № 1. С. 10–16. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/istcmtm2022.01.010</u>

11. Особливості моделювання характеристик термометричного матеріалу Er<sub>1- x</sub>Sc<sub>x</sub>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: <u>https://doi.org/10.32403/2411-9210-</u> 2022-1-47-191-199

12. Sensitive elements of temperature converters based on  $HfNi_{1-x}Cu_xSn$  thermometrical material / V. Krayovskyy, **M. Rokomanyuk**, N. Lujetska, V.

Pashkevych, V. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2023. Vol. 84, № 1. Р. 11–17. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/istcmtm2023.01.011</u>

13. Особливості структурних та електрокінетичних властивостей твердого розчину HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn / А. Горинь, Л. Ромака, Ю. Стадник, В. А. Ромака, В. З. Пашкевич, **М. В. Рокоманюк** // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2023. Вип. 64. С. 128–135. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.30970/vch.6401.128</u>

## Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

14. Крайовський В. Я., Рокоманюк М. В., Ромака В. А. Нові підходи у моделюванні чутливих елементів термоперетворювачів // Міжнародна конференція метрологів МКМ'2019 (XXIII міжнародний семінар метрологів МСМ'2019) : тези доповідей, до 100-річчя кафедри інформаційно-вимірювальних технологій (Львів, 10–12 вересня 2019 р.). 2019. С. 128.

15. Features of electrical conductivity mechanisms of the Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb solid solution / A. Horyn, V. A. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, **M. Rokomanyuk**, V. Krayovskyy // Crystal chemistry of intermetallic compounds : collected abstracts of the XIV International conference, Lviv, Ukraine, 22–26 September 2019. 2019. P. 132.

16. Study of semiconducting thermoelectric material Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSb / Y. Stadnyk, L. Romaka, V.A. Romaka, A. Horyn, V.Y. Krayovskyy, P. Klyzub, **M. Rokomanyuk** // XXII International seminar on physics and chemistry of solids : book of abstracts, June 17-19, 2020, Lviv, Ukraine. 2020. P. 35.

17. Дослідження напівпровідникового твердого розчину TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb / А. Горинь, В. А. Ромака, Ю. Стадник, Л. Ромака, **М. В. Рокоманюк** // Львівські хімічні читання – 2021 : збірник наукових праць XVIII Наукової конференції (м. Львів, травень 31 – червень 2, 2021 р.). 2021. С. Н10.

18. Синтез та електрокінетичні властивості твердого розчину заміщення Er<sub>1- x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Ю. В. Стадник, Л.П. Ромака, В. В. Ромака, А.М. Горинь, **М. В. Рокоманюк** // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : збірник матеріалів V Всеукраїнської наукової конференції, Житомир, 15 квітня 2021 р. 2021. С. 185–186.

19. Features of structural, thermodynamic, energetic, kinetic and magnetic characteristics of  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  solid solution / V. A. Romaka, Y. V. Stadnyk, L. P. Romaka, A. M. Horyn, V. Z. Pashkevych, **M. V. Rokomanuk** // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем : матеріали, Івано-Франківськ, 11–16 жовтня, 2021. 2021. С. 87.

20. Investigation of semiconductive thermoelectric material  $Er_{1-x}Sc_xNiSb$  / Y. V. Stadnyk, L. P. Romaka, A. Horyn, V. V. Romaka, **M. V. Rokomanuk**, V. Z. Pashkevych // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем : матеріали, Івано-Франківськ, 11–16 жовтня, 2021. 2021. С. 88.

21. Експериментальні дослідження термоелектричного матеріалу Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, Л.П. Ромака, А. М. Горинь, В.З. Пашкевич, **М.В. Рокоманюк** // Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології : матеріали ІІ Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Україна, 1–3 червня 2022 р. 2022. С. 84–86.

22. Моделювання характеристик термоелектричного матеріалу Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Л.П. Ромака, В. А. Ромака, Ю.В. Стадник, А.М. Горинь, В.З. Пашкевич, **М.В. Рокоманюк**, П.Ю. Демченко // Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології : матеріали II Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Україна, 1-3 червня 2022 р. 2022. С. 99–102.

23. Моделювання характеристик твердого розчину Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В. А. Ромака, А.М. Горинь, П. Ю. Демченко, В.З. Пашкевич, **М.В. Рокоманюк** // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції, 5 жовтня 2022 р., м. Житомир. 2022. С. 47– 48.

24. Експериментальні дослідження твердого розчину Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. А. Ромака, А. М. Горинь, П. Ю. Демченко, В. З.

Пашкевич, **М. В. Рокоманюк** // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : матеріали VI Всеукр. наук. конф., 5 жовт. 2022 р., м. Житомир. 2022. С. 50–51.

25. Рокоманюк М. В. Моделювання характеристик чутливих елементів перетворювачів температури на основі матеріалу Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb // Інформаційновимірювальні технології ІВТ-2022 : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф., 09–10 листоп. 2022 р., Львів. 2022. С. 115–116.

26. Дослідження чутливих елементів термоперетворювачів на основі нового термометричного матеріалу Lu<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSb / В. Я. Крайовський, **М. В. Рокоманюк**, Н. М. Лужецька, В. А. Ромака, В. З. Пашкевич, Ю. Стадник, Л. Ромака, А. Горинь // Інформаційно-вимірювальні технології ІВТ-2022 : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф., 09–10 листоп. 2022 р., Львів. 2022. С. 88.

27. Дослідження твердого розчину Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>NiSn / А.М. Горинь, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, Р. Є. Гладишевський, В. А. Ромака, **М.В. Рокоманюк** // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : матеріали всеукр. наук. конф. (19 квіт. 2023 р., Житомир). 2023. С. 49–50.

28. Дослідження властивостей напівпровідникового твердого розчину Lu1xVxNiSb / Ю. В. Стадник, Л.П. Ромака, В. В. Ромака, А. М. Горинь, В. А. Ромака, **М. В. Рокоманюк** // Львівські хімічні читання – 2023 : зб. наук. пр. XIX Наук. конф., Львів, 29–31 трав. 2023 р. 2023. С. H42.

## Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

29. Матеріал для термопар і термоелементів : пат. 142784 Україна : МПК (2020.01) С22С 13/00 (21). № и 2020 00297 (24) ; заявл. 20.01.2020 ; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 12 (кн. 1). 3 с.

Перел	ік умовних позначень	20
Вступ		21
Розділ	1. Аналіз стану температурних вимірювань	
термо	перетворювачами на основі напівпровідникових матеріалів	28
1.1.	Основні положення електрорезистивної термометрії	29
1.2.	Електрорезистивні перетворювачі чутливі елементи яких на основі	
	напівпровідникових матеріалів	32
1.3.	Основні принципи термоелектричної термометрії та найбільш	
	поширені традиційні термоелектричні перетворювачі	38
1.4.	Чутливі елементи термоперетворювачів на основі інтерметалічних	
	напівпровідників	45
1.4.1.	Особливості структурних, енергетичних та електрокінетичних	
	властивостей базових інтерметалічних напівпровідників та чутливих	
	елементів на їхній основі	45
1.5.	Висновки до Розділу 1	53
Розділ	2. Методи та алгоритми досліджень	55
2.1.	Методи моделювання властивостей чутливих елементів	55
2.2.	Методи експериментальних досліджень	56
2.2.1.	Методи дослідження поверхні чутливих елементів	
	термоперетворювачів	56
2.2.2.	Методи рентгенівського аналізу кристалічної структури новітніх	
	термометричних матеріалів	57
2.3.	Вимірювання термодинамічних характеристик	58
2.4.	Вимірювання електроопору та термо-ерс	58
2.5.	Вимірювання магнітної сприйнятливості	61
2.6.	Висновки до Розділу 2	62
Розділ	3. Дослідження чутливих елементів термоперетворювачів на	
основі	новітніх термометричних матеріалів	64

# **3MICT**

3.1.	Вступні зауваження	64
3.2.	Формування оптимальних для термометрії параметрів чутливих	
	елементів перетворювачів температури на основі	
	напівпровідникового термометричного матеріалу Ti <sub>1-x</sub> Sc <sub>x</sub> CoSb	65
3.2.1.	Дослідження структурних та термодинамічних властивостей	
	чутливих елементів на основі Ti <sub>1-x</sub> Sc <sub>x</sub> CoSb	66
3.2.2.	Моделювання електронної структури чутливих елементів на основі	
	$Ti_{1-x}Sc_xCoSb$	70
3.2.3.	Дослідження магнітної сприйнятливості чутливих елементів на	
	основі Ti <sub>1-x</sub> Sc <sub>x</sub> CoSb	74
3.2.4.	Дослідження електрокінетичних та енергетичних властивостей	
	чутливих елементів на основі Ti <sub>1-x</sub> Sc <sub>x</sub> CoSb	75
3.2.5.	Уточнення енергетичних властивостей базового матеріалу TiCoSb	
	для отримання чутливих елементів	82
3.3.	Формування оптимальних для термометрії параметрів чутливих	
	елементів термоперетворювачів на основі напівпровідникового	
	термометричного матеріалу Ті <sub>1-х</sub> Мо <sub>х</sub> CoSb	86
3.3.1.	Дослідження термодинамічних властивостей чутливих елементів	
	перетворювачів температури на основі Ті <sub>1-х</sub> Мо <sub>х</sub> CoSb	87
3.3.2.	Дослідження структурних властивостей чутливих елементів на	
	основі Ti <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> CoSb	88
3.3.3.	Моделювання електронної структури чутливих елементів на основі	
	$Ti_{1-x}Mo_xCoSb$	89
3.3.4.	Дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних	
	властивостей чутливих елементів на основі Ті <sub>1-х</sub> Mo <sub>x</sub> CoSb	91
3.4.	Формування оптимальних для термометрії параметрів чутливих	
	елементів термоперетворювачів на основі напівпровідникового	
	термометричного матеріалу TiCo <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Sb	99

3.4.1.	Дослідження термодинамічних характеристик чутливих елементів		
	на основі TiCo <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Sb	100	
3.4.2.	Дослідження структурних властивостей чутливих елементів на		
	основі TiCo <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Sb	101	
3.4.3.	Моделювання електронної структури чутливих елементів на основі		
	TiCo <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Sb	104	
3.4.4.	Дослідження електрокінетичних та енергетичних властивостей		
	чутливих елементів на основі TiCo <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Sb	106	
3.5.	Висновки до Розділу 3	113	
Розділ	1 4. Дослідження чутливих елементів термоперетворювачів опору		
та термоелектричних перетворювачів, реалізованих на основі новітніх			
термо	метричних матеріалів	114	
4.1.	Дослідження чутливих елементів термоперетворювачів опору,		
	реалізованих на основі новітніх термометричних матеріалів	115	
4.2.	Дослідження чутливих елементів термоелектричних		
	перетворювачів, реалізованих на основі новітніх термометричних		
	матеріалів	119	
4.3.	Висновки до Розділу 4	125	
Висновки		127	
Список використаних джерел		129	
Додат	Додатки		

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- R електроопір термоперетворювача опору;
- *Е* термо-ерс термоелектричного перетворювача;
- $\rho$  питомий електроопір;
- *σ* питома електропровідність;
- *α* коефіцієнт термо-ерс;
- *х* концентрація компонента в атомних відсотках;
- *N*<sub>A</sub> концентрація акцепторів;
- *N*<sub>Д</sub> концентрація донорів;

$$\varepsilon_{\rm F}$$
 – енергія Фермі;

- ε<sub>1</sub> енергія активації із рівня Фермі на рівень протікання;
- ε<sub>3</sub> енергія активації стрибкової провідності;
- $g(\varepsilon_{\rm F})$  густина електронних станів на рівні Фермі;
- DOS розподіл густини електронних станів;
- а період елементарної комірки;
- *r* атомний радіус елемента;
- **Å** міжатомна віддаль;
- *B*<sub>*iзо</sub> параметр* ізотропного зміщення;</sub>
- *R*<sub>Br</sub> брегівський фактор достовірності;
- *k*<sub>Б</sub> постійна Больцмана;
- еВ електрон-вольт.

#### ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Сучасні технологічні процеси ставлять нові вимоги до термометрії в царині підвищення метрологічної достовірності температурних вимірювань. Температура є важливим параметром в наукових та промислових галузях, де точність її вимірювання відіграє вирішальну роль у забезпеченні якості, ефективності та безпеки процесів. Зокрема, точний контроль температури є критично важливим в енергетиці, металургії, медицині, авіації та космічних дослідженнях. Щоб задовольнити ці вимоги необхідний постійний розвиток і вдосконалення методів та засобів температурних вимірювань.

Окремим завдання є розширення діапазону температурних вимірювань, особливо в умовах наднизьких (кріогенних) та надвисоких температур, де традиційні засоби виявляють значні обмеження.

Отже, дослідження та розроблення нових чутливих елементів на основі новітніх термометричних матеріалів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками є важливим науковим завданням та має значний потенціал для практичного застосування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету «Львівська політехніка»: "Теоретичні та прикладні основи метрології і вимірювань в ІТ (інформаційно-вимірювальних, кібер-фізичних, робототехнічних та інших системах) та у межах пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки України, визначених Законами України "Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки" та "Про пріоритетні напрями інноваційної діяльності в Україні», згідно плану виконання науково-дослідної роботи МОН України за фаховим напрямом "Метрологія та інформаційновимірювальна техніка":

– "Дослідження температурної та часової стабільності і відтворюваності характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb" (2020-2024 рр., № 0120U100693).

#### Мета і завдання дослідження.

Метою роботи є розвиток засобів температурних вимірювань шляхом отримання чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb 3 метрологічними i експлуатаційними покращеними властивостями та властивостей повнопотенціальним запровадження моделювання методом лінеаризованих плоских хвиль (FLAPW).

Для досягнення мети належало вирішити такі наукові завдання:

• Дослідити стан температурних вимірювань з використанням напівпровідникових чутливих елементів у засобах вимірювання температури у широкому температурному діапазоні.

•Для встановлення енергетичної доцільності існування новітніх термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів провести *моделювання структурних та термодинамічних властивостей*, зокрема, періоду елементарної комірки, ентальпії змішування  $\Delta H_{mix}(x)$  та вільної енергії  $\Delta G(x)$  (потенціал Гельмгольца) у наближенні гармонійних коливань атомів.

• Виготовити чутливі елементи термоперетворювачів опору з новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ .

• Виготовити чутливі елементи термоелектричних перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ шляхом формування термоелектричної пари платина-термометричний матеріал та термометричний матеріал (1)-термометричний матеріал (2) електронного та діркового типів провідності.

•Повести вимірювання електрокінетичних, магнітних та енергетичних властивостей чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$  у широкому температурному діапазоні та дослідити їхні *механізми* електропровідності. • Провести *експрес-моделювання електрокінетичних властивостей* (*функцій перетворення*) чутливих елементів термоперетворювачів із запровадженням розрахунків методом Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) (пакет програм AkaiKKR).

•Запропонувати метод моделювання енергетичних та електрокінетичних властивостей (функцій перетворення) чутливих елементів перетворювачів температури, зокрема, розподілу густини електронних станів (DOS), ширини забороненої зони є, глибини залягання рівня Фермі є, питомого електроопору термо-ерс α шляхом проведення коефіцієнта опору  $\rho$ та розрахунків повнопотенціальним методом лінеаризованих плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціонала густини (DFT – Density Functional Theory) за допомогою пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 з наступним циклічним корегуванням початкових умов розрахунків з параметрами, покроковим отриманими зi структурних досліджень та температурних залежностей електрокінетичних та магнітних властивостей, що дозволило підвищити точність моделювання і отримати чутливі елементи термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

• Дослідити закономірності функцій перетворення отриманих чутливих елементів перетворювачів температури за температур 4,2÷1300 К.

•Вивчити вплив на термометричні характеристики чутливих елементів термоперетворювачів циклів нагрів-охолодження у діапазоні 80÷1300 К.

**Об'єктом дослідження** є процес вимірювання температури у широкому діапазоні температур з використанням напівпровідникових чутливих елементів термоперетворювачів.

**Предметом дослідження** є чутливі елементи термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb моделі термодинамічних, структурних, енергетичних та електрокінетичних властивостей.

Основний спосіб Метоли дослідження. для отримання позитивних результатів та досягнення мети дослідження є комплексний підхід до аналізу фізичних засад функціонування чутливих елементів перетворювачів температури та методів метрологічних досліджень. Було запроваджено: математичне кристалічної структури та розподілу електронної густини моделювання термометричних матеріалів; теоретичні та експериментальні методи досліджень, що базуються на загальній теорії інформаційно-вимірювальної техніки та теорії похибок: теоретичний аналіз механізмів електропровідності легованих експериментальні напівпровідників; дослідження температурних та концентраційних залежностей електрокінетичних властивостей і магнітної сприйнятливості методами Фарадея та SQUID, кристалічної структури рентгенівськими методами, відтворюваності властивостей термометричних матеріалів та чутливих елементів перетворювачів температури на їхній основі.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційному дослідженні представлено наступні наукові результати:

1. Розвинуто принципи отримання чутливих елементів перетворювачів температури з новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  і  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$  з наперед заданими характеристиками (функціями перетворення) шляхом запровадження моделювання властивостей досліджених термометричних матеріалів лінеаризованим методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) та циклічного покрокового корегуванням початкових умов моделювання з параметрами експериментальних вимірювань функцій перетворення, що дозволило підвищити точність моделювання і отримати чутливі елементи перетворювачів температури з покращеними метрологічними та експлуатаційними властивостями.

2. Уперше встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів перетворювачів температури з покращеними метрологічними характеристиками на основі досліджених новітніх термометричних матеріалів Ti<sub>1-</sub> "Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb у температурному діапазоні 4,2÷1300 К.

3. *Розвинуто* метод отримання серії чутливих елементів термоелектричних перетворювачів на основі термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1x}Mo_xCoSb$  та

TiCo<sub>1-*x*</sub>Mn<sub>*x*</sub>Sb шляхом побудови термоелектричної пари з використанням новітніх термометричних матеріалів: (1) з електронним типом провідності та (2) з дірковим типом провідності, що дозволяє збільшити чутливість у ~ 5 разів та розширяє діапазон температурних вимірювань.

4. Розвинуто метод отримання серії термічно стабільних чутливих елементів термоперетворювачів опору з новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ , що розширяє діапазон та підвищує точність температурних вимірювань.

Практичне результатів. Наукові значення отриманих положення дисертаційного дослідження, висновки та рекомендації є важливим внеском у створення науково-технологічних засад моделювання та отримання нових елементів перетворювачів чутливих температури основі новітніх на термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb 3i стабільними і відтворюваними характеристиками у широкому діапазоні температур.

Використання результатів дослідження. Результати дисертаційного дослідження впроваджені та використовуються в ПрАТ НВО "Термоприлад", м. Львів, Акт про впровадження від 20.12.2024 р.; АТ "Львівський хімічний завод", м. Львів, Акт про впровадження від 09.01.2025 р.; ТОВ «Теплософт», м. Львів, Акт про впровадження від 23.03.2023р. та ТОВ «Репласт» м. Львів, Акт про впровадження від 24.04.2023р..; у навчальному процесі та при виконанні науководослідних робіт на кафедрі інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету «Львівська політехніка», Акт про впровадження від 15.04.2025p.

Особистий внесок здобувача. Усі наукові положення та результати отримані автором особисто при виконанні досліджень, та на основі узагальнень та висновків з колективно отриманих результатів. В дисертації не використано ідеї та розробки, що належать співавторам спільно опублікованих наукових праць. У роботах [1–5, 9–14, 17–22, 24–27] у співавторстві здобувачу належить участь у визначенні задач, теоретичних дослідженнях [6–8, 15, 16], розробленні методів дослідження [23],

моделюванні [25, 27], а також в їхній експериментальній перевірці та реалізації результатів досліджень [28, 29]. Внесок здобувача у згаданих наукових працях є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційного дослідження апробовано на міжнародних та всеукраїнських науково-практичних конференціях: Міжнародна конференція метрологів МКМ'2019 (XXIII міжнародний семінар метрологів МСМ'2019), 10-12 вересня, 2019, Львів. – 2019; XIV International conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, September 22-26, 2019, Lviv, Ukraine. – 2019; XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, June 17-19, 2020, Lviv, Ukraine. - 2020; XVIII наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2021», 31 травня – 2 червня, 2021, Львів. -2021; V Всеукр. наук. конф. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи, 15 квітня, 2021, Житомир. – 2021; XVIII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk. – 2021; II International Scientific Conference. Current problems of chemistry, materials science and ecology, June 1-3, 2022, Lutsk, Ukraine. – 2022; VI Всеукр. наук. конф. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 5 жовтня, 2022, Житомир. – 2022; Міжнар. наук.-практ. конф. Інформаційно-вимірювальні технології ІВТ-2022, 9-10 листопада, 2022р. Львів. – 2022; VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 19 квітня, 2023, Житомир. – 2023; XIX наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2023», 29-31 травня, 2023, Львів. – 2023.

**Публікації**. за результатами дисертаційного дослідження опубліковано 29 наукових праць, серед яких: 13 статей у міжнародних та вітчизняних періодичних фахових виданнях, з яких 3 статті індексується у Scopus, 6 – Copernicus, 4 статті у фахових виданнях України, 1 патент України на корисну модель, 15 матеріалів та тез за результатами міжнародних та вітчизняних науково-технічних конференцій.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертація складається із анотації, змісту, переліку умовних позначень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, що налічує 111 найменувань та 6 додатків. Загальний обсяг роботи складає 154 сторінки, з них 108 сторінок основного тексту, що включає 51 рисунок, 7 таблиць та 24 формули. Робота написана українською мовою.

# РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СТАНУ ТЕМПЕРАТУРНИХ ВИМІРЮВАНЬ ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧАМИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

На сьогоднішній день температура вважається однією з фундаментальних термодинамічних характеристик, що лежить в основі багатьох промислових параметрів, підтримання якої в певних межах та з певною точністю, є необхідним для досягнення оптимального перебігу термодинамічних процесів, як у наукових дослідженнях, так і у виробничій сфері. В результаті проведеного аналізу літературних джерел було встановлено, що в галузі вимірювання температур існує значне розмаїття засобів вимірювання, серед яких електрорезистивні та термоелектричні перетворювачі є одними з найпоширеніших та надійних засобів для отримання точних даних про температуру, що робить їх незамінними для контролю та оптимізації технологічних процесів.

Застосування сучасних фізичних принципів для покращення термометричних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів, зокрема методів підвищення значень питомого електроопору, коефіцієнта термо-ерс, при збереженні однозначності залежностей характеристик, дозволяє ефективно *моделювати* та *отримувати* чутливі елементи, що відрізняються від традиційних підвищеною точністю вимірювань та розширенням діапазону робочих температур.

Термометричний матеріал, що використовується як чутливий елемент в термоперетворювачах, повинен відповідати ряду вимог для досягнення високої стабільності надійності точності, та вимірювань температури. У терморезистивному методі важливими є високі значення електричного опору, а в термоелектричному коефіцієнт методі важливе значення має високий термоелектрорушійної сили (термо-ерс). Дотримання цих вимог забезпечує високу якість вимірювання і значно збільшує можливості їх застосувань.

В роботі розглянуто чутливі елементи термоперетворювачів, що виготовлені з новітніх термометричних матеріалів, котрі є сильно легованими та компенсованими напівпровідниками, що дало можливість сформулювати критерії

для визначення їх термометричних характеристик. Проведений аналіз основних результатів, а саме, кристалічної та електронної структури, термодинамічні, електрокінетичні та магнітні характеристики, дали можливість для прогнозування та отримання високоефективних чутливих елементів електрорезистивних та термоелектричних перетворювачів.

#### 1.1. Основні положення електрорезистивної термометрії

Принцип роботи чутливих елементів електрорезистивних термоперетворювачів грунтується на властивості металів і напівпровідників змінювати свій активний електричний опір залежно від температури.

Особливо великого поширення набули термоперетворювачі опору, чутливі елементи яких виготовлені з платини завдяки їхній високій точності та стабільність характеристик у широкому діапазоні температур. Водночас доволі часто застосовуються більш доступні термоперетворювачі на основі міді та нікелю у випадках, коли вимоги до точності і стабільності не настільки високі.

До найбільш перспективних електрорезистивних перетворювачів належать напівпровідникові термістори, що поєднують високу точність та широкий діапазон температур, разом з тим дозволяючи знизити вартість та розміри засобу вимірювання.

Механізми електропровідності металів та напівпровідників є досить складним процесом, і навіть сучасні теоретичні розрахунки не завжди дозволяють з високою точністю визначити параметри чутливих елементів термоперетворювачів опору. Складність полягає в необхідності врахуванні внеску кожного окремого механізму провідності в загальну електропровідність матеріалів [1-3].

У деяких випадках для наближених розрахунків доцільно використовувати значення температурного коефіцієнта опору (ТКО),

$$a_T = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} \tag{1.1}$$

Це дозволяє оцінити, як буде змінюватися опір матеріалу зі зміною температури, без глибокого вдавання в деталі складних механізмів провідності. Проте, вказане співвідношення не може задовольнити потреби в якісних температурних вимірюваннях.

Різноманітні властивості речовин з погляду існування та руху електронів пояснює електронна теорія. У своїй теорії Друде припустив, що електрони в металах рухаються хаотично, утворюючи своєрідний «електронний газ», подібний до одноатомного газу. Він також передбачав закон Ома - співвідношення між електроопором, напругою та струмом, але не зміг пояснити температурну залежність електричного опору. Проте, електронна теорія дозволяє наближено визначити питомий електричний опір [1]

$$\rho = \frac{2\sqrt{3mkT}}{ne^2l} \tag{1.2}$$

де *l* – відстань вільного пробігу електрона, *e* – заряд носія струму (електрона), *m* – його маса, *n* – концентрація вільних носіїв заряду

Питома електропровідність визначається формулою

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{1.3}$$

де т - час релаксації.

Сучасна теорія електропровідності, стверджує що вільні електрони у провіднику рухаються як плоскі хвилі, модульовані періодичною функцією, що відповідає структурі елементарної комірки, а електроопір пов'язаний з неідеальністю елементарної комірки. Наявність домішкових атомів спричиняє додаткове розсіювання електронів, що призводить до підвищення електричного опору матеріалу. До того ж розсіювання електронів відбувається під час взаємодії між собою та на теплових коливаннях гратки. Кожен із цих механізмів характеризується власним числом релаксації, що визначає середній інтервал між актами розсіювання та впливає на провідність матеріалу.

Таким чином, різні механізми розсіювання електронів сумарно впливають на загальний електричний опір металу, що узгоджується з правилом Матісена

$$\rho = \Sigma_i \rho_i = \rho_0 + \rho(T) \tag{1.4}$$

де  $\rho_0$  – залишковий опір, обумовлений наявністю хімічних та фізичних дефектів; а  $\rho(T)$  – частка електричного опору, що змінюється залежно від температури. Значення залишкового опору визначається шляхом апроксимації питомого опору до абсолютного нуля температури.

Щодо механізмів електропровідності напівпровідників то вони суттєво відрізняються від тих, що спостерігаються в металах. У напівпровідниковому матеріалі носіями заряду є вільні електрони та дірки, концентрація яких рівнозначна.

Під впливом електричного поля аналізуються наступні параметри:

- електронна складова електричного струму (концентрація і рухливість електронів, середня швидкість, напруженість електричного поля);
- діркова складова електричного струму (концентрація і рухливість дірок);
- питома електропровідність за рахунок електронів;
- питома електропровідність за рахунок дірок;
- питома електропровідність власного напівпровідника;
- густина струму у напівпровідниковому матеріалі.

Питома електрична провідність діркового або електронного напівпровідникового матеріалу є результатом сукупного внеску власної та домішкової провідностей, кожна з яких залежить від температури, концентрації електричних зарядів та їх рухливості

$$\sigma_p = \sigma_{\scriptscriptstyle \theta \pi} + \sigma_{\scriptscriptstyle \partial o m}; \qquad \sigma_n = \sigma_{\scriptscriptstyle \theta \pi} + \sigma_{\scriptscriptstyle \partial o m}; \qquad (1.5)$$

Присутність дефектів у кристалі напівпровідника, таких як домішкові атоми, дислокації та вакансії, а також теплові коливання атомів, призводить до зміни характеру розсіювання носіїв заряду та знижують рухливість електронів і дірок, збільшуючи електричний опір. Контрольоване введення домішок дозволяє цілеспрямовано створювати енергетичні рівні у забороненій зоні, що дає змогу змінювати електричний опір і контролювати характер температурної залежності у широкому діапазоні температур [3-4]. Дану залежність можна виразити

$$\sigma_{\partial o M} = \mathbf{B} \, \exp\!\left(-\frac{\varepsilon_{\text{дом}}}{2kT}\right) \tag{1.6}$$

де  $\varepsilon_{\text{дом}}$  – енергія іонізації домішкового елементу в напівпровіднику.

При використанні термометрів опору за низьких температур на точність вимірювання може впливати магнеторезистивний ефект. Він залежить від магнітних властивостей матеріалу та спричиняє зміну опору під дією зовнішнього магнітного поля. Зміна траєкторії руху електронів під дією сили Лоренца є головною причиною зміни електричного опору в магнітному полі.

# **1.2.** Електрорезистивні перетворювачі чутливі елементи яких на основі напівпровідникових матеріалів

В сучасних технологічних процесах особлива увага приділяється точності вимірювання температури, тому постійно відбувається пошук шляхів удосконалення метрологічних характеристик термоперетворювачів. Чутливі елементи термоперетворювачів опору належать до найточніших температурних перетворювачів, забезпечуючи високу стабільність та надійність вимірювань.

При створенні чутливих елементів термоперетворювачів опору використовують матеріали зі стабільними та відтворювальними електрофізичними характеристиками та високою стійкістю до впливу зовнішнього середовища. Поряд з великою кількістю розмаїття термоперетворювачів опору, в яких вимірюється зміна електричного опору металів високої чистоти, таких як платина, мідь та нікель, значне місце займають сучасні чутливі елементи виготовлені на основі напівпровідникових матеріалів. Такі чутливі елементи мають ряд переваг: високу чутливість, компактні розміри, мінімальний вплив з'єднуваних дротів на результати вимірювання та довговічність у робочих умовах.

Термістори представляють собою особливий тип напівпровідникових термоперетворювачів опору і характеризуються негативним температурним коефіцієнтом опору (NTC), тобто значення їх опору знижується при збільшенні температури. Перевага термістора полягає в тому, що відбувається значна зміна опору при незначних змінах температури. Тому можна досягти високого рівня точності, незважаючи на нелінійність функції перетворення, особливо при вимірюванні кріогенних температур. Зазвичай, виготовляють термістори з полікристалічних матеріалів, таких як оксиди нікелю (NiO), міді (CuO), марганцю (MnO), заліза (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), кобальту (CoO), а також склоподібних напівпровідників або напівпровідників типу  $A^{III}B^{V}$  та перехідних металів. Залежно від концентрації домішок, які вводяться в структуру, питомий опір термісторів може змінюватися в широких межах [1, 3].

Термоперетворювачі опору з від'ємним ТКО, добре зарекомендували себе в кріогенній термометрії, особливо в умовах сильних магнітних полів та інтенсивного іонізуючого випромінювання. З їх допомогою можна вимірювати температуру у широкому діапазоні з високою просторовою роздільною здатністю [4]. Термістори також ефективно застосовуються для реєстрації малих градієнтів температур (0,001 K), що робить їх незамінними в наукових дослідженнях. Для вимірювання наднизьких температур застосовують термоперетворювачі чутливі елементи яких містять до 0,5 % магнітного металу, зокрема сплав платини з кобальтом або родію з залізом. Температурна залежність опору таких чутливих елементів зумовлена розсіюванням електронів провідності на магнітних домішках. При температурі <14 К вони у сотні разів мають більшу чутливість за платинові термоперетворювачі.

Напівпровідникові термоперетворювачі на основі германію (Ge) також застосовують для вимірювання наднизьких температур, оскільки вирізняються високою чутливістю та стабільністю [5-10]. Легування германію іншими елементами, такими як сурма (Sb), (Ga), або миш'як (As) сприяє зменшенню його великого питомого опору, характерного для кріогенних умов. Точність температурного діапазону залежить від легуючого елемента германію. Зі зниженням температури чутливість термоперетворювачів зростає та досягається висока роздільна здатність.

Плівкові термоперетворювачі опору на основі резистивних плівок германію (Ge) нанесених на підкладки з арсеніду галію (GaAs) використовують в температурних діапазонах від 0,03 до 500 К. Вони забезпечують високу стабільність в магнітному середовищі. Похибки, спричинені магнітним полем, можна представити як відношення  $\Delta T/T_0$ , де  $\Delta T = T(B) - T_0$ ,  $T_0 -$  температура при

магнітному полі B = 0, а T(B) – значення температури в магнітному полі B. Температурні залежності опору і чутливості різних типів Ge-GaAs перетворювачів показано на рис. 1.1.



Рис. 1.1. Температурні залежності електричного опору (**a**) та чутливості (**б**) для різних моделей термоперетворювачів опору,

створених на основі Ge-GaAs

Низькотемпературні чутливі елементи на основі плівок Ge з провідністю ртипу на підкладці з InP здатні працювати в діапазоні температур 1,5 – 400 К [10]. Вони володіють високою чутливістю до температурних змін та несильно чутливі до магнітного поля (рис. 1.2). При низьких температурах електропровідність має стрибкоподібний характер, що пов'язано з механізмами тунельного переносу заряду. Вугільні композиційні резистори широко використовуються для вимірювання дуже низьких температур у діапазоні від 0,4 до 100 К, завдяки високій чутливості і малій залежності опору від наявності магнітного поля. Статичні характеристики перетворення для цих резисторів описується наступним рівнянням

$$\ln R = \frac{A}{T^m} + B \tag{1.7}$$

де А, В, m – сталі. Дане рівняння дозволяє апроксимувати експериментальні результати з похибкою <u>+</u> 0,003 К в діапазоні температур від 3 до 60 К [1, 3].



Рис. 1.2. Температурні залежності питомого опору та термочутливості (**a**) магнетоопору (1, 2) та точності вимірювання температури (3, 4) (**б**) від магнітного поля для плівки Ge на InP

Вугільні термометри є компактними, надійними та простими у використанні. Проте, характеризуються не такою стабільністю як германієві, через наявність структурних дефектів та дифузію домішок, а також не ідентичністю між зразками під час проходження термічних циклів.



Рис. 1.3. Відносна чутливість до температури для вугільних (С), вуглецевих (СС) і германієвих (Ge) термоперетворювачів

Вуглецеві термометри також володіють властивістю високої чутливості та незначною залежністю від впливу магнітного поля (рис. 1.3). Водночас вони мають

низький показник довготривалої стабільності, який погіршується при багаторазових циклічних процесах. Крім того, термоперетворювачі цього типу особливо чутливі до присутності вологи, що може спричиняти похибку у вимірюваннях. Ще одним недоліком є їхня низька теплопровідність, яка призводить до надмірного нагрівання під час роботи.

В діапазоні від 4,2 до 273 К застосовують скловугільні термометри, виготовлені з поруватого скла насиченого вуглецем. Такі термометри мають вищу чутливість ніж вугільні, характеризуються високою відтворюваністю та не мають низькотемпературного дрейфу.

Термоперетворювачі опору з чутливими елементами на основі оксиду рутенію (RuO<sub>2</sub>), являються ефективними перетворювачами для низьких температур [11-13]. Вони вирізняються доброю радіаційною стійкістю, стабільною роботою в середовищах магнітних полів та забезпечують високу температурну чутливість в діапазоні від 0,05 К до 40 К. Основними перевагами такого термоперетворювача є хороша відтворюваність функції перетворення, довгострокова стабільність, висока міцність, малі розміри та низька вартість.

Моделі термоперетворювачів на основі оксиду рутенію з різними характеристиками зображено на рис. 1.4.

Термоперетворювачі з кремнієвим чутливим елементом працюють в діапазоні від 1,4 до 500 К та зберігають лінійність в широкому інтервалі температур. Відзначаються високою чутливістю при низьких температурах, за відсутності магнітних полів.

В середовищах з підвищеним впливом магнітних полів і радіації, зокрема в термоядерних реакторах, застосовують тонкоплівкові резистори з оксинітриду цирконію. Вони здатні працювати в діапазоні від 0,02 К до 450 К та характеризуються швидкою тепловою реакцією.


Рис. 1.4. Залежності опору від температури різних типів термоперетворювачів опору на основі оксиду рутенію

Такі резистори демонструють мінімальні зсуви калібрування під впливом іонізуючого випромінювання та магнітного поля. За технологією тонких плівок виготовляють терморезистивні чутливі елементи з оксиду магнію (MgO). Завдяки високому питомому опору та лінійному ТКО тонкі плівки MgO перевершують тонкі плівки Pt.

Терморезистори (позистори) в яких значення опору зростає зі збільшенням температури мають позитивний температурний коефіцієнт опору (ТКО) [3], що описується наступною залежністю:

$$a_{\rm T} = \frac{\Delta \ln R}{\Delta T} \tag{1.8}$$

У позисторах чутливі елементи виготовляються з полікристалічних керамічних матеріалів, які зазвичай мають високий опір, але завдяки введенню легуючих добавок набувають напівпровідникових властивостей. Найчастіше вони виготовляються з використанням композицій титанатів, барію, свинцю і стронцію з додаванням таких елементів, як ітрій, марганець, тантал і кремнезем. Відмінні характеристики можна отримати додавши до твердого розчину ВаТіO<sub>3</sub> невелику кількість рідкісноземельних елементів, з температурою точки Кюрі 120°С, але її значення можна змінювати шляхом заміщення Ва на Sr, а Ti на Zn, Zr чи Pb. Коли

температура перевищує точку Кюрі, критичну температуру, опір різко зростає зі швидкістю від 15 % до 60 % на градус.

Позистори, у більшості випадків, застосовуються у засобах контролю температури, де вони сигналізують про перевищення заданого значення температури, а також для захисту електричних кіл від надмірних струмів. Ці терморезистори стабільні й потужні, мають компактні розміри, що дає можливість працювати в обмеженому просторі. Однак серед недоліків варто відзначити обмежений діапазон температури та нелінійні характеристики при максимальних температурах, тому їх краще використовувати до 100 °C.

Проведений аналіз показав, що на сьогодні доступна велика різноманітність засобів вимірювання кріогенних температур. Інтенсивний розвиток сучасної промисловості та зростаюча потреба вимірюваннях низьких і наднизьких температур вимагає зменшення розмірів приладу та розширення робочого температурного діапазону з мінімізацією впливу магнітного поля. Напівпровідникові матеріали є найбільш перспективними для виготовлення чутливих елементів термометрів опору, що зможуть задовольнити ці вимоги.

# 1.3. Основні принципи термоелектричної термометрії та найбільш поширені традиційні термоелектричні перетворювачі

Основу термоелектричної термометрії становлять термоелектричні явища, що виявляються як взаємозалежність між тепловими процесами та електричним потенціалом у провідникових матеріалах [1-3]. Ці явища описуються трьома пов'язаними термоелектричними ефектами: Зеєбека, Пельтьє та Томсона. Серед них ефект Зеєбека пояснює процес генерації електрорушійної сили внаслідок температурного градієнта. У зв'язку з термоелектричною ізотропністю більшості напівпровідників за відсутності зовнішнього магнітного, ефект Зеєбека можна спостерігати лише в електричних колах, утворених з матеріалів різної природи.

Суть ефекту Зеєбека виражається у виникненні електрорушійної сили в замкненому електричному колі, утвореному двома різнорідними провідниками (А і В), коли місця їх контактів перебувають при різних температурах ( $T_1$  і  $T_2$ ).

Внаслідок дифузії електронів і перерозподілу електричних зарядів у провідниках виникає різниця потенціалів, яка отримала назву термоелектрорушійної сили (термо-ерс).

Абсолютна термоелектрорушійна сила характеризує властивості провідника та викає в ньому за наявності градієнта температури

$$\alpha = \frac{dE}{dT} \tag{1.9}$$

де *E* – термо-ерс, що виникає у провіднику; *dT* – градієнт температури.

Термо-ерс, що утворюється у всьому контурі визначається за формулою

$$E = \int_{T_1}^{T_2} (a_A - a_B) dT$$
(1.10)

де *а*<sub>*A*</sub>, *а*<sub>*B*</sub> – абсолютні термоелектрорушійні сили для провідників *A* і *B*.

Значення термоелектрорушійної сила визначається виключно типом матеріалу провідника та температурною різницею між гарячим  $T_1$  і холодним  $T_2$  контактами. Воно не залежить від розподілу (градієнту) температур, довжини і площі поперечного перерізу термоелектродів або електричного опору. Для більшості комбінацій матеріалів залежність термо-ерс від температури є нелінійною. У неширокому інтервалі температур описується залежністю:

$$E = \alpha (T_1 - T_2)$$
 (1.11)

де *а* – коефіцієнт термо-ерс, що має власне значення для кожної пари провідників і залежить тільки від значень температури *T*<sub>1</sub> та *T*<sub>2</sub>.

У металах термо-ерс визначається лише зміною рухливості електронів під впливом температури. Натомість у напівпровідниках термо-ерс спричинене залежністю як температурної зміни рухливості електронів, так і від концентрації носіїв заряду - електронів і дірок. Саме тому термо-ерс у напівпровідниках значно перевищує її значення у металах.

Чутливий елемент термоперетворювача складається зі спаю двох різнорідних матеріалів, зокрема металів, металевих сплавів або неметалів. Властивості різних матеріалів є ключовими для роботи термопари. Основною перевагою є можливість

вимірювання широкого діапазону температур - від -200 °С до понад +2000 °С, що значно перевищує можливості термоперетворювачів Такі опору. термоперетворювачі не потребують жодного зовнішнього джерела живлення, технологічний процес їх виготовлення відзначається простотою, мають компактні розміри та відносно низьку вартість. Проте, термопари поступаються терморезистивними чутливими елементами у точності вимірювань, через що, як правило, не використовуються для вимірювань високої метрологічної точності. термопар вибираються відповідно Матеріали для ДО деяких важливих всьому чутливість робочому характеристик: максимальна У діапазоні, довготривала стабільність, зокрема при високих температурах, а також доступність виробництва та вартості [14, 19].

використовує понад 50 % термоелектричних Сучасна термометрія перетворювачів, від загальної кількості контактних термометрів, ЩО використовуються в наукових установах та у виробництвах. Найбільш поширеніші типи термоелектричних перетворювачів наведені в табл. 1.1

Найвищу термічну стійкість при довготривалому використанні у безкисневих середовищах температур 2200 °C демонструє за термоперетворювач вольфрамреній-вольфрамренієвий ТВР(А). Вони зберігають добрі механічні властивості та здатні працювати при частих і різких теплозмінах, однак на відкритому повітрі вже при 600 °С інтенсивне оксидування термоелектродів призводить до їхнього руйнування. Термопари такого виду прості у виготовлені та порівняно мало чутливі ДО забруднень, водночас ïм властива низька відтворюваність термо-ерс та нестабільність її значень в умовах радіаційного опромінення.

Термопари типу B, R та S, у провідниках яких використовують сплави платинородію, застосовують для вимірювання високих температур. Унікальними є властивості платини і платинородієвих сплавів, а саме висока корозійна стійкість, особливо в умовах високих температур на повітрі.

## Найбільш поширені термоелектричні перетворювачі

Т ип	Назва термоперетво- рювача	Матеріал термоелектродів		Температурний діапазон застосування, °С		Чутли- вість ~
	1	Додатного (+)	Від'ємного (-)	Тривале	Корот кочасн е	
L	ТХК (хромель- копель)	Хромель (90,5% Ni + 9,5% Cr)	Копель (56% Cu + 44% Ni)	-200+600	+800	65 мкВ/ºС
K	ТХА (хромель- алюмель)	Хромель (Ni10%-Cr)	Алюмель (Ni5%-Al-Si)	200+1100	+1300	41,5 мкВ/ºС
E	ТХК (хромель - константан)	Хромель (Ni-Cr)	Константан (Cu-Ni)	-200+700	+900	80 мкВ/° С
N	ТНН (ніхросил-нісил)	Ніхросил (Ni-Cr-Si)	Нісил (Ni-Si-Mg)	-270+1200	+1300	39 мкВ/° С
М	ТМК (мідь-копель)	Мідь (Cu)	Копель (56% Cu + 44% Ni)	-200+100	+100	50 мкВ/° С
Т	ТМК (мідь- константан)	Мідь (Cu)	Константан (Cu-Ni)	-250+350	+400	58 мкВ/° С
J	ТЗК (залізо- константан)	Залізо (Fe)	Константан (Cu-Ni)	-200+750	+900	60 мкВ/° С
A	ТВР (вольфрамреній - вольфрамреній)	Вольфрамреній (95%W+5%Re)	Вольфрамреній (80%W+20%Re )	0+2200	+2500	25 мкВ/° С
S	ТПП (платинородій- платина)	Платинородій (Pt10% -Rh)	Платина (Pt)	0+1300	+1600	12 мкВ/°С
R	ТПП (платинородій- платина)	Платинородій (Pt13%-Rh)	Платина (Pt)	0+1300	+1600	14 мкВ/° С
В	ТПП (платинородій - платинородій)	Платинородій (Pt30%-Rh)	Платинородій (Pt6%-Rh)	+600+1600	+1700	10 мкВ/° С
Ι	ТСС (сільх-силінові)	Сільх (Ni-Cr-Si-Mn- Fe)	Силін (Ni-Si-Mn-Fe)	0+800	+800	39 мкВ/° С
A u/ Pt	ТЗП (золото-платина)	Золото (Au)	Платина (Pt)	0+1000	+1000	б мкВ/° С

Термопари типу P((55%Rd+31%Pt+14%Au)–(65%Au+35%Rd)), виготовляються виключно з благородних металів, характеризуються відмінною стійкістю до корозій в діапазоні температур від 500 °C до 1400 °C. Термопари зі сплавів платини/молібдену ((95%Pt+5%Mo)–(99,9%Pt+0,1%Mo)) застосовуються у ядерних реакторах, завдяки їхній стійкості до нейтронного опромінення та надійності експлуатації в екстремальних умовах.

Термоперетворювачі типу L, E, T, J, N і K (табл. 1.2) не містять благородних металів, таких як золото (Au) або платина (Pt) у складі термоелектродів. Найчастіше один або два термоелементи включають Ni в компонент сплаву, що забезпечує підвищену термостійкість і механічну міцність при високих температурах. Такі термопари характеризуються високою чутливістю в діапазоні від 30 мкВ/°C до 80 мкВ/°C та є ефективними в широкому діапазоні застосувань.

В Україні поширеним термоелектричним перетворювачем є хромель-копель ТХК (L), який має високу диференціальну чутливість та застосовується для вимірювань малих температурних різниць. Він характеризується високою термоелектричною стабільністю при нагріванні до 600 °С, що зумовлено, взаємною компенсацією змін термо-ерс хромелевого і копелевого термоелектродів. Нижня межа вимірювань становить – 200 °С. Крім того, цей тип термопари має квазілінійну функцію перетворення, що спрощує обробку вимірювальних даних.

Термоелектричні перетворювачі на основі нікелевих сплавів, зокрема хромель-алюмель ТХА (К) широко використовується в наукових дослідженнях та промисловості для вимірювання як високих температур (до 1100 С у довготривалому режимі та до 1300 °С у короткотривалому), так і низьких температур (до -200 С) в інертних та оксидувальних середовищах. Основною перевагою ТХА (К) у порівнянні з іншими термоперетворювачами є висока стійкість до оксидування при високих температурах та впливу реактивного опромінення. Проте, мають високу чутливість до деформації та погіршення точності вимірювання, внаслідок двох видів нестабільності термо-ерс: зворотна циклічна нестабільність та незворотна нестабільність, що поступово накопичується в процесі експлуатації.

TT	•		•		•	•
	naili ta	пилпапате	ODIODOILL 7		NATAIIIIIIIV	ΜΔΤΩ ΠΙΒ
поши	исні іс	DMUNCDCIE	UUIUDA 11 J	в неди	јој ошнних	MULIAJID
-						

Тип	Склад термоелектродів	Діапазон	Властивості та використання
		температур	
L	Хромель-копель	-200+600	<ul> <li>лінійна градуювальна</li> </ul>
	(90,5%Ni+9,5%Cr)-		характеристика (функція
	(56%Cu+44%Ni)		перетворення);
			<ul> <li>висока термоелектрична</li> </ul>
			стабільність;
			<ul> <li>найбільша диференціальна</li> </ul>
			чутливість при малих різницях
			температур;
К	Хромель-алюмель	-200+1100	- найпоширеніші в промисловості;
	(90%Ni-9.5%Cr-0.5%Si)-		- середня стійкість до окиснення;
	(95%Ni-5%(Si, Mn, Al))		- висока сприйнятливість до термічних
			неоднорідностей;
Ν	Ніхросил-нісил	-270+1200	<ul> <li>середня стійкість до окиснення;</li> </ul>
	(84.4%Ni-14.2%Cr-		- широке використання;
	1.4%Si)–(95.5%Ni-		- покращена продуктивність ніж тип
	4.4%Si-0.1%Mg)		К;
Е	Хромель-константан	-200+700	<ul> <li>найвищий коефіцієнт термо-ерс;</li> </ul>
	(90%Ni-9.5%Cr-0.5%Si)-		- найкраща термопара для низьких
	(55%Cu-45%Ni)		температур;
			<ul> <li>помірна сприйнятливість до</li> </ul>
			термічних неоднорідностей;
J	Залізо-константан	-200+750	- підходить для вакуумної, окисної та
	(Fe)–(55%Cu-45%Ni)		відновлювальної атмосфери;
			- залізний термоелемент схильний до
			швидкої корозії;
			- сприятливий до однорідностей при
			вище 500 °С;
Т	Мідь-константан	-250+350	- висока стабільність;
	(Cu)-(55%Cu-45%Ni)		- добре підходять для загального
			призначення і низьких температур;
			- низька сприйнятливість до теплових
			неоднорідностей;
			- висока теплопровідність.

Ніхросил-нісил ТНН (N) термоперетворювачі демонструють вищу стабільність термо-ерс порівняно з ТХА (K), що досягається завдяки оптимізованому складу сплаву: збільшенню концентрації Si та Cr у ніхросилі та введення Mg в нісил. Утворена на поверхні термоелектродів захисна оксидна плівка пригнічує подальше окиснення, забезпечуючи кращу термостійкість. Крім того, термопарні сплави з ТНН (N) демонструють високу радіаційну стійкість, проте погано витримують вплив сіркомісних середовищ та чутливі до механічних деформацій. В Україні ці термоперетворювачі не застосовуються часто через складність виготовлення високочистого термозаліза, проте вони набули широкого поширення в західних країнах.

Характерні функції перетворення термопар для проміжних і високих температур наведені на (рис. 1.5) [15]



Рис. 1.5. Характерні функції перетворення деяких типів термопар: для проміжних температур Е(хромель-константан), Ј(залізо-константан), N(ніхросил-нісил), M((82%Ni+18%Mo)–(99,2%Ni+0,8%Co)), K(хромельалюмель), T(мідь-константан), Au-Pr, Pt-Pd (**a**); для високих температур B(платинородій–платинородій), R(платинородій (87%Pt+13%Rh)–платина), S(платинородій (90%Pt+10%Rh)–платина), C((95%W+5%Re)– (74%W+26%Re)), D((97%W+3%Re)–(75%W+25%Re)), G(W–(74%W+26%Re)) (**6**)

Низьковартісні термопари виготовляються з термометричного матеріалу залізо-константан ТЗК (J). характеризуються обмеженим діапазоном вимірювання температури (- 200 до + 750 °C), у порівнянні з ТХА (К), водночас мають вищу чутливість, яка становить 50-65 мкВ/°C. Верхня межа вимірювання визначається температурою точки Кюрі для заліза (770 °C), після якої відбувається зміна магнітних і термоелектричних властивостей. До основних їх недоліків належать

висока чутливість до механічних деформації та низька корозостійкість залізного термоелектрода.

Для матеріалів, що використовуються при вимірюванні температур понад 1000 К критично важливим фактором є структурна стабільність. Під час експлуатації при високих температурах матеріали можуть зазнавати значних змін кристалічної структури через рекристалізацію, що впливає на їхні термоелектричні властивості, точність і довговічність. Розширення діапазону вимірювання температури за допомогою термоелектричних перетворювачів, підвищення їх чутливості, забезпечення часової та температурної стабільності є актуальною проблемою, що спонукає до пошуку та розроблення нових термометричних матеріалів чутливих елементів.

# **1.4.** Чутливі елементи термоперетворювачів 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 [16-61]. 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.

## 1.4.1. Особливості структурних, енергетичних та електрокінетичних властивостей базових інтерметалічних напівпровідників та чутливих елементів на їхній основі

Комплексне дослідження чутливих елементів на основі найбільш вивчених напівпровідників *n*-TiNiSn, *n*-ZrNiSn, *n*-HfNiSn та *p*-TiCoSb дозволило встановити умови, за яких їхні електрокінетичні характеристики є стабільними до

температурних та часових змін. Виявилося, що кристалічна структура MNiSn містить структурні дефекти донорної природи, утворені частковим зайняттям Ni  $(3d^84s^2)$  кристалографічних позицій 4*a*, наприклад, атомів Zr  $(4d^25s^2)$  (у атома Ni кількість *d*-електронів перевищує ніж атома Zr). Як результат, в напівпровідниках MNiSn лише електрони є основними носіями електричного заряду. 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 електрокінетичних властивостей.

Так, у роботі [61] 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

Співставлення результатів моделювання електронної структури чутливого елемента з результатами досліджень фізичних властивостей, дозволяє виявити інформацію реальної структури чутливого елемента, яка недоступна під час застосування рентгенівських методів дослідження. На основі прив'язки положення рівня Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  визначають ступінь компенсації - відношення концентрацій акцепторів та донорів, яка дає експериментально встановлену динаміку зміни

положення рівня Фермі є<sub>F</sub>. 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÷1300 К =±5%.

Результатом досліджень [61] встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів на основі *n*-TiNiSn, *n*-ZrNiSn та *n*-HfNiSn у температурному діапазоні 4,2÷1300 К з покращеними характеристиками.

Показано, що отримані величини температурних вимірювань після 25 циклів нагрів-охолодження за 273÷1300 К стабільні у межах ±0,02 К та ±0,03 К, відповідно, що робить їх перспективними для застосування в температурних вимірюваннях. На рис. 1.7 наведено функції перетворення чутливого елемента термометра опору на основі  $Hf_{0.97}Tm_{0.03}NiSn$  та термоелектричної пари Pt- $Hf_{0.97}Tm_{0.03}NiSn$ .



Рис. 1.7. Функції перетворення термоперетворювача опору Hf<sub>0.97</sub>Tm<sub>0.03</sub>NiSn (*a*) та термопар Pt-Hf<sub>0.97</sub>Tm<sub>0.03</sub>NiSn (*б*) і HfNi<sub>0.99</sub>Ru<sub>0.01</sub>Sn-Hf<sub>0.97</sub>Tm<sub>0.03</sub>NiSn (модель) (*в*) [149]

Функції перетворення для деяких чутливих елементів термоперетворювачів на основі напівпровідникових термометричних матеріалів *n*-TiNiSn та *n*-ZrNiSn наведено на рис. 1.8 та 1.9, а в таблицях 1.3–1.5 приведено характеристики окремих чутливих елементів термоперетворювачів на їх основі.

Характеристики чутливих елементів на основі *n*-HfNiSn [149]

Термоелектричн	ні чутливі	Чутливі елементи		
елемент	Ъ	термоперетворювачів опору		
Pt - термометричн	ий матеріал			
Термом.	Темпера-	Термом.	ТКО, К <sup>-1</sup>	Темпера-
матеріал	турний	матеріал		турний
	діапазон, К	_		діапазон, К
Pt-Hf <sub>0.97</sub> Tm <sub>0.03</sub> NiSn	4,2÷1300	Hf <sub>0.97</sub> Tm <sub>0.03</sub> NiSn	1,5.10-2	4,2÷1300
Pt-HfNi <sub>0.99</sub> Ru <sub>0.01</sub> Sn	4,2÷1300	HfNi <sub>0.99</sub> Ru <sub>0.01</sub> Sn	1,1.10-1	4,2÷1300
Pt-Hf <sub>0.92</sub> Tm <sub>0.08</sub> NiSn	4,2÷1300	Hf <sub>0.92</sub> Tm <sub>0.08</sub> NiSn	1,2.10-2	4,2÷1300
Pt-Hf <sub>0.97</sub> Er <sub>0.03</sub> NiSn	4,2÷1300	Hf <sub>0.97</sub> Er <sub>0.03</sub> NiSn	5,1.10-2	4,2÷1300
Pt-Hf <sub>0.99</sub> Er <sub>0.01</sub> NiSn	4,2÷300	Hf <sub>0.99</sub> Er <sub>0.01</sub> NiSn	2,5.10-1	4,2÷1300
Pt-Hf <sub>0.97</sub> Y <sub>0.03</sub> NiSn	4,2÷1300	Hf <sub>0.97</sub> Y <sub>0.03</sub> NiSn	7,6.10-2	4,2÷1300
$Pt-Hf_{0.99}Y_{0.01}NiSn$	4,2÷1300	Hf <sub>0.99</sub> Y <sub>0.01</sub> NiSn	1,6.10-1	4,2÷1300
Pt-Hf <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> NiSn	4,2÷1300	Hf <sub>0.97</sub> Lu <sub>0.03</sub> NiSn	1,9.10-2	4,2÷1300
Pt-Hf <sub>0.99</sub> Lu <sub>0.01</sub> NiSn	4,2÷1300	Hf <sub>0.99</sub> Lu <sub>0.01</sub> NiSn	1,1.10-1	4,2÷1300
Pt-Hf <sub>0.97</sub> Lu <sub>0.03</sub> NiSn	4,2÷1300	Hf <sub>0.97</sub> Lu <sub>0.03</sub> NiSn	6,8·10 <sup>-2</sup>	4,2÷1300



Рис. 1.8. Функції перетворення термоперетворювача опору R(T)TiNiSn<sub>0.995</sub>Ga<sub>0.005</sub> (*a*) та термоелектричного перетворювача E(T) Pt-Ti<sub>0.98</sub>Y<sub>0.02</sub>NiSn (*б*) [61]

Характеристики окремих чутливих елементів на основі n-TiNiSn [61]

Термоелектричн	і чутливі	Чутливі елементи термоперетворювачів				
елементи	I	опору (контакти платинові)				
Pt - термометрични	ій матеріал					
Термом. матеріал	Темпера-	Термом.	ТКО,	Темпера-		
	турний	матеріал	K-1	турний		
	діапазон, К	-		діапазон, К		
Pt-Ti <sub>0.98</sub> Y <sub>0.02</sub> NiSn	4,2÷1300	Ti <sub>0.98</sub> Y <sub>0.02</sub> NiSn	5,1.10-2	4,2÷1300		
Pt-Ti <sub>0.96</sub> Y <sub>0.04</sub> NiSn	4,2÷1300	Ti <sub>0.96</sub> Y <sub>0.04</sub> NiSn	3,3.10-1	4,2÷1300		
Pt-Ti <sub>0.995</sub> Dy <sub>0.005</sub> NiSn	4,2÷1300	Ti <sub>0.995</sub> Dy <sub>0.005</sub> NiSn	1,2.10-1	4,2÷1300		
Pt-Ti <sub>0.98</sub> Dy <sub>0.02</sub> NiSn	4,2÷1300	TiNiSn <sub>0.995</sub> Ga <sub>0.005</sub>	7,2.10-2	4,2÷1300		
Pt-Ti <sub>0.995</sub> V <sub>0.005</sub> NiSn	4,2÷300	Ti <sub>0.995</sub> V <sub>0.005</sub> NiSn	2,5.10-1	4,2÷1300		
$Pt\text{-}Ti_{0.99}V_{0.01}NiSn$	4,2÷1300	Ti <sub>0.99</sub> V <sub>0.01</sub> NiSn	4,6.10-2	4,2÷1300		
Pt-TiNiSn <sub>0.98</sub> Ga <sub>0.02</sub>	4,2÷1300	TiNiSn <sub>0.98</sub> Ga <sub>0.02</sub>	1,5.10-1	4,2÷1300		
Pt-TiNi <sub>0.995</sub> Cu <sub>0.005</sub> Sn	4,2÷1300	TiNi <sub>0.995</sub> Cu <sub>0.005</sub> Sn	1,7.10-1	4,2÷1300		
Pt-TiNi <sub>0.995</sub> Co <sub>0.005</sub> Sn	4,2÷1300	TiNi <sub>0.995</sub> Co <sub>0.005</sub> Sn	1,1.10-1	4,2÷1300		
Pt-TiNi <sub>0.98</sub> Co <sub>0.02</sub> Sn	4,2÷1300	TiNi <sub>0.98</sub> Co <sub>0.02</sub> Sn	6,8.10-2	4,2÷1300		



Рис. 1.9. Функції перетворення термоперетворювача опору R(T)ZrNi<sub>0.995</sub>Rh<sub>0.005</sub>Sn (*a*) та термоелектричного перетворювача E(T) Pt-Zr<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.005</sub>NiSn (*б*)

Характеристики окремих чутливих елементів на основі n-ZrNiSn [61]

Термоелектричн	і чутливі	Чутливі елементи термоперетворювачів			
елементи	A	опору			
Pt - термометрични	ий матеріал				
Термом. матеріал	Темпера-	Термом. матеріал	ТКО,	Темпера-	
	турний		К-1	турний	
	діапазон, К			діапазон, К	
Pt-Zr <sub>0.995</sub> Ce <sub>0.005</sub> NiSn	4,2÷1300	Zr <sub>0.995</sub> Ce <sub>0.005</sub> NiSn	1,3.10-1	4,2÷1300	
Pt-Zr <sub>0.99</sub> Ce <sub>0.01</sub> NiSn	4,2÷1300	Zr <sub>0.99</sub> Ce <sub>0.01</sub> NiSn	8,1.10-2	4,2÷1300	
Pt-Zr <sub>0.98</sub> Ce <sub>0.02</sub> NiSn	4,2÷1300	Zr <sub>0.98</sub> Ce <sub>0.02</sub> NiSn	6,2.10-2	4,2÷1300	
Pt-ZrNiSn <sub>0.995</sub> Ga <sub>0.005</sub>	4,2÷1300	ZrNiSn <sub>0.995</sub> Ga <sub>0.005</sub>	1,1.10-1	4,2÷1300	
Pt-ZrNi <sub>0.995</sub> Rh <sub>0.005</sub> Sn	4,2÷1300	ZrNi <sub>0.995</sub> Rh <sub>0.005</sub> Sn	1,2.10-1	4,2÷1300	
Pt-ZrNi <sub>0.99</sub> Rh <sub>0.01</sub> Sn	4,2÷1300	ZrNi <sub>0.99</sub> Rh <sub>0.01</sub> Sn	8,6.10-2	4,2÷1300	
Pt-Zr <sub>0.995</sub> V <sub>0.005</sub> NiSn	4,2÷1300	Zr <sub>0.995</sub> V <sub>0.005</sub> NiSn	7,9.10-2	4,2÷1300	
Pt-Zr <sub>0.99</sub> V <sub>0.01</sub> NiSn	4,2÷1300	Zr <sub>0.99</sub> V <sub>0.01</sub> NiSn	6,1.10-2	4,2÷1300	
Pt-Zr <sub>0.95</sub> V <sub>0.05</sub> NiSn	4,2÷1300	Zr <sub>0.95</sub> V <sub>0.05</sub> NiSn	4,8.10-2	4,2÷1300	

Однак, у роботі [61] при аналізі фазових рівноваг систем Ті-Ni-Sn, Zr-Ni-Sn та Hf-NiSn було виявлено, що поряд зі сполукою ZrNiSn існує сполука ZrNi<sub>2</sub>Sn. Структури цих сполук є спорідненими. Наявність ковалентних зав'язків приводить до відсутності центру симетрії у ZrNiSn, що, у свою чергу, сприяє прояву напівпровідникових властивостей, а в елементарній комірці формується тетраедрична пустота, об'єм якої становить ~24% (рис. 1.10*a*).

Виявилося. шо шi тетраедричні пустоти £ вакансіями (Vac) v кристалографічній позиції 4*d* структури фази Гейслера, які здатні захоплювати як атоми Ni, так і атоми легуючої домішки при отриманні термометричного матеріалу шляхом легування базового напівпровідника. Як результат, відбувається зміна симетрії елементарної комірки, наприклад, сполуки ZrNi<sub>2</sub>Sn (рис. 1.10б). 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.



Рис. 1.10. Структурне перетворення сполуки ZrNiSn (*a*) при зайнятті надлишковими атомами Ni вакансій (*Vac*) в ZrNi<sub>2</sub>Sn (*б*)

У роботі [62] 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. 1.11, 1.12) автору [62] не вдалося забезпечити стабільність та відтворюваність термометричних характеристик вказаних чутливих елементів з низки причин.



Рис. 1.11. Функції перетворення термоперетворювачів опору на основі  $Ti_{1-x}V_xCoSb(a)$ , TiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sb( $\delta$ ) та TiCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb( $\epsilon$ )

ß

б

a

По-перше, було використано мідні провідники для створення контактів у термоперетворювачах опору та, зокрема робочого злюту, при створенні

термоелектричної пари мідь-термометричний матеріал, що обмежило діапазон температурних вимірювань ~380 К через інтенсивне окиснення 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 в наближенні гармонійних коливань атомів, зокрема, концентраційних залежностей термодинамічного потенціалу Гіббса  $\Delta G(x)$  та ентальпії змішування  $\Delta H_{mix}(x)$ . Це дозволяє встановити енергетичну доцільність існування такого термометричного матеріалу. Окрім того, у роботі [62] моделювання розподілу густини електронних станів DOS, що характеризує електрокінетичні та енергетичні властивості чутливих елементів, проводили методом Korringa-Kohn-Rostoker (KKR), що дає енергетичну картину у межах однієї елементарної комірки. Це значно спотворює результати моделювання. Отже, проблема розширення діапазону температурних вимірювань чутливими елементами термоелектричних перетворювачів та термоперетворювачів опору на основі інтерметалічних 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.

#### 1.5. Висновки Розділу 1

Проведений аналіз сучасних засобів вимірювання температури термоперетворювачами опору та термоелектричними перетворювачами дозволяє зробити наступні висновки:

1. Сучасні термометри опору, чутливі елементи яких виготовлені з традиційних напівпровідників, застосовуються для вимірювання низьких температур. Чутливість до зовнішнього магнітного поля може спотворювати термометричні характеристики, що робить їх не придатними для застосування в середовищах із високою магнітною індукцією. При тривалій експлуатації можуть відбуватися структурні зміни, що впливає на стабільність вимірювань та зменшує довговічність чутливих елементів. Обмежений діапазон робочих температур ускладнює їх використання в екстремальних умовах.

2. Термоелектричні перетворювачі широко застосовуються завдяки їхній простій конструкції, однак їхнє використання залежить від стабільності матеріалу термоелемента та здатності протистояти агресивним середовищам, що є причиною втрати первинних властивостей та зниження точності вимірювань.

3. При формуванні термометричних матеріалів на основі ТіСоSb шляхом заміщення Ті ( $3d^24s^2$ ) на атоми V ( $3d^34s^2$ ) у сполуці Ті<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>CoSb, Co ( $3d^74s^2$ ) на атоми Ni ( $3d^84s^2$ ) у ТіСо<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sb чи атомів Со на Cu ( $3d^{10}4s^1$ ) у ТіСо<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb отримуються 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 сформувати термоелектричного матеріалу.

4. Використано 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 злюту при отриманні термоелектричної пари мідь-термометричний матеріал обмежує діапазон температурних вимірювань ~380 К через інтенсивне окиснення міді.

5. Проблема розширення діапазону температурних вимірювань чутливими елементами на основі інтерметалічних напівпровідників, є ключовою для забезпечення прогнозованості та стабільності їхніх характеристик, може бути вирішена шляхом запровадження сучасних методів моделювання властивостей та використанням новітніх термометричних матеріалів із стабільною структурою, що не змінюється під впливом температури.

Результати РОЗДІЛУ 1 та отримані висновки стали основою для обґрунтуванні *актуальності* та *доцільності* дисертаційної роботи, а також дозволили сформулювати *мету* та *завдання дослідження*, які викладено у ВСТУПІ.

#### РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА АЛГОРИТМИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Методи моделювання властивостей чутливих елементів

Моделювання електронної структури чутливих елементів перетворювачів температури є джерелом нових знань для глибшого розуміння їхніх властивостей, що сприяє розширенню області їхнього використання. З іншого боку, результати експериментальних досліджень термометричних матеріалів, з яких виготовляють чутливі елементи термоперетворювачів, є реперними точками для порівняння з результатами моделювання. Це дозволяє уточнювати параметри моделювання властивостей та забезпечити їхню відповідність реальним процесам. У цьому випадку результати моделювання є максимально близькими до реальних процесів у чутливих елементах термоперетворювачів.

чутливих елементів Моделювання властивостей термоперетворювачів передбачає термодинамічних, розрахунок структурних, енергетичних, електрокінетичних та магнітних властивостей новітніх термометричних матеріалів, що дозволяє глибше аналізувати їхню поведінку, оптимізувати параметри та покращити експлуатаційні властивості. Це передбачає розрахунки густини електронних станів (DOS), заселеності електронних орбіталей термометричного матеріалу (СООР), функції локалізації електрона (ELF) тощо. Обчислення на основі теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT) виконувалося з використанням програмного пакета Vienna Ab initio Simulation Package VASP, версія 5.4.4 [63] із застосуванням потенціалів типу РАШ [64]. У розрахунках було використано обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Enzerhoff (PBE) у наближенні узагальненого градієнта (Generalized-gradient-approximation, GGA). Для розділення зони Бріллюена була застосована k-решітка Monkhorst-Pack розміром 11×11×11 [65, 66]. Енергія відсікання плоских хвиль становила 400 еВ у всіх розрахунках. За наявності взаємного заміщення атомів у кристалічних структурах чутливих елементів будувалась суперкомірка. Симетрія кристалічної решітки була зменшена, після чого всі унікальні варіанти атомного розподілу були сформовані комбінаторним методом, що дозволило повністю врахувати можливі варіації атомного впорядкування [67]. Після цього проводилась оптимізація характеристик решітки, а отримані значення підбиралися за допомогою [68]. універсального рівняння стану Обчислення електронних та електрокінетичних коефіцієнтів виконувалися з використанням програмного пакета Exciting [69], заснованого на методі повного потенціалу плоских хвиль (FLAPW) шляхом розв'язання лінеаризованого рівняння Больцмана у наближенні сталого часу релаксації [70-72]. Для експрес-моделювання густини електронних станів (DOS) застосовувався метод Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) у реалізації пакета програм AkaiKKR з використанням потенціалу МЈW [73-74]. Точність визначення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  становила ±6 меВ.

#### 2.2. Методи експериментальних досліджень

# 2.2.1. Методи дослідження поверхні чутливих елементів термоперетворювачів

Аналіз поверхні термометричних матеріалів за фазовим і хімічним складом та виявлення можливих фазових неоднорідностей проводилось за допомогою електронного мікрозондового аналізатора JEOL JSM-5900 (рис. 2.1). Застосування цього методу дозволило отримати кількісний хімічний аналіз із високою точністю, а гранична похибка вимірювання не перевищувала 1 ат.%.



Рис. 2.1. Електронний мікрозондовий аналізатор JEOL JSM-5900 (Віденський університет, м. Відень, Австрія)

2.2.2. Методи рентгенівського аналізу кристалічної структури новітніх термометричних матеріалів

Визначення фазового складу термометричних матеріалів проводилось методом рентгеноструктурного аналізу, порівнюючи експериментально отримані дифрактограми з еталонними даними баз кристалічних структур [75]. Для детального аналізу кристалічної структури термометричних матеріалів було використано методи монокристалу та порошку. Дифракційні експериментальні вимірювання проводились на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P із застосуванням Сu-Ka випромінювання (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Автоматичний рентгенівський дифрактометр STOE STADI Р (ЛНУ ім. І. Франка)

Збільшення точності експериментальних досліджень структури термометричних матеріалів досягалось шляхом уведення в об'єкт дослідження внутрішнього стандарту у вигляді порошків кремнію (Si) та германію (Ge), що дозволило мінімізувати похибки вимірювань, пов'язані з інструментальними ефектами.

На основі масиву дифрактометричних даних проводилось моделювання кристалічної структури термометричного матеріалу, стандартизацію кристалографічних параметрів та візуалізацію отриманої моделі структури. Для обробки та аналізу результатів використано пакети програм: CSD [76], WinPLOTR [77], Structure Tidy [78] та VESTA [79].

#### 2.3. Вимірювання термодинамічних характеристик

Визначення термодинамічних характеристик новітніх термометричних матеріалів здійснювалось із застосуванням методів диференційної скануючої калориметрії (DSC) та термогравіметричного аналізу (TGA). Дослідження проводились на приладі NETZSCH STA449C Jupiter в умовах інертної атмосфери аргону, що забезпечило мінімізацію впливу окисненню досліджуваних зразків. Температурний діапазон досліджень становив 300÷1500 K, а швидкість нагріву варіювалася від 5 до 10 К/хв. Точність вимірювання зміни маси становила 0,1 мкг, а роздільна здатність DSC була меншою ніж 1 мкВт.

#### 2.4. Вимірювання електроопору та термо-ерс

Зміни з температурою електроопору *ρ* та термо-ерс *α* термометричних матеріалів визначалися за допомогою вимірювального комплексу ZEM-3 компанії ULMAC (Японія) (рис. 2.3), який оснащений високотемпературною та низькотемпературною приставками.



Рис. 2.3. Вимірювальний комплекс ZEM-3 фірми ULMAC (Віденський університет, м. Відень, Австрія)

Для визначення значень питомого електроопору  $\rho$  термометричних матеріалів і електроопору *R* чутливих елементів термоперетворювачів використовували метод

чотирьох контактів, що забезпечує високу точність вимірювань [1-2, 80]. Зразки для досліджень виготовляли у формі прямокутного паралелепіпеда розмірами  $0,5 \times 0,5 \times 5$  мм<sup>3</sup>. Невизначеність вимірювання розмірів чутливого елемента не перевищувала ±0,02%.

Температурні вимірювання коефіцієнта термо-ерс α термометричних матеріалів та термо-ерс *E* чутливих елементів перетворювачів температури проводили відносно міді та платини [1-2, 80].

Для визначення температурних залежностей електроопору та термо-ерс у низькотемпературному діапазоні (4,2÷80 К) використовували гелієвий кріостат. Вимірювання у діапазоні 300÷1500 К проводили у вакуумних камерах вимірювального комплексу ZEM-3. У температурному діапазоні 4,2÷400 К значення температури вимірювалися мідь-константановою термопарою (тип T), а за температур 300÷1500 К – платина-платинородієвою (тип S).

Для обчислення питомого електроопору використовували відоме співвідношення [1-2, 80]:

$$\rho = \frac{(U_1 + U_2)}{2I} \times \frac{S}{l}, (O_{M} \cdot M)$$
(2.1)

де  $U_1$ ,  $U_2$  – напруги за протилежних напрямів струму *I*, *S* (м<sup>2</sup>) – площа перетину чутливого елемента перетворювача температури; *l* (м) – відстань між контактами. Вимірювальний комплекс ZEM-3 має наступні технічні характеристики [81]: межа прийнятної відносної похибки при вимірюванні значень за постійного струму, у відсотках, не більше

$$\delta_{U,zp} = \pm \left[ 0, 1+0, 03 \cdot \left( \frac{U_K}{U_x} - 1 \right) \right] \%, \qquad (2.2)$$

а межа прийнятної відносної похибки вимірювання значень електричного струму

$$\delta_{I,cp} = \pm \left[ 0, 1+0, 03 \cdot \left( \frac{I_K}{I_x} - 1 \right) \right] \%$$
(2.3)

де  $U_K$ ,  $I_K$  – верхня межа діапазону вимірювання напруги та струму, відповідно;  $U_x$ ,  $I_x$  – виміряне значення напруги та струму, відповідно. Непевність вимірювального комплексу ZEM-3 за умови вимірювання сили струму  $\leq \pm 0,02\%$ , непевність по

напрузі  $\pm (0,5\% U_{yct.} + 0,1\% U_{макс.})$  В; непевність по струму  $\pm (1\% I_{yct.} 0,2\% I_{макс.})$  А; нестабільність напруги не перевищує 0,01%. Оскільки досліджувані чутливі елементи перетворювачів температури виготовлені з напівпровідників, то паразитні ефекти у місцях контактів усували шляхом вимірювання значень напруги за протилежних напрямів струму.

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  за температур 4,2÷400 К проводили шляхом закріплення зразка між мідними фіксаторами із впаяними в них двома мідь-константановими термопарами (тип Т) [81]. При вимірюванні у діапазоні температур 4,2÷1300 К зразок закріплювався між платиновими фіксаторами із впаяними в них двома платино-платинородієвими термопарами (тип S). Фіксатори використовували як провідники тепла. Нагрівач, встановлений на фіксаторі, створював перепад температури у 35 К. Розрахунок коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  проводився за формулою [1-2, 80]:

$$\alpha = \frac{E}{T_2 - T_1} \tag{2.4}$$

де *Е* –термо-ерс на вітках термопар, *T*<sub>1</sub> – значення температури верхньої частини елемента, *T*<sub>2</sub> – нижньої. Середня температура зразка визначалася [81]:

$$T_{c} = \frac{T_{1} + T_{2}}{2}$$
(2.5)

Оскільки у рівнянні (2.4) значення  $T_1$  і  $T_2$  є результатами експериментальних вимірювань термо-ерс  $U_{T_1}$  та  $U_{T_2}$ , то

$$T_2 - T_1 = f_T \left( U_{T2}, U_{T1} \right) \tag{2.6}$$

де  $f_T$  – функція, що виконує перерахунок виміряних значень термоелектрорушійної сили  $U_{T1}$  та  $U_{T2}$  (ДСТУ ІЕС 60584-1:2007), а значення електрорушійної сили E вимірюється безпосередньо. Формула для обчислення непевності вимірювань термо-ерс зразка *а* виглядає таким чином:

$$\alpha = \frac{E}{f_T(U_{T2}, U_{T1})} \tag{2.7}$$

Значення електроопору та термо-ерс та непевностей вимірювань обчислювали за допомогою ПЗ OriginPro 8.6 32Bit у відповідності до [81].

#### 2.5. Вимірювання магнітної сприйнятливості

Дослідження впливу зовнішнього магнітного поля на термометричні характеристики чутливих елементів перетворювачів температури дозволяє оцінити особливості їхнього практичного застосування та стабільність роботи в різних умовах експлуатації. Вимірювання питомої магнітної сприйнятливості  $\chi_{num}$  у температурному діапазоні 80÷300 К проводилось за допомогою методу Фарадея з використанням електронної мікроваги ЭМ-5-ЗМП (рис. 2.4) за напруженості зовнішнього магнітного поля до 15 кГс [81].



Рис. 2.4. Схема вимірювання питомої магнітної сприйнятливості χ<sub>пит</sub> методом Фарадея включає такі елементи: 1 – вакуумний захисний ковпак;
2 – електронні мікротерези ЭМ5-ЗМП з вимірювальним блоком;
3 – досліджуваний зразок; 4 – електромагніт типу ФЛ-1; 5 – живильний блок електромагніта; 6 – піч для нагрівання зразка до заданих температур;
7 – автотрансформатор для регулювання напруги, що подається на піч;
8 – термопара для реєстрації термоелектрорушійної сили; 9 – форвакуумна помпа для забезпечення необхідного рівня розрідження; 10 – вакуумметр

Значення питомої магнітної сприйнятливості  $\chi_{num}$  визначалося за формулою [81]:

$$\chi^{i}_{\Pi \mu \tau} = \frac{\Delta F_{i}}{m \times C_{i}} \tag{2.8}$$

де  $\Delta F_i$  – вертикальна складова пондеромоторної сили у магнітному полі  $H_j$ , що діє на зразок;  $C_i$  – стала приладу, визначена за еталоном, m - маса зразка. Непевність

вимірювання маси досліджуваного термометричного матеріалу не перевищує ±0,01%. Непевність вимірювання питомої магнітної сприйнятливості χ<sub>лит</sub> обчислена за формулою [81]:

$$\chi^{i}_{num.} = \frac{g}{mC_{i}} \Delta m_{2} - \frac{g}{mC_{i}} \Delta m_{2} - \frac{(m_{2} - m_{1})g}{m^{2}C_{i}} \Delta m$$
(2.9)

Значення сили  $\Delta F_i$  у формулі (2.9) визначається електронною вагою за формулою:

$$\Delta F_{i} = g(m_{2} - m_{1}) \tag{2.10}$$

де *m*<sub>1</sub> та *m*<sub>2</sub> – виміряні значення електронної ваги зразка, отримані при вертикальному впливі пондеромоторної сили та при її відсутності, відповідно.

Гранична непевність вимірювання магнітної сприйнятливості визначається як:

$$\Delta \chi^{1}_{num.p} = \frac{g}{mC_{i}} (\Delta m_{2p} + \Delta m_{1p}) + \frac{(m_{2} - m_{1})g}{m^{2}C_{i}} \Delta m_{p}$$
(2.11)

Відповідно до паспорта електронної ваги, похибки вимірювань  $\Delta m_1$  та  $\Delta m_2$ , не перевищують 24,5 поділки. Оскільки ціна поділки становить 0,005 мг, абсолютна похибка дорівнює ±0,1225 мг.

#### 2.6. Висновки Розділу 2

1. Обгрунтовано та розроблено концепцію моделювання та отримання термічно стійких чутливих елементів перетворювачів температури 3 термометричних матеріалів, отриманих легуванням TiCoSb перехідними 3dметалами шляхом запровадження моделювання структурних, термодинамічних, та електрокінетичних властивостей (функцій перетворення) енергетичних елементів термоперетворювачів, зокрема, чутливих розподілу густини електронних станів (DOS), ширини забороненої зони  $\varepsilon_{g}$ , розташування рівня Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$ , питомого опору  $\rho$  і коефіцієнта термоелектрорушійної сили  $\alpha$  методом FLAPW у межах теорії функціонала густини (DFT) з наступним циклічним покроковим корегуванням початкових умов розрахунків з параметрами, отриманими з експериментальних досліджень.

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

## РОЗДІЛ З. ДОСЛІДЖЕННЯ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ НОВІТНІХ ТЕРМОМЕТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 3.1. Вступні зауваження

Напівпровідниковий матеріал на основі антимонідів перехідних металів ТіCoSb, який використано як базовий для отримання чутливих елементів перетворювачів температури, суттєво відрізняється від розглянутих у Розділі 1 базових напівпровідникових матеріалів MNiSn (M – Hf, Zr, Ti) [16-61]. Наявність тетраедричних пустот у структурі базових напівпровідників TiNiSn, ZrNiSn та HfNiSn, які є вакансіями (Vac) та структурними дефектами акцепторної природи, приводить до генерування у забороненій зоні непрогнозованих енергетичних станів, а властивості такого термометричного матеріалу стають непередбачуваними та чутливими до дії магнітного поля.

Окрім того, кристалічна структура базових напівпровідникових матеріалів MNiSn містить структурні дефекти донорної природи, утворені частковим зайняттям Ni  $(3d^84s^2)$  кристалографічної позиції 4a, наприклад, атомів Zr з електронною конфігурацією ( $4d^25s^2$ ) має меншу кількість *d*-електронів порівняно з атомами Ni. Як результат, в напівпровідниках MNiSn основними носіями струму є лише електрони. Натомість експериментальні дослідження сполуки TiCoSb виявили температурні області, в яких основними носіями є дірки, T<90 K, та електрони за T>90 К [23-24, 85]. А це означає, що у забороненій зоні напівпровідника TiCoSb одночасно на різних відстанях від країв зон неперервних енергій розташовані енергетичні стани акцепторної та донорної природи. Виглядає, що акцепторні стани розташовані поруч із краєм валентної зони, а донорні – на більшій відстані від зони провідності. Однак незрозумілим є механізм генерування цих структурних дефектів та відповідних енергетичних станів у забороненій зоні *р*-TiCoSb. А тому методологія отримання термометричних матеріалів для чутливих елементів термоперетворювачів на основі базових напівпровідників MNiSn і TiCoSb принципово відрізняються.

Вище, при аналізі чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}V_xCoSb$ ,  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$  та  $TiCo_{1-x}Cu_xSb$ , було показано причини, які не дозволили забезпечити стабільність та відтворюваність їхніх термометричних характеристик. Це, зокрема, використання мідних провідників для створення контактів у термоперетворювачах опору та робочого злюту при отриманні термоелектричної пари, а також відсутність моделювання енергетичних та термодинамічних характеристик, ЩО унеможливлює прогнозування їхніх властивостей. Окрім того, при формуванні термометричних матеріалів на основі TiCoSb шляхом заміщення Ti  $(3d^24s^2)$  на атоми V  $(3d^34s^2)$  у Ti<sub>1</sub>.  $_x$ V<sub>x</sub>CoSb, Co (3 $d^74s^2$ ) на атоми Ni (3 $d^84s^2$ ) у TiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sb чи атомів Co на Cu (3 $d^{10}4s^1$ ) у TiCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb отримуються термометричні матеріали лише електронного типу провідності [85]. Це пов'язано з тим, що атоми заміщення містять більше 3dелектронів, ніж атоми, ЩО заміщаються. Цe не дозволяє сформувати термоелектричну пару термоелектричного перетворювача на основі одного матеріалу.

З іншого боку, оскільки термометричні матеріали отримують шляхом легування базового напівпровідника, то без розуміння цього механізму неможливо отримати чутливі елементи із заданими характеристиками. У свою чергу, встановлення такого механізму дозволить моделювати та отримувати термометричні матеріали із заданими властивостями, які будуть використані для виготовлення чутливих елементів перетворювачів температури, що є предметом даного дисертаційного дослідження.

# 3.2. Формування оптимальних для термометрії параметрів чутливих елементів перетворювачів температури на основі напівпровідникового термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb

У Розділі 1 було показано, що результати моделювання характеристик чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}V_xCoSb$ ,  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$  і  $TiCo_{1-x}Cu_xSb$  не узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань, неможливо точно прогнозувати і реалізовувати

чутливі елементи термоперетворювачів із заданими характеристиками. У даному контексті викликає цікавість дослідити та використати для виготовлення чутливих елементів перетворювачів температури напівпровідниковий термометричний новітній матеріал Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, утворений шляхом заміщення атомів Ti  $(3d^24s^2)$  на атоми Sc  $(3d^14s^2)$ . Оскільки атом Sc володіє меншим числом 3*d*-електронів, у порівнянні з атомом Ti, у кристалі повинні утворюватися структурні дефекти акцепторного типу і забороненій зоні  $\varepsilon_g$  напівпровідника Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb будуть генеруватися домішкові акцепторні стани [104].

Моделювання термодинамічних характеристик та результати вимірювань параметрів електрокінетичних властивостей дозволить підтвердити, чи є енергетично доцільним існування напівпровідникового матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, у якого основними носіями електричних зарядів будуть дірки. Проведені дослідження дозволять встановити механізми електропровідності Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, що робить прогнозованим процес оптимізації характеристик чутливих елементів перетворювачів температури.

# 3.2.1. Дослідження структурних та термодинамічних властивостей чутливих елементів на основі Ті<sub>1-х</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb



Результати мікрозондового аналізу термоелементів показані на рис. 3.1.

Рис. 3.1. Фотографія поверхні матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ : *a* – *x*=0.01; *б* – *x*=0.07

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні чутливих елементів на основі матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  показав, що склад шихти повністю відповідає складу компонентів на їхній поверхні (рис. 3.1) [82, 103, 106].

У свою чергу, в результаті аналізу даних, отриманих рентгенівськофазовим та структурним методами, встановлено, що дифрактограми зразків чутливих елементів включно до складу  $x=0\div0.15$  індексуються у CT MgAgAs [17] і у них відсутні відбиття від інших фаз (рис. 3.2).



Рис. 3.2. Зміна термодинамічного потенціалу Гельмгольца ΔG(x) у
залежності від температури відпалу (a): 1 – 0 K; 2 – 200 K; 3 – 400 K; 4 – 600 K; 5 – 800 K; 6 – 1000 К та періоду комірки a(x) (б) Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb: 1 – моделювання, 2 – експеримент

В роботі також проведено термодинамічні дослідження у рамках теорії функціоналу густини DFT для встановлення області гомогенності (існування) твердого розчину Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb (встановлення граничної концентрації домішкових атомів Sc за яких зберігається CT MgAgAs [17]). Розрахунки проведено для наступних концентрацій домішкових атомів Sc: x=0, x=0,25, x=0,50, x=0,75 та x=1,0[84, 89]. Як видно з рис. 3.2a, за низьких температур та усіх концентрацій домішкових атомів Sc ентальпія змішування має додатний знак. Така поведінка вільної енергії  $\Delta G(x)$  (потенціал Гельмгольца) свідчить про енергетичну недоцільність розчинення атомів Sc у матриці базового напівпровідникового матеріалу ТіСоSb (рис. 3.2*a*, криві 1, 2, 3). За вищих температур, зокрема *T*>400 К, характер зміни значень показує на появу процесу розчинення атомів Sc. I вже за температури *T*=800 К на залежності вільної енергії  $\Delta G(x)$  за концентрації атомів Sc  $x\approx 0.35$  з'являється мінімум, засвідчуючи енергетичну доцільність існування термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb у концентраційному діапазоні *x*=0÷0.15 (рис. 3.2*a*, крива 5). Виходячи саме з цих результатів отримано чутливі елементи перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb з концентраціями *x*=0÷0.15, які лежать у межах розчинності.

Виходячи з міркувань, що атомний радіус Sc ( $r_{sc}=0,164$  нм) переважає такий у атома Ті ( $r_{\text{Ti}}=0,146$  нм), прогнозувалося ріст періоду комірки a(x) термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  (рис. 3.26) [82]. Монотонний ріст значень періоду комірки a(x) свідчить про заміщення у кристалографічній позиції 4a атомів Ті на атоми Sc при збереженні структурного типу MgAgAs [17]). Отриманий експериментальний результат узгоджується з висновками термодинамічних розрахунків про існування твердого розчину заміщення  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  у концентраційному діапазоні  $x=0\div0.15$ . При цьому у кристалічній структурі термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb генеруватимуться структурні дефекти акцепторної природи (атом Sc має менше 3*d*-електронів, ніж атом Ті), а в цьому у забороненій зоні  $\varepsilon_{g}$ число напівпровідникового термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb утвориться домішкова акцепторна зона.

Уточнення структури термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb показало, що брегівський фактор невідповідності ( $R_{Br}$ ) між математичною моделлю структури та результатами рентгеноструктурного аналізу є незначними. Так, брегівський фактор невідповідності для x=0,005 становить  $R_{Br}=3\%$ , для  $x=0,03 - R_{Br}=1,5\%$ , для  $x=0,05 - R_{Br}=2,6\%$ , для  $x=0,07 - R_{Br}=3.5\%$  та для  $x=0,10 - R_{Br}=3,7\%$ . Отриманий результат засвідчує також високу точність процесу математичного моделювання структури чутливих елементів термоперетворювачів [84, 89].

Однак, малі концентрації Sc у структурі термометричного матеріалу Ті<sub>1-</sub> "Sc<sub>x</sub>CoSb та невисока точність методу рентгеноструктурного дослідження не дозволили виявити зайняття домішковими атомами Sc інших кристалографічних позицій, окрім позиції 4*a*, а також наявних у структурі вакансій.

Математичне моделювання зміни періоду a(x) Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb за умови упорядкованості кристалічної структури (у сполуці TiCoSb всі кристалографічні позиції зайняті у відповідності до структурного типу MgAgAs [17]. При цьому атоми Sc заміщають у позиції 4*a* атоми Ti. Ha puc. 3.2 наведено зміну значень періоду комірки a(x) Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, отримані з рентгеноструктурних досліджень (рис. 3.2*6*, крива 2), та результати математичного моделювання a(x) (рис. 3.2*6*, крива 1). Можемо бачити, що ці дві залежності a(x) є практично паралельними, однак не співпадаючими. Причому, має місце суттєва розбіжність значень періоду комірки a(x) базового напівпровідникового матеріалу TiCoSb. Не розуміння природи розбіжностей значень a(x) TiCoSb не дозволить адекватно моделювачи енергетичні та кінетичні властивості чутливих елементів перетворювачів температури на основі Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb.

То якою є природа цих розбіжностей?

Попередні дослідження чутливих елементів на основі інтерметалічних напівпровідників [16] виявили вакансії у різних кристалографічних позиціях. Той факт, що отримані з експерименту значення періоду комірки a(x) базового термометричного матеріалу TiCoSb є меншими, може бути проявом наявності вакансій у реальному кристалі. Адже при математичному моделюванні періоду комірки a(x) вважалось, що всі атоми розташовані у власних кристалографічних позиціях. Тоб отриціях. Наявність вакансій (пустот) у структурі базового матеріалу TiCoSb деформує (стискує) структуру, що проявляється в експерименті.

З рис. 3.2 видно, якщо сумістити значення періоду елементарної комірки a(x) базового термометричного матеріалу TiCoSb, отриманого моделюванням структури (рис. 3.26, крива 1), з результатами експерименту (рис. 3.26, крива 2), то залежності a(x) матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb накладуться одна на одну. Отримаємо співпадіння залежностей a(x) у межах похибки експерименту.

Таким чином, дослідження термодинамічних та структурних властивостей чутливих елементів з Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb показують упорядкованість структури, а

заміщення Ті на Sc генерує акцепторні дефекти. Це дозволяє підвищити ефективність моделювання термометричних характеристик чутливих елементів перетворювачів температури.

## 3.2.2. Моделювання електронної структури чутливих елементів на основі Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb

Моделювання енергетичних та електрокінетичних властивостей Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb проводились шляхом розрахунку DOS для випадку, коли атоми Sc заміщають атоми Ti у позиції 4*a* [82, 107]. Результатом розрахунків DOS є динаміка руху рівня Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$ , значень забороненої зони  $\varepsilon_{\rm g}$  та електрокінетичних властивостей Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Моделювання DOS для упорядкованої в структури Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb

Як видно з рис. 3.3, у базового термометричного матеріалу ТіСоSb рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  лежить біля зони провідності  $\varepsilon_{\rm C}$ . Виходячи з того, що за умови заміщення у позиції 4*a* атомів Ti на Sc у кристалі генеруються акцепторні дефекти, то за найменшої концентрації атомів Sc рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  починає рухатися у напрямі середини забороненої зони  $\varepsilon_{\rm g}$ . У термометричному матеріалі Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  розташується по середині забороненої зони  $\varepsilon_{\rm g}$  (рис. 3.3). При збільшенні концентрації домішкових атомів Sc у матриці базового термометричного матеріалу TiCoSb зросте концентрація структурних дефектів акцепторної природи, а значить зросте концентрація енергетичних акцепторних станів [84, 86, 93-94]. При цьому рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  буде рухатися у напрямі валентної зони  $\varepsilon_{\rm V}$ , яку перетне за концентрації Ti<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>CoSb (рис. 3.3). В енергетичній структурі термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb відбудуться зміни, які приведуть до переходу провідності діелектрик-метал [110].

Рух рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у напрямку валентної зони  $\varepsilon_V$  буде супроводжуватися зміною типу основних носіїв струму, якими будуть дірки. В експериментальних дослідженнях відбудеться зміна типу провідності Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb (коефіцієнт термоерс  $\alpha(T,x)$  стане додатним). Окрім того, при перетині рівня Фермі  $\varepsilon_F$  та валентної зони  $\varepsilon_V$  матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb напівпровідниковий (активаційний) характер електропровідності зміниться на металічний (безактиваційний). В експериментальних вимірюваннях питомий електроопір  $\rho$  буде лише рости з температурою. Моделювання розподілу функції локалізації електронів (*elf*) чутливих елементів на основі Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb (рис. 3.4) свідчить, що у базового матеріалу TiCoSb має місце сильна локалізація між атомами Co i Sb.

Однак навколо Ті функція локалізації електронів має форму замкнутої сферичної оболонки. За умови заміщення у кристалографічній позиції 4*a* атомів Ті на домішкові атоми Sc відбувається зменшення локалізації електронної густини навколо Co у напрямку домішкових атомів Sc. Однак цей процес мало впливає на значення розподілу електронної густини  $\gamma$  між Co та Sb [84].

Отримавши результати моделювання DOS для упорядкованої структури Ti<sub>1-</sub> "Sc<sub>x</sub>CoSb, можемо провести моделювання зміни електрокінетичних властивостей та коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  тощо (рис. 3.5, 3.6*a*). Розрахунок зміни значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x,T)$  Ті<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb показує додатні значення для концентрацій і температур, які будуть застосовуватися в експерименті. Окрім того, за концентрації домішкових атомів Sc,  $x\approx0,08$ , величина термо-ерс  $\alpha(x,T)$  є максимальною (рис. 3.5*a*). У той же час значення коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*_{calc}$ . Ті<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb будуть максимальні за концентрацій домішкових атомів Sc,  $x\approx0,08-0.11$ , (рис. 3.6*б*).



Рис. 3.4. Розподіл функції локалізації електрона (γ=0,4) у площині [101] та ізоповерхня електронної густини (0,053 е/(103 нм<sup>3</sup>)) для базового термометричного матеріалу TiCoSb та Ti<sub>0.75</sub>Sc<sub>0.25</sub>CoSb

Однак навколо Ті функція локалізації електронів має форму замкнутої сферичної оболонки. За умови заміщення у позиції 4a Ті на домішкові атоми Sc відбувається зменшення локалізації електронної густини навколо Co у напрямку домішкових атомів Sc. Однак цей процес мало впливає на значення розподілу електронної густини  $\gamma$  між Co та Sb [84].

Отримавши результати моделювання DOS для упорядкованої структури Ti<sub>1</sub>. "Sc<sub>x</sub>CoSb, можемо провести моделювання зміни електрокінетичних властивостей
та коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  тощо (рис. 3.5, 3.6*a*). Розрахунок зміни значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x,T)$  Ті<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb показує додатні значення для концентрацій і температур, які будуть застосовуватися в експерименті. Окрім того, за концентрації домішкових атомів Sc,  $x\approx0,08$ , величина термо-ерс  $\alpha(x,T)$  є максимальною (рис. 3.5*a*). У той же час значення коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*_{calc.}$  Ті<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb будуть максимальні за концентрацій домішкових атомів Sc,  $x\approx0,08-0.11$ , (рис. 3.6*б*).



Рис. 3.5. Моделювання зміни значень  $\alpha(x, T)$  при температурі: 1 – 80 К, 2 – 160 К, 3 – 250 К, 4 – 380 К (*a*) та  $Z^*_{\text{calc.}}(\boldsymbol{\delta})$  для упорядкованої структури Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb

Стосовно моделювання характеру зміни опору  $\rho(x,T)$  Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, показана на рис. 3.6*a* величина обернена до густини станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$ . Адже опір  $\rho(x,T)\sim 1/g(\varepsilon_F)$  [109]. 3 рис. 3.6*a* видно, що на залежності  $1/g(\varepsilon_F)$  Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb має місце екстремум при концентрації домішкових атомів Sc,  $x\approx 0,01$ . При збільшенні концентрації атомів Sc значення  $1/g(\varepsilon_F)$  зменшуються і при x>0,10 залежність виходить на насичення. Така зміна значень  $1/g(\varepsilon_F)$  Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb пов'язана з рухом рівня Фермі  $\varepsilon_F$  і перетином ним середини забороненої зони  $\varepsilon_g$ , внаслідок цього зменшуватиметься густина електронних станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  та будуть зростати значення питомого електроопору  $\rho(x,T)$ . У термометричних матеріалах Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, x>0,01, рівень Фермі  $\varepsilon_F$  рухається до валентної зони  $\varepsilon_V$ . Це приведе до збільшення концентрації дірок валентної зони і росту густини станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$ . Вимірювання магнітних, електрокінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb покажуть ступінь адекватності результатів моделювання результатам експерименту.

#### 3.2.3. Дослідження магнітної сприйнятливості чутливих елементів на основі Ті<sub>1-х</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb

Вимірювання магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$  Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb (рис. 3.66) відповідають результатам розрахунків DOS (рис. 3.3).



Рис. 3.6. Розрахунок  $1/g(\varepsilon_F)(a)$  та експериментальна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$  за температури *T*=300 К (*б*) Ті<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb

Виявилося, що за концентрацій домішкових атомів Sc, x>0,005, чутливі елементи перетворювачів температури на основі Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb є парамагнетиками Паулі [82]. Як відомо, значення питомої магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$ парамагнетиків Паулі визначаються вільними електронами напівпровідникового матеріалу. При цьому значення  $\chi(x)~g(\varepsilon_F)$ . З рис. 3.66 можемо бачити, що за концентрації атомів Sc, x>0,03, значення магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$  стрімко спадають з наступним виходом на квазінасичення. З такої поведінки залежності  $\chi(x)$ Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb можемо зробити висновок, що густина станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  мало змінюється при збільшенні структурних дефектів акцепторної природи та вільних дірок. А це може бути лише тоді, коли рівень Фермі  $\varepsilon_F$  перетне край валентної зони і буде рухатися по валентній зоні  $\varepsilon_V$ . До слова, цей експериментальний результат узгоджується з результатами розрахунку DOS (рис. 3.3).

#### **3.2.4.** Дослідження електрокінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів на основі Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb

На рис. 3.7 і 3.8 наведено температурні залежності питомого опору  $\rho$  та коефіцієнта термоелектрорушійної сили  $\alpha$  чутливих елементів перетворювачів температури на основі Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb. Температурна залежність питомого електроопору базового термометричного матеріалу ln( $\rho(1/T)$ ) TiCoSb є характерною для легованих та компенсованих напівпровідників і описується формулою (3.1) [109], а на залежностях має місце експоненціальна зміна функцій перетворення [83]:

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

Перший доданок дозволяє обрахувати енергію активацію з рівня Фермі у зону провідності (~100.6 меВ), а інший, за низьких температур – стрибкову провідність з енергією =5.1 меВ по домішкових донорних станах. Як випливає з рис. 3.7, зміна  $\alpha(1/T)$  TiCoSb (рис. 3.24) є класичною для легованих напівпровідників і описується формулою (3.2) [107, 110]:

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

де у – параметр, який залежить від природи розсіювання носіїв струму. З температурної залежності  $\alpha(1/T)$  TiCoSb за високих температур вирахувано амплітуді енергії активації ~214.1 меВ, пропорційна значення яка великомасштабної флуктуації неперервних енергій легованого 30H

напівпровідникового матеріалу [109]. За низьких температур із залежності α(1/*T*) розраховано енергію активації ~10.2 меВ, яка пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації [92, 109].



Рис. 3.7. Зміна з температурою опору  $\ln(\rho(1/T))$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$ чутливого матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb

Результати вимірювання електрокінетичних властивостей для базового термометричного напівпровідникового матеріалу TiCoSb повністю узгоджуються

з отриманими раніше. На сильну компенсацію ТіСоSb вказує поведінка коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  (рис. 3.7). Так, за температур *T*=80–90 К дірки є основними носіями ТіСоSb, про що вказують додатні значення термоелектрорушійної сили:  $\alpha_{80 \text{ K}}$ =7.75 мкВ/К і  $\alpha_{90 \text{ K}}$ =0.71 мкВ/К. Збільшення температури приводить до зміни знаку коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  TiCoSb ( $\alpha_{95 \text{ K}}$ =-6.33 мкВ/К), вказуючи на електрони, як на основні носії електричного заряду.

Легування базового напівпровідникового термометричного матеріалу ТіСоSb домішковими атомами Sc вже за найменшої їхньої концентрації змінює характер залежностей  $\rho(T,x)$  та  $\alpha(T,x)$  Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb. Як видно з рис. 3.7, електропровідність чутливого елемента на основі Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb за 80÷350 К зростає при збільшенні температури, що є характерним для металічного типу провідності. При цьому значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$  є від'ємними за усіх температур, а електрони стають основними носіями електричного заряду. Дослідження показують, що за найменшої концентрації атомів Sc, x=0,005, рівень Фермі  $\varepsilon_F$  змінив своє розташування та зайшов у зону провідності  $\varepsilon_C$ . Такі зміни в електронній структурі чутливого елемента на основі Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb можуть викликати лише вільні електрони, появу яких не прогнозували результати моделювання. Отже, вже за найменшої концентрації Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb результати моделювання DOS (рис. 3.3) не відповідають результатам експерименту.

Результати моделювання передбачали, що за найменшої концентрації Sc рівень Фермі  $\varepsilon_F$  буде віддалятися від зони провідності  $\varepsilon_C$ . Як результат, на температурній залежності  $\ln(\rho(1/T))$  Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb за високих температур мала бути активаційна ділянка, породжена активацією електронів у зону провідності  $\varepsilon_C$ . При цьому значення енергії активації електронів має переважати таке для базового термометричного матеріалу TiCoSb.

Встановлена невідповідність результатів електрокінетичних вимірювань та розрахунків структури термоперетворювачів електронної 3 матеріалу Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb потребує детального аналізу. Такою причиною не можуть бути технологічні термометричних помилки синтезі матеріалів. Адже при металографічні дослідження термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb встановили відповідність між складом поверхні та шихти компонентів, а також показали однорідність отриманих матеріалів (рис. 3.1).

З іншого боку, причиною невідповідності результатів експерименту та моделювання властивостей термометричного матеріалу Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb може бути неповне урахування особливостей його кристалічної структури, параметри якої лежать в основі моделювання характеристик. Присутні на залежностях  $\ln(\rho(1/T))$  і  $\alpha(1/T)$  матеріалу Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb екстремуми при температурі ~350 К вказують на участь дірок у провідності чутливих елементів. Це приведе до того, що рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  повернеться у заборонену зону  $\varepsilon_{\rm g}$  напівпровідникового матеріалу. Отриманий результат відповідає результатам моделювання DOS (рис. 3.3).

При збільшенні концентрації домішкових атомів Sc температурна залежність питомого електроопору  $\ln(\rho(1/T))$  Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb нагадує таку для розглянутого вище матеріалу Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb. Однак поведінка коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  сполуки Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb, який демонструє зміни у концентраціях електронів і дірок, принципово відрізняється від такої для матеріалу Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb. Зокрема, знак коефіцієнта термо-ерс є від'ємним і електрони є основними носіями електричного заряду за температур 80÷350 K [83].

Мінімум на залежності  $\alpha(1/T)$  Ті<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb (рис. 3.7) за температури ~300 К з наступним зменшенням коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  з ростом температури та зміною знака за температури  $T \ge 340$  К з від'ємного на додатний вказує на участь у провідності термометричного матеріалу одночасно електронів та дірок. При моделюванні електрокінетичних характеристик (рис. 3.3) ми прогнозували зміну типу основних носіїв, адже заміщення Ті на Sc генерує у структурні дефекти акцепторної природи та домішкові акцепторні стани в забороненій зоні  $\varepsilon_g$ .

Нагадую, що у базовому термометричному матеріалі TiCoSb за високих температур електрони є основними носіями. Це вказує, що концентрація донорних дефектів та відповідних донорних станів є більшою за концентрацію акцепторних дефектів та відповідних акцепторних станів.

У термометричному матеріалі Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb не відбулася зміна у співвідношенні концентрацій донорів та акцепторів, оскільки знак коефіцієнта

термо-ерс за високих температур є від'ємним. Однак вже у термометричному матеріалі  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$ , а також у матеріалах за більшого числа Sc, за  $80\div400$  К знак  $\alpha$  є додатним. Це є свідченням переважаючої концентрації дефектів акцепторної природи у  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $x\ge0.01$ . Можемо констатувати, що в електропровідності чутливих елементів на основі  $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$  та  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$  присутні електрони та дірки. Зі зміною температури відбувається зміна у співвідношенні електронів та дірок (зміна ступеня компенсації)  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ .

Характер зміни значень питомого електроопору з ростом температури  $\ln(\rho(1/T))$  термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  визначає зміну положення енергії Фермі  $\varepsilon_F$ . Наприклад, у термометричному матеріалі  $Ti_{0.97}Sc_{0.03}CoSb$  за температур  $T=80\div320$  енергія Фермі  $\varepsilon_F$  розташована у валентній зоні  $\varepsilon_V$ , на що вказують як додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$ , так і збільшення значень питомого опору з температурою (металічна провідність). Поява за  $T\approx320$  К на температурні залежності  $\ln(\rho(1/T))$  екстремуму показує, що енергія Фермі  $\varepsilon_F$  і надалі лежить у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  напівпровідника.

У термометричних матеріалах Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb,  $x \ge 0,05$ , додатні значення  $\alpha$  показують, що концентрація акцепторних станів є більшою за таку для донорних станів, а металічний характер провідності означає, що енергія Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  не міститься у забороній зоні  $\varepsilon_{\rm g}$  і повернувся у валентну зону  $\varepsilon_{\rm V}$ .

На рис. 3.8 показано зміну питомого опору  $\rho(x,T)$  та коефіцієнта термоелектрорушійної сили  $\alpha(x,T)$  чутливих елементів з Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb при різних температурах. Наведені результати дозволять з іншого, концентраційного, ракурсу провести аналіз носіїв електричного струму у згаданих напівпровідникових матеріалах. Так, у термометричних матеріалах Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb і Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb збільшення концентрації атомів Sc приводить до збільшення значень питомого електроопору за *T*=80 K від  $\rho(x=0,005)=268,4$  мкОмм до  $\rho(x=0,01)=587,8$  мкОмм. Отримана зміна  $\rho(x,T)$  викликана зменшенням числа електронів при іонізації акцепторних станів. Однак основними носіями електричного заряду у термометричних матеріалах є електрони, про що свідчать від'ємні значення *α*(*x*,*T*) до температур *T*≤350 К [83].



Рис. 3.8. Зміна питомого електроопору ρ(x, T) (a) та коефіцієнта термоелектрорушійної сили α(x, T) (b) Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb
за температури: 1 – 80 K; 2 –160 K; 3 –250 K; 4 –380 K

У термометричному матеріалі  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$  при збільшенні температури знак  $\alpha(x,T)$  є додатним, а число вільних дірок є більшим, ніж електронів (рис. 3.8). Отже, термометричний матеріал  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$  є сильнолегованим та повністю компенсованим напівпровідником, в якого число іонізованих донорів та акцепторів є однаковим. При цьому рівень Фермі  $\varepsilon_F$  лежить по середині  $\varepsilon_g$ , що узгоджується з результатами моделювання DOS (рис. 3.3).

При збільшенні концентрацій атомів Sc опір  $\rho(x,T)$  Ті<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb зменшується. Однак вже за  $x \ge 0,06$  зміна опору стрімко спадає. Основними носіями електричного заряду термометричних матеріалів Ті<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb за цих концентрацій є дірки. Про це говорять додатні значення коефіцієнта термоелектрорушійної сили  $\alpha(x,T)$  Ті<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb (рис. 3.8). Отже, зменшення опору  $\rho(x,T)$  Ті<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb за 0,01 $\le x \le 0,08$ викликане поведінкою рівня Фермі  $\varepsilon_F$ , який дрейфує до валентної зони  $\varepsilon_V$  і увійде у зону за концентрації  $x \approx 0,08$ . Розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у валентній зоні приведе до збільшення числа дірок, оскільки енергія іонізації акцепторів зменшується. Однак це не приведе до стрімкого росту концентрації вільних дірок, а за концентрацій  $x \ge 0.08$  залежність  $\rho(x,T)$  вийде на насичення (рис. 3.8).

Відомо, що в напівпровідниковому матеріалі умовою досягнення максимальних значень термоелектричної добротності є його легування типом домішки, таким самим, що і тип носіїв електричного заряду базового напівпровідника [16]. При цьому рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташується біля зони неперервних енергій. За цих умов питома електропровідність  $\sigma(x,T)$  буде високою через появу значного числа вільних носіїв струму, а значення коефіцієнта термоерс  $\alpha(x,T)$  будуть ще високими.



Рис. 3.9. Зміна значень Z\* Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb за T=380 К

У термометричному матеріалі Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb такі умови досягаються за концентрацій  $x\approx0,08\pm0,10$ , коли коефіцієнт термоелектричної потужності  $Z^*$  має максимальні значення (рис. 3.9). Отримані експериментальні результати зміни  $Z^*(x)$  узгоджуються з результатами моделювання  $Z^*_{calc.}$  Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb (рис. 3.56), що показує перспективність термометричного матеріалу для виготовлення з нього чутливих елементів термоелектричних перетворювачів.

З іншого боку, результати електрокінетичних досліджень  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ встановили, що за невеликих концентрацій домішки Sc має місце неузгодженість між отриманими даними розрахунку DOS. Адже відправною точкою моделювання електронної структури та електрокінетичних властивостей  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  є знання про кристалічну структуру базового термометричного матеріалу TiCoSb. Очевидно, що невідповідність результатів моделювання та експерименту пов'язана з неповними знаннями про кристалічну структуру та енергетичні стани TiCoSb. Нижче дослідимо цю проблему.

### 3.2.5. Уточнення енергетичних властивостей базового матеріалу TiCoSb для отримання чутливих елементів

Для уточнення енергетичних властивостей базового термометричного матеріалу TiCoSb проведено моделювання електронної структури для різних варіантів розташування атомів у вузлах елементарної комірки (рис. 3.10). Окрім цього, досліджувався варіант зайняття атомами тетраедричних пустот структури, які становлять ~24% від об'єму елементарної комірки. При моделюванні електронної структури розраховують енергію електрона у 1-й зоні Бріллюена. Для цього використовують знання про кристалічну структуру матеріалу, зокрема, зайняття атомами як власних кристалографічних позицій або їхню відсутність (вакансії ([])), так і інші кристалографічні позиції. Адже найменші зміни у структурі матеріалу змінюють значення DOS.

Саме тому відповідність результатів розрахунку електронної структури та експерименту означає за *замовчуванням*, що модель кристалічної структури максимально відповідає розташуванню атомів у термометричному матеріалі. А тому результати моделювання електронної структури термометричного матеріалу при порівнянні з експериментальними даними дозволяють отримати інформацію про структуру матеріалу, близьку до реальної, що не під силу рентгенівським методам дослідження [75]. Для цього необхідно провести аналіз результатів розрахунку електронної структури базового термометричного матеріалу ТіСоSb (рис. 3.10). *а*). Якщо у позиції 4*a* атомів Ті будуть присутні вакансії ([]), концентрація яких складає ~1 ат.% від усіх атомів Ті, формулу термометричного матеріалу такий спосіб: ( $Ti_{0.99}$ []<sub>0.01</sub>)CoSb. Генерований у кристалічній структурі матеріалу дефект має акцепторну природу. Як результат, у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  з'являються акцепторні стани  $\varepsilon_A$  поблизу валентної зони  $\varepsilon_V$  [84].



Рис. 3.10. Моделювання DOS базового термометричного матеріалу TiCoSb для різних варіантів розташування атомів

Як результат, рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  буде фіксуватися на акцепторних станах, а провідність такого напівпровідникового матеріалу будуть визначати вільні дірки. Легування базового термометричного матеріалу (Ti<sub>0.99</sub>[]<sub>0.01</sub>)CoSb Sc ( $3d^14s^2$ ) шляхом заміщення Ti ( $3d^24s^2$ ) у кристалографічній позиції 4a буде супроводжуватися такими змінами в його енергетичній структурі:

 при заміщенні атомів Ті на атоми Sc у напівпровіднику генеруються домішкові акцепторні стани;

– зайняття атомами Sc вакансій ([]) призведе до зменшення концентрації структурних дефектів акцепторної природи. Результатом таких змін є отримання

напівпровідника Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb діркового типу провідності. Однак результати експерименту суперечать такій моделі трансформації структури.

**б**). Якщо припустити, що додаткові атоми Со\* (~1 ат. %) займуть тетраедричні пустоти структури базового термометричного матеріалу ТіСоSb, то формулу матеріалу можна записати таким чином TiCo(Co<sup>\*</sup><sub>0.01</sub>)Sb [83, 93,]. Такі зміни приведуть до утворення в забороненій зоні  $\varepsilon_{\rm g}$  домішкових донорних станів  $\varepsilon_{\rm D}$ , на яких розташується рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  (рис. 3.10), а напівпровідник матиме електронний тип провідності. Легування напівпровідника TiCo(Co<sup>\*</sup><sub>0.01</sub>)Sb атомами Sc генеруватиме акцепторні дефекти та акцепторні стани  $\varepsilon_{\rm A}$ . При збільшенні концентрації атомів Sc буде збільшуватися компенсація напівпровідника, а рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  буде рухатися по забороненій зоні  $\varepsilon_{\rm g}$  від краю зони провідності  $\varepsilon_{\rm C}$  до валентної зони  $\varepsilon_{\rm V}$ . Відбудеться зміна типу провідності напівпровідника з електронного на дірковий. Розглянутий варіант електронної структури базового термометричного матеріалу ТіСоSb неповно відображає результати експерименту. Зокрема, не буде отримаємо відповіді стосовно відсутності активаційних ділянок на залежності In( $\rho(1/T)$ ), коли рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  наближається до валентної зони  $\varepsilon_{\rm V}$ .

*в*). Варіант присутності 1% вакансій ([]) у позиції 4*c* та розташування 1% додаткових атомів Co<sup>\*</sup> у пустотах структури базового термометричного матеріалу можна описати формулою Ti(Co<sub>0.99</sub>[]<sub>0.01</sub>)(Co<sup>\*</sup><sub>0.01</sub>)Sb (рис. 3.10). У напівпровіднику генеруються донорні стани (атоми Co у пустотах). Враховуючи той факт, що зони неперервних енергій сформовані за участі атомів Co, то присутність 1% вакансій ([]) у позиції 4*c* атомів Co приведе до повної компенсації донорних та акцепторних станів. А тому електронна структура за такого розташування атомів має лише донорні стани та ідентична до випадку (*б*).

*г*). Прийнятним до експериментальних вимірювань є варіант одночасної наявності 1% вакансій ([]) у позиції Ті та 1% надлишкових атомів Со<sup>\*</sup> у тетраедричних пустотах. При цьому базовий термометричний матеріал можна описати формулою (Ti<sub>0.99</sub>[]<sub>0.01</sub>)Co(Co<sup>\*</sup><sub>0.01</sub>)Sb (рис. 3.10). Отримаємо легований та компенсований напівпровідник, де вакансії атомів Ті породжують у забороненій зоні  $\varepsilon_{\rm g}$  акцепторні стани  $\varepsilon_{\rm A}$ , а додаткові атоми Со<sup>\*</sup> у пустотах структури – донорні

 $\varepsilon_{\rm D}$ . У такому напівпровіднику рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  займає положення у забороненій зоні, що задає співвідношення донорних та акцепторних станів. Будь-які зміни у співвідношенні донорних та акцепторних станів приведуть до зміни положення рівня Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$ . Саме тому базовий матеріал TiCoSb за температур *T*=80÷90 К має *p*-тип провідності, а за вищих – електронний (рис. 3.7, 3.8*б*).

Отже, легування TiCoSb атомами Sc заміщенням атомів Ti у позиції 4*a* генерує акцепторні стани, що супроводжується ростом питомого електроопору  $\rho(x,T)$  (рис. 3.8*a*). Однак, коли концентрація атомів Sc стане рівною або більшою *x*=0.03, рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  буде фіксований акцепторною зоною  $\varepsilon_{\rm A}^{\rm Sc}$ , про що свідчать додатні величини  $\alpha(x,T)$  (рис. 3.8*б*) та активаційні ділянки за на залежності ln( $\rho(1/T)$ ) (рис. 3.7).

Отже, легування TiCoSb атомами Sc, уведеними заміщенням атомів Ti у позиції 4*a*, дозволило виявити в електронній структурі TiCoSb енергетичні стани донорної природи  $\varepsilon_D$ , утворені дефектами структури при зайнятті атомами Co\* тетраедричних пустот. Положення енергії Фермі  $\varepsilon_F$  Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb задає співвідношення енергетичних станів акцепторної  $\varepsilon_A^{Sc}$  та донорної  $\varepsilon_D$  природи [84].

Можна констатувати, що результатом комплексного дослідження Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb встановлено механізм одночасного генерування енергетичних станів акцепторної  $\varepsilon_A^{Sc}$  та донорної  $\varepsilon_D$  природи. Показано, що у базовому термометричному матеріалі TiCoSb одночасно присутні енергетичні стани донорної  $\varepsilon_D$  та акцепторної  $\varepsilon_A$ природи як результат розташування у тетраедричних пустотах додаткових атомів Co\* та присутність вакансій у позиції 4*a* атомів Ti. Легування TiCoSb домішками Sc шляхом заміщення Ti генерує енергетичні стани акцепторної природи  $\varepsilon_A^{Sc}$ . Співвідношення енергетичних станів акцепторної  $\varepsilon_A^{Sc}$  та донорної  $\varepsilon_D$  природи задає положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$ , а також механізми провідності чутливих елементів на основі Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb.

Отже, на основі проведених досліджень Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb видно, що отримано лінійку нових чутливих елементів для термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів зі стабільними характеристиками у діапазоні 4.2÷1300 К. Упорядкованість кристалічної структури термометричних матеріалів

 $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ чутливих елементів на основі є гарантом відтворюваності характеристик перетворювачів температури. Лія магнітного поля на характеристики Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb є незначною, оскільки термометричні матеріали перетворювачів є парамагнетиками Паулі. Можливість отримати за різних концентрацій домішкових атомів Sc високі значення питомого опору  $\rho(x,T)$ Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb дозволить реалізувати ефективні чутливі елементи термоперетворювачів опору. У свою чергу, високі величини  $\alpha(x,T)$  Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb обох знаків дозволить отримати дві вітки чутливих елементів термоелектричних термоперетворювачів (дві вітки термопари).

# 3.3. Формування оптимальних для термометрії параметрів чутливих елементів термоперетворювачів на основі напівпровідникового термометричного матеріалу Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>х</sub>CoSb

Для розширення лінійки чутливих елементів перетворювачів температури досліджено новий напівпровідниковий термометричний матеріал Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb, отриманий легуванням базового термометричного матеріалу TiCoSb атомами Mo  $(4d^55s^1)$  заміщенням Ti  $(3d^24s^2)$  [86, 97, 111]. При цьому необхідно було встановити, а чи енергетично доцільним є утворення такого термометричного матеріалу. Річ у тім, що Ti знаходиться у IV групі Періодичної системи хімічних елементів, а Mo y VI групі. Між ними є суттєва різниця в електронегативності. Окрім того, у п. 3.2.5. було показано, що енергетично доцільним є утворення сполуки TiCoSb за наявності вакансій у позиціях атомів Ti та Co. При цьому формула базового термометричного матеріалу набере вигляду (Ti<sub>0.992</sub>)(Co<sub>0.986</sub>)Sb. У свою чергу, оскільки хвильові функції атомів Ti та Co формують зону провідності, то наявні вакансії формують у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  акцепторні стани  $\varepsilon_A$ , на яких лежить рівень Фермі  $\varepsilon_F$ . Отримуємо напівпровідниковий термометричний матеріал діркового типу провідності, який використано для формування чутливих елементів на основі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb.

#### 3.3.1. Дослідження термодинамічних властивостей чутливих елементів на основі Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>х</sub>CoSb

Термодинамічні розрахунки у рамках теорії функціоналу густини DFT термометричних матеріалів на основі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb дозволять встановити умови розчинності атомів Мо у матриці базового термометричного матеріалу TiCoSb (рис. 3.11). Зміна потенціалу Гельмгольца) ( $\Delta G(x)$  за низьких температур вказує на відсутність існування розчинності атомів Мо у структурі сполуки TiCoSb (рис. 3.1, криві 1 та 2).



Рис. 3.11. Моделювання *∆G*(*x*) Ti<sub>1-*x*</sub>Mo<sub>*x*</sub>CoSb: 1 – 0 K; 2 – 473 K; 3 – 873 K; 4 – 1273 K

Однак за вищих температур, зокрема за T=873 К, залежність вільної енергії  $\Delta G(x)$  у за x=00.15 зменшується, утворюючи мінімум за  $x\approx0.08$ . Саме це значення концентрації атомів Мо може бути розчинене у структурі сполуки TiCoSb за T=873 К. Дана концентрація є граничною для існування матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb за температури відпалювання T=873 К. Збільшення температури відпалювання Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb до T=1273 К збільшує область його існування до концентрації  $x\approx0.15$  (рис. 3.1, крива 4). Керуючись результатами моделювання вільної енергії  $\Delta G(x)$  напівпровідника Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb досліджено властивості чутливих елементів на його основі у межах концентрацій  $x=0\div0.10$ .

#### 3.3.2. Дослідження структурних властивостей Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>х</sub>CoSb

Дослідження отриманих термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  на предмет відповідності їхньої однорідності проведено із запровадженням рентгенівських методів. На дифрактограмах термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  відсутні сліди інших фаз (рис. 3.12*a*), окрім основної зі структурою MgAgAs [17].



Рис. 3.12. Дифрактограми зразків Ті<sub>1-*x*</sub>Mo<sub>*x*</sub>CoSb: 1 – *x*=0.01; 2 – *x*=0,02; 3 – *x*=0.03; 4 – *x*=0.04; 5 – *x*=0.06 (*a*) та зміна періоду *a*(*x*) (*б*)

Також мікрозондовий аналіз не виявив на поверхні зразків термометричних матеріалів Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>х</sub>CoSb відхилень складу від складу шихти. Виходячи з того, що атомні радіуси Ті (r<sub>ті</sub>=0,1462 нм) та Мо (r<sub>мо</sub>=0,1400 нм) є близькими, ми прогнозували монотонне і незначне зменшення періоду комірки a(x) Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb [97, 99, 104, 106]. На рис. 3.126 представлено результати структурних досліджень  $Ti_{1-x}$ Mo<sub>x</sub>CoSb, на яких значення періоду елементарної комірки a(x) змінюються за доволі складним та неочікуваним механізмом. Рентгенівські дослідження не дозволяють встановити спосіб входження домішкових атомів Мо у кристалічну структуру базового термометричного матеріалу TiCoSb, зокрема, яку кристалографічну позицію займає атом домішки і чи кристалічна структура є упорядкованою. Однак можна констатувати, що у кристалічній структурі термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb відбулися зміни, на що вказує поведінка періоду комірки a(x). Ці зміни породили структурні дефекти та енергетичні стани

у забороненій зоні напівпровідникового матеріалу, які будуть визначати його електрокінетичні властивості. Адже для адекватного моделювання енергетичних та електрокінетичних властивостей термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb необхідно встановити механізм та природу структурних та енергетичних змін (трансформацію кристалічної та електронної структур).

Структурні дослідження базового термометричного матеріалу TiCoSb встановили, що у кристалографічних позиціях атомів Ті та Со присутні вакансії. У такому разі необхідно дослідити, чи домішкові атоми Мо займають вакансії у позиції 4a, чи витісняють атоми Ті з цієї позиції. У випадку зайняття атомами Мо вакансій у або позиції 4а витіснення атомів Ti кристалографічній v Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb генеруватимуться донорні дефекти Мо ( $4d^55s^1$ ) містить більшу кількість dелектронів, ніж атоми Ті  $(3d^24s^2)$ ), а в забороненій зоні буде сформовані донорні стани []. У випадку заняття атомами Mo Vac у позиції 4*с* атомів Co у структурі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb також генеруватимуться дефекти донорної природи, а в забороненій зоні утворяться відповідні донорні стани. Однак при заміщенні у позиції 4с атомами Мо атомів Co  $(3d^74s^2)$  у термометричному матеріалі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb будуть генеруватися дефекти акцепторної природи (у Мо менше *d*-електронів, ніж у Со) та акцепторні стани  $\varepsilon_A$ . Зазначимо, що це єдиний механізм генерування акцепторів у Ті<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb.

#### 3.3.3. Моделювання електронної структури чутливих елементів на основі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb

Для моделювання електрокінетичних властивостей Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb необхідно зрозуміти динаміку енергетичних властивостей, зокрема, поведінку енергії Фермі  $\varepsilon_F$ , величини забороненої зони  $\varepsilon_g$  тощо. Для цього проведено моделювання DOS термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb для упорядкованого варіанту його структури (рис. 3.13) [97, 103, 111]. У цьому випадку відбувається заміщення атомів Ti на Mo у кристалографічній позиції 4*a*.

У розділі 3.2.5 показано, що у базовому термометричному матеріалі TiCoSb рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  за низьких температур лежить біля валентної зони  $\varepsilon_{\rm V}$ . Легування

напівпровідника TiCoSb донорною домішкою Мо приведе до зміщення рівня Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb до зони провідності  $\varepsilon_{\rm C}$  та її перетину при  $x \approx 0,03$ . У Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона [110]), а основними носіями є електрони. Описана динаміка руху рівня Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  Ti<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb є зрозумілою, бо генеруються донорні стани [95-97].



Рис. 3.13. Розподіл густини електронних станів DOS Ti<sub>1-*x*</sub>Mo<sub>*x*</sub>CoSb для упорядкованого варіанта кристалічної структури

Розрахувавши DOS для упорядкованої структури термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb, можемо також провести моделювання поведінки електрокінетичних властивостей, зокрема, поведінки  $\rho(x,T)$ , коефіцієнтів  $\alpha(x,T)$  та теплопровідності  $\kappa(x,T)$  тощо. Результати моделювання  $\alpha(x,T)$  чутливих елементів на основі Ti<sub>1x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb показано на рис. 3.14. Дану залежність було отримано на основі рівняння (1.21). З рис. 3.14 видно, що з ростом концентрації домішкових атомів Мо зменшуються величина  $\alpha(x,T)$  Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb. В експериментальних дослідженнях величини  $\alpha(x)$  Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb будуть від'ємними, а на зкривих ln( $\rho(1/T)$ ) активаційні ділянки будуть відсутні. Це викликане перетином рівнем Фермі  $\varepsilon_F$  зони провідності  $\varepsilon_C$  та рухом по зоні. Результати моделювання показують також доцільність використання матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb саме з невисоким вмістом атомів Мо. Ступінь адекватності результатів моделювання властивостей чутливих елементів термоперетворювачів Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>х</sub>CoSb покажуть результати експерименту.



Рис. 3.14. Моделювання термо-ерс  $\alpha(x,T)$  чутливих елементів Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb

## 3.3.4. Дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів на основі Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>х</sub>CoSb

На рис. 3.15 і 3.16 показано результати вимірювань зміни з температурою електроопору  $\rho(T,x)$  і коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$  чутливих елементів на основі Ті<sub>1*x*</sub>Мо<sub>*x*</sub>CoSb. Легування TiCoSb домішкою Мо приводить до трансформації поведінки характеристик  $\rho(T,x)$  та  $\alpha(T,x)$  Ті<sub>1-*x*</sub>Мо<sub>*x*</sub>CoSb, що суперечить результатам моделювання (рис. 3.13). Зокрема, при розрахунках електронної структури Ті<sub>1-*x*</sub>Мо<sub>*x*</sub>CoSb виходило, що заміщення атомів Ті на Мо приведе до генерування донорних станів, на що вказують від'ємні значення  $\alpha(x,T)$ . Це відповідає результатам експерименту, коли в усьому діапазоні концентрацій домішкових атомів  $\alpha(x,T)$  Ті<sub>1-*x*</sub>Мо<sub>*x*</sub>CoSb є від'ємними. Генерування донорних станів має вести до росту числа електронів та спаду залежності  $\rho(x,T)$  [92, 98, 108].



Рис. 3.15. Зміна з температурою електричного опору  $\ln(\rho(1/T))$  (1) та термоелектрорушійної сили  $\alpha(1/T)$  (2) чутливих елементів Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb

Така зміна електронної структури Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb не передбачала присутності за високих температур ділянки експоненціального росту електроопору (ln( $\rho(1/T)$ )) за всіх концентрацій (рис. 3.15). Той факт, що на кривих ln( $\rho(1/T)$ ) Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb присутні високотемпературні активаційні ділянки є доказом, що рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  лежить у забороненій зоні  $\varepsilon_{\rm g}$ . У випадку від'ємних значень  $\alpha(x,T)$  Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb

рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  лежить біля зони провідності  $\varepsilon_{\rm C}$ , що узгоджується з розрахунками DOS (рис. 3.13). У відповідності до розрахунків (рис. 3.13) за концентрацій  $x \ge 0,03$  рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  увійде у зону провідності  $\varepsilon_{\rm C}$ .

Легування базового термометричного матеріалу TiCoSb найменшою концентрацією домішки Мо приводить до збільшення питомого опору  $\rho(x,T)$  Ti<sub>1-</sub> <sub>*x*</sub>Mo<sub>*x*</sub>CoSb (рис. 3.16*a*).

Така поведінка  $\rho(x,T)$  чутливих елементів на основі Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>x</sub>CoSb свідчить про зменшення концентрації носіїв електричного заряду, що є можливим при появі акцепторів, які захоплюють вільні електрони [87, 98, 105]. Таке у напівпровіднику є можливим за умови появи акцепторів, які захоплюють електрони та зменшують їхню концентрацію. У термометричному матеріалі Ті<sub>1-х</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb акцепторні стани можуть генеруватися лише за умови зайняття домішковими атомами Mo (4 $d^55s^1$ ) позиції Co (3 $d^74s^2$ ) (у атома Mo є менше число 3d-електронів, ніж у Co). Отриманий експериментальний результат засвідчує, що атоми Mo можуть одночасно займають різні кристалографічні позиції. З іншого боку, досліджуючи зміну електроопору  $\rho(x,T)$  термометричних матеріалів Ті<sub>1-х</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb можемо визначити відносні величини донорів та акцепторів. Максимум на залежності  $\rho(x,T)$  за температури 80 К (рис. 3.16a) знаходиться за  $x\approx0,03$ .



Рис. 3.16. Зміна *ρ*(*x*,*T*) (*a*) та *α*(*x*,*T*) (*б*) Ti<sub>1-*x*</sub>Mo<sub>*x*</sub>CoSb: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 300 K; 5 – 380 K

При збільшенні температури до T=250 К максимум на залежності  $\rho(x,T)$  за концентрацій  $x=0,02\div0,03$  стає розмити, а за вищих температур знаходиться за

 $x \approx 0,02$ . Оскільки за температури T=160 К величина опору  $\rho(x,T)$  термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb є більшою, ніж за температури T=80 К, то формально число носіїв струму зменшилося. Однак моделювання електронної структури Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb показало ріст концентрації донорних станів. Даний результат відповідає висновку про одночасне генерування у термометричному матеріалі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb донорних та акцепторних станів, а також свідчить, що глибина залягання донорних станів є більшою, ніж акцепторних станів, а для іонізації донорів необхідні більші температури.

Можемо зробити проміжний напівпровідниковому висновок, ЩО V термометричному матеріалі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb існують дві групи донорних станів: дрібний мілкий та глибокий. За низьких температур (Т=80 К) відбувається іонізація дрібних станів, а в зоні провідності з'явилася певна кількість вільних електронів. У такому разі за T=80 К максимум на залежності  $\rho(x,T)$  Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb вказує на однакове число іонізованих акцепторів та донорів. А тому потрібно увести концентрацію домішки Мо x=0,03, яка породжує в забороненій зоні акцепторні стани, щоб урівноважити концентрації дірок та електронів. При збільшенні температури іонізуються глибші донорні стани, збільшуючи концентрацію вільних електронів. У такому разі максимум на залежності  $\rho(x,T)$  Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb буде мати місце за меншої концентрації домішки Мо (максимум  $\rho(x,T)$  зсувається вліво з ростом температури (рис. 3.16а)).

Аналізуючи кристалічну структуру термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb припускалось три способи утворення донорних станів. Зокрема, заміщення атомами Мо атомів Ti у кристалографічній позиції 4*a*, зайняття атомами Мо вакансій у позиції 4*a* та зайняття атомами Мо вакансій у позиції 4*c* атомів Co. Проведені дослідження не можуть однозначно визначити відповідність між природою домішкового донорного стану та походженням структурного дефекту, а вирішення даної проблеми виходить за межі представленого дослідження.

Отже, у термометричному матеріалі  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  число іонізованих донорних станів є більшим за таке число акцепторних станів. Результати вимірювань коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$   $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  за різних температур та концентрацій

підтверджує зроблений висновок (рис. 3.166) [98, 108]. Доказом, що термометричні матеріали Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>х</sub>CoSb за T=80 К є сильно компенсованими напівпровідниками є незначна зміна  $\alpha(x, T)$ . Так, величини  $\alpha(x, T)$  змінюються від  $\alpha(x=0,01)=-7,1$  мкВ/К до  $\alpha(x=0,03)=-3,1$  мкВ/К та  $\alpha(x=0,06)=-1,9$  мкВ/К. У напівпровідниковому матеріалі за температури T=80 К більша частина вільних електронів, породжених дрібними донорними станами, «виморожена» на акцепторні. Однак при збільшенні температури настає черга іонізації глибших донорних станів, росте концентрація електронів та значень  $\alpha(x, T)$ .

Поява у температурному діапазоні 160÷250 К максимуму на залежності  $\alpha(x, T)$  термометричного матеріалу Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb за концентрації  $x\approx0,02$  (рис. 3.166, залежності 2, 3) свідчить про зменшення концентрації електронів у результаті виморожування на акцепторні стани. Іонізація глибоких донорних станів відбувається при високих температурах, що супроводжується ростом концентрації вільних електронів, яка більша за число акцепторних станів. За цих умов зникає максимум на залежності  $\alpha(x, T)$  Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb.

Аналіз енергетичних характеристик чутливих елементів перетворювачів температури на основі  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  підтверджує висновок про одночасну участь у електропровідності термометричних матеріалів електронів та дірок. Із залежностей  $ln(\rho(1/T))$  та  $\alpha(1/T)$   $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  вирахувані їхні енергетичні характеристики. Зокрема, обчислено енергію активації електронів з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у зону провідності  $\varepsilon_C$ . Отримане значення енергії активації показує, що рівня Фермі  $\varepsilon_F$  лежить у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  термометричного матеріалу  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  (рис. 3.17*a*). Одночасно обчислено значення енергій активації та, які пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій та амплітуді флуктуації термометричного матеріалу  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  (рис. 3.17*a*).



Рис. 3.17. Зміна енергії активації  $\varepsilon_1^{\rho}(x)(a)$  та  $\varepsilon_1^{\rho}(x)(b)$  Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb

Поведінка залежності енергії активації, яка дає глибину залягання рівня Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  відносно зони провідності  $\varepsilon_{\rm C}$  свідчить, що за концентрацій  $x=0,01\div0,02$  відбувається рух рівня Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  у глибину забороненої зони  $\varepsilon_{\rm g}$ . За концентрації x=0,01 рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  знаходився на відстані (x=0,01)=14,6 меВ від краю зони провідності  $\varepsilon_{\rm C}$ , а з ростом концентрації домішкових атомів Мо (x=0,02) рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  відійшов від зони провідності на відстань (x=0,02)=34,1 меВ. Таке у напівпровіднику *n*-типу є можливим лише за умови появи акцепторних станів, що зменшує концентрацію електронів, а рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  дрейфує у глибину забороненої зони  $\varepsilon_{\rm g}$ . При аналізі структурних властивостей Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb зазначалося, що таке може відбутися лише при заміщенні у кристалографічній позиції 4с атоми Мо атомів Со. При збільшенні концентрації атомів Мо, x=0,03, спостерігаємо реверс рівня Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$ , який знову підходить до краю зони провідності  $\varepsilon_{\rm C}$  на відстань (x=0,03)=30,4 меВ.

З наведених експериментальних результатів енергетичних властивостей чутливих елементів на основі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb, зокрема, положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на основі аналізу енергії активації випливає, що за концентрацій  $x=0,01\div0,02$  акцепторні стани генеруються з більшою швидкістю, ніж донорні стани. Однак вже за концентрації атомів Мо,  $x \ge 0,03$ , донорні стани генеруються з більшою швидкістю, ніж акцепторні. Рівень Фермі  $\varepsilon_F$  монотонно рухається до зони

провідності є<sub>с</sub> за більших концентрацій і при *x*=0,06 підійде до краю зони провідності на відстань (*x*=0,06)=15,5 меВ [95, 98-99].

До подібних висновків приводить аналіз зміни значень енергії активації  $\varepsilon_{1}^{\rho}(x)$ , яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій чутливих елементів на основі  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  (рис. 3.17б). Одночасне генерування у напівпровідниковому термометричному матеріалі Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>х</sub>CoSb донорних та акцепторних станів приводить до зміни компенсації та амплітуди модуляції зон неперервних енергій [109]. Як випливає з рис. 3.176, значення амплітуди модуляції зростають за концентрацій x=0,01÷0,02 від (x=0,01)=53,8 меВ до (x=0,02)=146,6 меВ. Можна констатувати, максимальна компенсація напівпровідникового ЩО термометричного матеріалу  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ , коли концентрації іонізованих донорних та акцепторних станів є близькими, досягається при концентрації атомів Мо, x=0,02. При подальшому збільшенні концентрації атомів Мо прогнозовано відбувається зменшення енергії активації від значень (*x*=0,03)=93,6 меВ до (x=0,06)=53,5 меВ. Даний результат засвідчує також зменшення ступеня компенсації напівпровідникового термометричного матеріалу Ті<sub>1-х</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb через більшу швидкість генерування донорних станів, ніж акцепторних.

Результати експериментальних досліджень магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$ чутливих елементів перетворювачів температури на основі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb за температури *T*=300 К показано на рис. 3.18. Невисокі значення сприйнятливості ( $\chi(x)$ ~10<sup>-6</sup> см<sup>3</sup>/г) показують, що термометричні матеріали Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb є парамагнетиками Паулі, де значення  $\chi(x)$  пропорційні густині станів  $g(\varepsilon_{\rm F})$  та визначаються вільними електронами. Залежність  $\chi(x)$  (рис. 3.18) є близькою до таких при зміні структурних (рис. 3.12*6*) та енергетичних (рис. 3.17) характеристик термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb. Збільшення концентрації атомів Мо за x>0,01 приводить до стрімкого росту значень магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$  з наступним виходом на плато, яке є незмінним до концентрації x=0,03.



Рис. 3.18. Зміна з концентрацією магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$  чутливих елементів на основі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb

Виходить, що збільшення концентрації домішкових атомів Мо не приводить до зміни густини значень на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$ . У термометричному матеріалі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb це є можливим лише за умови одночасного генерування у напівпровіднику донорно-акцепторних пар. За більших концентрацій домішкових атомів Мо (*x*>0,03) швидкість генерування електронів є вищою, ніж акцепторів. При цьому рівень Фермі  $\varepsilon_F$  рухається до зони провідності  $\varepsilon_C$ , а значення  $g(\varepsilon_F)$  буде зменшуватися.

Отже, у результаті комплексного дослідження перетворювачів температури з  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  встановлено механізм одночасного генерування енергетичних станів акцепторної та донорної природи, які не виявили структурні дослідження [98]. Отримано лінійку нових чутливих елементів для термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів на основі  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  зі стабільними характеристиками у діапазоні  $4.2\div1300$  K, а упорядкованість кристалічної структури термометричних матеріалів є гарантом відтворюваності їхніх характеристик. Вплив зовнішнього магнітного поля на характеристики чутливих елементів перетворювачів температури на основі  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  є незначним, оскільки термометричні матеріали перетворювачів є парамагнетиками Паулі. Можливість отримати за різних концентрацій домішкових атомів Мо високі

величини  $\rho(x,T)$  Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>x</sub>CoSb дозволить реалізувати ефективні чутливі елементи термоперетворювачів опору. У свою чергу, високі значення  $\alpha(x,T)$  Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>x</sub>CoSb дозволить використати термометричні матеріали для формування вітки чутливих елементів термоелектричних термоперетворювачів (вітки термопари).

## 3.4. Формування оптимальних для термометрії параметрів чутливих елементів термоперетворювачів на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb

Одним із способів отримання матеріалів для виготовлення чутливих елементів перетворювачів температури є легування базового термометричного матеріалу домішками, які породжують у забороненій зоні донорні та акцепторні стани. Це створює передумови прогнозовано змінювати електрокінетичні характеристики матеріалу, зокрема, значення  $\rho(x,T)$  та  $\alpha(x,T)$ . Отримання таких термометричних матеріалів дозволить прогнозувати та отримувати на їхній основі чутливі елементи перетворювачів температури із заданими параметрами.

Нижче наведено результати досліджень нового напівпровідникового термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb, x=0.01-0.10, та чутливих елементів перетворювачів температури його основі. Термометричний на матеріал TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb отримано легуванням базового термометричного матеріалу TiCoSb атомами Mn  $(3d^54s^2)$ , уведеними у матрицю напівпровідника замість Co  $(3d^74s^2)$ . Оскільки атом Mn має меншу кількість 3*d*-електронів прогнозували появу у TiCo<sub>1-r</sub>Mn<sub>r</sub>Sb забороненій зоні термометричного матеріалу ломішкових акцепторних станів. Окрім того, таке легування дозволить плавно змінювати ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу і, як результат, його електрокінетичні характеристики.

Представлені результати експериментальних досліджень кінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів перетворювачів температури на основі  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ , x=0.01-0.10, а також порівняння з результатами розрахунків дозволить зрозуміти механізми електропровідності за різних температур. На цій основі буде визначено умови синтезу термометричних матеріалів  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$  та температурні межі використання перетворювачів температури на їхній основі.

### 3.4.1. Дослідження термодинамічних властивостей чутливих елементів на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb

Для встановлення енергетичної доцільності існування термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb та меж розчинності домішкових атомів Mn у кристалічній структурі базового термометричного матеріалу TiCoSb проведено розрахунок термодинамічних властивостей за концентрацій x=0-1.0 (рис. 3.19).

Зокрема, розраховано зміну значень ентальпії змішування  $\Delta H_{mix}(x)$  за концентрацій x=0-1.0, що передбачає повне заміщення атомів Со на атоми Мп. За результатами моделювання ентальпії змішування  $\Delta H_{mix}(x)$  енергетично доцільним є існування термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb в інтервалі концентрацій домішкових атомів Мп x=0-0.10. На це вказують малі значення ентальпії змішування  $\Delta H_{mix}(x)$  саме у цьому інтервалі концентрацій (рис. 3.19). З ростом концентрації домішкових атомів Мп, x>0.10, має місце спіноїдальний розпад фази (відбувається розшарування компонентів TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb).



Рис. 3.19. Моделювання зміни значень ентальпії змішування  $\Delta H_{\text{mix}}(x)$  термометричних матеріалів чутливих елементів на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb

#### 3.4.2. Дослідження структурних властивостей чутливих елементів на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb

Дослідження поверхні чутливих елементів на основі  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$  з використанням мікрозондового аналізу показало відповідність між складом шихти та концентрацією атомів на поверхні (рис. 3.20).

Окрім того, рентгенівські методи дослідження встановили, що дифрактограми матеріалів зі складом x=0-0.10 не містять слідів інших фаз окрім основної і відповідають структурному типу MgAgAs (рис. 3.21*a*) [100].

Дослідження механізму входження домішкових атомів Mn у кристалічну структуру базового термометричного матеріалу TiCoSb за допомогою рентгеноструктурного аналізу виявило немонотонну зміну значень періоду елементарної комірки a(x) термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb (рис. 3.21 $\delta$ ).

Виходячи з того, що атомний радіус Mn ( $r_{Mn}$ =0.130 нм) переважає такий у Co ( $r_{Co}$ =0.125 нм), припускалось лише ріст періоду елементарної комірки a(x)термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb за концентрацій x=0–0.10. Монотонне збільшення a(x) TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb вказувало б лише на заміщення Co. При цьому у напівпровідниковому термометричному матеріалі будуть генеруватися лише акцепторні дефекти атомами Mn ( $3d^54s^2$ ) має меншим числом 3d-електронів, ніж атоми Co ( $3d^74s^2$ ), а в зоні заборонених енергій будуть сформовані домішкові акцепторні стани [102].

Рентгеноструктурні дослідження термометричних матеріалів TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb встановили, що на залежності періоду елементарної комірки a(x) має місце прогнозований ріст до концентрації x=0.05 [100]. Однак при збільшенні вмісту домішкових атомів Mn у структурі термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb, x>0.05, значення періоду комірки a(x) неочікувано починають зменшуватися (рис. 3.21*б*), а на залежності a(x) з'являється екстремум.



Рис. 3.20. Зображення поверхні (*a*) та розподіл елементів (б) на поверхні чутливих елементів на основі TiCo<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Sb

Така поведінка не відповідає умовам утворення термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb, коли атоми Mn заміщають у кристалографічній позиції 4*c* атоми Co. 3 іншого боку, оскільки значення періоду елементарної комірки a(x) TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb за концентрацій x>0.05 суттєво змінюються, то концентрація домішкових атомів Mn за x=0.05 не є межею розчинності цих атомів у структурі базового термометричного матеріалу TiCoSb. У протилежному випадку значення періоду a(x) TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb було б постійним.



Рис. 3.21. Дифрактограми (*a*) та зміна *a*(*x*) (*б*) термометричних матеріалів чутливих елементів на основі TiCo<sub>1-*x*</sub>Mn<sub>*x*</sub>Sb

Отже, можна констатувати, що термометричний матеріал TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb як твердий розчин заміщення існує, однак у цьому випадку атоми Mn займають іншу кристалографічну позицію. Варіантом, коли за концентрацій x>0.05 значення періоду елементарної комірки a(x) TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb будуть зменшуватися є зайняття домішковими атомами Mn позиції 4*a* більших атомів Ti ( $r_{Ti}=0.146$  нм) (рис. 3.21*б*). Заміщення Ti ( $3d^24s^2$ ) на Mn ( $3d^54s^2$ ) веде до утворення донорних дефектів (Ti має менше 3d-електронів, ніж Mn), що супроводжується утворенням домішкових донорних станів у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb.

Очевидно, у термометричному матеріалі ТіСо<sub>1-*x*</sub>Mn<sub>*x*</sub>Sb акцепторні та донорні стани генеруються одночасно, однак з різними швидкостями у залежності від концентрації домішки Mn. Можна припустити, що у концентраційному діапазоні x=0-0.05 атоми Mn частіше заміщають у кристалографічній позиції 4*c* атоми Co, а за концентрацій x>0.05 частіше заміщають у позиції 4*a* атоми Ti. Отже, у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  напівпровідникового термометричного матеріалу TiCo<sub>1-*x*</sub>Mn<sub>*x*</sub>Sb одночасно з різною швидкістю виникають домішкові донорні та акцепторні стани, а співвідношення їхніх концентрацій визначає положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  [109].

Була здійснена спроба рентгенівськими методами встановити характер входження атомів Mn у кристалічну структуру TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb. Для цього проведено уточнення кристалічної структури термометричних матеріалів TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb та

отримано коефіцієнт невідповідності між моделлю структури та результатами рентгеноструктурного аналізу. Отриманий коефіцієнт невідповідності  $R_{\rm Br}$ =3.5% засвідчує високу точність моделювання кристалічної структури термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb. Однак мені не вдалося виявити інші структурні зміни, оскільки концентрація домішкових атомів Mn виявилася недостатньою для коректних висновків з результатів експерименту.

Таким чином, дослідження особливостей механізму входження домішкових атомів Mn у кристалічну структуру базового термометричного матеріалу TiCoSb не дійшло до однозначних висновків. А тому не повністю зрозумілим є механізм генерування у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  напівпровідникового термоелектричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb енергетичних станів, які визначають механізми електропровідності. Останнє є вкрай важливим для розуміння алгоритму отримання чутливих елементів перетворювачів температури зі стабільними характеристиками у широкому температурному діапазоні. Експериментальні дослідження електрокінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів перетворювачів температури на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb дозволять встановити механізми утворення енергетичних станів.

#### 3.4.3. Моделювання електронної структури чутливих елементів на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb

Моделювання електронної структури чутливих елементів на основі ТіCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb проведено для упорядкованої структури, за якої домішкові атоми заміщають у позиції 4*c* атоми Co. Розраховано DOS TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb за концентрацій Mn, x=0-0.10, що дозволяє зрозуміти динаміку енергетичних характеристик напівпровідника (рис. 3.22) [100].

Якщо у базовому напівпровідниковому термометричному матеріалі TiCoSb рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  лежить біля зони провідності  $\varepsilon_{\rm C}$ , то легування його атомами Mn шляхом заміщення атомів Со генерує у забороненій зоні  $\varepsilon_{\rm g}$  TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb домішкові акцепторні стани, а рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  почне віддалятися від зони провідності  $\varepsilon_{\rm C}$ . Зокрема, вже при найменшій концентрації домішки Mn у термометричному

матеріалі ТіСо<sub>0.99</sub>Мп<sub>0.01</sub>Sb енергія Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  займе середину  $\varepsilon_{\rm g}$  (рис. 3.22), а напівпровідник є максимально компенсований (число іонізованих акцепторних та донорних станів близькі). При збільшенні концентрації Мп у термометричному матеріалі ТіСо<sub>1-*x*</sub>Mn<sub>*x*</sub>Sb рівень Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  буде рухатися у напрямку валентної зони  $\varepsilon_{\rm V}$  і яку перетне за концентрації *x*=0.05 [91, 101].



Рис. 3.22. Розрахунок DOS термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb для упорядкованої структури

Рух енергії Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  у напрямку валентної зони  $\varepsilon_{\rm V}$  буде супроводжуватися в експерименті зміною типу основних носіїв при перетині ним середини забороненої зони  $\varepsilon_{\rm g}$ , а дірки стають основними носіями електричного заряду. При входженні енергії Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  у валентну зону  $\varepsilon_{\rm V}$  термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb відбудеться металізація провідності. На залежностях ln( $\rho(1/T)$ ) будуть відсутні

ділянки експоненціального росту електроопору ρ, які зростатимуть з температурою *T* через розсіювання носіїв струму.

Результати розрахунку електронної структури термометричного матеріалу ТіСо<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb для упорядкованої структури також дозволяють провести моделювання електрокінетичних властивостей (рис. 3.23). Так, на рис. 3.23*a* показано результати моделювання коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x,T)$  ТіСо<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb. Можемо бачити, що за усіх варіантів коефіцієнт термо-ерс  $\alpha(x,T)$  ТіСо<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb є додатним, а за концентрації атомів домішки Mn,  $x\approx0.08$ , досягають максимальних значень. Окрім того, ефективність перетворення теплової енергії в електричну є максимальною за концентрацій атомів *Mn*,  $x\approx0.08-0.10$ , на що вказує поведінка коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*_{calc}$  (рис. 3.23*б*).



Рис. 3.23. Моделювання зміни  $\alpha(x,T)$  (*a*) TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb: 1 – 80 K, 2 – 160 K, 3 – 250 K, 4 – 380 K та коефіцієнта  $Z^*_{\text{calc.}}$  (*б*)

#### 3.4.4. Дослідження електрокінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb

На рис. 3.24, 3.25 показана зміна опору  $\rho$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$ ТіСо<sub>1-*x*</sub>Мn<sub>*x*</sub>Sb з температурою *T* та концентрації атомів Mn [90-91, 101, 105]. Зміни з температурою електроопору ln( $\rho(1/T)$ ) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$ ТіСо<sub>1-*x*</sub>Mn<sub>*x*</sub>Sb (рис. 3.24) є характерними для легованих напівпровідників і описуються відомими формулами (3.1) [109] та (3.2) [109] відповідно.



Рис. 3.24. Зміна з температурою  $\rho$  (1) та  $\alpha$  (2) перетворювачів температури на базі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb

Як видно з рис. 3.24, для чутливих елементів на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb, x=0.05, функції перетворення ln( $\rho(1/T)$ ) не описуються за допомогою формули (3.1) [100].

Легування базового термометричного матеріалу TiCoSb суттєво змінює характер температурних залежностей  $\ln(\rho(1/T))$  (рис. 3.24) вже за найменшої в концентрації Mn, *x*=001. Той факт, що на залежності  $\ln(\rho(1/T))$  чутливих елементів

на основі ТіСо<sub>0,99</sub>Мп<sub>0,01</sub>Sb присутня активаційна ділянка за високих температур вказує, що енергія Фермі  $\varepsilon_F$  лежить у забороненій зоні  $\varepsilon_g$ . Від'ємні значення  $\alpha(T,x)$  ТіСо<sub>0,99</sub>Мп<sub>0,01</sub>Sb (рис. 3.24, 3.25) вказують на розташування енергії Фермі  $\varepsilon_F$  на відстані ~6 меВ від зони провідності  $\varepsilon_C$  (рис. 3.26).

З іншого боку, на кривій  $\ln(\rho(1/T))$  ТіСо<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>Sb за низьких температур відсутня активаційна ділянка і провідність носить металічний характер [88, 101]. Така поведінка  $\ln(\rho(1/T))$  свідчить про появу у термометричному матеріалі значного числа донорів, які переважають концентрацію уведених акцепторів, та відсутність у напівпровідниковому матеріалі механізму стрибкової провідності. Поведінка питомого опору зумовлена перекриттям хвильових функцій електронів домішкових станів, а це робить зайвим механізм стрибкової провідності [109]. З рис. рис. 3.24 і 3.25 видно, що знак  $\alpha(T,x)$  термометричного матеріалу ТіСо<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>Sb є від'ємними у температурному діапазоні 80–400 К. Цей експериментальний факт не відповідає результатам моделювання електронної структури ТіСо<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>Sb (рис. 3.22), за якими у термометричному матеріалі концентрації акцепторів та донорів є близькими. Можна припустити, що у ТіСо<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>Sb присутня більша концентрація донорів, ніж акцепторів.



Рис. 3.25. Зміна  $\rho(x,T)$  (*a*) та  $\alpha(x,T)$  (*б*) термометричних матеріалів TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K
З ростом концентрації Мп у термометричному матеріалі ТіСо<sub>0,98</sub>Мn<sub>0,02</sub>Sb коефіцієнт термо-ерс  $\alpha(T,x)$  не змінює знак і відбувається ріст електроопору  $\rho(x,T)$ . Так, при *T*=80 K опір  $\rho(x,T)$  зріс від  $\rho(x=0.01)\approx341$  мкОм м до  $\rho(x=0.02)\approx2612$  мкОм м (рис. 3.25*a*), що вказує на зростання ступеня компенсації напівпровідникового термометричного матеріалу. На функціях перетворення ln( $\rho(1/T)$ ) за низьких температур виникає активаційна ділянка, що вказує на наявність механізму стрибкової провідності по домішкових донорних станах в околі рівня Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$ .

Той факт, що енергія Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  зазнала змін вказує на збільшення ступеня компенсації напівпровідника (зменшення різниці іонізованих донорів та акцепторів). Доказом цього є зміна енергії Фермі  $\varepsilon_{\rm F}$  у термометричному матеріалі TiCo<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>Sb, яка складає ~30 меВ від зони провідності  $\varepsilon_{\rm C}$  (рис. 3.26). Збільшення питомого опору  $\rho(x,T)$  у TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb за x=0.01–0.02 є доказом появи домішкових акцепторних станів як результат заміщення Co на Mn.

Генерування акцепторних станів у TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb супроводжується зменшення концентрації вільних електронів, які захоплюються акцепторами, що і є причиною росту  $\rho(x,T)$ . Однак результати експериментальних вимірювань  $\alpha(x,T)$  TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb показують (рис. 3.24 і 3.25*б*), що електрони є основними носіями електричного заряду. Таке у TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb може бути або у випадку одночасного генерування у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  за різними механізмами акцепторних та донорних станів, або присутні донори невідомого походження, яких більше за число акцепторів (*x*=0.02).

Максимум залежності питомого електроопору  $\rho(x,T)$  термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb (рис. 3.25*a*) вказує на різну швидкість появи донорних та акцепторних станів. Концентрація домішкових атомів Mn, яка припадає на максимум залежності  $\rho(x,T)$  TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb, відповідає однаковій швидкості генерування. Від'ємні значення  $\alpha(x,T)$  TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb (рис. 3.25*b*) свідчать про більшу концентрацію донорних станів, ніж акцепторних. Наприклад, за температури *T*=80 K у термометричний матеріал TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb необхідно увести концентрацію атомів Mn, *x*=0.02, щоб концентрації іонізованих акцепторних та донорних станів були близькими.

При збільшенні температури відбувається ріст концентрації вільних електронів у результаті іонізації глибоких донорних станів. Тепер, щоб урівноважити концентрації іонізованих акцепторних та донорних станів і на залежності  $\rho(x,T)$  з'явиться максимум потрібно легувати базовий термометричний матеріал TiCoSb більшою концентрацією домішкових атомів Mn (*x*=0.03) (рис. 3.25*a*) [100]. З іншого боку, поява екстремуму на  $\rho(x,T)$  TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb з температурою вказує на присутність у термометричному матеріалі двох механізмів генерування у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  домішкових донорних станів різної природи та глибини залягання відносно зони провідності  $\varepsilon_{C}$ .

Однак описані результати експериментальних досліджень термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb не узгоджуються з результатами моделювання DOS для упорядкованої структури (рис. 3.22). Адже при моделюванні припускали, що заміщення Co  $(3d^74s^2)$  на Mn  $(3d^54s^2)$  супроводжуватиметься генеруванням у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb акцепторних станів, які захоплять всі вільні електрони за *x*≈0.02. При цьому вільні дірки є основними носіями електричного заряду, що в експерименті дасть додатний знак-ерс  $\alpha$ .

Отже, у кристалічній структурі термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb проходять більш складніші зміни, ніж заміна Со на Мп. Як результат, у матриці напівпровідника TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb генеруються за різними механізмами акцепторні та донорні дефекти, які породжують відповідні енергетичні стани.

З температурних залежностей  $\ln(\rho(1/T))$  TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb вирахувано положення енергії Фермі  $\varepsilon_F$  напівпровідникового матеріалу. Так, за x=0.07 рівень Фермі  $\varepsilon_F$ впритул підійшов до краю зони провідності  $\varepsilon_C$  на відстань  $\varepsilon_F$ =1.8 меB, а за концентрації x=0.10 – на відстань  $\varepsilon_F$ =1.6 меB (рис. 3.26).



Рис. 3.26. Зміна значень енергій активації (1) та (2) ТіСо<sub>1-х</sub>Мп<sub>х</sub>Sb

Сам факт збереження у термометричному матеріалі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb за  $x \ge 0.07$  активаційних ділянок за високих та низьких температур вказує на компенсацію напівпровідника (існування іонізованих донорних та акцепторних станів). Оскільки рівень Фермі  $\varepsilon_F$  лежить біля зони провідності  $\varepsilon_C$ , то ступінь компенсації не є високою, а концентрація електронів є більшою за концентрацію дірок. Видається, що поведінки електрокінетичних та енергетичних властивостей TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb не є прогнозованою. Необхідно провести аналіз цієї ситуації.

При аналізі структурних властивостей чутливих елементів перетворювачів температури на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb було показано, що у кристалічній структурі TiCoSb одночасно присутні як вакансії (~1%) у позиції 4*a* атомів Ti, які генерують у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  акцепторні стани, так і додаткові атоми Co<sup>\*</sup> (~1%) у тетраедричних пустотах структури, які генерують донорні стани [87, 102]. Окрім того, було встановлено, що уведення в неупорядковану структуру базового TiCoSb атомів Mn упорядковує структуру. При цьому зникають наявні структурні дефекти у вигляді вакансій у позиції 4*a* атомів Ti, а також зникають у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  відповідні акцепторні стани. З іншого боку, Mn, займаючи вакансії у позиції 4*a* атомів Ti веде до появи донорних дефектів та відповідних донорних станів. При зайнятті Mn тетраедричних пустот термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb також

будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи та відповідні їм донорні стани.

дослідження термодинамічних, Отже, результатом комплексного структурних, енергетичних та електрокінетичних властивостей чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричного матеріалу TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb  $\epsilon$ встановлення механізмів одночасного генерування у забороненій зоні є, різної [102]. енергетичних станів природи Показано, ЩО уведення В неупорядковану кристалічну структуру базового термометричного матеріалу TiCoSb атомів Mn приводить до її упорядкування. Упорядкованість кристалічної структури термометричних матеріалів чутливих елементів на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb забезпечує відтворюваність їхніх термометричних характеристик. Вплив магнітного термометричні характеристики поля на чутливих елементів перетворювачів температури на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb практично відсутній, оскільки термометричні матеріали перетворювачів є парамагнетиками Паулі.

Показано, що легування базового напівпровідникового термометричного матеріалу TiCoSb домішковими атомами Mn одночасно генерує у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  домішкові акцепторні стани (заміщення Co на Mn) та різні домішкові донорні стани. Відношення кількості іонізованих акцепторних та донорних станів у TiCo<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb задає у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  відносно зон неперервних енергій.

На основі новітніх термометричних матеріалів TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb отримано лінійку чутливих елементів для термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів зі стабільними характеристиками у діапазоні 4.2÷1300 К. Можливість отримати за різних концентрацій домішкових атомів Mn високі значення питомого електроопору  $\rho(x,T)$  TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb дозволить реалізувати ефективні чутливі елементи термоперетворювачів опору. У свою чергу, високі значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x,T)$  TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb дозволить отримати вітки чутливих елементів термоелектричних термометрів (дві вітки термопари).

#### 3.5. Висновки Розділу 3

1. Уперше встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів опору і термоелектричних перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$  з покращеними метрологічними характеристиками. Досліджено часову стабільність властивостей отриманих термоелементів вимірюванням за температури T=80 К опору та термо-ерс у залежності від кількості циклів нагрівохолодження у діапазоні  $T=80\div1300$  К. За результатами досліджень встановлено, що після 21 термоциклу значення температури є стабільними у межах ±0,045 К, що дозволяє їхнє запровадження для температурних вимірювань.

### РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ОПОРУ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ, РЕАЛІЗОВАНИХ НА ОСНОВІ НОВІТНІХ ТЕРМОМЕТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Результати досліджень термодинамічних, структурних, енергетичних, електрокінетичних та магнітних властивостей термоперетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів, сформованих шляхом легування базового напівпровідникового матеріалу TiCoSb перехідними 3d-металами, показали стабільність кристалічної та електронної структур у температурному діапазоні  $T=4,2\div1300$  К, що забезпечило стабільність та відтворюваність електрофізичних характеристик термоперетворювачів, зокрема, значень опору та термо-ерс за наявності зовнішнього магнітного поля.

Олнією 3 головних переваг отриманих чутливих елементів термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів є можливість одним засобом вимірювати температуру у широкому діапазоні 4,2÷1300 К. Технологічні особливості отримання термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-</sub> TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb зокрема, процедура їхнього відпалювання за "Mo<sub>x</sub>CoSb та температури Т<sub>гом.</sub>=1300 К у вакуумованих кварцових ампулах протягом 720 годин матеріалів рівноважного термодинамічного для приведення до стану (гомогенізуюче відпалювання) визначають верхню межу температур використання чутливих елементів термоперетворювачів. Наявні технічні обмеження отримання температур, нижчих за температуру зрідженого гелію (Т=4,2 К), визначають нижню межу використання даних чутливих елементів.

Стабільність просторового розташування атомів у кристалічній структурі термометричних матеріалів чутливих елементів засобів вимірювання температури на основі Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb забезпечує <u>стабільність</u> та <u>відтворюваність</u> температурних вимірювань за температур 4,2÷1300 К. Адже стабільність кристалічної структури термометричних матеріалів чутливих елементів засобів вимірювання температури є запорукою стабільності їхньої

електронної структури, яка визначає електрокінетичні властивості матеріалу. Саме це забезпечує стабільність та відтворюваність термометричних характеристик чутливих елементів засобів вимірювання температури у діапазоні *T*=4,2÷1300 К, що підтверджують проведені експериментальні дослідження.

Нижче, як приклади, наведено результати досліджень та термометричні характеристики окремих перетворювачів температури, виготовлених на основі новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ . Легування базового напівпровідникового матеріалу TiCoSb 3*d*-металами Sc, Мо та Мп проводилось для отримання у чутливих елементах перетворювачів температури максимальні значення електроопору R та термо-ерс E за температур 4,2÷1300 K, що дозволило підвищити <u>чутливість</u> та <u>точність</u> температурних вимірювань.

# 4.1. Дослідження чутливих елементів термоперетворювачів опору, реалізованих на основі новітніх термометричних матеріалів

Основою чутливого елемента термоперетворювача опору є зразки 0,5×0,5×5 (мм<sup>3</sup>) з контактами з мідного/платинового дроту. Було отримано два варіанти чутливих елементів для термоперетворювачів опору: до 450 К (використано контактні провідники з міді) та до 1300 К (використано контактні провідники з платини).

Функції перетворення чутливого елементу термоперетворювачів за 4,2÷1300 К задаються інтерполяційними рівняннями  $R(T) = R_0(1 + B_1^*T + B_2^*T^2 + B_3^*T^3 + B_4^*T^4 + B_5^*T^5)$  Ом [1].

На рис. 4.1–4.3, як приклад, наведено функції перетворення чутливих елементів термоперетворювачів опору на основі термометричних матеріалів Ti<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb а також відповідні інтерполяційні рівняння R(*T*). На рис. 4.1*a* представлено функцію перетворення чутливого елемента термоперетворювача опору на основі термометричного матеріалу Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb, а на рис. 4.1*б* регулярні відхилення  $\delta$  функції перетворення R(*T*). Наведена залежність зміни з температурою значень електроопору R(*T*) чутливого елемента термоперетворювача опору на основі термометричного матеріалу Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb описується інтерполяційним рівнянням 5-го ступеня (рис. 4.1*a*) і є гладкою кривою. Коефіцієнт кореляції між результатами експериментальних вимірювань значень електроопору R(*T*) та залежністю, що описується інтерполяційним рівнянням, становить *C*=0.999 (рис. 4.1*a*, вставка). З результатів досліджень випливає, що залежність R(*T*) забезпечує однозначність вимірювань у діапазоні *T*=4,2÷1300 K, а температурний коефіцієнт опору становить 7,1·10<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>.



Рис. 4.1. Експериментальні залежності (1) та інтерполяційне рівняння (2) значень електроопору R (*a*) і регулярні відхилення δ (*б*) термоперетворювача опору на основі Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb

Функція перетворення чутливого елемента термоперетворювача опору R(T) на основі  $Ti_{0.99}Mo_{0.01}CoSb$  представлена на рис. 4.2*a*, а на рис. 4.2*b* її регулярні відхилення  $\delta$ . Наведена залежність R(T) описується інтерполяційним рівнянням 5-го порядку (рис. 4.2*a*), є гладкою кривою, що забезпечує однозначність вимірювань за  $T=4,2\div1300$  К. Коефіцієнт кореляції становить C=0.999 (рис. 4.2*a*, вставка).



Рис. 4.2. Експериментальні залежності (1) та інтерполяційне рівняння (2) значень електроопору R (*a*) і регулярні відхилення δ (*б*) термоперетворювача опору на основі Ti<sub>0.99</sub>Mo<sub>0.01</sub>CoSb

Функцію перетворення чутливого елемента термоперетворювача опору R(T)на основі термометричного матеріалу TiCo<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Sb та регулярні відхилення  $\delta$ показані на рис. 4.3. Представлену залежність R(T) задовільно описується інтерполяційним рівнянням 5-го порядку з коефіцієнтом кореляції *C*=0.999 і є гладкою кривою. Такий характер зміни значень електроопору R(T) чутливого елемента термоперетворювача опору на основі термометричного матеріалу TiCo<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Sb є гарантією однозначності температурних вимірювань у діапазоні *T*=4,2÷1300 K.

Отримані чутливі елементи термоперетворювачів опору із використанням новітніх термометричних матеріалів характеризуються високою чутливістю, їхній ТКО є набагато вищим, ніж ТКО переважної кількості металів, що традиційно використовуються в електротермометрії, але є меншим за ТКО класичних напівпровідників. Однак, необхідно зазначити, що з числа відомих мені термоперетворювачів опору на основі напівпровідникових матеріалів жоден з них не працює в діапазоні температур  $T=4,2\div1300$  К. Характеристики окремих

чутливих елементів термоперетворювачів опору на основі новітніх термометричних матеріалів наведено у табл. 4.1.



Рис. 4.3. Експериментальні залежності (1) та інтерполяційне рівняння (2) значень електроопору R (*a*) і регулярні відхилення δ (*б*) термоперетворювача опору на основі TiCo<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Sb

Таблиця 4.1

# Характеристики окремих чутливих елементів термоперетворювачів опору на основі новітніх термометричних матеріалів

Чутливі елементи термоперетворювачів опору (контакти платинові)		
Термометричний матеріал	ТКО, К-1	Діапазон вимірювань,
		К
Ti <sub>0.995</sub> Sc <sub>0.005</sub> CoSb	6,9.10-2	4,2÷1300
$Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$	7,1.10-2	4,2÷1300
Ti <sub>0.99</sub> Mo <sub>0.01</sub> CoSb	9,2.10-2	4,2÷1300
Ti <sub>0.98</sub> Mo <sub>0.02</sub> CoSb	9,4.10-2	4,2÷1300
TiCo <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Sb	1,1.10-1	4,2÷1300
TiCo <sub>0.99</sub> Mn <sub>0.01</sub> Sb	1,2.10-1	4,2÷1300

Дослідження часової та температурної стабільності характеристик чутливих елементів на основі новітніх термометричних матеріалів показали, що після 21 термоциклу значення температури, отримані з вимірювань опору є стабільними у межах  $\pm 0,045$  К (рис. 4.4). Це забезпечує відтворюваність їхніх характеристик.



Рис. 4.4. Дослідження стабільності характеристик чутливих елементів термоперетворювачів опору на основі термометричних матеріалів Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb (1) та TiCo<sub>0.99</sub>Mn<sub>0.01</sub>Sb (2) за температури *T*=80 К у залежності від кількості циклів *N* нагрівання-охолодження

# 4.2. Дослідження чутливих елементів термоелектричних перетворювачів, реалізованих на основі новітніх термометричних матеріалів

Наведені вище результати досліджень показали, що новітні термометричні матеріали  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$  можуть бути використані для побудови чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з високою чутливістю та стабільними і відтворюваними характеристиками у діапазоні  $T=4,2\div1300$  К. У свою чергу, запровадження термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ , які у залежності від концентрації домішкових атомів Sc можуть мати додатні або від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс, дозволяє отримати

термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії (дві вітки термопар з різними знаками).

Отримані термоелектричні перетворювачі на основі новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$  для вимірювання температур у діапазоні T=4,2÷450 К (низькотемпературні термоперетворювачі) та T=4,2÷1300 К (високотемпературні термоперетворювачі). У першому випадку основою чутливого елементу була сформована термоелектрична пара мідь-термометричний матеріал, а верхня межа застосування складає 450 К. У другому варіанті утворена термоелектрична пара платина-термометричний матеріал, або термометричний матеріал (1)-термометричний матеріал (2), а верхня температурна межа використання обмежена стабільністю структури термометричного матеріалу, яка обмежена температурою гомогенізуючого відпалювання матеріалу T<sub>гом</sub> ≤1300 К. Функції перетворення, а також статичні характеристики перетворення отриманих термоелектричних перетворювачів описуються інтерполяційним рівнянням E(T) =(A + B<sub>1</sub>T + B<sub>2</sub>T<sup>2</sup> + B<sub>3</sub>T<sup>3</sup> + B<sub>4</sub>T<sup>4</sup> + B<sub>5</sub>T<sup>5</sup>) мВ [1]. На рис. 4.5–4.9, як приклад, наведено функції перетворення чутливих елементів термоелектричних перетворювачів на основі термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb, a також відповідні інтерполяційні рівняння Е(Т).

На рис. 4.5*а* представлено функцію перетворення чутливого елемента термоелектричного перетворювача, у якого термоелектрична пара сформована з термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb з різним типом провідності, зокрема, Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb-Ti<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>CoSb. На рис. 4.5*б* показано регулярні відхилення  $\delta$  функції перетворення E(*T*). З рис. 4.5*а* видно, що залежність термо-ерс від температури E(*T*) термоелектричного перетворювача на основі Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb-Ti<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb описується інтерполяційним рівнянням 5-го степеня, є гладкою кривою, що забезпечує однозначність температурних вимірювань у діапазоні *T*=4,2÷1300 K.



Рис. 4.5. Експериментальні залежності (1) та інтерполяційне рівняння (2) значень термо-ерс E(*T*) (*a*) та регулярних відхилень δ (*б*) термоелектричного перетворювача на основі Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb-Ti<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>CoSb

Коефіцієнт кореляції між результатами експериментальних вимірювань значень термо-ерс E(T) та залежністю, що описується інтерполяційним рівнянням, становить C=0.999 (рис. 4.5*a*, вставка).



Рис. 4.6. Експериментальні залежності (1) та інтерполяційне рівняння (2) значень термо-ерс E(T) (a) та регулярних відхилень δ (б) термоелектричного перетворювача на основі Pt-Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb

На рис. 4.6*а* представлено функцію перетворення чутливого елемента термоелектричного перетворювача Pt-Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb, в якого термоелектрична пара сформована з платинового провідника та дослідженого матеріалу Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb. На рис. 4.6*6* показано регулярні відхилення  $\delta$  функції перетворення E(*T*). З рис. 4.6*a* видно, що залежність термо-ерс від температури E(*T*) термоелектричного перетворювача на основі Pt-Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb описується інтерполяційним рівнянням 5-го степеня, є гладкою кривою, що забезпечує однозначність вимірювань у діапазоні *T*=4,2÷1300 К. Коефіцієнт кореляції між результатами вимірювань значень термо-ерс E(*T*) та залежністю, що описується інтерполяційним рівнянням, становить *C*=0.999 (рис. 4.6*a*, вставка).



Рис. 4.7. Експериментальні залежності (1) та інтерполяційне рівняння (2) значень термо-ерс E(*T*) (*a*) та регулярних відхилень δ (*б*) термоелектричного перетворювача на основі Pt-Ti<sub>0.98</sub>Mo<sub>0.02</sub>CoSb

На рис. 4.7*а* представлено функцію перетворення чутливого елемента термоелектричного перетворювача Pt-Ti<sub>0.98</sub>Mo<sub>0.02</sub>CoSb, в якого термоелектрична пара сформована з провідника з Pt та термометричного матеріалу Ti<sub>0.98</sub>Mo<sub>0.02</sub>CoSb, а на рис. 4.7*б* показано регулярні відхилення  $\delta$  функції перетворення E(*T*).

З рис. 4.7*а* видно, що залежність термо-ерс від температури E(T) термоелектричного перетворювача на основі Pt-Ti<sub>0.98</sub>Mo<sub>0.02</sub>CoSb описується інтерполяційним рівнянням 5-го степеня, є гладкою кривою, що забезпечує однозначність вимірювань у діапазоні  $T=4,2\div1300$  К. Коефіцієнт кореляції між результатами вимірювань значень термо-ерс E(T) та залежністю, що описується інтерполяційним рівнянням, становить C=0.999 (рис. 4.7*a*, вставка).



Рис. 4.8. Експериментальні залежності (1) та інтерполяційне рівняння (2) значень термо-ерс E(T) (a) та регулярних відхилень δ (б) термоелектричного перетворювача на основі Pt-TiCo<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Sb

На рис. 4.8*а* представлено функцію перетворення чутливого елемента термоелектричного перетворювача Pt-TiCo<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Sb, в якого термоелектрична пара сформована з провідника з Pt та термометричного матеріалу. З рис. 4.8*a* видно, що залежність термо-ерс від температури E(T) даного термоелектричного перетворювача описуються інтерполяційним рівнянням 5-го степеня, є гладкою кривою, що забезпечує однозначність вимірювань у діапазоні температури  $T=4,2\div1300$  K. Коефіцієнт кореляції між результатами вимірювань значень термо-ерс E(T) та залежностями, що описується інтерполяційним рівнянням, становить C=0.999 (рис. 4.8*a*, вставки). Амплітуда зміни значень та термо-ерс E(T) чутливого

елементу термоперетворювача є достатньо високою і дозволяє з високою точністю реєструвати зміну температури. На рис. 4.8 $\delta$  показано регулярні відхилення  $\delta$  функцій перетворення E(*T*) чутливого елементу термоелектричного перетворювача Pt-TiCo<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Sb. Характеристики окремих чутливих елементів термоелектричних перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів наведено у табл. 4.2.

#### Таблиця 4.2

### Характеристики окремих чутливих елементів термоелектричних перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів

Чутливі елементи термоелектричних перетворювачів		
Термометричний матеріал	Діапазон вимірювань, К	
$Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb\text{-}Ti_{0.95}Sc_{0.05}CoSb$	4,2÷1300	
Pt-Ti <sub>0.995</sub> Sc <sub>0.005</sub> CoSb	4,2÷1300	
Pt-Ti <sub>0.98</sub> Mo <sub>0.02</sub> CoSb	4,2÷1300	
Pt-Ti <sub>0.99</sub> Mo <sub>0.01</sub> CoSb	4,2÷1300	
Pt-TiCo <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Sb	4,2÷1300	
Pt-TiCo <sub>0.99</sub> Mn <sub>0.01</sub> Sb	4,2÷1300	

Отримані чутливі елементи термоперетворювачів мають високу чутливість, а зміни термо-ерс у дослідженому діапазоні є більшими від відомих промислових термопар. На основі результатів електрокінетичних досліджень чутливих елементів із новітніх термометричних матеріалів, що мають як додатні, так і від'ємні значення термо-ерс, виготовлена термоелектрична пара чутливого елемента термоелектричного перетворювача Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb-Ti<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>CoSb.

Протягом року була досліджена часова стабільність ( $\Delta T$ ) характеристик окремих чутливих елементів термоелектричних перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів (рис. 4.9) шляхом вимірюванням за температури *T*=80 К значень термо-ерс у залежності від числа циклів нагрів-охолодження у діапазоні *T*=80÷1300 К. У результаті досліджень було встановлено, що після 21 термоциклу

електрокінетичні властивості чутливих елементів, є стабільними у межах ±0,045 К. Отже, отримані чутливі елементи термоелектричних перетворювачів володіють стабільними термометричними характеристиками.



Рис. 4.9. Дослідження стабільності характеристик термоелектричних перетворювачів Pt-Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb (1) та Pt-Ti<sub>0.99</sub>Mo<sub>0.01</sub>CoSb (2) за температури *T*=80 К від числа циклів *N* нагрів-охолодження

#### 4.3. Висновки Розділу 4

1. Розвинуто метод отримання серії чутливих елементів термоелектричних перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$  шляхом формування термоелектричної пари платина-термометричний матеріал та термометричний матеріал (1)-термометричний матеріал (2) електронного та діркового типів провідності, що розширяє діапазон температурних вимірювань та підвищує чутливість у ~5 разів.

2. Розвинуто метод отримання серії чутливих елементів термоперетворювачів опору з новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$  з термічно стабільними властивостями, що розширяє діапазон і підвищує точність температурних вимірювань. Температурний коефіцієнт опору (ТКО)

термоперетворювачів опору є набагато більшим, ніж ТКО металів. Окрім того, термоперетворювачі опору з традиційних напівпровідників не використовувалися для вимірювання високих температур.

#### ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі наведене обґрунтування та нове вирішення важливого науково-технічного завдання підвищення точності та стабільності температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні, що виявляється в отриманні чутливих елементів перетворювачів температури з новітніх термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb і TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками та запровадженням *сучасних методів* моделювання їхніх властивостей.

1. Розвинуто принципи отримання чутливих елементів перетворювачів температури з новітніх термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb і TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb з наперед заданими характеристиками шляхом запровадження лінеаризованого методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) для моделювання властивостей матеріалів термоперетворювачів, зокрема, структурних, термодинамічних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних. Запровадження циклічного покрокового корегування початкових умов моделювання властивостей термометричних матеріалів з параметрами експериментальних вимірювань функцій перетворювачів температури з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

2. Уперше встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів перетворювачів температури з покращеними метрологічними характеристиками на основі використання новітніх термометричних матеріалів Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb у температурному діапазоні 4,2÷1300 К. В температурному інтервалі 300÷1300 К упродовж року після проведення 25 термоциклів нагрів-охолодження досліджувалася відтворюваність характеристик отриманих чутливих термоелементів шляхом вимірювання електроопору та термо-ерс. Встановлено, що електроопір та термо-ерс були стабільними у межах ±0,017 К та ±0,028 К. Термометричні характеристики отриманих чутливих елементів перетворювачів температури, виготовлені з термометричних матеріалів Ti<sub>1</sub>.

<sub>x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb, Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb, можуть використовуватися у середовищі за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі.

3. Розвинуто метод отримання серії чутливих елементів термоелектричних перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ , шляхом побудови термоелектричних пар типу Ptтермометричний матеріал, а також термометричний матеріал (1)-термометричний матеріал (2), які мають електронний та дірковий типи провідності, що дозволяє підвищити термоелектричну чутливість у ~ 5 разів та розширити діапазон вимірювальних температур.

4. Розвинуто метод отримання серії чутливих елементів термоперетворювачів опору на основі новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  та  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ , що підвищує точність та розширяє діапазон вимірювальних температур одним термоперетворювачем - від 4,2 до 1300 К. Проведені дослідження часової стабільності підтверджують збереження термометричних характеристик протягом тривалого часу експлуатації. На відміну від традиційних матеріалів, нові термоперетворювачі опору демонструють здатність ефективно працювати в області високих температур.

5. Результати дисертаційного дослідження впроваджені та використовуються в ПрАТ НВО "Термоприлад", м. Львів, Акт про впровадження від 20.12.2024р.; АТ "Львівський хімічний завод", м. Львів, Акт про впровадження від 09.01.2025р.; ТОВ «Теплософт», м. Львів, Акт про впровадження від 23.03.2023р. та ТОВ «Репласт» м. Львів, Акт про впровадження від 24.04.2023р.; у навчальному процесі та при виконанні науково-дослідних робіт на кафедрі інформаційновимірювальних технологій Національного університету «Львівська політехніка», Акт про впровадження від 15.04.2025р.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Луцик Я.Т., Гук О.П., Лах О.І., Стадник Б.І. Вимірювання температури: теорія та практика: [монографія] – Львів : "Бескид Біт", 2006. – 560 с.

2. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Еремина А.К., Лах В.И., Луцик Я.Т., Пуцыло В.И., Стаднык Б.И., Ярышев Н.А. Температурные измерения : [довідник] – К., "Наукова думка", 1989. – 704 с.

3. Луцик Я.Т., Буняк Л.К., Рудавський Ю.К., Стадник Б.І. Енциклопедія термометрії. – Львів : Видавництво Національний університет «Львівська політехніка», 2003. – 428 с.

4. Дорожовець М., Мотало В., Стадник Б., Василюк В., Берек Р., Ковальчик А. Основи метрології та вимірювальної техніки. Том 1: [монографія]. Львів: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2005. – 532 с.

5. Orlova M.N. Resistance thermometry. Thermopedia. [Online]. Available <u>https://www.thermopedia.com/pt/content/1090/</u>

6. Мініатюрні кремнієві діодні та германієві резистивні термометри для вимірювання низьких температур / Венгер Є.Ф., Зенкін А.С., Козелло Н.Л., Колодич Б.П., Криницька Н.М., Кулик О.С., Мітін В.Ф., Неміш І.Ю., Холевчук В.В. // Фізика і хімія твердого тіла. Т. 11, №2, 2010. С. 499-505.

7. Review of Ge-GaAs Thermometers and Multisensors for Measurement of Temperature and Magnetic Field in Cryogenic Applications / Mitina V.F., Kholevchuka V.V., Boltovetsb N.S., Nemisha I.Yu., Mitina E.V., Vengera E.F., Pavesec F., McDonaldd P.C. and Ihase G.G. // Low Temperature Physics: 24th International Conference on Low Temperature Physics; American Institute of Physics, 2006. P.1595 – 1596.

8. Термоперетворювачі опору широкого застосування. Термоприлад. [Online]. Available: <u>https://thermo.lviv.ua/product-category/termoperetvoryuvachi-oporu/</u>

9. New Generation of Resistance Thermometers Based on Ge Films on GaAs Substrate
/ Boltovets N. S., Dugaev V. K., Kholevchuk V. V., McDonald P. C., Mitin V. F., Nemish
I. Yu., Pavese F., Peroni I., Sorokin P. V., Soloviev E. A., Venger E. F. // Temperature:

its measurement and control in science and industry, Volume 7, American Institute of Physics, 2003. P. 399-404.

10. Ge-on-GaAs film resistance thermometrs, cryogenic temperature sensors. Microsensor Research and Prodaction Company. [Online]. Available: <u>https://microsensor.com.ua/products/ge-on-gaas-film-resistance-thermometers/</u>

11. Sahul R., Tasovski V., Sudarshan T.S. Ruthenium oxide temperature sensors. Sensors and Actuators A125. 2006. P.358-362.

12. Chen Y.Y., Chen P.C., Tsai C.B., Suga K.I. Low-Magnetoresistance RuO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin-Film termomerer and its Application. Int J Thermophys. 2009. P. 316–324

13. Interchangeable Rox<sup>TM</sup>. Lake Shore cryotronics USA. [Online]. Available: <u>https://shop.lakeshore.com/default/temperature-products/temperature-</u>

sensors/interchangeable-rox.html

14. Коркішко М. Перспективи та застосування матеріалів для створення термоелектричних чутливих елементів. Вимірювальна техніка та метрологія. 2009. №70. С 132-140.

15. Thermocouple. Wikipedia: The Free Encyclopedia. [Online]. Available: <u>https://en.wikipedia.org/wiki/Thermocouple</u>.

16. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування: [монографія] – Львів, Львівська політехніка, 2011. – 488 с.

17. Ромака В.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів: монографія. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015. – 224 с.

18. Ромака В.А., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Ромака Л.П., Гук О.П., Ромака В.В., Микийчук М.М., Горинь А.М. Новітні термочутливі матеріали та перетворювачі температури: [монографія] – Львів, Львівська політехніка, 2020. – 612 с.

19. Матеріал для термопар і термоелементів : пат. 142784 Україна : МПК (2020.01)
С22С 13/00 (21). № и 2020 00297 (24) ; заявл. 20.01.2020 ; опубл. 25.06.2020, Бюл.
№ 12 (кн. 1). 3 с.

20. Стадник Ю.В. Вплив легування інтерметалічного напівпровідника *n*-ZrNiSn акцепторними домішками In на величину коефіцієнту термоелектричної потужності Z\* / Ю.В. Стадник, В.А. Ромака // Термоелектрика. – 2006. – № 4. – С. 28-37.

21. Стадник Ю.В. Особливості механізмів електропровідності напівпровідникового твердого розчину TiNiSn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub> / Ю.В. Стадник, В.А. Ромака // Термоелектрика. – 2007. – № 1. – С. 42-50.

22. Stadnyk Yu.V. Metal-insulator transition induced by changes in composition in  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  solid solution range / Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 400. – P. 29-32.

23. Romaka L.P. Peculiarity of metal–insulator transition due to composition change in semiconducting  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$  solid solution. I. Electronic structure calculations / L.P. Romaka, M.G. Shelyapina, Yu.V. Stadnyk, D. Fruchart, E.K. Hlil, V.A. Romaka // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 416. – P. 46-50.

24. Stadnyk Yu. Impurity band effect on  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$  conduction. Donor impurities / Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, M. Shelyapina, Yu. Gorelenko, L. Romaka, D. Fruchart, A. Tkachuk, V. Chekurin // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 421. – P. 19-23.

25. Fruchart D. Conductivity Mechanisms in Heavy-Doped *n*-ZrNiSn Intermetallic Semiconductors / D. Fruchart, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, V.F. Chekurin // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 438. – P. 8-14.

26. Ромака В.А. Особливості термоелектричного матеріалу *n*-ZrNiSn. I. Прогнозування термоелектричних характеристик при легуванні рідкісноземельними металлами / В.А. Ромака, Б.І. Стадник, В.В. Ромака, Р.В. Крайовський, Б.С. Кужель, А.М. Горинь // Термоелектрика. – 2009. – № 3. – С. 34-40.

27. Romaka V.A. Features of *n*-ZrNiSn intermetallic semiconductor heavily doped with the rare earth metals V.A. Romaka, D. Fruchart, E.K. Hlil, R.E. Gladyshevskii, D.

Gignoux, V.V. Romaka, B.S. Kuzhel, R.V. Krayjvskii // Semiconductors. – 2010. – Vol. 44. –№ 3. P. 307-316.

28. Romaka V.A. Features of the Conduction Mechanisms of the *n*-HfNiSn Semiconductor Heavily Doped with the Co Acceptor Impurity / V.A. Romaka, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, E.K. Hlil, V.Ya. Krayovsky, A. M. Horyn // Semiconductors. -2012. - Vol. 46. - N $_{2}$  9. - P. 1106-1113.

29. Romaka V.V. Peculiarites of Structural disorder in Zr- and Hf- Containing Heusler and Half-heusler Stanides / V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky // Intermetallics. – 2013. – Vol. 35. – P. 45-52.

30. Romaka V.A. Accumulation effect of Ni Atoms excess in Crystal Structure of n-ZrNiSn Intermetallic Semiconductor / V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, Yu.V. Stadnyk, E.K. Hlil, V.Ya. Krajovsky, A.M. Horyn // Semiconductors. – 2013. – Vol. 47. –  $N_{2}$  7. – P. 892-898.

31. Romaka V.A. Features of conduction mechanisms in *n*-HfNiSn semiconductor heavily doped with Rh acceptor impurity / V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, Yu.V. Stadnyk, E.K. Hlil, V.Ya. Krajovsky, A.M. Horyn // Semiconductors. – 2013. – Vol. 47. –  $N_{2}$  9. – P. 1145-1152.

32. Romaka V.A. Features of defect formation and electroconductivity mechanisms in HfNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Sn thermoelectric material / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, P. Rogl, L.P. Romaka, E.K. Hlil, V.Ya. Krayovsky, A.M. Horyn. // Journal of Thermoelectricity.– 2012. – №3. P. 22-31.

33. Romaka V.A. Parameter optimization of thermoelectric material based on *n*-ZrNiSn intermetsllic semiconductor / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, P. Rogl, V.V. Romaka, V.Ya. Krayovsky, O.I Lakh, A.M. Horyn // Journal of Thermoelectricity. – 2013. – №2. P. 51-60.

34. Стадник Ю.В. Особливості механизму провидності інтерметалічного напівпровідника *n*-ZrNiSn, сильнолегованого домішкою Lu / Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, Е.К. Гліль, В.В. Ромака, А.М. Горинь, В.Я. Крайовський // Журнал фізичних досліджень. – 2012. – Т. 16. – №3. – С. 3704-3711.

35. Ромака В.А. Виявлення механізму генерування структурних дефектів донорної природи в інтерметалічному напівпровіднику *n*-ZrNiSn / В.А. Ромака, П. Рогль, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, Е.К. Хліль, В.Я. Крайовський, А.М. Горинь, О.І. Лах // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 16. – № 1. – С. 62-69.

36. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Korzh R.O., Krayovskyy V.Ya., Horyn A.M. Features of band structure and conduction mechanisms of *n*-HfNiSn semiconductor, heavy doped with Ru. Semiconductors.  $-2014. - V.48. - N \ge 12. - P.$  1545–1551.

37. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Stadnyk Yu.V., Korzh R.O., Krayovskyy V.Ya., Kovbasyuk T.M. Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of *n*-HfNiSn Semiconductor Heavily Lu-Doped. Semiconductors. – 2015. – V. 49. –  $N_{2}$  3. – P. 290–297.

38. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Kaczorowski D., Nakonechnyy I.M., Goryn A.M. Mechanism of structural defects generation and peculiarities of band structure of  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  semiconductor. Semiconductors. – 2015. – V. 49. – No 8. – P. 985–991.

39. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Horyn A.M. Features of conduction mechanisms of heavy doped and compensated semiconductor  $V_{1-x}Ti_x$ FeSb. Semiconductors. – 2016. – V. 50. – N 7. – P. 860–867. 40. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Rogl P., Stadnyk Yu., Melnychenko N., Orlovskyy M., Krayovskyy V. Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Gd-Ni-Sb and Lu-Ni-Sb ternary systems. Journal of Solid State Chemistry. – 2016. – Vol. 239. – P. 145–152.

41. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V., Horyn A.M. Feature of band structure and conduction mechanisms of *n*-HfNiSn, heavily doped with Y. Semiconductors. -2017. - V. 51. - N 2. - P. 139-145.

42. Ромака В.А., Rogl P., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Корж Р.О., Горинь А.М., Крайовський В.Я., Лах О.І. Оптимізація параметрів нового термоелектричного матеріалу HfNiSn<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>. Термоелектрика. – 2014. – № 1. – С. 43–51.

43. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Корж Р.О., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Лах О.І. Структурні, енергетичні та кінетичні характеристики термоелектричного матеріалу Hf<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>NiSn. Термоелектрика. – 2014. – № 2. – С. 42–52.

44. Ромака В.А., Rogl P., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Корж Р.О., Kaczorowski D., Крайовський В.Я., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу VFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Sb. Термоелектрика. – 2014. – № 4. – С. 41–52.

45. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Корж Р.О., Горинь А.М. Особливості електронної структури та механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiSn. Термоелектрика. – 2014. – № 5. – С. 12–21.

46. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Лах О.І. Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу Hf<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>NiSn. Термоелектрика. – 2015. – № 4. – С. 30–38.

47. Ромака В.А., Рогль П.-Ф., Крайовський В.Я., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Качаровський Д., Горинь А.М. Дослідження особливостей механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу Hf<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>NiSn. Термоелектрика. – 2015. – № 6. – С. 44–52.

48. Ромака В.А., Rogl P., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Качаровський Д., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу TiNiSn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>. Термоелектрика. – 2016. – № 3. – С. 24–33.

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

50. Ромака В.А., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Горинь А.М. Дослідження термоелектричного матеріалу TiNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn. Термоелектрика. – 2016. – № 6. – С. 41–48.

51. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Корж Р.О., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Лах О.І. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn. Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Том 15. – № 2. – С. 325–330.

52. Ромака В.В., Рогль П., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Корж Р.О., Крайовський В.Я., Горинь А.М., Лах О.І. Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину Zr<sub>1+x</sub>Co<sub>1-x</sub>Sb. Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Том 15. – № 3. – С. 563–568.

53. Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Качаровський Д., Ромака Л.П., Корж Р.О., Крайовський В.Я., Горинь. А.М. Дослідження напівпровідникового твердого розчину V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb. I. Особливості кінетичних характеристик. Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Том 16. – № 1. – С. 111–114.

54. Ромака В.В., Рогль П., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Корж Р.О., Крайовський В.Я., Ковбасюк Т.М., Цигилик Н.В. Дослідження напівпровідникового твердого розчину V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb. II. Особливості кристалічної та електронної структур. Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Том 16. – № 2. – С. 335–340.

55. Ромака Л.П., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Качаровський Д., Горинь А.М. Дослідження структурних, енергетичних та кінечинних характеристик напівпровідників RNiSb (R = Gd, Lu). Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Том 17. – № 1. – С. 37–42.

56. Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Рогль П., Горинь А.М. Дослідження особливостей кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину Hf<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>NiSn. Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Том 17. – № 2. – С. 212–221.

57. Ромака Л.П., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Рогль Ф.-П., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик

твердого розчину Hf<sub>1-*x*</sub>Er<sub>*x*</sub>NiSn. Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Том 17. – № 4. – С. 552–558.

58. Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.А., Крайовський В.Я., Горинь А.М., Рикавець З.М. Особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик твердого розчину ZrNiSn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>. Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Том 18. – № 1. – С. 41–48.

59. Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.В., Крайовський В.Я., Рогль П., Горинь А.М. Дослідження електронної структури напівпровідникового твердого розчину ZrNiSn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>. Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Том 18. – № 2. – С. 187–193.

60. Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.А., Горинь А.М., Крайовський В.Я. Дослідження електрокінетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину ZrNi<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Sn. Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – Том 19. – № 1. – С. 21–28.

61. Крайовський В.Я. Розвиток фізичних основ термометрії із застосуванням нових чутливих елементів термоперетворювачів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук: спец. 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин. – К., 2019. – 296 с.

62. Ромака В.А. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників: дис. ...доктора техн. наук: спец. 05.11.04 / Ромака Володимир Афанасійович. – Л., 2008. – 366 с.

63. Kresse G., Hafner J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. Phys. Rev., B 47, 558–561.

64. Kresse G., Joubert D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Phys. Rev., B 59, 1758–1775.

65. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1976). Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77(18), 3865–8.

66. Monkhorst H.J., Pack J.K. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. Phys. Rev., B 13, 5188–5192.

67. Okhotnikov K., Charpentier T., Cadars S. (2016). Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals. J. Cheminform, 8(17), 1–15.

68. Vinet P., Rose J.H., Jr Ferrante J.S. (1989). Universal features of the equation of state of solids. J. Phys.: Condens. Matter., 1, 1941–1964.

69. Gulans A., Kontur S., Meisenbichler C., Nabok D., Pavone P., Rigamonti S., Sagmeister S., Werner U., Draxl C. (2014). Exciting – a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory. J. Phys.: Condens Matter., 26, 363202, 1–24.

70. Nag B.R. (1996). Electron Transport in Compound Semiconductors. Berlin: Springer Verlag.

71. Mahan G.D. and Sofo J.O. (1996). The best thermoelectric. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 93 7436.

72. Scheidemantel T.J., Ambrosch-Draxl C., Thonhauser T., Badding H.V., and Sofo J.O. (2003). Transport coefficients from first-principles calculations. Phys. Rev., B 68, 125210.

73. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). Firstprinciples investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys. Phys. Rev. B 52, 188–209

74. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). Calculated Electronic Properties of Metals. NY: Pergamon Press.

75. Pecharsky V.K., Zavalij P.Yu. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York: Springer. – 2005. – 713 p.

76. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S. CSDuniversal program package for single crystal or powder structure data treatment. 12<sup>th</sup> Eur. Crystallogr. Meeting, Collect. Abstr. – 1989. – Vol. 3. – P. 155.

77. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. Mater. Sci. Forum EPDIC7, Proc. – 2001. – Vol. 378-381. – P. 118–123.

78. Gelato L.M., Parthé E. STRUCTURE TIDY - a Computer Program to Standardize Crystal Structure Data. J. Appl. Crystallogr. – 1987. – Vol. 20. – P. 139-143.

79. Momma K., Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. J. Appl. Crystallogr. – 2008. – Vol. 41. – P. 653-658.

80. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: [монографія]. М.: Высшая школа, 1987. – 240 с.

81. Крайовський В.Я. Чутливі елементи термоперетворювачів на основі напівпровідникового матеріалу *n*-HfNiSn: дис. ...кандидата техн. наук: спец. 05.11.04 / Крайовський Володимир Ярославович. – К., 2014. – 153 с.

82. Features of structural, energy, electrokinetic and magnetic characteristics of  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  thermoelectric material / V. Romaka, Y. V. Stadnyk, L. P. Romaka, V. Krayovskyy, V. Romaka, A. Horyn, M. B. Konyk, I. M. Romaniv, M. Rokomanyuk // Термоелектрика = Journal of Thermoelectricity. 2019. № 1. C. 25–41. URL: <u>http://jte.ite.cv.ua/index.php/jt/issue/view/16.</u>

83. Дослідження термометричного матеріалу Ті<sub>1-х</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb. Кінетичні, енергетичні та магнітні характеристики / В. Я. Крайовський, М. В. Рокоманюк, В. Ромака, Ю. В. Стадник, Л. Ромака, А. Горинь // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2019. Вип. 80, № 4. С. 16–22. DOI: <a href="https://doi.org/10.23939/istcmtm2019.04.016">https://doi.org/10.23939/istcmtm2019.04.016</a>.

84. Investigation of thermometric material Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb. Modeling of characteristics / V. Krayovskyy, M. Rokomanyuk, V. Romaka, A. Horpenuk, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2020. Вип. 81, №1. С. 9–15. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/istcmtm2020.01.009</u>.

85. Дослідження твердого розчину Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>NiSn / А.М. Горинь, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, Р. Є. Гладишевський, В. А. Ромака, М.В. Рокоманюк // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : матеріали всеукр. наук. конф. (19 квіт. 2023 р., Житомир). 2023. С. 49–50.

86. Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Ромака В.В., Горинь А.М., Рокоманюк М.В. Синтез та електрокінетичні властивості твердого розчину заміщення Er<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb.

Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : збірник матеріалів V Всеукраїнської наукової конференції, Житомир, 15 квітня 2021 р. 2021. С. 185–186. 87. Особливості моделювання характеристик термометричного матеріалу Er<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / В. 3. 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: <u>https://doi.org/10.32403/2411-9210-</u> 2022-1-47-191-199.

of semiconductive thermoelectric 88. Investigation material Er<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Y. V. Stadnyk, L. P. Romaka, A. Horyn, V. V. Romaka, M. V. Rokomanuk, V. Z. Pashkevych // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем : матеріали, Івано-Франківськ, 11-16 жовтня, 2021. 2021. С. 88.

89. Експериментальні дослідження термоелектричного матеріалу Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, Л.П. Ромака, А. М. Горинь, В.З. Пашкевич, М.В. Рокоманюк // Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології : матеріали II Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Україна, 1–3 червня 2022 р. 2022. С. 84–86.

90. Моделювання характеристик термоелектричного матеріалу Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Л.П. Ромака, В. А. Ромака, Ю.В. Стадник, А.М. Горинь, В.З. Пашкевич, М.В. Рокоманюк, П.Ю. Демченко // Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології : матеріали II Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Україна, 1-3 червня 2022 р. 2022. С. 99–102.

91. Рокоманюк М. В. Моделювання характеристик чутливих елементів перетворювачів температури на основі матеріалу Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb // Інформаційновимірювальні технології ІВТ-2022 : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф., 09–10 листоп. 2022 р., Львів. 2022. С. 115–116.

92. Експериментальні дослідження твердого розчину Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. А. Ромака, А. М. Горинь, П. Ю. Демченко, В. З. Пашкевич, М. В. Рокоманюк // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : матеріали VI Всеукр. наук. конф., 5 жовт. 2022 р., м. Житомир. 2022. С. 50–51.

93. Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.А., Горинь А.М., Демченко П.Ю., Пашкевич В.З., Рокоманюк М.В. Моделювання характеристик твердого розчину Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції, 5 жовтня 2022 р., м. Житомир. 2022. С. 47–48.

94. Крайовський В. Я., Рокоманюк М. В., Ромака В. А. Нові підходи у моделюванні чутливих елементів термоперетворювачів // Міжнародна конференція метрологів МКМ'2019 (XXIII міжнародний семінар метрологів МСМ'2019) : тези доповідей, до 100-річчя кафедри інформаційно-вимірювальних технологій (Львів, 10–12 вересня 2019 р.). 2019. С. 128.

95. Дослідження чутливих елементів термоперетворювачів на основі нового термометричного матеріалу Lu<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSb / В. Я. Крайовський, М. В. Рокоманюк, Н. М. Лужецька, В. А. Ромака, В. З. Пашкевич, Ю. Стадник, Л. Ромака, А. Горинь // Інформаційно-вимірювальні технології ІВТ-2022 : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф., 09–10 листоп. 2022 р., Львів. 2022. С. 88.

96. Дослідження напівпровідникового твердого розчину TiNi<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Sn /
Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. А. Ромака, В. Я. Крайовський, А. М. Горинь, М.В.
Рокоманюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2020. Вип. 61, ч. 1.
С. 114–124. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.30970/vch.6101.114</u>.

97. Investigation of Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb semiconducting solid solution / Y. V. Stadnyk, V. Romaka, A. Horyn, V. Krayovskyy, I. Romaniv, M. Rokomanyuk // Фізика і хімія твердого тіла = Physics and Chemistry of Solid State. 2020. Т. 21, № 1. С. 73–81. DOI: <u>https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.73-81</u>.

98. Дослідження кінетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі Ті<sub>1-х</sub>Мо<sub>х</sub>CoSb / В. Я. Крайовський, М. В. Рокоманюк, В. А. Ромака, Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, А. Горинь // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2019. Вип. 80, №3. С. 28–33. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/istcmtm2019.03.028</u>.

99. Horyn A., Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Rokomanyuk M., Krayovskyy V. Features of electrical conductivity mechanisms of the Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb solid solution.

Crystal chemistry of intermetallic compounds : collected abstracts of the XIV International conference, Lviv, Ukraine, 22–26 September 2019. 2019. P. 132.

100. Kinetic and energetic performances of thermometric material TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb: modelling and experiment / V. Krayovskyy, V. Pashkevych, M. Rokomanyuk, P. Garanuk, V. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2021. Вип. 82, № 1. С. 19–25. DOI: https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.01.019.

101. Енергетичні та електрокінетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb / Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. А. Ромака, М. Б. Коник, В. З. Пашкевич, А. М. Горинь, М. В. Рокоманюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2021. Вип. 62. С. 88–98. DOI: http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.088.

102. Горинь А., Ромака В., Стадник Ю., Ромака Л., Рокоманюк М. Дослідження напівпровідникового твердого розчину TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb. Львівські хімічні читання – 2021 : збірник наукових праць XVIII Наукової конференції (м. Львів, травень 31 – червень 2, 2021 р.). 2021. С. Н10.

103. Stadnyk Yu., Romaka L., Romaka V.A., Horyn A., Krayovskii V., Klyzub P., Rokomanyuk M. Study of semiconducting thermoelectric material  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb.}$  *Physics and Chemistry of Solids*: book of abstracts XXII International Seminar, Ukraine, Lviv, June 17-19, 2020. Lviv, 2020. P. 35.

104. Features of structural, thermodynamic, energetic, kinetic and magnetic characteristics of  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  solid solution / V. A. Romaka, Y. V. Stadnyk, L. P. Romaka, A. M. Horyn, V. Z. Pashkevych, M. V. Rokomanuk // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем : матеріали, Івано-Франківськ, 11–16 жовтня, 2021. 2021. С. 87.

105. Studies of thermometric material Lu<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSb / V. Pashkevych, V. Krayovskyy, M. Rokomanyuk, P. Garanuk, V. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, D. Fruchart // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2022. Вип. 83, № 1. С. 10–16. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/istcmtm2022.01.010</u>.

106. Experimental study of the Y-Cu-Ge system at 870 K / M. Konyk, L. Romaka, P. Demchenko, V. Romaka, V. Krayovskyy, M. Rokomanyuk // Chemistry & Chemical Technology. 2020. Vol. 14,  $N_{2}$  2. – P. 177–184. DOI: https://doi.org/10.23939/chcht14.02.177.

107. Sensitive elements of temperature converters based on HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn thermometrical material / V. Krayovskyy, M. Rokomanyuk, N. Lujetska, V. Pashkevych, V. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2023. Vol. 84, № 1. Р. 11–17. DOI: https://doi.org/10.23939/istcmtm2023.01.011.

108. Особливості структурних та електрокінетичних властивостей твердого розчину HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn / А. Горинь, Л. Ромака, Ю. Стадник, В. А. Ромака, В. З. Пашкевич, М. В. Рокоманюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2023. Вип. 64. С. 128–135. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.30970/vch.6401.128</u>.

109. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников: [монографія]. – М.: Наука, 1979. – 416 С.

110. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. – 658 с.

111. Дослідження властивостей напівпровідникового твердого розчину Lu1xVxNiSb / Ю. В. Стадник, Л.П. Ромака, В. В. Ромака, А. М. Горинь, В. А. Ромака, М. В. Рокоманюк // Львівські хімічні читання – 2023 : зб. наук. пр. XIX Наук. конф., Львів, 29–31 трав. 2023 р. 2023. С. H42.

### Додаток А

«ЗАТВЕРДЖУЮ» Голова правління – Генеральний лиректор ПрАТ НВО «Гермоприлад» Назарій ГУК «20 » Дюде р. 2024 р.

#### про впровадження результатів дисертаційного дослідження Рокоманюк М.В. «Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів»

АКТ

Представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин (152 – метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка)

Цим актом підтверджується, що основні результати наукових досліджень, отримані при виконанні дисертаційної роботи Рокоманюк Марією Василівною, використовуються у ПрАТ НВО «Термоприлад» при розробленні конструкцій низки прецизійних первинних перетворювачів температури.

Представлені автором чутливі елементи термометрів опору на основі новітніх термометричних матеріалів  $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$ ,  $Ti_{0.99}Mo_{0.01}CoSb$ ,  $TiCo_{0.98}Mn_{0.02}Sb$ ,  $Zr_{1.05}Co_{0.95}Sb$  та термоелектричні перетворювачі на основі  $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$ - $Ti_{0.95}Sc_{0.05}CoSb$ , Pt- $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$ , Pt- $Ti_{0.998}Mo_{0.02}CoSb$ , Pt- $TiCo_{0.98}Mn_{0.02}Sb$ , Pt- $Zr_{1.05}Co_{0.95}Sb$  виявили високу точність, стабільність та відтворюваність термометричних характеристик у широкому температурному діапазоні в умовах зовнішнього магнітного поля, електромагнітних полів та при високому рівні механічних вібрацій.

Використання запропонованих дисертантом наукових і технічних рішень, при створенні первинних засобів вимірювання температури, дає змогу розширити діапазон, підвищує точність та надійність температурних вимірювань, що при серійному виробництві дозволяє у майбутньому отримати значний економічний ефект.

Depenmel menuirment



#### про впровадження результатів дисертаційної роботи Рокоманюк М.В. на тему «Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів»

поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 – метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка

Даним актом підтверджується, що в АТ «Львівський хімічний завод» використовуює засоби вимірювання температури у широкому температурному діапазоні, розроблені Рокоманюк Марією Василівною, для визначення температурних режимів ємностей з реактивами, для моніторингу керування різних хімічних процесів, для температурного контролю при зберіганні і транспортуванні зріджених газів (азот, аргон, вуглекислий газ, кисень технічний і медичний).

Особливо слід відзначити ефективність використання чутливих елементів термоперетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів, а саме:

- термометрів опору на остові Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb, Ti<sub>0.99</sub>Mo<sub>0.01</sub>CoSb, TiCo<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Sb, Zr<sub>1.05</sub>Co<sub>0.95</sub>Sb
- термоелектричних перетворювачів на основі Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb-Ti<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>CoSb, Pt-Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb, Pt-Ti<sub>0.98</sub>Mo<sub>0.02</sub>CoSb, Pt-TiCo<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Sb, Pt-Zr<sub>1,05</sub>Co<sub>0,95</sub>Sb

Представлені термоперетворювачі виявили високу точність та стабільність при вимірюванні кріогенних температур, на характеристики яких практично не впливають зовнішні магнітні поля, мають високу стійкість до механічних вібрацій.

Начальник ВТК-лабораторії

Нивеес Угрин Ірина Михайлівна


про впровадження результатів дисертаційного дослідження «Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів» Рокоманюк Марії Василівни

на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 – метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка

Результати наукових досліджень отримані при виконанні дисертаційної роботи Рокоманюк М.В. були впроваджені у технологічні процеси переробки пластмас для контролю температурних режимів роботи литтєвих прес-форм "тримач громовідводу" та фільєр "труба 90" і "ринва 110".

Термоелектричні перетворювачі Pt-Ti<sub>0.99</sub>Mo<sub>0.01</sub>CoSb, Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb-Ti<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>CoSb та термометри опору на основі Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb, Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb запроваджено для контролю температури у технологічних процесах виробництва виробів "тримача громовідводу" з поліаміду-6 та "труби 90" і "ринви 110" з полівінілхлориду. Згадані засоби температурних вимірювань у виробничому процесі виявили високу точність, стабільність та відтворюваність термометричних характеристик в умовах агресивного середовища в широкому температурному діапазоні переробки полімерів.

Директор ТОВ Репласт



Балдін М.Ю.



#### АКТ

про впровадження результатів та рекомендацій дисертаційної роботи Рокоманюк М.В.

«Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів»

на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 – метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка

Комісія в складі:

Директора Дулі І.В

Головного інженера Пізнака Б.І.

даним актом підтверджує, що основні результати наукових досліджень, отримані при виконанні дисертаційної роботи Рокоманюк М.В., використовувались при визначенні температурних режимів теплових насосів типу «повітря-вода».

Заслуговують особливу увагу термоелектричні перетворювачі на основі Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb-Ti<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>CoSb та термометри опору на основі Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>CoSb які виявили необхідну точність, та високу стійкість до механічних вібрацій.

Запровадження розроблених Рокоманюк М.В. нових чутливих елементів термоперетворювачів підвищує рівень контролю за робочими параметрами теплових насосів та системи теплопостачання в цілому, а в умовах більш тривалого їх використання показують стабільність та відтворюваність термометричних характеристик.

Директор Дуля I.В (Лананана) Головний інженер Пізнак Б.І.

A

### ЗАТВЕРДЖУЮ



АКТ

про впровадження в навчальний процес результатів дисертаційної роботи

#### РОКОМАНЮК Марії Василівни

«Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів»

представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка (галузь знань 15 Автоматизація та приладобудування)

Даним актом підтверджую, що дисертаційне наукове дослідження РОКОМАНЮК Марії Василівни «Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів» виконувались нею на кафедрі інформаційновимірювальних 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 Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb та Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb" (2020-2024 рр., № 0120U100693).

Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи впроваджені у навчальний процес кафедри інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету «Львівська політехніка» під час викладання дисциплін «Проектування вимірювальних приладів» та «Сенсори випробувальних систем», а також при проведенні науково-дослідних робіт.

Завідувач каф. ІВТ, д.т.н., професор

Тетяна БУБЕЛА

# Публікації, які відображають основний зміст дисертації Публікації у журналах, що індексуються у SCOPUS:

1. Features of structural, energy, electrokinetic and magnetic characteristics of  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  thermoelectric material / V. Romaka, Y. V. Stadnyk, L. P. Romaka, V. Krayovskyy, V. Romaka, A. Horyn, M. B. Konyk, I. M. Romaniv, **M. Rokomanyuk** // Термоелектрика = Journal of Thermoelectricity. 2019. № 1. C. 25–41. URL: <u>http://jte.ite.cv.ua/index.php/jt/issue/view/16</u>. Особистий внесок: визначення задачі дослідження, моделювання кристалічної структури та розподілу електронної густини чутливих елементів на основі  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ .

2. Investigation of Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb semiconducting solid solution / Y. V. Stadnyk, V. Romaka, A. Horyn, V. Krayovskyy, I. Romaniv, **M. Rokomanyuk** // Фізика і хімія твердого тіла = Physics and Chemistry of Solid State. 2020. Т. 21, № 1. С. 73–81. DOI: <u>https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.73-81</u>. Особистий внесок: визначення задачі дослідження, моделювання структурних характеристик чутливих елементів на основі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb.

3. Experimental study of the Y-Cu-Ge system at 870 K / M. Konyk, L. Romaka, P. Demchenko, V. Romaka, V. Krayovskyy, **M. Rokomanyuk** // Chemistry & Chemical Technology. 2020. Vol. 14, № 2. – P. 177–184. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/chcht14.02.177</u>. Особистий внесок: теоретичний аналіз механізмів електропровідності.

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

4. Дослідження кінетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі Ті<sub>1-х</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb / В. Я. Крайовський, **М. В. Рокоманюк**, В. А. Ромака, Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, А. Горинь // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2019. Вип. 80, №3. С. 28–33. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/istcmtm2019.03.028</u>. Особистий внесок:

математичне моделювання, та експериментальні вимірювання кінетичних та енергетичних характеристик чутливих елементів на основі Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb.

5. Дослідження матеріалу Кінетичні, термометричного Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb. енергетичні та магнітні характеристики / В. Я. Крайовський, М. В. Рокоманюк, В. Ромака, Ю. В. Стадник, Л. Ромака, А. Горинь // Вимірювальна техніка та метрологія 2019. Вип. 80, 4. C. 16–22. міжвідом. наук.-техн. зб. № DOI: https://doi.org/10.23939/istcmtm2019.04.016. Особистий внесок: моделювання магнітної сприйнятливості методом Фарадея та експериментальні вимірювання температурних залежностей чутливих елементів на основі  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ .

6. Investigation of thermometric material Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb. Modeling of characteristics / V. Krayovskyy, M. Rokomanyuk, V. Romaka, A. Horpenuk, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. Вип. наук.-техн. зб. 2020. 81. **№**1. C. 9–15. DOI: Особистий https://doi.org/10.23939/istcmtm2020.01.009. внесок: теоретичні дослідження, моделювання термодинамічних властивостей чутливих елементів на основі  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ .

7. Дослідження напівпровідникового твердого розчину TiNi<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Sn / Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. А. Ромака, В. Я. Крайовський, А. М. Горинь, **М.В. Рокоманюк** // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2020. Вип. 61, ч. 1. С. 114–124. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.30970/vch.6101.114.</u> Особистий внесок: теоретичні дослідження, розрахунок розподілу густини електронних станів, моделювання поведінки рівня Фермі, ширини забороненої зони та кінетичних характеристик.

8. Кіпеtіc and energetic performances of thermometric material TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb: modelling and experiment / V. Krayovskyy, V. Pashkevych, **M. Rokomanyuk**, P. Garanuk, V. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2021. Вип. 82, № 1. С. 19–25. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/istcmtm2021.01.019</u>. Особистий внесок: визначення задачі дослідження, моделювання структурних та енергетичних характеристик чутливих елементів на основі TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb.

9. Енергетичні та електрокінетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину TiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb / Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. А. Ромака, М. Б. Коник, В. З. Пашкевич, А. М. Горинь, М. В. Рокоманюк // Вісник Львівського 2021. 62. університету. Серія хімічна. Вип. C. 88–98. DOI: http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.088. Особистий внесок здобувача: експериментальні вимірювання електрокінетичних та енергетичних характеристик чутливих елементів на основі  $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ .

10. Studies of thermometric material  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb / V$ . Pashkevych, V. Krayovskyy, **M. Rokomanyuk**, P. Garanuk, V. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, D. Fruchart // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2022. Вип. 83, № 1. С. 10–16. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/istcmtm2022.01.010</u>. *Особистий внесок: визначення задачі дослідження, теоретичний аналіз механізмів електропровідності, моделювання електронної структури*.

11. Особливості моделювання характеристик термометричного матеріалу Er<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>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: <u>https://doi.org/10.32403/2411-9210-</u> <u>2022-1-47-191-199</u>. Особистий внесок: проведення розрахунків електронної структури, розподілу густини електронних станів, функції локалізації електрона.

12. Sensitive elements of temperature converters based on HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn thermometrical material / V. Krayovskyy, **M. Rokomanyuk**, N. Lujetska, V. Pashkevych, V. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn // Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідом. наук.-техн. зб. 2023. Vol. 84, № 1. Р. 11–17. DOI: <u>https://doi.org/10.23939/istcmtm2023.01.011</u>. Особистий внесок: моделювання функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів опору в температурному діапазоні 4,2 – 1000 К.

13. Особливості структурних та електрокінетичних властивостей твердого розчину HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn / А. Горинь, Л. Ромака, Ю. Стадник, В. А. Ромака, В. З. Пашкевич, **М. В. Рокоманюк** // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2023. Вип. 64. С. 128–135. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.30970/vch.6401.128.</u>

Особистий внесок: теоретичні дослідження, моделювання електронної структури.

## Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

14. Крайовський В. Я., Рокоманюк М. В., Ромака В. А. Нові підходи у моделюванні чутливих елементів термоперетворювачів // Міжнародна конференція метрологів МКМ'2019 (XXIII міжнародний семінар метрологів МСМ'2019) : тези доповідей, до 100-річчя кафедри інформаційно-вимірювальних технологій (Львів, 10–12 вересня 2019 р.). 2019. С. 128. Особистий внесок: моделювання кінетичних характеристик чутливих елементів.

15. Features of electrical conductivity mechanisms of the Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>CoSb solid solution / A. Horyn, V. A. Romaka, Y. Stadnyk, L. Romaka, M. Rokomanyuk, V. Krayovskyy // Crystal chemistry of intermetallic compounds : collected abstracts of the XIV International conference, Lviv, Ukraine, 22–26 September 2019. 2019. P. 132. *Особистий внесок: теоретичні дослідженнях чутливих елементів на основі*  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ .

16. Study of semiconducting thermoelectric material Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSb / Y. Stadnyk, L. Romaka, V.A. Romaka, A. Horyn, V.Y. Krayovskyy, P. Klyzub, **M. Rokomanyuk** // XXII International seminar on physics and chemistry of solids : book of abstracts, June 17-19, 2020, Lviv, Ukraine. 2020. P. 35. *Особистий внесок: дослідження магнітних характеристик*.

17. Дослідження напівпровідникового твердого розчину ТіСо<sub>1-х</sub>Мn<sub>x</sub>Sb / А. Горинь, В. А. Ромака, Ю. Стадник, Л. Ромака, М. В. Рокоманюк // Львівські хімічні читання – 2021 : збірник наукових праць XVIII Наукової конференції (м. Львів, травень 31 – червень 2, 2021 р.). 2021. С. Н10. Особистий внесок: дослідження впливу легування напівпровідників на зміну структурних, енергетичних, кінетичних та магнітних характеристик.

18. Синтез та електрокінетичні властивості твердого розчину заміщення Er<sub>1- x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Ю. В. Стадник, Л.П. Ромака, В. В. Ромака, А.М. Горинь, **М. В. Рокоманюк** // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : збірник матеріалів V Всеукраїнської наукової конференції, Житомир, 15 квітня 2021 р. 2021. С. 185–186. Особистий внесок: дослідження структурних характеристик чутливих елементів на основі новітніх термометричних матеріалів.

19. Features of structural, thermodynamic, energetic, kinetic and magnetic characteristics of Lu<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSb solid solution / V. A. Romaka, Y. V. Stadnyk, L. P. Romaka, A. M. Horyn, V. Z. Pashkevych, **M. V. Rokomanuk** // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем : матеріали, Івано-Франківськ, 11–16 жовтня, 2021. 2021. С. 87. *Особистий внесок: моделювання електронної структури та аналіз механізмів електропровідності*.

20. Investigation of semiconductive thermoelectric material Er<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Y. V. Stadnyk, L. P. Romaka, A. Horyn, V. V. Romaka, **M. V. Rokomanuk**, V. Z. Pashkevych // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем : матеріали, Івано-Франківськ, 11–16 жовтня, 2021. 2021. С. 88. *Особистий внесок: дослідження термодинамічних характеристик*.

21. Експериментальні дослідження термоелектричного матеріалу Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, Л.П. Ромака, А. М. Горинь, В.З. Пашкевич, **М.В. Рокоманюк** // Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології : матеріали ІІ Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Україна, 1–3 червня 2022 р. 2022. С. 84–86. Особистий внесок: дослідження температурних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс чутливих елементів.

22. Моделювання характеристик термоелектричного матеріалу Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Л.П. Ромака, В. А. Ромака, Ю.В. Стадник, А.М. Горинь, В.З. Пашкевич, **М.В. Рокоманюк**, П.Ю. Демченко // Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології : матеріали II Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Україна, 1-3 червня 2022 р. 2022. С. 99–102. *Особистий внесок: розрахунок розподілу густини* електронних станів (DOS) та ентальпії змішування новітнього термметричного матеріалу чутливих елементів термоперетворювачів.

23. Моделювання характеристик твердого розчину Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В. А. Ромака, А.М. Горинь, П. Ю. Демченко, В.З. Пашкевич, **М.В. Рокоманюк** // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції, 5 жовтня 2022 р., м. Житомир. 2022. С. 47– 48. Особистий внесок: дослідження механізмів електропровідності чутливих елементів за різних концентрацій домішки.

24. Експериментальні дослідження твердого розчину Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb / Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. А. Ромака, А. М. Горинь, П. Ю. Демченко, В. З. Пашкевич, **М. В. Рокоманюк** // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : матеріали VI Всеукр. наук. конф., 5 жовт. 2022 р., м. Житомир. 2022. С. 50–51. *Особистий внесок: дослідження температурних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс чутливих елементів.* 

25. Рокоманюк М. Моделювання характеристик чутливих елементів перетворювачів температури на основі матеріалу Lu<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb // Інформаційновимірювальні технології ІВТ-2022 : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф., 09–10 листоп. 2022 р., Львів. 2022. С. 115–116. Особистий внесок: моделювання структурних, термодинамічних, кінетичних характеристик чутливих елементів.

26. Дослідження чутливих елементів термоперетворювачів на основі нового термометричного матеріалу Lu<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSb / В. Я. Крайовський, **М. В. Рокоманюк**, Н. М. Лужецька, В. А. Ромака, В. З. Пашкевич, Ю. Стадник, Л. Ромака, А. Горинь // Інформаційно-вимірювальні технології ІВТ-2022 : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф., 09–10 листоп. 2022 р., Львів. 2022. С. 88. *Особистий внесок: моделювання механізмів електропровідності чутливих елементів термоперетворювачів*.

27. Дослідження твердого розчину Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>NiSn / А.М. Горинь, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, Р. Є. Гладишевський, В. А. Ромака, **М.В. Рокоманюк** // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : матеріали всеукр. наук. конф. (19 квіт. 2023 р., Житомир). 2023. С. 49–50. *Особистий внесок: дослідження структури та моделювання структурних характеристик*.

28. Дослідження властивостей напівпровідникового твердого розчину Lu1-xVxNiSb / Ю. В. Стадник, Л.П. Ромака, В. В. Ромака, А. М. Горинь,

В. А. Ромака, **М. В. Рокоманюк** // Львівські хімічні читання – 2023 : зб. наук. пр. XIX Наук. конф., Львів, 29–31 трав. 2023 р. 2023. С. Н42. Особистий внесок: дослідження крисалічної та електронної структури, вимірювання магнітної сприйнятливості чутливих елементів.

## Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

29. Матеріал для термопар і термоелементів : пат. 142784 Україна : МПК (2020.01) С22С 13/00 (21). № и 2020 00297 (24) ; заявл. 20.01.2020 ; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 12 (кн. 1). 3 с. Особистий внесок: експериментальні дослідження температурних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс в діапазоні температур 80-400 К.