УДК 53.082.62

Стадник Б.І., Яцишин С.П.

Стадник Б.І.

Національний університет "Львівська політехніка", вул. Бандери 12, Львів, 79013 Україна

Яцишин С.П.

ТЕРМОМЕТРИЧНІ ШУМИ ТА МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРРИСТИКИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТЕРМОМЕТРІВ

Розглядаються можливості використання термоелектричної термометрії для потреб нанотехнологій. Лінійні розміри термометрів і виміряних об'єктів мають бути співмірними. Специфічна група явищ набирає ваги в нанозразках у зв'язку зі зростаючою роллю поверхневої енергії і її градієнту. Це призводить до зміни інтенсивності термометричних шумів і визначає підстави формування метрологічних характеристик сенсорів та їх впливних факторів, що зрештою впливають на точність вимірювання.

Ключові слова: термоелектричний термометр, термометричні шуми, нанотехнології, метрологічні характеристики

Opportunities of thermoelectric thermometry are considered for the purpose of nanotechnology. Linear dimensions of thermometers have to be commensurable with those of the measured objects. The specific group of phenomena seems to become valid in nanopatterns due to the growing role of surface energy and its gradient. It changes the intensity of thermometric noise and forms the basis for sensor performance and their influence factors that affect measurement precision.

Key words: thermoelectric thermometry, thermometric noise, nanotechnology, metrological characteristics.

Вступ

Посилений розвиток мікроелектроніки та нанотехнологій передбачає значне покращення ефективності використання енергії чипів, що неможливо, по-перше, без подальшого поступу в області термоелектричного перетворення розсіяної електроенергії, по-друге, без вимірювання на місці температури цих самих чіпів за допомогою вмонтованих сенсорів. Найпростіші з них є термоелектричні сенсори. Зрозуміло, що розміри останнього мають відповідати розмірам об'єктів вимірювання, до прикладу польового транзистора (англ. термін – wrap-around gate CNTFET) з затвором у вигляді карбонової нанотрубки (довжини ~ 100 нм і діаметром ~ 20 нм)

Ці вимірювальні прилади термоелектричного генезису є абсолютно новими, і їх робота на розмірних межах наноелектроніки, очевидно, створює низку проблем, головними з яких є: а) необхідність вивчення наскільки концепція "температури" може бути описана загальноприйнятими фізичними, термодинамічними та електродинамічними підходами [2]; б) потребу подальшого розвитку на нанорівні основ термоелектрики та особливо підходу вихрових термоелектричних струмів [3]; в) створення нового класу термоелектричних субстанцій з нанорозподіленою просторовою неоднорідністю [4]; г) встановлення та

впровадження стандартів у фізичних одиницях, що базуються на фундаментальних константах речовини [5]; д) оновлення термодинаміки в напрямку розгляду сил поверхневого натягу та інших, що призвело до появи нанотермодинаміки [6].

Мета цієї роботи – вивчення основних принципів розвитку високоточних термоелектричних термометрів для цілей нанотехнологій на основі дослідження факторів впливу, викликаних флуктуаційно-дисипаційними явищами в термометричній речовині, що проявляються у вигляді термометричних шумів (або ж вихрових термоелектричних струмів).

Дослідження в термоелектричній термометрії: теорія і експеримент

Ми довели застосовність статистико-термодинамічного підходу до проблеми стабільності термоЕРС. Нова термодинамічна сила у вигляді градієнта механічних напружень була розглянута в [7]. Тоді залучення статистичної термодинаміки нерівноважних процесів показує доцільність розвитку об'єднавчого підходу у вивченні функцій впливу, викликаних складними процесами передавання тепла, заряду тощо, на характеристики термометричних речовин термоелектричних термометрів, що діють як численні технологічні та експлуатаційні фактори (фактори збурення). За тривалого використання термометричної речовини вона переводиться у термодинамічний стан, близький до ледь нестабільного стаціонарного стану. Проте процеси перенесення в термометричній речовині призводять до виникнення флуктуацій електричного генезису (тобто до появи термометричних шумів) у зв'язку зі зміною термодинамічного стану і, таким чином, до зміни метрологічних характеристик, а відтак до підвищення інструментальної складової невизначеності метрологічної характеристики термоелектричного термометра.

Зазначені шуми покладено в основу формування функції перетворення та її впливних факторів (рис. 1). Щоб уникнути кореляційних ефектів різних факторів впливу, що є важливе, оскільки гарантує точність в галузі метрології, метрологічно передбачено систему вибору непов'язаних факторів, якими вважаються термодинамічні величини [8]. Флуктуаційно-дисипаційна теорема, що відноситься до термодинаміки, включаючи необоротну, може бути застосована і до наноматеріалів і термочутливих речовин. Рівняння Найквіста, поєднуючи спектральну густину енергії електричних шумів у межах певного діапазону частот і електричного опору, розглядається як окремий випадок цієї теореми.

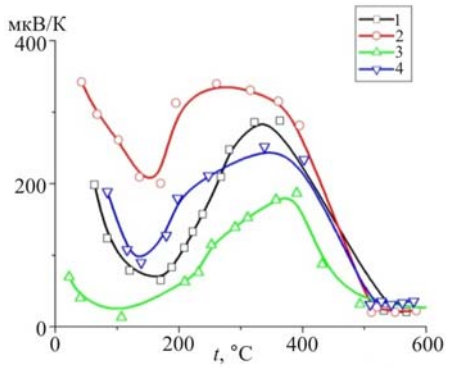

Рис.1. Коефіцієнт термоЕРС α телуру, легованого 1.1% (1) і 1.5% (2) цинку і 1.1% (3) і 1.5% (4) галію та їх зміни при плавленні (вище 400°С).

Тоді залучення статистичної термодинаміки нерівноважних процесів підкреслює доцільність об'єднавчого підходу до вивчення функцій впливу, зумовлених складними процесами перенесення щодо вивчення дії на термометричні субстанції термоелектричних термометрів низки технологічних та експлуатаційних факторів як факторів збурення. Проте в цих речовинах процеси перенесення флуктуації електричного генезису (тобто термометричні шуми), що виникають у зв'язку зі зміною термодинамічного стану, призводять

до змін метрологічних характеристик і, отже, до підвищення невизначеності показів термоелектричних термометрів.

Враховуючи класичні електротеплові явища в провідному середовищі, які становлять основу термоелектричних явищ, отримуємо систему 3 рівнянь із 3 невідомими за наявності електричного й теплового перенесень, а також пов'язаних з ними масоперенесення в розглядуваній термодинамічній системі термометричної речовини. Конкретніше, розглядається термоЕРС (або пов'язана з нею величина), що виникає в досить довгому й тонкому провіднику, що знаходиться в термічно неоднорідному середовищі. Три складові нижче розглянутих трьох рівнянь, що описують потоки тепла I_h, заряду I_e і маси I_m, виводяться із таких рівнянь:

$$\begin{cases} I_e = -L_{11}\nabla\varphi - \dfrac{L_{12}}{T}\nabla T - L_{13}\nabla\left(\dfrac{\mu}{T}\right) \\ I_h = -L_{21}\nabla\varphi - \dfrac{L_{22}}{T}\nabla T - L_{23}\nabla\left(\dfrac{\mu}{T}\right), \\ I_m = -L_{31}\nabla\varphi - \dfrac{L_{32}}{T}\nabla T - L_{33}\nabla\left(\dfrac{\mu}{T}\right) \end{cases} \tag{1}$$

де теплова дифузія описується коефіцієнтами $L_{23} = L_{32}$. Коефіцієнти $L_{13} = L_{31}$ стосуються електродифузії, що відсутня під час вимірювання термоЕРС за допомогою компенсаційного методу, коли $I_e = 0$. Електроперенесення застосовується, коли необхідно звести до мінімуму похибки термоелектричних термометрів, наприклад, на атомних електростанціях, де, по суті, здійснити їх метрологічну перевірку неможливо. Загалом, розв’язок рівняння для потоку електроперенесення термометра отримується у вигляді функції перетворення:

$$I_e = k_1\left[e^2 E_l - eT\nabla\left(\frac{\mu}{T}\right)\right] - \frac{e}{T}k_2\nabla T = 0. \tag{2}$$

Тут $k_1; k_2; k_3$ – кінетичні коефіцієнти. З отриманням напруженості електричного поля вздовж термоелектродів, E_l:

$$E_l = \frac{k_2 - k_1\mu}{ek_1T}\nabla T + \frac{1}{e}\nabla\mu = \alpha\nabla T + \frac{1}{e}\nabla\mu, \tag{3}$$

вона інтегрується по зазначеній довжині електродів і відповідно термопари, що знаходиться в зоні градієнта температури. Отримується термоЕРС або в широкому діапазоні температур функція перетворення термоелектричного термометра:

$$U(T,...) = U(T) + \Delta U\left[T(x);\mu(x)\right] = \int_x \alpha\left[T(x)\right]\nabla_x T dx + \frac{1}{e}\int_x \nabla_x \mu\left[T(x)\right]dx. \tag{4}$$

Тут α – коефіцієнт термоЕРС; 1й доданок рівняння визначає функцію перетворення, 2й доданок стосується функції впливу. У цьому випадку термоелектроди вважаються гетерогенними, і може існувати градієнт хімічного потенціалу ($\nabla\mu = 0$) вздовж них. Радіально неоднорідне середовище успішно моделюється [10] за допомогою паралельно з'єднаних провідників із різних матеріалів. Дослідження пояснюють причини появи і механізми виникнення термоелектричних ефектів у термоелектричних матеріалів з плавно розподіленими властивостями. Таким чином, еквівалентна термоЕРС U_E багатожильного дроту, складеного із різних проводів з конкретно заданими термоЕРС U_i і електропровідністю γ_i обчислюється як

$$U_{\Sigma} = \frac{\sum_i U_i \gamma_i}{\sum_i \gamma_i}. \tag{5}$$

Подібний вираз отримано [11] на базі термодинаміки. Тоді можна розглядати різні температурні залежності електропровідності.

Функціонально-градієнтні термопари реалізуються на основі термоелектричних матеріалів з плавно розподіленими властивостями (або з градієнтом хімічного потенціалу вздовж електродів) [12]. Це пов'язано з накладенням перепаду температур на останній під час роботи термоелектричних термометрів. У результаті функція перетворення стає більш точною, як і покази термоелектричних термометрів.

Можна показати, що інші термодинамічні потоки за винятком згаданих теплового, зарядового і масового потоків, є особливо важливими в мікро- і нано- об’ємах речовини. Такими є саме «механічний» термодинамічний потік, пов'язаний з градієнтом об'єму (∇V) і потік, зумовлений наявним градієнтом площі поверхні нанозразків (∇M), які призводять до поправок у рівняннях (1):

$$E_l == \alpha \nabla T + \frac{1}{e} \nabla \mu + c \nabla V + d \nabla M. \tag{6}$$

Це при інтегруванні змінює інтегральну термоЕРС до

$$\begin{gathered} U(T, ...) = U(T) + \Delta U\left[T(x); \mu(x); V(x); M(x)\right] = \\ = \int_x \alpha\left[T(x)\right] \nabla_x T dx + \frac{1}{e} \int_x \nabla_x \mu\left[T(x)\right] dx + c \int_x \nabla_x V\left[T(x)\right] dx + d \int_x \nabla_x M\left[T(x)\right] dx. \end{gathered} \tag{7}$$

Слід приймати до уваги, що «механічний» термодинамічний потік – це потік, створений за рахунок градієнта механічних напружень уздовж осі X термоелектродів. Ця одновимірна задача ігнорує можливість дії термодинамічних сил і потоків у двох інших координатах на відміну від [9].

Особливості нанотермометрії

Нанотермопари

Нанотехнологіям необхідно вимірювати і контролювати температуру дуже малих об’ємів речовини з інерційністю в мікросекунди. Такими засобами вимірювань, видається, є тонкоплівкові термопари. На жаль, їм не притаманна належна відтворюваність характеристик.

Реально зазначені метрологічні характеристики не перевищують значень мілісекунди за найменших розмірів наявних термоелектричних термометрів. Останніми можна вважати тонкоплівкові термопари з коефіцієнтом термоЕРС, пропорційним товщині плівки; за товщини 100 нм стала інерції становить близько 1 мкс. Відомі [10] також електроосаджені термопари у вигляді сріблясто-нікелевих нанодротин в якості електродів з досить лінійної характеристикою в діапазоні 20-100°С. На жаль, ці сенсори не виробляються з належною відтворюваністю, взаємозамінністю тощо.

Причини можуть полягати в технологічних особливостях, що призводять до відмінностей між термопарами певних партій і між термопарами в самих партіях; вони змінюють власні характеристики упродовж тривалого часу. Ми вивчали вплив термоструктурних механічних напружень на термоЕРС і, таким чином, на покази термопар. У процесі вивчення дії

термоударів спостерігались відхилення від рівноважних значень (рис. 2). Останні посилювались з ростом температурного стрибка ΔT. Цей процес став інтенсивнішим, якщо стрибок відбувався у два етапи (ΔT = 600 К + 600 К). Ці зміни можуть бути пов'язані з появою і релаксацією механічних напружень, які корелюють з термоЕРС дрейфу і відбуваються в околі дефектів.

Нині структури типу польового транзистора з карбоновою нанотрубкою становлять особливий інтерес для дослідження термоелектричних явищ через їхні нанорозміри, а також у зв'язку з наявністю 2-переходів (вхідний дріт – витік; вихідний дріт – стік), що знаходяться у безпосередній близькості між собою, тобто це місця, де тепло може бути випущене або поглинається.

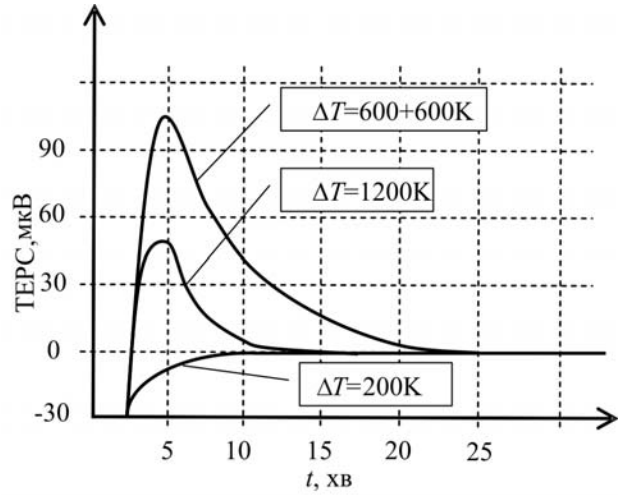

Рис. 2. Дія термоударів продемонстрована за показами 2-х зустрічно ввімкнутих термопар за різних значень перепаду температур ΔT.

Рідинні та твердотільні нанотермометри об'ємного розширення

Вивчення [11] показало, що поверхневі та об'ємні процеси перенесення спільно відповідають за формування градуювальник характеристик рідинних (макро)термометрів. Мало того, інтенсивність відношення цих процесів кардинально змінюється зі зменшенням розмірів термометрів до нанорозмірів. Зрештою, змінюється на конкуруючий потік, відповідальний за формування функції впливу термометра.

Так, у розгляненому випадку маємо справу із термодинамічними силами, що відповідають механічному, поверхневому та тепловому ступеням вільності, які й визначають вигляд системи рівнянь перенесення для термочутливої субстанції:

$$\begin{cases} I_m = -L_{11}\nabla V - L_{12}\nabla M - L_{13}\nabla T \\ I_n = -L_{21}\nabla V - L_{22}\nabla M - L_{23}\nabla T \\ I_T = -L_{31}\nabla V - L_{32}\nabla M - L_{33}\nabla T \end{cases}. \quad (8)$$

Тут $I_e; I_h; I_m$ – потоки перенесення, зумовлені відповідно електричними зарядами, поверхневими напруженнями і передачею тепла; L_{ij} – коефіцієнти перенесення. Нижче приведені рівняння градуювальних характеристик термометрів для макро- і мікро(нано) світу виведені нижче на основі розгляду даної системи.

У макросвіті визнано за необхідне мінімізувати помилку, зумовлену градієнтами поверхневого натягу і температури. Складова похибки, зумовлена останнім, є нехтуюча мала (I_T = 0) в рідинних

термометрах, оскільки вони вимірюють температуру за незначного градієнту температури у просторі. Тоді система (8) зводиться до

$$\begin{cases} I_m = -L_{11}\nabla V - L_{12}\nabla M \\ I_n = -L_{21}\nabla V - L_{22}\nabla M \end{cases}. \tag{9}$$

Перше рівняння стосується потоку переміщення колони термочутливої рідини під дією сил, зумовлених градієнтами об'єму та площі поверхні. Друге рівняння працює з потоком, зв'язаним з градієнтом сил поверхневого натягу, що призводить до зменшення / збільшення висоти колони під дією вищевказаних термодинамічних сил. При цьому, сила, зумовлена поверхневими ефектами, набуває ваги в міру наближення до нанорозмірів, де стає визначальною у наносвіті. Отже, у разі рідинного нанотермометра маємо справу з переміщенням колони внаслідок зміни поверхневих сил натягу, викликаних зміною температури. Вплив механічного ступеня вільності стає відповідальним за відхилення від номінальних градуювальник характеристик, що і визначає похибку вимірювання температури нанотермометром.

Інакше, розгляд характеристик скляного (рідинного) термометра у макросвіті в разі нехтування силами поверхневого натягу дає змогу злучити об'єм рідини ΔV і контрольовані зміни температури:

$$\Delta V = V_0 \alpha_V \Delta T. \tag{10}$$

Тут V_0 – початковий об'єм рідини; α_V – температурний коефіцієнт теплового розширення рідини. За сферичної форми резервуару для рідини діаметром D це дає можливість виразити зміни висоти колони (діаметром d) термометра залежно від зміни температури ΔT пропорційністю ($\alpha_V = 10^{-4}$ 1/K і $D = 10d$), що описує рівняння градуювальної характеристики термометра:

$$\Delta h = 0.067 d \Delta T = A \Delta T, \text{ мм}. \tag{11}$$

Справді, чутливість термометра знижується зі зменшенням діаметра трубки термометра. Температурна залежність сил поверхневого натягу може бути так зведена для всіх рідин, що їхні дані розташовуються уздовж однієї загальної кривої. Якщо V є молярний об'єм, а T_c – критична температура рідини, то коефіцієнт поверхневого натягу σ визначається як

$$\sigma V^{2/3} = k\left(T_c - 6 - T\right). \tag{12}$$

Тут k – стала для всіх рідин (Eötvös constant), дорівнює 2.1×10^{-7} Дж/K·моль$^{-2/3}$). Тоді рівняння градуювальної характеристики рідинного нанотермометра (з нанотрубкою) набуває вигляду

$$\Delta h = \frac{4k'}{\gamma d}\left(\frac{N_A}{V}\right)^{2/3}\left(T_c - 6 - T\right) = C\left(T_c - 6 - T\right), \tag{13}$$

де C – стала.

Термометри опору з наноструктурованою термочутливою субстанцією

Металеві скла (МС) з аморфною структурою підлягають дослідженням як клас нових матеріалів з високим питомим опором ρ з незначним його температурним коефіцієнтом α. Конкретні зусилля докладаються у прагненні поєднати електричні властивості МС з особливостями їх технології виготовлення, яка може виявитись прибутковою у виробництві спеціальних електротехнічних матеріалів, матеріалів для спінтроніки тощо. Вивчення наноструктурованих матеріалів підтверджує наявності полів значних механічних мікронапружень, що співмірні з впливом легування домішками. У наближенні двофазної моделі МС, тобто припускаючи, що наявні перед виділенням других фаз у матриці, наприклад, псевдо- фаз у вигляді мікрооб'ємів різної щільності, щоб отримати експериментальні результати, ми

розглянули рівняння 3-го порядку для питомого електричного опору двофазного матеріалу: $\rho_a(\Delta\rho)^2 = (1-q)\rho_1(\Delta\rho)^2 + (\Delta\rho)^3 - q\rho_1^2$. Тут $q = \Delta S/S$ – ефективна площа перерізу передвиділень, $\rho_1 = a + bT$ – питомий електричний опір матриці, Δρ – змінна питомого електричного опору, зумовлена передвиділеннями. Пояснення базуються на залежності питомого об'єму матеріалу від швидкості охолодження, яка визначається у зв'язку зі згаданою температурою. Приріст обсягу МС сягає декількох відсотків та істотно впливає на процеси перенесення з підвищенням температури.

Ультразвукові термометри з чутливими елементами із наноструктурованої термочутливої субстанції

Такий термометр може бути застосований до вимірювання надвисоких температур з мінімальною методичною складовою похибки. Для забезпечення стабільності функції перетворення термометра слід розглянути особливості процесу, зокрема електрон-фононної взаємодії з дефектами розтягу, що виникають в термометричній субстанції. Пористі термометричні матеріали реальної, нижчої від ідеальної густини характеризуються меншими змінами функції перетворення термометра порівняно з ідеально щільними матеріалами за рахунок дії деформації впливу. Релаксація зазначених напружень в часі набуває форми пружно- пластичного мікроструктурного зсуву, мігрування дифузних мікропор (калієвий механізм) або ініціює виникнення других фаз, як у випадку кремнієвоалюмокислих сполук, які також можуть стимулювати відновлення функції перетворення [12].

Шумові термометри

Термометричні шуми можуть бути вивчені найбільш ефективно за допомогою цього виду термометрів, оскільки їхні градуювальні характеристики калібровані в одиниці потужності шуму; дані термометри призначені для вимірювання і відградуйовані для цього як засоби вимірювань. Таким чином, за швидкого нагрівання шумових термометрів ми зафіксували у шумових характеристиках перехідний процес, спричинений порушенням термодинамічної рівноваги в чутливому елементі. Він зумовлений внутрішніми змінами густини дефектів термочутливого матеріалу. У результаті накладення нерівномірного температурного градієнта на конструкцію термометра зміни градуювальних характеристик зростають (рис.3).

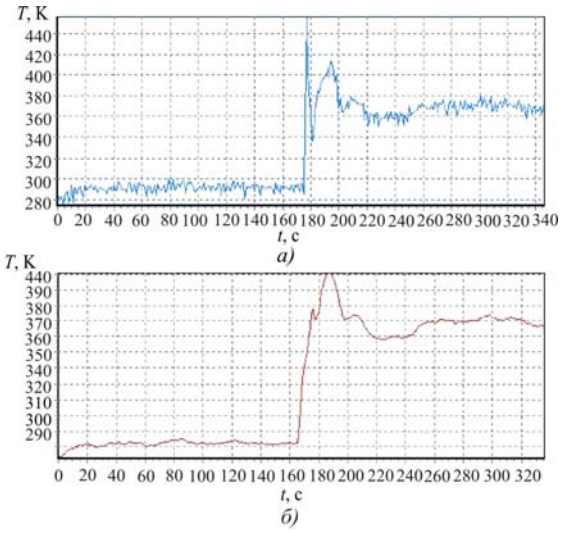

Рис. 3. Процес зміни показів шумового термометра внаслідок стрімкої зміни температури середовища (неелектричним чином) від 288К до 368К (частотний діапазон шумового сигналу: 10 - 110 кГц, час усереднення: а) 1 с .; б) 10 с.

Дослідження поведінки шумового сигналу здійснено в динамічному температурному режимі методом швидкого переміщення чутливого елемента з одного середовища в інше з більш високою температурою. У момент 170-ї секунди від початку вимірювання температура стрімко змінюється (від 288 К до 368 К). Зафіксована термометром температура, що визначається потужністю шуму, перевищує температуру вимірюваного середовища майже вдвічі.

Новий формалізм нанотермодинаміки й особливості експлуатації термометрів

Основні підходи, доцільні для залучення з метою розширення меж термодинаміки до нанорівня

На сьогодні відомо два основні підходи розвитку термодинаміки з метою її поширення на нанорівень; вони базуються на мікроскопічних і макроскопічних механізмах відповідно. Перший – звертається до основної теореми макроскопічної термодинаміки і обґрунтовує новий формалізм нанотермодинаміки шляхом введення нової функції(й), що представляє флуктуації або відображає поверхневі ефекти в нанозразках. Інший підхід спрямований на безпосередню зміну рівнянь макроскопічної термодинаміки і обґрунтування нової моделі термодинаміки на нанорівні шляхом впровадження в основне рівняння термодинаміки додаткового тиску, базуючись на рівнянні Лапласа-Янга: $\Delta P = \sigma\left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y}\right)$, де $R_x; R_y$ – 2 локальні радіуси кривизни, або ж базуючись на рівнянні Гіббса-Томсона, що враховує густину флуктуацій в наносистемах через відповідні термодинамічні вирази [7]. Ми застосовували обидва згадані підходи до розгляду поведінки й метрологічних характеристик термочутливих елементів, виготовлених із нанорозмірних та наноструктурованих субстанцій.

Додаткові ступені вільності основного рівняння термодинаміки

Для того, щоб пояснити електрокінетичні та деякі інші визначальні властивості МС нанотермодинаміка [7] передбачає введення двох додаткових ступенів вільності в основне рівняння термодинаміки (рис. 4).

Рис. 4. Формування шумів різних типів і функцій перетворення (нано)термометрів у зв'язку з відповідними ступенями вільності основного рівняння нанотермодинаміки.

Вони такі: σdM (M – площа поверхні), зумовлений поверхневим натягом σ, та γdV (V є об'єм передвиділень 2-ї фази), викликаний витратами питомої енергії γ для формування цих передвиділень в матриці вихідної речовини.

Ми намагаємося враховувати вплив останніх на прикладі досліджень полікристалічної структури барію-стронцію фериту, проведених [16]. Контактне переохолодження тонкого шару відбувається на заключному етапі спікання пресованої пудри завдяки взаємодії зерна через цей самий шар, що знаходиться у зрідженому стані. Контактна різниця температур (до десяти кельвінів) для ряду композицій матеріалу швидко зменшується зі збільшенням розміру кристалітів. Аналогічне стосується значного градієнта температури (десятки кельвінів на см) і тому градієнта концентрації. При розмірі зерна, більшому ніж 6 мкм, контактна різниця температур стає незначною.

Такий підхід дає змогу значне поле різних факторів впливу, що діють на термометричну речовину і, таким чином, на функцію перетворення термометрів, звести до невеликого числа незалежних факторів, чий вплив на зазначену функцію є некорельованим. Значно підвищується точність термоелектричних термометрів, що не так важливо для термоелектричних джерел енергії.

У лінійній термодинаміці, коли система не віддалена далеко від рівноважного стану, термодинамічні сили X і потоки J пов'язані співвідношенням взаємності Онзагера: $J_i = \sum_j \beta_{ij} X_j .....(i; j = 1...l)$, *де* $\beta_{ij} = \beta_{ji} .....(i, j = 1...l)$, отриманому шляхом розкладу складної функції $J = J(X_1; X_2; ...X_6)$ у ряд Тейлора:

$$J_I(X_1,..,X_6) = J_I(0) + \sum_J \left.\frac{\partial J_I}{\partial X_J}\right|_{(0)} (X_J - 0) + \sum_J \sum_n \left.\frac{\partial^2 J_I}{\partial X_J \partial X_n}\right|_{(0)} (X_J - 0)(X_n - 0) + ... \qquad (14)$$

Джерела, зумовлені впливом термодинамічних сил і потоків для термочутливої речовини термоелектричних термометрів, розглядаються і аналізуються нижче зі зменшенням лінійних розмірів термометрів у мікро- і нанообласть. Процеси електричного, теплового та частково масо- перенесення формують функцію перетворення термоелектричного термометра, а інші процеси перенесення є відповідальними за формування функцій впливу. Таким чином, для цих термометрів функція перетворення $F(T, p, ...)$, що визначається дією 3-х термодинамічних сил (електричної, хімічної, теплової), а також зумовленою дією решти термодинамічних сил сумарною функцією впливу $F_I(T, p, ...)$, показані в зв'язку з нормованим значенням функції перетворення $F(T, 0, 0, ...)$:

$$F(T, p, ...) = F(T, 0, 0, ...) + F_I(T, p, ...),$$
$$\text{де} \quad F_I(T, p, ...) = \sum_{I=3...6} F_I(X_I) \qquad (15)$$
$$F(T, p, ...) = F(T, 0, 0, ...)\left[1 + \frac{F_I(T, p, ...)}{F(T, 0, 0, ...)}\right] = F(T, 0, 0, ...)\left[1 + K_\Sigma(T, p, ...)\right].$$

Тут $K_{\Sigma}\left(T, p, ...\right) = K_X + K_M + ...$ вважається відносною сумарною функцією впливу, зумовленою комплексною дією масоперенесення з коефіцієнтом K_X, деформацією з коефіцієнтом K_M та інші.

Ефект когерентності як додатковий механізм появи вихрових струмів у наноматеріалах

У класичній теорії теплопровідності вважається, що єдиною причиною теплового потоку в твердих тілах є відмінність від нуля градієнта температури. Проте теплова деформація тіла, у випадку значних теплових потоків, призводить до так званого ефекту когерентності. Він полягає у взаємодії деформаційних і температурних полів. Це вже формує підставу для переходу до термодинаміки нерівноважних процесів і навіть до термодинаміки нелінійних процесів. Числове оцінення ролі зазначеного ефекту здійснювали на скляних і сталевих зразках, яким притаманні приблизно однакові значення температуропровідності *a*. Скло та кераміка характеризуються великими значеннями безрозмірних параметрів когерентності $\varepsilon'/a_T T' << 400$, тоді як аналогічний параметр для сталі значно менший і становить 20. Це означає наступне. Для кераміки та близьких їм наноструктурованих матеріалів оцінки наслідків дії температурного поля передбачає необхідність вирішення пов'язаної лінійної динамічної задачі термопружності. Особливо це стосується кераміки, де невеликі зміни температури з часом призводять до значних деформаційних впливів.

Дальший розвиток фундаментальних засад формування вихрових струмів за відсутності температурного градієнта, накладеного на матеріал

Одним з реальних випадків застосування будь-якого термоелектричного матеріалу можна вважати відсутність вираженого градієнта температури, накладеного до нього. Тоді концепція вихрових струмів може працювати правильно, тому що у відповідності з флуктуаційно-дисипаційними засадами термодинаміки флуктуації термодинамічних параметрів, включаючи температуру, вони все ще наявні в цій речовині. Такі флуктуації неминуче проявляються вихровими термоелектричними струмами. Останні призводять до появи на поверхні зразка коливань заряду, які можуть бути ідентифіковані за допомогою методу пасивної шумової спектроскопії [13]. Як приклад, наведемо результати досліджень електричних флуктуацій / шумів у зіставленні з дослідженнями термоелектричної феноменології.

Процеси переносу значно ускладнюються за значної швидкості зміни температури. Наприклад, термоелектричну субстанцію відпалюють за одної температури й швидко переносять у середовище вищої температури, де через утворення ансамблів дислокацій виникають механічні напруження, які здатні накопичувати внутрішню енергію. Їхня довжина може істотно перевищувати розмір сталої кристалічної ґратки. У динамічному температурному режимі наявність структурних дефектів може призвести до змін параметрів електричних шумів. Шумова феноменологія чітко пояснюється залученням механізму накопичення енергії та її дисипації на локальних квазідефектах розтягу вакансійного походження у їх взаємодії з фононами. Із пропусканням струму або без нього в термочутливій субстанції генеруються фонони; вони накопичуються в квазідефектах, а потім релаксують оборотнім або необоротнім чином, зумовлюючи відповідно *1/f* або тепловий шум.

Метод комбінаційного розсіяння світла дає змогу вивчати особливості електрон-фононної взаємодії. Хвильове число оптичного фонона Стоксівської компоненти сильно залежить від температури. Наприклад, для монокристала кремнію ця залежність в інтервалі температур 300 ... 400

К є лінійною: $\nu_0\left(cm^{-1}\right)=0,025\Delta T$, де ΔT – зміна температури монокристала [14]. Це робить можливим отримати більш точний відлік температури за відомої температурної залежності зміщення частоти ν_0. З підвищенням температури довжина хвилі розсіяного світла наближається до довжини хвилі лазера. Це зумовлено усуненням дії мікронапружень розтягу в досліджуваній субстанції через підвищену міграцію дефектів, зокрема вакансій.

Із захопленням фононів дефектом розтягу його локальна температура зростає. Відбувається істотне теплове розширення, яке, отже, в якийсь момент може призвести до розриву міжатомних зв'язків і, таким чином, до появи мікротріщин. Шляхом використання інтенсивності стоксівської та антистоксівської смуг в спектрі комбінаційного розсіювання було визначено число фононів *n* та встановлено захоплення їх дефектами розтягу. Локальна температура зазначених дефектів (з лінійним розміром до 10 атомів) визначається як $T_d = h\nu / k[\ln(n+1)-\ln n]$.

Очевидним є, наскільки важливо для термочутливих речовин збільшення температури такої «точки», тобто на цих дефектах. З іншого боку, звернення уваги на дефекти розтягу як фізично елементарні нанорозмірні структури підсистем дає змогу аргументувати введення термодинамічних величин, тобто застосування нанотермодинаміки до досліджуваних об'єктів.

Розгляд є важливим для такого звичайного фактора впливу щодо градуювальних характеристик як чинник деформації, що має тенденцію до збільшення за спільної дії температури і деформацій (структурних, пружних, пластичних або інших) в термочутливій речовині під час вимірювання. Цей фактор проявляється в локальних спотвореннях температури зазначених матеріалів у результаті прикладення зусиль розтягу мікроконцентраторів напружень, які розглядаються як квазілокальні нанорозмірні дефекти термофлуктуаційного походження. Дані спотворення суттєво знижують реальну міцність термометричної субстанції внаслідок термометричних шумів, які в той же час посилюють відхилення градуювальних характеристик термоелектричного термометра, погіршуючи його точність.

Висновки

1. Зменшення розмірів та посилення дисперсності термометричної речовини призводять до появи факторів впливу на градуювальні характеристики термоелектричних термометрів, які можуть бути враховані з використанням нанотермодинаміки. У наносвіті зі зменшенням розмірів термочутливої субстанції сили поверхневого натягу і сили формування передвиділень другої фаз стають дедалі більш чинними і можуть призвести не лише до дрейфу, а й до зміни характеру градуювальної характеристики.
2. Нанотермометрія (у тому числі термоелектрична нанотермометрія) розглядає дію:

а) термодинамічної сили поверхневого натягу;

б)термодинамічної сили, зумовленої формуванням передвиділень другої фази в матриці вихідної речовини.

3. За зміни потужності вищевикладених джерел стан термочутливої речовини постійно дрейфує, генеруючи термометричні шуми в термоелектричній термометрії або ж елементарні вихрові струми в термоелектричній енергетиці. Керуючи зарядовими відхиленнями, ми стаємо здатними: виробляти нові квазінерівноважні матеріали з високостабільними градуювальними характеристиками для термоелектричних термометрів; створювати функціонально-градієнтні термопари як яскравий приклад плавно розподілених структур [15]; розробляти нові види унікальних термоелектричних термометрів на основі таких пристроїв як польові транзистори з

карбоновими нанотрубками, лінійні розміри яких менші, ніж розміри гарячих розмірів термопар (є можливість для вимірювання на місці температурних режимів транзисторів термоелектричним чином).

Література

1. R.Sahoo, R.Mishra. Simulations of Carbon Nanotube Field Effect Transistors, *Internat. Journ. of Electronic Engineering Research,* Vol. 1, Issue 2, 2009, pp.117-125.
2. L.Anatychuk. Thermoelectric converters of energy. Volume 2. *Institute of thermoelectricity*, Kyiv-Chernivtsi, 2003.
3. O.J.Luste, R.V.Kuz'. Computer control of Eddy thermoelectric currents, *Journal of Thermoelectricity*. № 2. 2004. pp. 11-19.
4. R.G.Cherkez. Theoretical studies on the efficiency of air conditioner based on permeable thermoelectric convertor, *Applied Thermal Engineering*, Vol.38, 2012, pp.7-13.
5. B.Stadnyk, S.Yatsyshyn, H.Fedorchuk. Metrological Array of Cyber-Physical Systems. Part 2: Checked Instrument Based on Quantum Resistance Standard, *Sensors and Transducers*, Vol. 186, Issue 3, 2015, pp. 12-17.
6. H.Hofmann, Advanced nanomaterials. Course support, *Powder Technology Laboratory, IMX, EPFL*, Version 1, September 2009.
7. S.Yatsyshyn. B.Stadnyk. Ya.Lutsyk, L.Buniak. Handbook of Thermometry and Nanothermometry, IFSA Publishing, 2015.
8. P. Glansdorf, I.Prigogine. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations, *Wiley,* New York, 1971.
9. A. Kao, K. Pericleous. The Effect of Secondary Arm Growth of Thermoelectric Magnetohydrodynamics, *Magnetohydrodynamics*, Vol.48, No.2, 2012, pp.361-370.
10. M.E. Bourg, W.E. van der Veer, A.G. Grüell, R.M. Penner. Electrodeposited Submicron Thermocouples with Microsecond Response Times, *Nano Lett.*, 2007, 7 (10), pp 3208–321, DOI: 10.1021/nl071990q, September 18, 2007.
11. S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, Ya. Lutsyk. Research in Nanothermometry. Part 3: Characteristics of the thermometers with liquid- and solid-phase sensitive elements, *Sensors and Transducers,* Vol. 140, Issue 5, 2012, pp. 15-23.
12. S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, Ya. Lutsyk. Research in Nanothermometry. Part 7: Ultrasonic thermometer with nanostructured thermometric materials, *Sensors and Transducers*, Vol. 143, Issue 8, 2012, pp. 1- 9.
13. R. Hemant, B. Gijs. Simultaneous low-frequency noise characterization of gate and drain currents in AlGaN/GaN high electron mobility transistors, *Journ. of Appl. Phys.*, Vol.106, 103712 (2009); http://dx.doi.org/10.1063/1.3259437 (5 pages).
14. A.N.Magunov. Laser Thermometry of Solids. Moscow, *Physmathlit*, 2001 (in Russian).
15. B. Stadnyk, S. Yatsyshyn, P. Skoropad. Analiza efektywnosci stosowania w termometrii funkcjonalnie-gradientowych czujnikow, *Pomiary, automatyka, kontrola,* Issue12, 2006, pp. 42–45 (in Polish).

Надійшла до редакції 24.04.2015