**Ромака Володимир Афанасійович. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників : Дис... д-ра наук: 05.11.04 – 2008**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Ромака В.А. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників.**– Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2008.  На основі фізичних моделей електронної та кристалічної структур, електрокінетичних та магнетних характеристик інтерметалічних напівпровідників встановлені закономірності функцій перетворення резистивних та термоелектричних інтерметалічних напівпровідникових елементів та можливість керування ними як екологічно чистих термометричних матеріалів для електрорезистивної та термоелектричної термометрії з однозначними залежностями та високим значенням питомого електроопору та термо-ЕРС. Показано, що керованість електрокінетичними характеристиками термометричних матеріалів на основі інтерметалічних напівпровідників здійснюється шляхом їх легування. Вперше показано, що легування інтерметалічних напівпровідників суттєво впливає на їх кристалічну структуру. Показано, що при прогнозуванні електрокінетичних властивостей термометричних матеріалів шляхом розрахунку розподілу електронної густини для отримання однозначних залежностей та максимальних значень термо-ЕРС і питомого електроопору необхідно врахувати локальну аморфізацію напівпровідників. Вперше здійснений розрахунок розподілу електронної густини з врахуванням локальної аморфізації. Реалізовані термочутливі елементи з використанням інтерметалічних напівпровідників для електрорезистивних та термоелектричних термометрів. | |
| |  | | --- | | У дисертаційній роботі наведене обґрунтування та нове вирішення наукової прикладної проблеми підвищення точності та надійності вимірювання температури, що виявляється у створені науково-технологічних засад отримання термометричних матеріалів, елементів та засобів вимірювання температури з використанням інтерметалічних напівпровідників як первинних перетворювачів температури.  1. На основі фізичних моделей електронної та кристалічної структур, електрокінетичних та магнетних характеристик інтерметалічних напівпровідників встановлені закономірності функцій перетворення резистивних та термоелектричних інтерметалічних напівпровідникових елементів та можливість керування ними як екологічно чистих термометричних матеріалів для електрорезистивної та термоелектричної термометрії з однозначними залежностями та високим значенням питомого електроопору та термо-ЕРС.  2. Із аналізу температурних залежностей термо-ЕРС та питомого електроопору нелегованих інтерметалічних напівпровідників *р*-TiCoSb, *n*-ZrNiSn та *n*-TiNiSn, а також при легуванні *р*-TiCoSb домішками V, Ni та Cu, *n*-ZrNiSn - домішками Sc, Dy, In, Mn, Fe, Со, Cu, Sb та *n*-TiNiSn - домішками Sc та In вперше показано, що інтерметалічні напівпровідники можуть бути основою для створення екологічно чистих термоелементів термоелектричних та електрорезистивних термометрів. Вперше реалізовані термочутливі елементи засобів вимірювання температури з використанням сильнолегованих інтерметалічних напівпровідників.  3. Показано, що керованість електрокінетичними характеристиками термометричних матеріалів на основі інтерметалічних напівпровідників здійснюється шляхом їх легування. Вперше встановлено, що кристалічні структури сполук TiCoSb, ZrNiSn та ТіNiSn є неупорядкованими, кристалографічні позиції атомів Ті, Со, Zr та Ni зайняті на ~ 90 96 %, що призводить до неоднозначності термометричних характеристик TiCoSb, ZrNiSn та ТіNiSn при високих температурах через зайняття вакансій неконтрольованими домішками. Вперше показано, що контрольоване легування інтерметалічних напівпровідників донорними і/або акцепторними домішками впливає на їх кристалічну структуру шляхом зайняття домішковими атомами вакансій кристалографічних позицій і дозволяє отримати однозначні залежності термометричних характеристик.  4. Показано, що при прогнозуванні термометричних характеристик інтерметалічних напівпровідників шляхом розрахунку розподілу електронної густини (DOS) для отримання однозначних залежностей і максимальних значень термо-ЕРС та питомого електроопору необхідно врахувати локальну аморфізацію напівпровідників. Висновок про локальну аморфізацію інтерметалічних напівпровідників підтверджений результатами досліджень електрокінетичних та магнетних характеристик: зміна знаку коефіцієнту термо-ЕРС при переході метал-діелектрик та магнетне упорядкування на діелектричній стороні переходу відповідають критерію Мотта про наявність структурного неупорядкування. Вперше здійснений розрахунок розподілу електронної густини з врахуванням локальної аморфізації. Розрахунок DOS для випадків упорядкованого та неупорядкованого розташування атомів у вузлах елементарної комірки Ti1-xVxCoSb дає протилежні результати щодо характеру дрейфу рівня Фермі при зміні концентрації домішки. Для випадку упорядкованої структури – монотонний дрейф рівня Фермі у напрямку зони провідності та осцилюючий характер руху рівня Фермі при врахуванні локальної аморфізації.  5. Встановлені умови отримання термометричних метеріалів на основі інтерметалічних напівпровідників з однозначними залежностями та максимальними значеннями термо-ЕРС та питомого електроопору при їх легуванні донорними і/або акцепторними домішками. Визначені фактори контрольованого впливу на глибину залягання рівня Фермі, встановлені межі легування та умови переходу провідності діелектрик-метал, головним з яких є зміна ступеню компенсації напівпровідника шляхом відповідного його легування. Показано, що найбільші значення термо-ЕРС та електроопору термометричних матеріалів напівпровідників досягаються на діелектричній стороні переходу.  6. На основі аналізу температурних та концентраційних залежностей питомого опору, коефіцієнту термо-ЕРС інтерметалічних напівпровідників показано, що у сильнолегованому та компенсованому напівпровіднику значення енергій активації *e*1a та*e*3a, отримані з температурних залежностей коефіцієнту термо-ЕРС, пов’язані з енергетичними характеристиками флуктуації зон неперервних енергій. Вперше оцінені енергетичні характеристики флуктуації: амплітуда та глибина її дрібномасштабної флуктуації (тонка структура флуктуації). Показано, що зміна значень амплітуди великомасштабної флуктуації (1) узгоджується із зміною значень амплітуди потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації (3): чим більшою є амплітуда великомасштабної флуктуації, тим глибшою є потенціальна яма дрібномасштабної флуктуації (3). Має місце кореляція між глибиною потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації (3) та ступенем заповнення потенціальної ями (3): чим більша глибина ями, тим більшою є енергія активації стрибкової провідності; при наявності неглибоких потенціальних ям стрибкова провідність відсутня. Показано, що співставлення енергетичних характеристик флуктуації зон неперервних енергій термометричного матеріалу дозволяє прогнозовано отримувати та використовувати матеріал лише з експоненціальними змінами електроопору та лінійними змінами термо-ЕРС, забезпечуючи високу чутливість засобів вимірювання температури у широкому температурному діапазоні.  7. На прикладі повністю компенсованого напівпровідника ZrNiSn1-*x*In*x*, *х* = 0,02, вперше показано, що рівень Фермі розташовується посередині забороненої зони на мінімумі густини станів. Таке легування термометричного матеріалу є умовою отримання максимально можливих значень електроопору та термо-ЕРС, а максимальна амплітуда флуктуації зон неперервних енергій такого напівпровідника рівна половині ширини забороненої зони.  8. Рекомендувати інтерметалічні напівпровідники для використання як термометричні елементи засобів вимірювання температури. | |