

Stadnyk, Bohdan; Yatsyshyn, Svyatoslav; Mykyychuk, Mykola; Lutsyk, Ya.;  
Skoropad, P.; Fröhlich, Thomas:

**Metrologična nadijnist' termoelektryčnogo nanosensora kvantovogo etalonu  
temperatury ;**

**Metrological reliability of thermoelectric nanosensor of quantum temperature  
standard**

---

*Original published in:* Measuring Equipment and Metrology. - Lviv : Polytechnic national University. - 79 (2018), 2, p. 20-28.  
*Original published:* June 2018  
*ISSN:* 2617-846X  
*DOI:* [10.23939/istcmtm2018.02.020](https://doi.org/10.23939/istcmtm2018.02.020)  
*[Visited:* 2020-05-26]



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license. To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

# МЕТРОЛОГІЧНА НАДІЙНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО НАНОСЕНСОРА КВАНТОВОГО ЕТАЛОНУ ТЕМПЕРАТУРИ

## METROLOGICAL RELIABILITY OF THERMOELECTRIC NANOSENSOR OF QUANTUM TEMPERATURE STANDARD

*Стадник Б.І., Яцишин С.П., Фрѳольх Т., Микийчук М.М., Луцик Я.Т., Скоропад П.І.  
кафедра Інформаційно-вимірювальних технологій, Національний університет «Львівська  
політехніка», Україна; e-mail: [slav.yat@gmail.com](mailto:slav.yat@gmail.com)*

*Институт процесів вимірювання та сенсорних технологій, Технічний університет,  
м.Ільменау, Німеччина*

*Bohdan Stadnyk, S. Yatsyshyn, M. Mykyuchuk, Ya. Lutsyk, P. Skoropad,  
Lviv Polytechnic National University, Ukraine; e-mail: [slav.yat@gmail.com](mailto:slav.yat@gmail.com)  
Thomas Fröhlich,  
Technical University, Ilmenau, Germany*

### Анотація

Можливість впровадження еталону квантової температури потребує приділення істотної уваги *I-T* перетворювальному елементу, як унікальному електронному пристрою, що підлягає істотним навантаженням під час роботи. Враховуючи його нанорозмірність, оскільки елемент виготовляється на основі CNTFET конструкції шляхом її трансформування у нанорозмірний термоелектричний перетворювач (стік та витік) з надпровідним затвором, ми передбачаємо особливо жорсткі вимоги до даного елемента. Вирішення даної проблеми може бути здійснено із залученням інженерії еластичних напружень, яка раніше успішно була застосована для масштабування процесів виготовлення багатозатворних комплементарних польових транзисторів.

### Abstract

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  $h/kB$ ; 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.

### Ключові слова

Температура, Еталон фізичної величини, Квант температури, Термоелектричний наносенсор, Конвертувальний елемент

### Keywords

Temperature, Standard of Physical Value, Quantum of Temperature, Thermoelectric Nanosensor, Converting Element

## 1. Вступ

Розвиток технологій неможливий без вимірювання температури, що вимагає постійного вдосконалення експериментальних методів, у тому числі створення еталонів фізичних величин. Розширення спектру квантових еталонів одиниць СІ, у тому числі створення еталону температури на основі фундаментальних фізичних сталих, стає можливим внаслідок появи унікальних електронних пристроїв, зокрема еталону електричного опору (на основі квантового ефекту Холла) та еталону електричної напруги (на основі ефекту Джозефсона) у поєднанні з квантовим еталоном частоти (цезієвий годинник). За результатами досліджень фізичних основ температурного еталону, ми отримали [1] квантову одиницю температури, як значення температурного стрибка за розсіювання одного електрона на фоні в одиницю часу, і виразили її через відношення фізичних сталих  $h/k_B$ ; вона дорівнює  $3,199\,493\,42 \cdot 10^{-11}$  К з 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. Можливість впровадження еталону квантової температури потребує приділення істотної уваги  $I$  (струм)–  $T$  (температура) перетворювальному елементу, як унікальному електронному пристрою, який піддається істотним навантаженням під час роботи. З урахуванням його нанорозмірності, оскільки даний елемент виготовляється на основі, зокрема, CNTFET конструкції шляхом її трансформування у нанорозмірний термоелектричний перетворювач (стік та витік, як термоелектроди) з надпровідним затвором (як гарячий з'юот), ми передбачаємо особливо жорсткі вимоги до даного елемента.

З одного боку, у ньому 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 витіку повинно здійснюватись через «затвор» із матеріалу з квантовим ефектом Холла (до прикладу через надпровідну карбонову нанотрубку довжини близько 100 нм, яка одночасно повинна служити гарячим квазіз'юотом термоелектричного перетворювача).

Таким чином ми отримуємо можливість вимірювання стрибка температури з максимальною достовірністю, одночасно визначаючи кількість електронів, які проходять крізь контакти нанотрубки за 1 секунду. Згаданий вище пристрій генерує відомий заздалегідь стрибок температури на 1-му етапі та служить засобом вимірювання температури на 2-му 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 градувальної характеристики від ідеальної, можна відкоректувати значення перепаду температури до апіорі відомого значення.

## 2. Недоліки

Технологія  $I - T$  перетворювального елемента квантового еталону температури є складною 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].

## 3. Мета роботи

Мета роботи полягає в тому, щоб на основі вивчення технологічних досягнень виготовлення пружно напружених нанодротів та інженерії еластичних напружень в цілому, а також на основі 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 еталону температури.

## 4. Розвиток теоретичних підходів і експериментальних методів у нанотермометрії

### 4.1. Вихідні положення.

**4.1.1. Особливості нанорозмірних матеріалів.** Такі елементи, як тонкі плівки, нанодроти, наночастинки, масивні нанокомпозити та атомні аркуші, можуть протистояти негідростатичним напруженням (розтягу або зсуву) до значної частки їх ідеальної міцності (значення модулю Юнга ідеального матеріалу), тобто перехід від пружного деформування до пластичного і далі до руйнування відбувається в них за вищих напружень у порівнянні 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, шляхом зміни шестимірних еластичних напружень як неперервних змінних. За умови контролю полів еластичних напружень відкривається значно більший 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 в електрику [4], але й для подальшого покращення властивостей наносенсорів на основі техніки пружної деформації нанорозмірних матеріалів.

Нами були опрацьовані 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:  $\bar{X} = \nabla \frac{\sigma^2}{2k_U} = \frac{\sigma}{k_U} \nabla \sigma$ .

**4.1.2. Метрологічні особливості температурних наносенсорів.** Для вивчення багатьох процесів, наприклад горіння чи вибуху, вимагається вимірювання температури з мікросекундним відгуком. Часто необхідно виявляти зміни температури у досить малих об'ємах. Тут істотною стає методична складова похибки наносенсорів, детально проаналізована нами 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'єкту (рис.1).

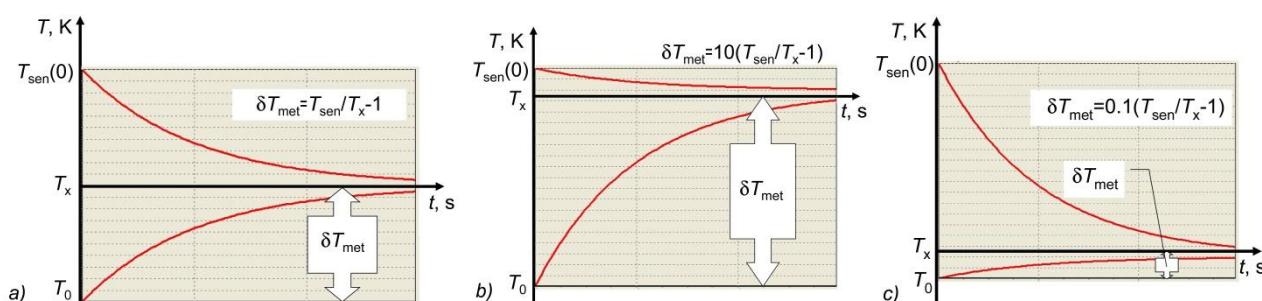


Рис.1. Часові зміни температури для контакту «теплого» сенсора вихідної температури  $T_{sen}(0)$  з «холодним» об'єктом вихідної температури  $T_0$ : а)  $c_{ob}w_{ob}V_{ob} = c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ ; б)  $10c_{ob}w_{ob}V_{ob} = c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ ; в)  $c_{ob}w_{ob}V_{ob} = 10c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ .

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  $T_0$ : а)  $c_{ob}w_{ob}V_{ob} = c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ ; б)  $10c_{ob}w_{ob}V_{ob} = c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ ; в)  $c_{ob}w_{ob}V_{ob} = 10c_{sen}w_{sen}V_{sen}$ .

**4.2. Термодинамічні підходи до покращення метрологічної стабільності термометричних матеріалів.** Можна розглядати два показники надійності наносенсора: середнє напрацювання на відмову та середній термін служби. При цьому 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.

**4.2.1. Феноменологія термоелектричних явищ.** Вона зосереджує увагу на 2-х основних для термометрії складових рівняння термодинамічного стану. До них відносяться 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 градієнту температури, що притаманний ТП: формується компонент нестабільності термо-ЕРС хімічного походження. Аналогічним вважається вплив механічної складової рівняння, яка відповідає за інший компонент нестабільності пружно-пластичного походження.

Термометричний матеріал розглядається як виокремлена термодинамічна система, яка 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 компоненту 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 градієнту температури  $\nabla T$  і, відповідно, градієнту хімічного потенціалу  $\nabla \mu$ , визначаються залежністю:

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

(тут  $T_c$  та  $T_h$  – відповідно температури холодного та гарячого злютів).

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

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

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.

**4.2.2. Вплив пружного деформування на термо-ЕРС.** У зоні пружного деформування, а це основна зона працездатності нанодротів з їх високим значенням модулю Юнга порівняно з масивними зразками, зміни термо-ЕРС пропорційні чинному значенню пружної деформації і є оборотними, тобто зникають з припиненням деформування. А для випадку пластичного деформування спостерігаються зміни термо-ЕРС необоротного характеру, тобто зміни характеристик сенсорів не зникають зі зняттям прикладених механічних напружень.

Це ілюструється на прикладі перехідних металів (рис.2), де вивчалися зміни температури пружних твердих тіл від 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 тенденцію до змін за знаком, тоді як зміни термо-ЕРС – складніші за характером і прогнозами.

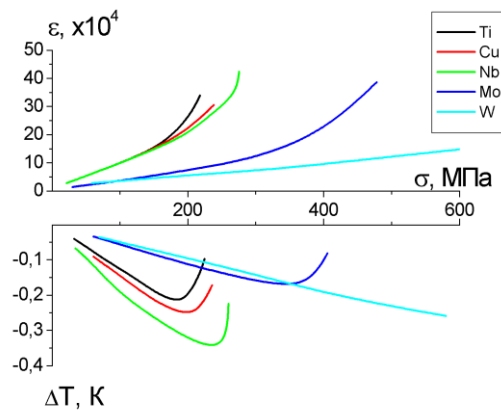


Рис.2. Зв'язок механічних напружень та деформацій у пружній зоні зі зміною температури зразка, зафіксованою з допомогою термоелектричного термометра

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 служити дія усестороннього (гідростатичного) тиску на термо-ЕРС (рис.3). Цей ефект є оборотним, тобто має пружний характер, що відповідає виразу (2). Слід зауважити, що тиск 3 МПа зумовлює зміни термо-ЕРС платинородієвій-платинового термоперетворювача ~200 мВ за температури гарячого злюту 600 °С; чутливість  $120 \cdot 10^{-6}$  мкВ/Па·°С.

Цікавими є 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 при тому, що розрахункові значення температури злюту становлять приблизно 200 °С (термо-ЕРС при цьому повинна бути ~9 мВ). Відповідний коефіцієнт чутливості термо-ЕРС до деформування становить  $0,04 \cdot 10^{-6}$  мкВ/Па·°С і є у 3000 разів меншим, ніж для випадку лінійного деформування у пружній зоні, що є природним.



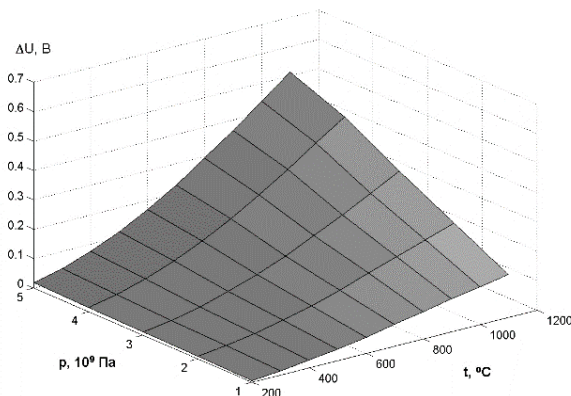


Рис.3. Ізобаричні поправки  $\Delta U$  для показів платинородій-платинового термоперетворювача ПР 10/0

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

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

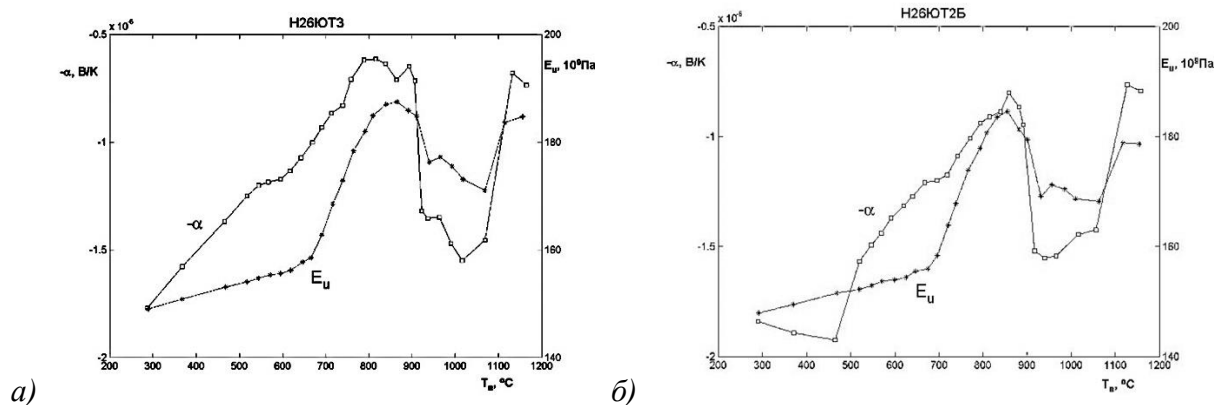


Рис.4. Залежність абсолютної термо-ЕРС  $\alpha$  та модуля Юнга  $E_u$  сплавів H26ЮТ3 (а), H26ЮТ2Б (б) від температури відпуску  $T_B$

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  $T_B$

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 H26ЮТ3 та H26ЮТ2Б становлять відповідно  $-0.598$  та  $-0.795$ .

**4.2.3. Вплив наноструктурних факторів на стабільність термо-ЕРС.** Для вивчення внутрішніх причин нестабільності термо-ЕРС стає недостатньо термодинамічного підходу, позаяк бажано розуміти феноменологію явища термо-ЕРС на мікро- і нанорівнях, тобто слід реалізувати нанотермодинамічний підхід. Нанотермодинаміка необоротних процесів [8] виокремлює зазначені фактори, як некорельовані, у вигляді 2-х додаткових ступенів вільності, притаманних наноматеріалам і наноструктурованим матеріалам. Це – ступінь вільності, пов'язаний з наявністю нанофаз значної поверхні з суттєвим поверхневим натягом, та ступінь вільності, зумовлений наявністю передвиділених других фаз зі значними локальними механічними напруженнями.

У подальшому зосередимось на нанoeлементях, зокрема виготовлених із наноструктурованих наноматеріалів, до яких відносять металеві скла.

#### 4.3. Існуючі термоелектричні мікро- та наносенсори.

Нанодропи формують конструктивну основу термоелектричних перетворювачів. Нанорозмірні об'єкти власне вирізняють від макрооб'єктів тим, що значна частина атомів циліндричного зразка діаметру 5 нм перебувають на поверхні, в додаток, за її малого радіусу кривизни. Очевидно, внаслідок цього зусилля розтягування приповерхневих шарів є винятково високими, 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 діаметру нанодротів (рис.5). Тому нанодроти 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 товщині плівки. За товщини 100 нм такі перетворювачі характеризуються часом відгуку біля 1 мкс. Однак у разі зменшення товщини відбувається значна втрата чутливості, що обмежує застосування таких термоелектричних перетворювачів.

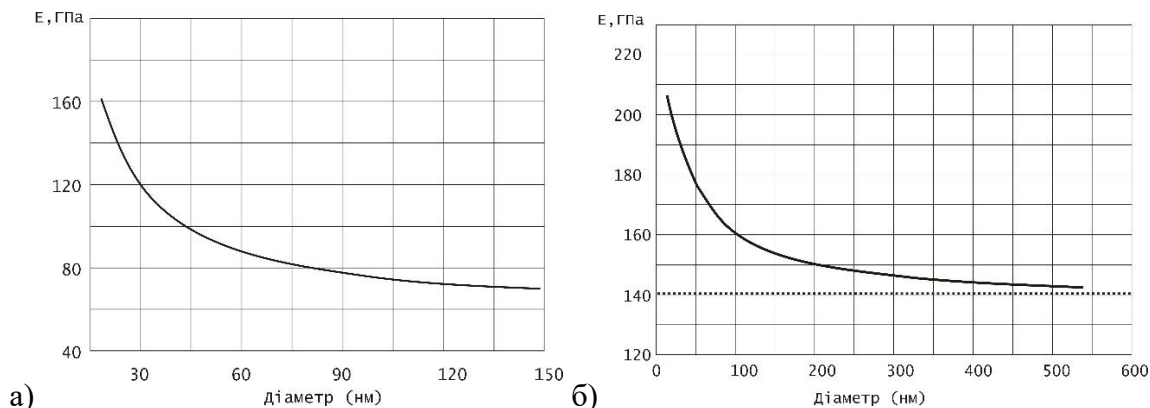


Рис.5. Залежність модулю Юнга  $E$  металевих срібного (а) та керамічного цинк-оксидного (б) нанодротів (за умов крутіння) від його діаметру  $D$  [4]

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]

Для вирощування дротиків зі срібла та нікелю як шаблон використовують природні борозни на поверхні орієнтованого з високою точністю пірографіту [6]. Спочатку одна половина підложжя накривається 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 вилучаються з графітового підложжя і до них приєднують 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 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 на сьогодні не вдається виготовляти з необхідною відтворюваністю.

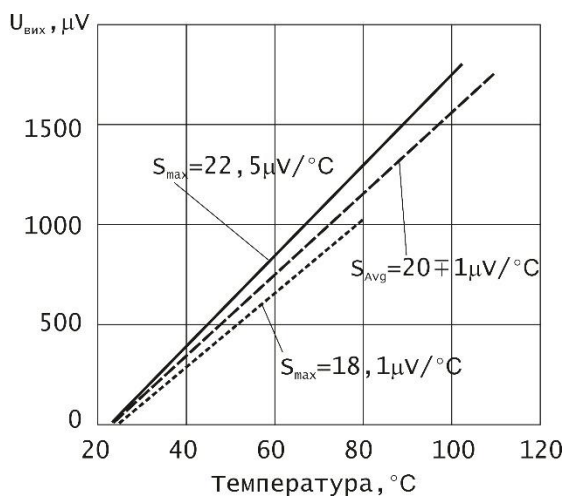


Рис.6. Градувальні залежності для групи із 20-и термоперетворювачів [6]

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

Металеві скла відносяться до наноструктурованих термометричних матеріалів, а виготовлені з них термоелектроди вирізняються винятковими метрологічними характеристиками. У межах двофазної моделі наноструктурованого металевих скла у матриці існують включення псевдофаз, якими є мікрооб'єми з іншою

густиною. Тому властивості матеріалу залежні 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 отримуються не стільки зміною складу, скільки варіюванням умов гартування і подальшого теплового оброблення, що істотно впливає на структуру. Аналіз з 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 даного матеріалу, а саме: близькі до нуля значення температурного коефіцієнту електричного опору (завдяки цьому скла придатні 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  $Fe-(Ni)-B$ , де ці поля практично відсутні, оскільки структура близька до неупорядкованої рідини, а характер деформування – в'язкий. Відзначено високу відтворюваність метрологічних характеристик та незначний дрейф за високотемпературної витримки – до 11 нВ для значних зусиль розтягування (рис.7). Незначні зміни термоелектричних властивостей підтверджують визначальну роль градієнта механічних напружень, як і концентраторів механічних напружень у виникненні змін функцій перетворення. У досліджуваних матеріалів у силу їх специфічної структури – відсутності границь зерен, рекристалізованих чи нерекристалізованих областей – відсутні підстави до виникнення вказаного градієнту та зв'язаної з ним термодинамічної сили. Тому матеріали характеризуються винятковою стабільністю метрологічних характеристик у часі.

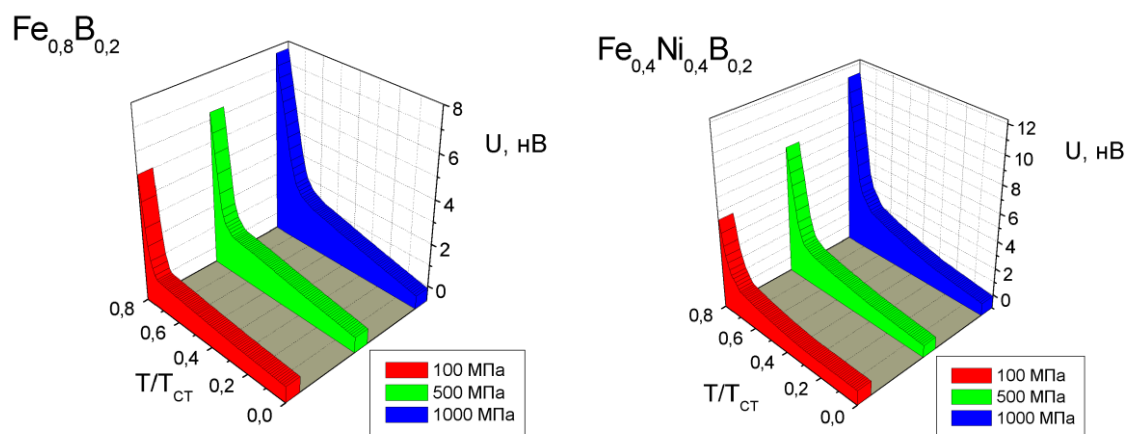


Рис.7. Температурна залежність  $(T/T_{cm})$  змін інтегральної термо-ЕРС  $U$  металевого скла для різних зусиль розтягування (100, 500 та 1000 МПа)

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

## 5. Перспективи

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

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

Слід відзначити, що хоча вже досягнутий значний прогрес в 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 струмо-температурно перетворювального елементу квантового еталону температури [11]. Найбільш просто він реалізується на базі CNTFET, тобто польового транзистора з затвором у вигляді карбонової нанотрубки.

Подальший розвиток нанотехнологій, включаючи наноматеріалознавство, не представляється можливим без розвитку нанометрології, найважливішою складовою якої ми бачимо нанотермометрію. Проте, прогрес у цій галузі нанометрології нерозривно пов'язаний з нанометрологічними дослідженнями, насамперед, наноструктурованих матеріалів з 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 дану проблему з наступних позицій – як за результатами вимірювання макро-, мезо- і нанохарактеристик, в тому числі шумів [14], оцінювати зміни на нанорівні та чого сподіватися від тих чи інших наноструктурованих або 1D та 2D наноматеріалів. Для цього з одного боку слід розвивати методологію нановимірювань, а також методологію інтерпретації отриманих результатів [15] на підході І.Пригожина з іншого боку. За згаданим підходом будь-який з макроскопічних процесів – це результат багатьох більше чи менше когерентних мікроскопічних процесів. Мікроскопічні ступені вільності проявляються, як флуктуації, які можна описати, вводячи додаткові адитивні членів рівняння для макроскопічних величин. Саме таким шляхом автори посувалися під час вивчення дрейфу термо-ЕРС, а для уникнення кореляційних ефектів різних факторів впливу, що важливо для забезпечення прецизійності у метрології, застосували термодинамічний підхід (обґрунтовану систему факторів впливу у вигляді незв'язаних між собою величин, якими є термодинамічні величини).

## Подяка

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

## Література

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, pp.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., pp.108-117.
4. Dapeng Yu, Ji Feng, James Hone. (2014). Elastically strained nanowires and atomic sheets. MRS Bulletin, Vol.39, Febr., pp.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, pp.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), pp. 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., pp.131-137
11. Стадник Б., Яцишин С.. (2017) Патент України № 115601 від 27.11.. Спосіб отримання кванта температури на основі фундаментальних сталих речовини і створення еталону температури та пристрій для його реалізації.
12. Stadnyk B., Yatsyshyn S., Scheda O. (2012). Research in Nanothermometry. Part 6. Metrology of Raman Thermometer with universal calibration artifacts. Sensors & Transducers: Vol.142, Issue 7, pp.1-9.
13. Stadnyk B., Yatsyshyn S. (2010). Accuracy and metrological reliability enhancing of thermoelectric transducers Sensors & Transducers: Vol.123, Issue.12, pp.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, pp.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, pp.25-34.

## References

- [1] S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, "Metrological Array of Cyber-Physical Systems. Part 12. Study of Quantum Unit of Temperature Sensors and Transducers", *Sensors & Transducers*, vol.192, iss.9, p.30-36, 2015.
- [2] Yu. Bobalo, S. Yatsyshyn, M. Mykyychuk, B. Stadnyk, "I-T Converting Element of Quantum Temperature Standard", in *Proc. 59<sup>th</sup> Int. Wissenschaftliches Kol.*, Techn. Un. Ilmenau, Germany, Sept.11-15, p.33, 2017.
- [3] Li Ju, Sh. Zhiwei, Ma Evan, "Elastic Strain Engineering for Unprecedented Materials Properties", *MRS Bulletin*, vol.39, p.108-117, Febr. 2014.
- [4] Yu Dapeng, Ji Feng, J, Hone, "Elastically strained nanowires and atomic sheets", *MRS Bulletin*, vol.39, p.157-166, Febr.2014.
- [5] S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, O. Kozak, "Research in Nanothermometry. Part 2. Methodical Error Problem of Contact Thermometry", *Sensors & Transducers*, vol.140, iss.5, p.8-14, 2012.
- [6] M. Burg., W. van der Veer., A. Gruell, R. Penner, "Electrodeposited Submicron Thermocouples with Microsecond Response Time", *Nano Lett.*, no.7(10), p.3208–3213, 2007, DOI: 10.1021/nl071990q.
- [7] O. Buzhynski, S. Samoilov, "Experimental determination of temperature at the copper-nickel boundary using thermo-emf", *Solid State Physics*, vol.11, iss.10, p.2881-2886, 1969.
- [8] A. Medvid, "Temperature changes in thermoelectric power and the deviation from the Wiedemann-Franz law of the Fe-Ni-Ti alloy in martensitic-austenite states", *Journ. Thermoelectricity*, no.4, p.19-29, 2006.
- [9] H. Hofmann, *Advanced nanomaterials*. Powder Technology Laboratory, IMX, EPFL, 2009.
- [10] W. Bedell, A. Khakifirooz, D. Sadana, "Strain scaling for CMOS", *MRS Bulletin*, vol.39, p.131-137, Febr.2014.
- [11] B. Stadnyk, S.Yatshyshyn, "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", Pat. 115601 UA, Nov.27, 2017.
- [12] B. Stadnyk, S. Yatsyshyn, O. Sehedra, "Research in Nanothermometry. Part 6. Metrology of Raman Thermometer with universal calibration artifacts", *Sensors & Transducers*, vol.142, iss.7, p.1-9, 2012.
- [13] B. Stadnyk, S. Yatsyshyn, "Accuracy and metrological reliability enhancing of thermoelectric transducers", *Sensors & Transducers*, vol.123, iss.12, p.69-75, 2010.
- [14] Z. Kolodiy, "Flicker-noise of electronic equipment: sources, ways of reduction and application", *Radioelectr. Commun. Syst.*, vol.53, iss.8, p.412-417, 2010.
- [15] B. Stadnyk, S. Yatsyshyn, Ya Lutsyk, M. Datsiuk, "Development of Noise Measurements. Part 8. Nanometrology and Nanothermodynamics as its Scientific Basis", *Sensors & Transducers*, vol.160, iss.12, p.25-34, 2013.