

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

РОКОМАНЮК МАРІЇ ВАСИЛІВНИ

на тему *«Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів»*, представлену на здобуття

наукового ступеня **доктора філософії**

за спеціальністю 152 – Метрологія та інформаційно-вимірвальна техніка

(галузь знань 15 – Автоматизація та приладобудування)

Актуальність теми.

Дисертаційна робота Рокоманюк М.В. присвячена розробленню нових чутливих елементів термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками з новітніх напівпровідникових матеріалів, встановлення основних закономірностей функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів та розроблення принципів керування ними шляхом запровадження сучасних методів моделювання властивостей, зокрема, лінійного методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT), що дозволило розширити діапазон температурних вимірювань, підвищити їх точність та стабільність характеристик засобів вимірювання на базі запропонованих новітніх матеріалів у широкому діапазоні температури.

Відомо, що стабільність та відтворюваність кінетичних властивостей перетворювачів температури, зокрема, термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів залежить від стабільності кристалічної та електронної структур матеріалів, з яких вони виготовлені. Зрозуміло, що мінімізація неконтрольованих змін термометричних характеристик перетворювачів температури є можливою при запровадженні нових напівпровідникових матеріалів та фізичних принципів оптимізації їхніх властивостей, а також сучасних методів моделювання цих властивостей.

У даному контексті дисертаційне дослідження Рокоманюк М.В. заслуговує на увагу, а розроблення нових чутливих елементів термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками з досліджених новітніх напівпровідникових матеріалів, а також запровадження сучасних методів моделювання їхніх властивостей є актуальним науково-технічним завданням та має значний потенціал для практичного застосування.

А тому можна констатувати, що дисертаційне дослідження «Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів» є актуальним і доцільним як в аспекті розуміння природи фізичних процесів у чутливих елементах перетворювачів температури на основі напівпровідникових матеріалів, так і при отриманні та впровадженні нових

та ефективних чутливих елементів для роботи у широкому температурному діапазоні.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження Рокоманюк М.В. полягає в обґрунтуванні та вирішенні важливого науково-технічного завдання підвищення точності та стабільності температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні шляхом 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 покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками та запровадженням сучасних методів моделювання їхніх властивостей.

До основних наукових здобутків Рокоманюк М.В. можна віднести такі:

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 та циклічного покрокового корегування 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 $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ у широкому діапазоні температури.

3. Розвинуто метод забезпечення термічної стабільності 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 розширює діапазон та підвищує точність вимірювань температури.

Результати дисертаційного дослідження Рокоманюк М.В. мають важливе практичне значення для створення науково-технологічних засад моделювання та отримання нових чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів зі стабільними і відтворюваними характеристиками у широкому діапазоні температури, що знайшли впровадження 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 науково-дослідних робіт на кафедрі

інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету «Львівська політехніка», Акт про впровадження від 15.04.2025р.

Основні наукові результати Рокоманюк М.В. достатньою обґрунтовані, а їхня достовірність не викликає сумнівів, оскільки результати теоретичних досліджень отримано моделюванням властивостей чутливих елементів перетворювачів температури та підтверджені експериментальними вимірюваннями. Авторка дисертації зрозуміло окреслила мету роботи, логічно сформулювала завдання дослідження та шляхи і методи їхнього виконання. Достовірність практичної частини дисертації підтверджена відповідними актами впровадження.

Апробація основних наукових положень та прикладних аспектів дисертаційної роботи Рокоманюк М.В. виконана шляхом доповідей та обговорень на низці міжнародних та вітчизняних науково-технічних конференцій.

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання виконано в повному обсязі, здобувачка повною мірою оволоділа методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності..

Дисертаційна робота написана українською мовою. Викладення матеріалу можливо охарактеризувати логічністю подання на змістовному та фактологічному рівнях.

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.

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

У першому розділі проведено огляд сучасних методів та засобів температурних вимірювань із 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. 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.

Проведений аналіз методів та засобів температурних вимірювань дозволив Рокоманюк М.В. сформулювати науково-технічне завдання дисертаційного дослідження, мету та визначити конкретні задачі, вирішення яких дозволили досягти поставленої мети.

Другий розділ присвячений опису теоретичних та експериментальних методів дослідження, що використані в роботі. Моделювання властивостей чутливих елементів термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів полягло в отриманні математичних моделей їхніх кристалічної та електронної структур, термодинамічних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей.

Для цього Рокоманюк М.В. провела експрес-моделювання електрокінетичних властивостей (функцій перетворення) новітніх термометричних матеріалів на предмет їхньої придатності для виготовлення чутливих елементів перетворювачів температури шляхом запровадженням розрахунків методом Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) (пакет програм AkaiKKR).

Моделювання властивостей чутливих елементів термоперетворювачів проведено лінеаризованим методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) у межах теорії функціоналу густини (Density Functional Theory (DFT)).

Комплекс експериментальних досліджень властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів містив:

- рентгеноструктурні та рентгеноспектральні дослідження використано для отримання структурних параметрів, фазового складу та однорідності хімічного складу поверхні матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів;

- вимірювання температурних залежностей електроопору ρ та термо-ерс α чутливих елементів перетворювачів температури;

- для визначення магнітного стану матеріалів чутливих елементів вимірювалася питома магнітна сприйнятливість $\chi_{\text{пит.}}$ методами Фарадея ($80 \div 300$ K) та SQUID ($4,2 \div 300$ K);

- дослідження термодинамічних властивостей матеріалів чутливих елементів проводили методом диференційної скануючої калориметрії (DSC) та термогравіметричного аналізу (TGA).

Результати експериментальних досліджень чутливих елементів було використано як реперні точки для порівняння з результатами моделювання властивостей матеріалів термоперетворювачів, що дозволило внести відповідні уточнення параметрів, які використано як початкові умови моделювання властивостей. Це дозволило Рокоманюк М.В. запропонувати розвиток принципів отримання чутливих елементів перетворювачів температури з новітніх термометричних матеріалів $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{CoSb}$ і $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ з наперед заданими характеристиками (функціями перетворення) та в кінцевому результаті

сприяло підвищенню точності моделювання і отриманню чутливих елементів перетворювачів температури з покращеними метрологічними та експлуатаційними властивостями.

Отже, використані Рокоманюк М.В. сучасні методи моделювання та експериментальних вимірювань властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів є підтвердженням достовірності 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 та Mn. У результаті проведених досліджень чутливих елементів термоперетворювачів опору та термоелектричних перетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{CoSb}$ та $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ було отримано лінійку нових чутливих елементів для електрорезистивної та термоелектричної термометрії зі стабільними та відтворюваними властивостями у широкому температурному діапазоні. Комплексні дослідження структурних, термодинамічних, енергетичних, електрокінетичних та магнітних властивостей чутливих елементів дали змогу Рокоманюк М.В. встановити умови, за яких електрокінетичні характеристики є прогнозованими та стабільними до температурних та часових змін.

У залежності від типу та концентрації домішкових атомів Sc, Mo та Mn було отримано термометричні матеріали з додатними та від'ємними знаками термо-ерс, що дозволило Рокоманюк М.В. отримати лінійку термоелектричних перетворювачів (отримати вітки термопари з різними знаками).

За результатами досліджень авторкою встановлено, що після 21 термоциклу значення електроопору та термо-ерс були стабільними у межах $\pm 0,017 \text{ K}$ та $\pm 0,028 \text{ K}$, що дозволяє їхнє запровадження для температурних вимірювань. Термометричні характеристики отриманих чутливих елементів перетворювачів температури, виготовлені з термометричних матеріалів $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{CoSb}$ та $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, можуть використовуватися у середовищі за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі.

У четвертому розділі представлено результати дослідження реалізації та термометричні характеристики окремих чутливих елементів перетворювачів температури, що виготовлені на основі новітніх термометричних матеріалів $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{CoSb}$ та $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. Основою чутливого елементу термоперетворювача опору, отриманого Рокоманюк М.В., були зразки прямокутної форми розмірами $0,5 \times 0,5 \times 5 \text{ (мм}^3\text{)}$, до яких лазерним зварюванням приєднані контакти платиного або мідного дроту. Було отримано два варіанти чутливих елементів термоперетворювачів опору: до 450 K (використано контактні провідники з міді) та до 1300 K (використано контактні провідники з платини).

У залежності від знаку термо-ерс термометричного матеріалу формувалася термоелектрична пара платина(Pt)-термометричний матеріал або платинорід-термометричний матеріал, яка була основою чутливого елементу термоелектричного перетворювача для вимірювання температури за 4.2–1300 К. На основі результатів кінетичних досліджень чутливих елементів, які володіють як додатними, так і від’ємними значеннями термо-ерс, була сформована термоелектрична пара термометричний матеріал (1)-термометричний матеріал (2), придатні для вимірювання у широкому температурному діапазоні.

У результаті досліджень, описаних у четвертому розділі Рокоманюк М.В. обґрунтовано 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. Також 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.

У додатках наведені акти впровадження результатів дисертаційного дослідження та перелік публікацій авторки за темою роботи.

В цілому, дисертація Рокоманюк М.В. оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», характеризується завершеністю, зрозумілою структурою і логічною послідовністю викладення матеріалів теоретичних та експериментальних досліджень. Висновки у розділах, а також загальні висновки відповідають отриманим у дисертації науковим і практичним результатам.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

За темою дисертації 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.

Публікації здобувачки виконані на високому науковому рівні, фактів порушення принципів академічної доброчесності не виявлено. Використання текстів інших авторів мають належні посилання на відповідні джерела.

Таким чином, основні наукові результати, описані в дисертаційній роботі, повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Зауваження до тексту дисертації

1. У роботі стверджується, що моделювання властивостей матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів шляхом запровадження розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль FLAPW на відміну від використаного раніше метода KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) дозволило підвищити точність моделювання, межі існування та використання матеріалів термоперетворювачів тощо. Однак, не зрозумілим, за рахунок чого отримується такий суттєвий позитивний ефект моделювання властивостей.

2. Кристалічна структура досліджених та використаних термометричних матеріалів на основі сполуки TiCoSb є такою ж, як досліджених раніше сполук TiNiSn , ZrNiSn та HfNiSn , які містять тетраедричні пустоти, що займають ~24% їхнього об'єму і здатні захоплювати атоми легуючої домішки, що приводить до не відтворюваності термометричних властивостей чутливих елементів на їхній основі. То на якій основі стверджується, що «підвищено точність та стабільність температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні»?

3. На основі яких міркувань авторка стверджує про стабільність кристалічної структури чутливих елементів, а відтак і стабільність їхніх властивостей за різних температур? Адже у роботі не наведені результати структурних досліджень за різних температур. Однак авторка стверджує, що стабільність роботи отриманих чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів є результатом стабільності їхньої кристалічної структури у широкому температурному діапазоні.

4. У дисертаційній роботі дослідження властивостей матеріалів чутливих елементів перетворювачів температури проводилися на масивних зразках, а при дослідженні чутливих елементів термоелектричних перетворювачів використано провідник термометричного матеріалу, отриманий волочінням. При цьому в термометричному матеріалі генеруються структурні дефекти, які змінюють його властивості. У який спосіб це було враховано?

5. У другому розділі детально описано засоби експериментальних вимірювань та процесів моделювання, а також їхнє метрологічне забезпечення. У той же час на графіках експериментальних досліджень та моделювань властивостей відсутня інформація про невизначеності.

6. У тексті дисертаційної роботи зустрічаються стилістичні та граматичні помилки.

Висновок

Наведені вище зауваження та побажання жодним чином не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи Рокоманюк М.В., що виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної

доброочесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого отримані особисто здобувачем та вирішують важливе науково-технічне завдання підвищення точності та стабільності температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні.

Вважаю, що дисертація «Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів» відповідає спеціальності 152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка (галузь знань 15 – Автоматизація та приладобудування) та вимогам Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, зі змінами), а її авторка **Рокоманюк Марія Василівна** заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 15 Автоматизація та приладобудування за спеціальністю 152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка.

Офіційний опонент,

доктор технічних наук, старший дослідник,
заступниця директора з наукової роботи
Інституту загальної енергетики НАН України,
завідувачка відділу моніторингу та діагностики
об'єктів енергетики (м. Київ)



Світлана КОВТУН