

# ВИМІРЮВАЛЬНІ СИСТЕМИ

## МЕТРОЛОГІЧНА НАДІЙНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО НАНОСЕНСОРА КВАНТОВОГО ЕТАЛОНА ТЕМПЕРАТУРИ

### METROLOGICAL RELIABILITY OF THERMOELECTRIC NANOSENSOR OF QUANTUM TEMPERATURE STANDARD

Стадник Б. І.<sup>1</sup>, Яцишин С. П.<sup>1</sup>, Фрьоліх Т.<sup>2</sup>,  
Микийчук М. М.<sup>1</sup>, Луцик Я. Т.<sup>1</sup>, Скоропад П. І.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> кафедра інформаційно-вимірювальних технологій, Національний університет  
«Львівська політехніка», Україна; e-mail: slav.yat@gmail.com

<sup>2</sup> Інститут процесів вимірювання та сенсорних технологій,  
Технічний університет, м. Ільменау, Німеччина

[https:// 10.23939/istcmtm2018.02.020](https://10.23939/istcmtm2018.02.020)

**Анотація.** Можливість упровадження еталона квантової температури потребує зосередження уваги на перетворювальному елементі  $I-T$  як унікальному електронному пристрою, що підлягає істотним навантаженням під час роботи. Враховуючи його нанорозмірність, оскільки елемент виготовляють на основі CNTFET конструкції, трансформуючи її у нанорозмірний термоелектричний перетворювач (стік та витік) із надпровідним затвором, ми передбачаємо особливо жорсткі вимоги до цього елемента. Вирішити цю проблему можна із залученням інженерії еластичних напружень, яку раніше успішно застосовували для масштабування процесів виготовлення багатозатворних комплементарних польових транзисторів.

**Ключові слова:** температура, еталон фізичної величини, квант температури, термоелектричний наносенсор, конвертувальний елемент.

**Annotation.** While studying the physical foundations of the temperature standard, we obtained a quantum unit of temperature as the value of the temperature jump when one electron-phonon scattering per unit time. We expressed it in terms of the ratio of fundamental physical constants  $h/k_B$ ; it is equal to  $3,199\,493\,42 \cdot 10^{-11}$  K with a relative standard uncertainty of  $59,2 \cdot 10^{-8}$ . The investigated quantum standard is recommended for use as an "intrinsic standard", which does not require continuously repeated measurements (to check its accuracy) in relation to the current unit of temperature. The possibility of the introduction of standard quantum temperature requires paying significant attention to the  $I$  (current) –  $T$  (temperature) converting element as unique electronic device that is subject to significant stress during operation. Considering its nanosized dimensions, since this element is made on the basis of CNTFET by transforming it into a nanosized thermocouple (source and drain) with a superconducting CNT gate as the thermocouple junction, we foresee particularly stringent requirements for this element. The solution to this problem can be accomplished with help of elastic stress engineering, which has previously been successfully applied to scale the manufacturing processes of multigated complementary FETs. The technology of the  $I - T$  converting element of the quantum temperature standard is complicated and provided by the Cu coating (or another similar metallization) of the nanotube free ends. The negative influence of defects in the production of  $I - T$  elements, in particular electrodes of the thermoelectric nanosensor, on the quality of subsequent operations can be significant. As result, the metrological characteristics of nanosensor (drift of thermo-EMF, impact of deformation, number of operation cycles etc.) become enough unpredictable.

On the basis of nanothermodynamics and elastic stress engineering we have studied the number of impact factors on thermoelectric nanosensor performance, trying to provide the reliable operation of the  $I - T$  converting element of the quantum temperature standard. At the same time, there were fulfilled a number of studies of metals, alloys, and metal glasses in various temperature-mechanical and thermodynamic modes.

**Key words:** temperature, standard of physical value, quantum of temperature, thermoelectric nanosensor, converting element.

#### Вступ

Розвиток технологій неможливий без вимірювання температури, а це потребує постійного вдосконалення експериментальних методів, зокрема створення еталонів фізичних величин. Розширення спектра квантових еталонів одиниць СІ, зокрема створення еталона температури на основі фундаментальних фізичних сталих, стало можливим внаслідок появи унікальних електронних пристроїв, насам-

перед еталона електричного опору (на основі квантового ефекту Холла) та еталона електричної напруги (на основі ефекту Джозефсона) у поєднанні із квантовим еталонем частоти (цезієвий годинник). За результатами досліджень фізичних основ температурного еталона ми отримали [1] квантову одиницю температури як значення температурного стрибка за розсіювання одного електрона на фонони за одиницю часу, і виразили її через відношення

фізичних сталих  $h/k_B$ . Вона дорівнює  $3,199\,493\,42 \cdot 10^{-11}$  К із відносною стандартною непевністю  $59,2 \cdot 10^{-8}$ . Досліджений квантовий еталон рекомендований для застосування як «внутрішній еталон», який не потребує постійно повторюваних вимірювань (для перевірки його точності) стосовно реалізації одиниці температури. Щоб впровадити еталон квантової температури, потрібно зосередити увагу на  $I$  (струм) –  $T$  (температура) перетворювальному елементі як унікальному електронному пристрою, який зазнає істотних навантажень під час роботи. З урахуванням нанорозмірності цього елемента, оскільки його виготовляють на основі, зокрема, CNTFET конструкції, трансформуючи її у нанорозмірний термоелектричний перетворювач (стік та витік як термоелектроди) з надпровідним затвором (як гарячий з'юот), ми передбачаємо особливо жорсткі вимоги до цього елемента.

З одного боку, в цьому елементі стік і витік, виготовлені з різних термоелектричних матеріалів ( $Cu$ ,  $Ni$ ), повинні формувати метрологічно і механічно надійний термоелектричний перетворювач – нанорозмірний сенсор температури. З іншого боку, з'єднання стоку і витоку повинно здійснюватись через «затвор» із матеріалу з квантовим ефектом Холла (наприклад, через надпровідну карбонову нанотрубку завдовжки близько 100 нм, яка одночасно повинна слугувати гарячим квазіз'юотом термоелектричного перетворювача).

Отже, уможлиблюється вимірювання стрибка температури з максимальною достовірністю, одночасно визначають кількість електронів, які проходять крізь контакти нанотрубки за 1 с. Згаданий вище пристрій генерує відомий заздалегідь стрибок температури на першому етапі та слугує засобом вимірювання температури на другому етапі. Перенесення еталонного значення стрибка температури до робочих засобів досягається залученням другого термоелектричного перетворювача з гарячим з'юотом, розташованим якнайближче до згаданого квазіз'юоту. У разі відхилення прийнятого перепаду від еталонного значення, що може бути спричинено тепловідведенням або відхиленням градуовальної характеристики від ідеальної, можна відкоригувати значення перепаду температури до апріорі відомого значення.

### Недоліки

Технологія  $I - T$  перетворювального елемента квантового еталона температури складна і забезпечується обмідненням (або іншим аналогічним металізуванням) вільних кінців нанотрубки. Негативний вплив дефектів виробництва  $I - T$

елемента, зокрема електродів термоелектричного наносенсора, на якість подальших операцій може бути значним, а метрологічні характеристики наносенсора – непрогнозованими. Для їх аналізу класична теорія марковських процесів може виявитись не цілком придатною [2].

### Мета роботи

Мета роботи полягає у тому, щоб на основі вивчення технологічних досягнень виготовлення пружно напружених нанодротів та інженерії еластичних напружень загалом, а також детального аналізу механізмів дестабілізації термо-ЕРС термоперетворювачів дослідити можливість та шляхи покращення метрологічних характеристик термоелектричного наносенсора температури, зокрема імплементованого у польовий нанотранзистор як основний елемент конструкції квантового еталона температури.

## Розвиток теоретичних підходів і експериментальних методів у нанотермометрії

### 1.1. Вихідні положення

**1.1.1. Особливості нанорозмірних матеріалів.** Такі елементи, як тонкі плівки, нанодропи, наночастинки, масивні нанокомпозити та атомні аркуші, можуть протистояти негідростатичним напруженням (розтягу або зсуву) до значної частки їх ідеальної міцності (значення модуля Юнга ідеального матеріалу), тобто перехід від пружного деформування до пластичного, а відтак до руйнування відбувається в них за вищих напружень порівняно зі звичайними зразками. Значні еластичні напруження (до  $\sim 10\%$ ) можуть генеруватися епітаксією або зовнішнім навантаженням у малооб'ємних наноматеріалах або в наноструктурованих масивних зразках і можуть бути просторово однорідними або неоднорідними. Це призводить до появи нових можливостей щодо регулювання фізичних та хімічних властивостей матеріалу, таких як електронні, оптичні, магнітні, фононні та каталітичні властивості, зміною шестивимірних еластичних напружень як неперервних змінних. За умови контролю полів еластичних напружень значно розширюється простір для оптимізації функціональних властивостей матеріалів [3]. Пружна деформація істотно модифікує електронну структуру термометричного матеріалу нано/мікродротів і створює умови не лише для індукування переходу метал-діелектрик для ефективного перетворення механічної енергії на

електрику [4], але й для подальшого покращення властивостей наносенсорів на основі техніки пружної деформації нанорозмірних матеріалів.

Ми опрацювали основи термодинамічного підходу для оцінювання змін функцій перетворення термоелектричних сенсорів. Феноменологічний розгляд стабільності термо-ЕРС напруженого термометричного матеріалу встановив факт збільшення енергії Гіббса  $\frac{\sigma^2}{k_U}$  і дав змогу обґрунтувати введення додаткових термодинамічних потоку та сили  $\bar{X}$ , зумовленої цією енергією:  $\bar{X} = \nabla \frac{\sigma^2}{2k_U} = \frac{\sigma}{k_U} \nabla \sigma$ .

**1.1.2. Метрологічні особливості температурних наносенсорів.** Для вивчення багатьох процесів, наприклад горіння чи вибуху, потрібне вимірювання температури із мікросекундним відгуком. Часто необхідно виявляти зміни температури у доволі малих об'ємах. Тут істотною стає методична складова похибки наносенсорів, яку ми детально проаналізували у [5], де, зокрема, показано, що вона визначається співвідношенням масо- та теплофізичних параметрів ( $c$  – питома теплоємність;  $w$  – питома густина;  $V$  – об'єм) сенсора і контрольованого об'єкта (рис. 1).

**1.2. Термодинамічні підходи до покращення метрологічної стабільності термометричних матеріалів**

Можна розглядати два показники надійності наносенсора: середнє напрацювання на відмову та середній термін служби. Критерієм відмови вважається вихід основної похибки (непевності) за встановлені межі, а критерієм гранично допустимого стану – механічне руйнування конструктивних елементів, яке відбувається у разі переходу від пружного деформування до пластичного.

**1.2.1. Феноменологія термоелектричних явищ.** Вона зосереджує увагу на двох основних для термометрії складових рівняння термодинамічного стану. До них належать електрична та теплова складові, які спільно формують спектр простих термоелектричних явищ. Коли до них долучається хімічна складова, яка визначає масоперенесення, феноменологія ускладнюється за наявності поздовжнього градієнта температури, притаманного ТП: формується компонент нестабільності термо-ЕРС хімічного походження. Аналогічним вважається вплив механічної складової рівняння, яка відповідає за інший компонент нестабільності пружно-пластичного походження.

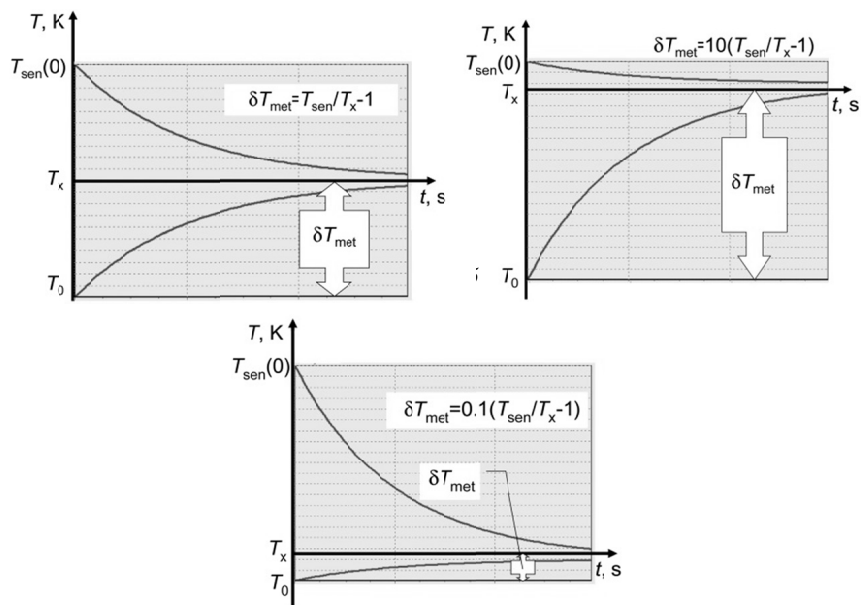


Рис. 1. Часові зміни температури за контакту «теплого» сенсора вихідної температури  $T_{sen}(0)$  з «холодним» об'єктом вихідної температури  $T_0$  :  
 $a - c_{ob}w_{ob}V_{ob} = c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ ;  $b - 10c_{ob}w_{ob}V_{ob} = c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ ;  $c - c_{ob}w_{ob}V_{ob} = 10c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ .

Fig. 1. Temporal temperature changes for the contact of the «warm» sensor of the output temperature  $T_{sen}(0)$  with the «cold» object of the output temperature  $T_0$  :  
 $a - c_{ob}w_{ob}V_{ob} = c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ ;  $b - 10c_{ob}w_{ob}V_{ob} = c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ ;  $c - c_{ob}w_{ob}V_{ob} = 10c_{sen}w_{sen}V_{sen}$

Термометричний матеріал розглядається як виокремлена термодинамічна система, що описується основним рівнянням термодинаміки:  $dE_{int} = TdS + \sum_k \mu_k dn_k - pdV$ , де  $E_{int}$  – внутрішня енергія;  $S$  – ентропія;  $\mu_k$  – рівень хімічного потенціалу  $k$ -го компонента системи вмістом  $n_k$ ;  $p$  – тиск;  $V$  – об’єм. За сталого значення внутрішньої енергії  $dE_{int} \rightarrow 0$  для квазірівноважних процесів, коли  $dS \rightarrow 0$  (для 1 г-молю речовини)  $TdS + \sum_k \mu_k dn_k = pdV$ . З урахуванням цього можна отримати позитивні результати щодо визначення та прогнозування змін термо-ЕРС, тобто метрологічної надійності. Зміни інтегральної термо-ЕРС  $\Delta U$  термоелектричного перетворювача, зумовлені фізико-хімічними чинниками, за наявності градієнта температури  $\nabla T$  і, відповідно, градієнта хімічного потенціалу  $\nabla \mu$ , визначаються залежністю:

$$\Delta U = \frac{1}{e} \int_{T_c}^{T_h} \sum_k \nabla \mu_k n_k dT = \frac{1}{e} \int_{T_c}^{T_h} \int_{V_1}^{V_2} pdVdT = \frac{p}{e} \int_{T_c}^{T_h} \int_{V_1}^{V_2} dVdT, \quad (1)$$

де  $T_c$  та  $T_h$  – відповідно температури холодного та гарячого злутів.

Рівняння (1) передбачає в умовах пружного усебічного деформування пропорційність змін інтегральної термо-ЕРС до прикладеного тиску. Для пружного лінійного деформування, що характеризується зусиллям  $\sigma$  і деформацією  $\varepsilon$ , зміни термо-ЕРС визначено як:

$$\Delta U = \frac{\sigma}{2e} \int_{T_c}^{T_h} \int_{\sigma_c}^{\sigma_h} d\varepsilon dT. \quad (2)$$

Залучимо закон Гука  $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_U}$  (де  $E_U$  – модуль Юнга) і встановимо зв’язок приростів модуля Юнга і деформації:

$$\Delta E_U = -\frac{\sigma}{\varepsilon^2} \Delta \varepsilon \quad \text{або} \quad \delta E_U = -\delta \varepsilon, \quad (3)$$

де  $\delta E_U$  і  $\delta \varepsilon$  – відповідно відносні зміни модуля Юнга та деформації.

**1.2.2. Вплив пружного деформування на термо-ЕРС.** У зоні пружного деформування, а це основна зона працездатності нанодротів з їх високим значенням модуля Юнга порівняно із масивними зразками, зміни термо-ЕРС пропорційні до чинного значення пружної деформації та є оборотними, тобто зникають із припиненням деформування. А для випадку пластичного деформування спостерігаються необоротні зміни термо-ЕРС, тобто зміни характеристик сенсорів не зникають після зняття прикладених механічних напружень.

Це проілюстровано на прикладі перехідних металів (рис. 2): вивчено зміни температури пружних твердих тіл унаслідок прикладеного зусилля за

адіабатичної зміни його напружено-деформованого стану. Зафіксовано зниження температури у пружній області деформування. З переходом у зону пластичного деформування зміни температури у локальних об’ємах деформованої речовини набували тенденції до змін за знаком, тоді як зміни термо-ЕРС складніші за характером і прогнозами.

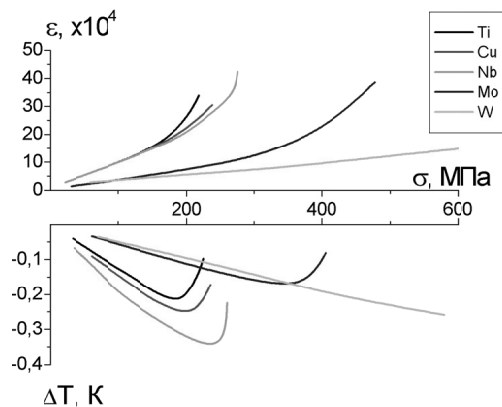


Рис. 2. Зв’язок механічних напружень та деформацій у пружній зоні зі зміною температури зразка, зафіксованою за допомогою термоелектричного термометра

Fig. 2. The connection of mechanical stresses and deformations in the elastic zone with the temperature change of the sample fixed by a thermoelectric thermometer

Типовим прикладом може слугувати дія усебічного (гідростатичного) тиску на термо-ЕРС (рис. 3). Цей ефект є оборотним, тобто він пружний, що відповідає виразу (2). Зауважимо, що тиск 3 МПа зумовлює зміни термо-ЕРС платинородієвій-платиновому термоперетворювачі  $\sim 200$  мВ за температури гарячого злуту  $600$  °С; чутливість  $120 \times 10^{-6}$  мкВ/Па·°С.

Цікаві дані [7] щодо дій ударних навантажень на термо-ЕРС. Показано, що сигнал, який виникає внаслідок удару, може значно перевищувати термо-ЕРС, зумовлену можливим стрибком температури в момент удару. Термо-ЕРС, яка виникає у мідь-константановому термоперетворювачі під дією ударного тиску 30 ГПа, сягає 250 мВ, тоді як розрахункові значення температури злуту становлять приблизно  $200$  °С (термо-ЕРС у такому разі повинна становити  $\sim 9$  мВ). Відповідний коефіцієнт чутливості термо-ЕРС до деформування становить  $0,04 \times 10^{-6}$  мкВ/Па·°С і є у 3000 разів меншим, ніж для випадку лінійного деформування у пружній зоні, що природно.

Заслужують на увагу також подані у роботі [8] залежності абсолютної термо-ЕРС та модуля Юнга сплавів H26ЮТ3 та H26ЮТ2Б від температури відпуску (рис. 4).

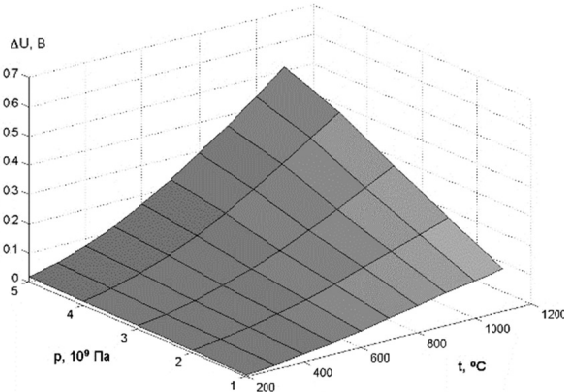
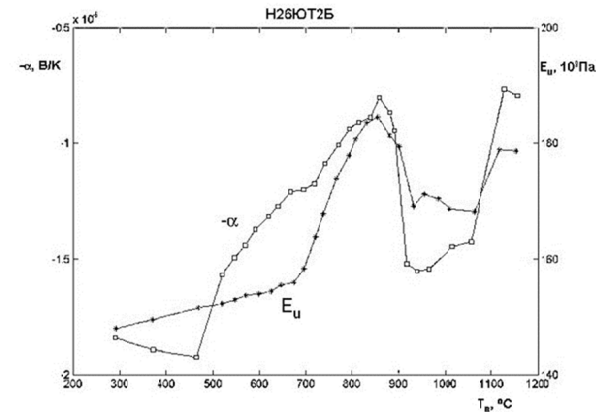
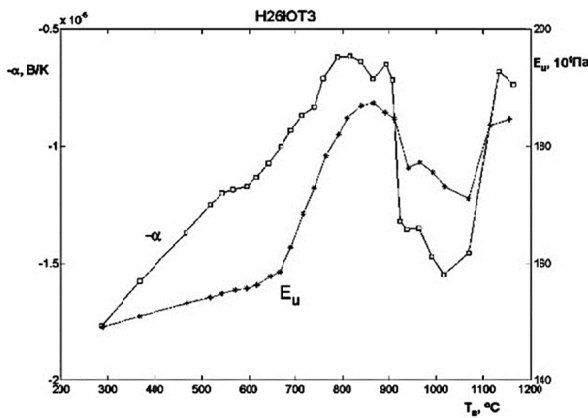


Рис. 3. Ізобаричні поправки  $\Delta U$  для показів платинородій-платиногого термоперетворювача ПР 10/0

Fig. 3. Isobaric amendments  $\Delta U$  of S-type thermocouple readouts

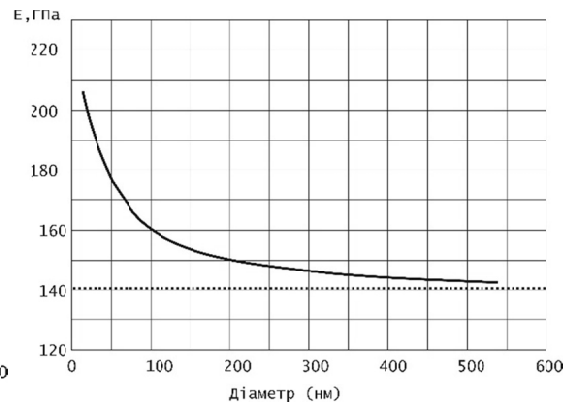
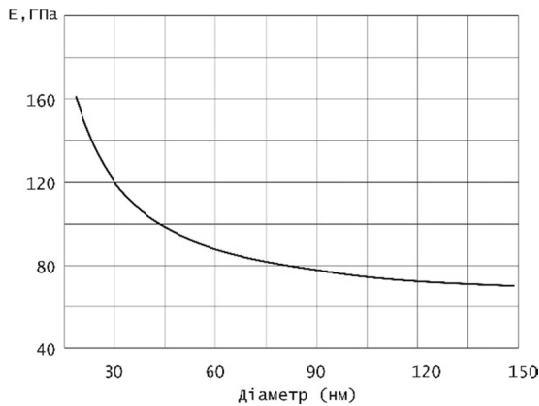


а

б

Рис. 4. Залежність абсолютної термо-ЕРС  $\alpha$  та модуля Юнга  $E_u$  сплавів H26ЮТ3 (а), H26ЮТ2Б (б) від температури відпуску  $T_B$

Fig. 4. Dependence of the absolute thermo-EMF and Young's modulus of the Ni-26Cr alloys of different heat treatment (a),(b) on the release temperature  $T_B$



а

б

Рис. 5. Залежність модуля Юнга  $E$  металевих срібного (а) та керамічного цинк-оксидного (б) нанодротів (за умов крутіння) від його діаметра  $D$  [4]

Fig. 5. Dependence of Young's modulus  $E$  of metallic silver (a) and ceramic zinc-oxide (b) nanowires (under torsion) on its diameter  $D$  [4]

Характер отриманих кривих коефіцієнта термо-ЕРС та модуля Юнга свідчить про наявність між ними певного зв'язку. Це підтверджується обчисленням коефіцієнта кореляції між кривими термо-ЕРС та модуля Юнга, які для сплавів H26ЮТЗ та H26ЮТ2Б становлять відповідно  $-0,598$  та  $-0,795$ .

**1.2.3. Вплив наноструктурних факторів на стабільність термо-ЕРС.** Для вивчення внутрішніх причин нестабільності термо-ЕРС вже недостатньо термодинамічного підходу, позаяк бажано розуміти феноменологію явища термо-ЕРС на мікро- і нанорівнях, тобто необхідно реалізовувати нанотермодинамічний підхід. Нанотермодинаміка необоротних процесів [8] виокремлює зазначені фактори як некорельовані, у вигляді двох додаткових ступенів вільності, притаманних наноматеріалам і наноструктурованим матеріалам. Це – ступінь вільності, пов'язаний із наявністю нанофаз значної поверхні із суттєвим поверхневим натягом, та ступінь вільності, зумовлений наявністю передвиділень других фаз зі значними локальними механічними напруженнями.

Надалі зосередимось на нанoeлементях, зокрема виготовлених із наноструктурованих наноматеріалів, до яких належить металеве скло.

### 1.3. Термоелектричні мікро- та наносенсори

Нанодроги формують конструктивну основу термоелектричних перетворювачів. Нанорозмірні об'єкти власне відрізняються від макрооб'єктів тим, що значна частина атомів циліндричного зразка діаметра 5 нм перебуває на поверхні, до того ж за її малого радіуса кривизни. Очевидно, до того ж зусилля розтягування приповерхневих шарів винятково високі, як і суттєво підвищений модуль Юнга, що визначає пружний характер деформування зразків за достатньо значних зусиль. Ефект пружної деформації стає ще очевиднішим зі зменшенням лінійних розмірів зразків: мікро- і нанорозмірні матеріали та структури можуть витримувати винятково високі пружні деформації, аж до її значень, що передують відмові. Пружний характер їх деформування експоненційно посилюється зі зменшенням діаметра нанодротів (рис. 5). Тому нанодроги можуть витримувати значні пружні навантаження без руйнування, а характер зміни їх термо-ЕРС повинен бути оборотним.

Найменші за розміром комерційно доступні термоелектричні перетворювачі мають сталу теплової інерції у мілісекундному діапазоні. Вони складаються з металевих тонкоплівкових термоелементів, чутливість яких прямо пропорційна до товщини плівки. За товщини 100 нм такі перетворювачі характеризуються часом відгуку близько

1 мкс. Однак у разі зменшення товщини спостерігається значна втрата чутливості, що обмежує застосування таких термоелектричних перетворювачів.

Для вирощування дротиків зі срібла та нікелю як шаблон використовують природні борозни на поверхні орієнтованого із високою точністю пірографіту [6]. Спочатку одну половину підложжя накривають спеціальною маскою, потім на відкриту частину підложжя електрохімічно наносять срібні дротики із розчину  $Ag_2SO_4$ . Далі маску видаляють, а отримані дротики покривають самозбираними моношарами декантіолу. На звільнену від розчину поверхню, що містить  $NiCl_2$  і  $NiSO_4$ , осаджують субмікронні нікелеві дроти. Потім утворені мікротермоперетворювачі вилучають з графітового підложжя і приєднують до них подовжувальні електроди. Довжина отриманих термоперетворювачів становила  $\sim 300$  мкм, а товщина окремих дротів незначно перевищувала 230 нм. Випробування термоперетворювачів показало, що більшість із них характеризується рекордно малими значеннями часу відгуку – менше ніж 1 мкс за достатньої чутливості. Отримані градувальні залежності лінійні в інтервалі температур  $20 \dots 100$  °C (рис. 6). Цикли нагрівання/охолодження не виявили гістерезису градувальної характеристики. Однак такі термоперетворювачі поки що не вдається виготовляти з необхідною відтворюваністю.

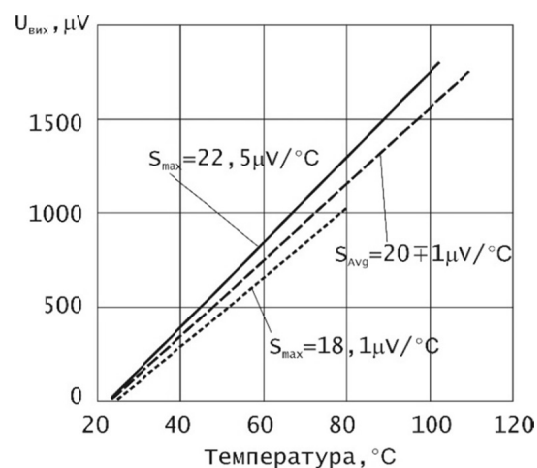


Рис. 6. Градувальні залежності для групи із 20 термоперетворювачів [6]

Fig. 6. Calibration dependencies for a group of 20 thermocouples [6]

Металеве скло належить до наноструктурованих термометричних матеріалів, а виготовлені з нього термоелектроди вирізняються винятковими метрологічними характеристиками. У межах двофазної моделі наноструктурованого металевого

скла у матриці існують включення псевдофаз, якими є мікрооб'єми з іншою густиною. Тому властивості матеріалу залежать від технологічних особливостей його виготовлення. Особливі зусилля прикладені, щоб зв'язати електричні властивості металевого скла з особливостями технології виготовлення, що може бути корисним для отримання спеціальних електротехнічних матеріалів, спінтроніків тощо. Вивчення наноструктурованих матеріалів показує, що унікальні фізичні властивості отримують не стільки зміною складу, скільки варіюванням умов гартування і подальшого теплового оброблення, що істотно впливає на структуру. Аналіз за допомогою програми „CurveExpert” температурних залежностей електричного опору металевого скла  $Fe_{40}Ni_{38}P_{13}B_9$  та залучення підходів нанотермодинаміки дали змогу пояснити унікальність цього матеріалу, а саме: близькі до нуля значення температурного коефіцієнта електричного опору (завдяки цьому скло придатне для виготовлення прецизійних резисторів, тензорезисторів і термоелектричних перетворювачів). Останні характеризуються винятковою стабільністю термо-ЕРС – 10 нВ за 100 годин експлуатації за температури 800 К – внаслідок існування локальних полів механічних напружень у матеріалі за відсутності їх градієнта в межах довжини термоелектродів. Оскільки роль далекосяжних полів механічних напружень незаперечна, викликали інтерес дослідження впливу температурно-механічних чинників на зміни термо-ЕРС металевого скла  $Fe-(Ni)-B$ , у якому ці поля практично відсутні, оскільки структура близька до неупорядкованої рідини, а характер деформування в'язкий. Відзначено високу відтворюваність метрологічних характеристик та неістотний дрейф за високотемпературної витримки – до 11 нВ для значних зусиль розтягування (рис. 7). Незначні зміни термо-

електричних властивостей підтверджують визначальну роль градієнта механічних напружень, як і концентраторів механічних напружень, у виникненні змін функцій перетворення. У досліджуваних матеріалів унаслідок їхньої специфічної структури – відсутності границь зерен, рекристалізованих чи нерекристалізованих областей – немає підстав для виникнення вказаного градієнта та зв'язаної з ним термодинамічної сили. Тому матеріали характеризуються винятковою стабільністю метрологічних характеристик у часі.

### Перспективи

Нанодоти та графен є типовими 1D- та 2D-наноструктурами відповідно, які можуть витримувати значно пружнішу деформацію, ніж масивні зразки. Порівняно зі звичайними масивними матеріалами того самого вмісту вони вигідно вирізняються відсутністю незворотних змін термо-ЕРС, зумовлених пластичним деформуванням, тому ідеально придатні для виготовлення  $I - T$  інверсного елемента квантового еталона температури.

Класичні хімічні домішки у матриці термометричного матеріалу термоелектричного сенсора дають змогу виготовляти широкий спектр матеріалів промислових термоелектричних перетворювачів: наприклад, домішки перехідних металів у матриці нікелю слугують основою для виготовлення широкого спектра термометричних матеріалів. Так само еластичні напруження, які забезпечують додатковий ступінь вільності для безперервного і зворотного впливу на параметр ґратки в нанодотах, а відтак для модуляції електронних станів і навіть динаміки носіїв заряду [4], дають змогу модифікувати термоелектричні властивості та додатково позитивно впливати на характеристики наносенсорів.

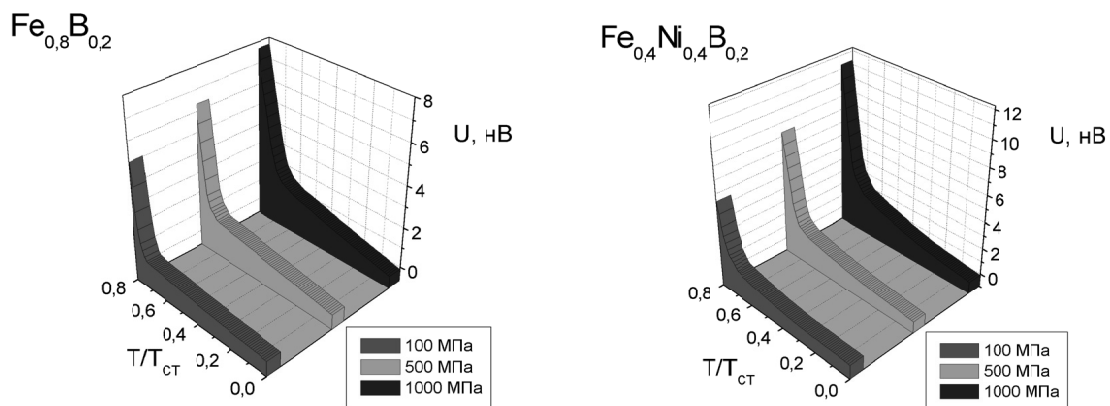


Рис. 7. Температурна залежність  $(T/T_{ст})$  змін інтегральної термо-ЕРС  $U$  металевого скла для різних зусиль розтягування (100, 500 та 1000 МПа)

Fig. 7. Temperature dependence  $(T/T_{gl.tr.i})$  of changes of integral thermo-EMF  $U$  of metal glass for various stretching efforts (100, 500 and 1000 MPa)

Зазначимо, що хоча вже досягнутий великий прогрес у галузі інженерії пружної деформації, зокрема у виробництві мультизатворних польових транзисторів технології 22 нм [10], у цьому напрямку залишається низка проблем стосовно термоелектричних наносенсорів. Термоелемент, побудований на конструкції польового транзистора, необхідний для практичної реалізації струмотемпературоперетворювального елемента квантового еталона температури [11]. Найпростіше реалізувати його на базі CNTFET, тобто польового транзистора із затвором у вигляді карбонової нанотрубки.

Подальший розвиток нанотехнологій, зокрема наноматеріалознавства, не видається можливим без розвитку нанометрології, найважливішою складовою якої вважаємо нанотермометрію. Проте прогрес у цій галузі нанометрології нерозривно пов'язаний із нанометрологічними дослідженнями, насамперед наноструктурованих матеріалів, із подальшим створенням стандартних нанозразків [12] та з проведенням їх різнопланових та об'ємних досліджень як на електронному, частинковому чи квазічастинковому рівнях, так і на нанотермодинамічному рівні [13].

Автори розглядають цю проблему з таких позицій – як за результатами вимірювання макро-, мезо- і нанохарактеристик, зокрема шумів [14], оцінювати зміни на нанорівні та чого сподіватися від тих чи інших наноструктурованих або 1D- та 2D-наноматеріалів. Для цього, з одного боку, необхідно розвивати методологію нановимірювань, а також методологію інтерпретації отриманих результатів [15] згідно із підходом І. Пригожина, з іншого боку. За згаданим підходом будь-який з макроскопічних процесів – це результат багатьох більш чи менш когерентних мікроскопічних процесів. Мікроскопічні ступені вільності проявляються як флуктуації, які можна описати, вводючи додаткові адитивні члени рівняння для макроскопічних величин. Саме у такому напрямі автори працювали під час вивчення дрейфу термо-ЕРС, а для уникнення кореляційних ефектів різних факторів впливу, що важливо для забезпечення прецизійності у метрології, застосували термодинамічний підхід (обгрунтовану систему факторів впливу у вигляді не зв'язаних між собою величин, якими є термодинамічні величини).

## Подяка

Автори висловлюють вдячність колективу кафедри інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету «Львівська політехніка», Україна, за всебічне сприяння у підготовці статті.

## Список літератури

1. Yatsyshyn S., Stadnyk B. (2015). *Metrological Array of Cyber-Physical Systems. Part 12. Study of Quantum Unit of Temperature Sensors and Transducers: Vol. 192, Issue 9. P. 30–36.*
2. Bobalo Yu., Yatsyshyn S., Mykyychuk M., Stadnyk B. (2017). *I-T Converting Element of Quantum Temperature Standard. 59<sup>th</sup> Internationales Wissenschaftliches Kolloquium Technische Universität Ilmenau, 11–15 September. P. 33.*
3. Li Ju, Shan Zhiwei, Ma Evan. (2014). *Elastic Strain Engineering for Unprecedented Materials Properties, MRS Bulletin, Vol. 39, Febr. P. 108–117.*
4. Dapeng Yu, Ji Feng, James Hone. (2014). *Elastically strained nanowires and atomic sheets. MRS Bulletin, Vol.39, Febr. P. 157–166.*
5. Yatsyshyn S., Stadnyk B., Kozak O. (2012). *Research in Nanothermometry. Part 2. Methodical Error Problem of Contact Thermometry Sensors & Transducers: Vol.140, Issue 5, P. 8–14.*
6. Burg M. E., van der Veer W. E., Gruell A. G., Penner R. M. (2007). *Electrodeposited Submicron Thermocouples with Microsecond Response Time, Nano Lett.: 7 (10). P. 3208–3213, DOI: 10.1021/nl071990q.*
7. Бужинский О. И., Самойлов С. В. (1969). *Экспериментальное определение температуры на границе раздела медь-никель с помощью термо-ЭДС, Физика твердого тела: Т. 11. № 10. С. 2881–2886.*
8. Medvid A. I. (2006). *Temperature changes in thermoelectric power and the deviation from the Wiedemann-Franz law of the Fe-Ni-Ti alloy in martensitic-austenite states. Thermoelectricity: № 4. С. 19–29.*
9. Hofmann H. (2009). *Advanced nanomaterials, Course support, Powder Technology Laboratory, IMX, EPFL, Version 1.*
10. Bedell W., Khakifirooz A., Sadana D. K. (2014). *Strain scaling for CMOS, MRS Bulletin, Vol. 39, Febr. P. 131–137.*
11. Стадник Б., Яцишин С. (2017) Патент України № 115601 від 27.11.2017. *Спосіб отримання кванта температури на основі фундаментальних сталих речовини і створення еталона температури та пристрій для його реалізації.*
12. Stadnyk B., Yatsyshyn S., Sehedo O. (2012). *Research in Nanothermometry. Part 6. Metrology of Raman Thermometer with universal calibration artifacts. Sensors & Transducers: Vol. 142, Issue 7. P. 1–9.*
13. Stadnyk B., Yatsyshyn S. (2010). *Accuracy and metrological reliability enhancing of thermoelectric transducers Sensors & Transducers: Vol. 123, Issue 12. P. 69–75.*
14. Kolodiy Z. A (2010). *Flicker-Noise of Electronic Equipment: Sources, Ways of Reduction and Application. Radioelectron. Commun. Syst.: Vol.53, Issue 8. P. 412–417.*
15. Stadnyk B., Yatsyshyn S., Lutsyk Ya., Datsiuk M. (2013). *Development of Noise Measurements. Part 8. Nanometrology and Nanothermodynamics as its Scientific Basis, Sensors and Transducers: Vol. 160, Issue 12. P. 25–34.*

## References

1. Yatsyshyn S., Stadnyk B. (2015). *Metrological Array of Cyber-Physical Systems. Part 12. Study of Quantum Unit of Temperature Sensors and Transducers: Vol. 192, Issue 9. P. 30–36.*
2. Bobalo Yu., Yatsyshyn S., Mykyychuk M., Stadnyk B. (2017). *I-T Converting Element of Quantum Temperature*



Standard. 59<sup>th</sup> Internationales Wissenschaftliches Kolloquium Technische Universität Ilmenau, 11–15 September. P. 33.

3. Li Ju, Shan Zhiwei, Ma Evan. (2014). Elastic Strain Engineering for Unprecedented Materials Properties, *MRS Bulletin*, Vol. 39, Febr. P. 108–117.

4. Dapeng Yu, Ji Feng, James Hone. (2014). Elastically strained nanowires and atomic sheets. *MRS Bulletin*, Vol. 39, Febr. P. 157–166.

5. Yatsyshyn S., Stadnyk B., Kozak O. (2012). Research in Nanothermometry. Part 2. Methodical Error Problem of Contact Thermometry Sensors & Transducers: Vol. 140, Issue 5. P. 8–14.

6. Burg M. E., van der Veer W. E., Gruell A. G., Penner R. M. (2007). Electrodeposited Submicron Thermocouples with Microsecond Response Time, *Nano Lett.*: 7 (10). P. 3208–3213, DOI: 10.1021/nl071990q.

7. Buzhynski O. I., Samoilov S. V. (1969). Experimental determination of temperature at the copper-nickel boundary using thermo-emf, *Solid State Physics*: Vol. 11, Issue 10. P. 2881–2886 (In Russian)

8. Medvid A. I. (2006). Temperature changes in thermoelectric power and the deviation from the Wiedemann-Franz law of the Fe-Ni-Ti alloy in martensitic-austenite states. *Thermoelectricity*: No. 4. C. 19–29.

9. Hofmann H. (2009). Advanced nanomaterials, Course support, Powder Technology Laboratory, IMX, EPFL, Version 1.

10. Bedell W., Khakifirooz A., Sadana D.K. (2014). Strain scaling for CMOS, *MRS Bulletin*, Vol.39, Febr., pp.131–137.

11. Stadnyk B., Yatsyshyn S. (2017) Patent of Ukraine № 115601 від 27.11. A method for obtaining a temperature quantum based on fundamental constants of the matter and establishing a temperature standard and a device for its implementation.

12. Stadnyk B., Yatsyshyn S., Sehedo O. (2012). Research in Nanothermometry. Part 6. Metrology of Raman Thermometer with universal calibration artifacts. *Sensors & Transducers*: Vol. 142, Issue 7. P. 1–9.

13. Stadnyk B., Yatsyshyn S. (2010). Accuracy and metrological reliability enhancing of thermoelectric transducers. *Sensors & Transducers*: Vol. 123, Issue 12. P. 69–75.

14. Kolodiy Z. A (2010). Flicker-Noise of Electronic Equipment: Sources, Ways of Reduction and Application. *Radioelectron. Commun. Syst.*: Vol. 53, Issue 8. P. 412–417.

15. Stadnyk B., Yatsyshyn S., Lutsyk Ya., Datsiuk M. (2013). Development of Noise Measurements. Part 8. Nanometrology and Nanothermodynamics as its Scientific Basis, *Sensors and Transducers*: Vol.160, Issue 12. P. 25–34.