

УДК 53.082.62



*Стаднык Б.И.*

**Стаднык Б.И., Яцишин С.П.**

Национальный университет "Львовская  
политехника", 79013,  
ул. С. Бандеры 12, Львов, Украина



*Яцишин С.П.*

**ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЕ ШУМЫ  
И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТЕРМОМЕТРОВ**

---

*Рассматриваются возможности использования термоэлектрической термометрии для потребностей нанотехнологий. Линейные размеры термометров и измеряемых объектов должны быть соразмерны. Специфическая группа явлений приобретает значение в нанобразцах в связи с возрастающей ролью поверхностной энергии и ее градиента. Это приводит к изменению интенсивности термометрических шумов и определяет основы формирования метрологических характеристик сенсоров и их влияющих факторов, в итоге сказывающихся на точности измерения.*

**Ключевые слова:** термоэлектрический термометр, нанотехнологии, метрологические 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 thermometer, nanotechnology, thermometric performance.

## **Введение**

Развитие микроэлектроники и нанотехнологий предусматривает значительное улучшение эффективности использования энергии чипов, которое невозможно во-первых без дальнейшего прогресса в области термоэлектрического преобразования рассеянной электроэнергии; во-вторых без измерения местной температуры этих чипов с помощью вмонтированных сенсоров. Простейшие из них – термоэлектрические сенсоры. Понятно, что размеры последних должны соответствовать размерам объектов измерения, например, полевого транзистора (англ. термин – wrap-around gate CNTFET) с затвором в виде карбоновой нанотрубки (длиной ~ 100 нм и диаметром ~ 20 нм).

Эти измерительные приборы термоэлектрического генезиса являются абсолютно новыми, и их работа в размерных пределах микроэлектроники явно создает ряд проблем, главными из которых являются: а) необходимость изучения того, насколько концепция "температуры" может быть описана с точки зрения общепринятых физических, термодинамических и

электродинамических подходов [2]; б) потребность дальнейшего развития на наноуровне основ термоэлектричества и особенно вихревых термоэлектрических токов [3]; в) создание нового класса термоэлектрических субстанций с нанораспределенной пространственной неоднородностью [4]; г) разработка и внедрение стандартов физических единиц, которые базируются на фундаментальных константах вещества [5]; д) обновление термодинамики в направлении рассмотрения сил поверхностного натяжения и других, которые привели к появлению нанотермодинамики [6].

Цель данной работы – изучение основных принципов развития высокоточных термоэлектрических термометров для нанотехнологий на основе исследования факторов влияния, вызванных флуктуационно-диссипативными явлениями в термометрическом веществе, которые проявляются в виде термометрических шумов (или же вихревых термоэлектрических токов).

### **Исследование в термоэлектрической термометрии: теория и эксперимент**

Мы доказали применимость статистико-термодинамического подхода к проблеме стабильности термоЭДС. Новая термодинамическая сила в виде градиента механических напряжений была рассмотрена в [7]. Применение статистической термодинамики неравновесных процессов показывает целесообразность развития объединяющего подхода в изучении функций влияния, вызванных сложными процессами передачи тепла, заряда и т.п., на характеристики термометрических веществ термоэлектрических термометров, которые действуют как многочисленные технологические и эксплуатационные факторы (факторы возмущения). При продолжительном использовании термометрического вещества оно переводится в термодинамическое состояние, близкое к почти нестабильному стационарному состоянию. Однако процессы переноса в термометрическом веществе приводят к возникновению флуктуаций электрического генезиса (то есть к появлению термометрических шумов) в связи с изменением термодинамического состояния и, таким образом, к изменению метрологических характеристик, а затем к повышению инструментальной составляющей неопределенности метрологической характеристики термоэлектрического термометра.

Указанные шумы положены в основу формирования функции преобразования и ее факторов влияния (рис. 1). Во избежание корреляционных эффектов различных факторов влияния (что важно, поскольку гарантирует точность в области метрологии) метрологически предусмотрена система выбора несвязанных факторов, которыми считаются термодинамические величины [8]. Флуктуационно-диссипативная теорема, которая относится к термодинамике, включая необратимую, может быть применена и к наноматериалам и термочувствительным веществам. Уравнение Найквиста, объединяя спектральную плотность энергии электрических шумов в пределах определенного диапазона частот и электрического сопротивления, рассматривается как частный случай этой теоремы.

Тогда применение статистической термодинамики неравновесных процессов подчеркивает целесообразность объединительного подхода к изучению функций влияния, обусловленных сложными процессами переноса, относительно изучения влияния на термометрические субстанции термоэлектрических термометров ряда технологических и эксплуатационных факторов, как факторов возмущения. Однако, в данных веществах процессы переноса флуктуации электрического генезиса (то есть термометрические шумы), которые возникают в связи с изменением термодинамического состояния, приводят к изменениям

метрологических характеристик и, в результате, к повышению неопределенности показателей термоэлектрических термометров.

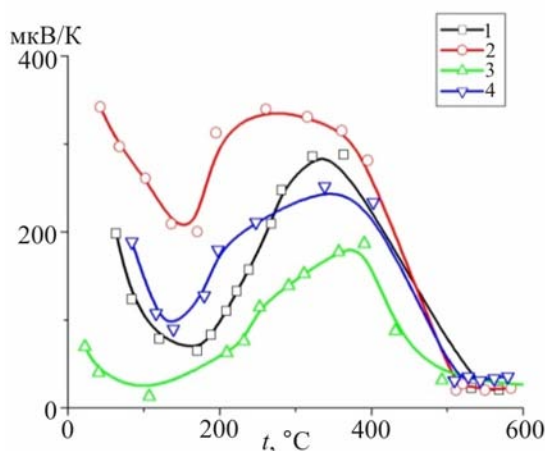


Рис. 1. Коэффициент термоЭДС  $\alpha$  теллура, легированного 1.1% (1) и 1.5% (2) цинка и 1.1% (3) и 1.5% (4) галлия и его изменение при плавлении (выше 400 °C).

Учитывая классические электротепловые явления в проводящей среде, представляющие основу термоэлектрических явлений, получаем систему 3-х уравнений с 3-мя неизвестными при наличии электрического и теплового переносов, а также связанного с ними массопереноса в рассматриваемой термодинамической системе термометрического вещества. Конкретнее, рассматривается термоЭДС (или связанная с ней величина), возникающая в довольно длинном и тонком проводнике, который находится в термически неоднородной среде. Три составляющие трех уравнений, рассмотренных ниже, описывающих потоки тепла  $I_h$ , заряда  $I_e$  и массы  $I_m$ , выводятся из следующих уравнений:

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

где тепловая диффузия описывается коэффициентами  $L_{23} = L_{32}$ . Коэффициенты  $L_{13} = L_{31}$  касаются электродифузии, отсутствующей при измерении термоЭДС компенсационным методом, когда  $I_e = 0$ . Электроперенос применяется в том случае, когда необходимо свести к минимуму погрешности термоэлектрических термометров, например, на атомных электростанциях, где, в сущности, осуществить их метрологическую проверку невозможно. В общем, решение уравнения для потока электропереноса термометра получается в виде функции преобразования:

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

Здесь  $k_1; k_2; k_3$  – кинетические коэффициенты. При полученной напряженности

электрического поля вдоль термоэлектродов,  $E_i$  :

$$E_i = \frac{k_2 - k_1\mu}{ek_1T} \nabla T + \frac{1}{e} \nabla \mu = \alpha \nabla T + \frac{1}{e} \nabla \mu, \quad (3)$$

она интегрируется по указанной длине электродов и, соответственно, термопары, которая находится в зоне градиента температуры. Получается термоЭДС или в широком диапазоне температур функция преобразования термоэлектрического термометра:

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

Здесь  $\alpha$  – коэффициент термоЭДС; 1-ое слагаемое уравнения определяет функцию преобразования; 2-ое слагаемое относится к функции влияния. В этом случае термоэлектроды считаются гетерогенными, и вдоль них может существовать градиент химического потенциала ( $\nabla \mu \neq 0$ ). Радиально неоднородная среда успешно моделируется [10] с помощью параллельно соединенных проводников из разных материалов. Исследования объясняют причины появления и механизмы возникновения термоэлектрических эффектов в термоэлектрических материалах с плавно распределенными свойствами. Таким образом, эквивалентная термоЭДС  $U_E$  многожильного провода, составленного из разных проводов с конкретно заданными термоЭДС  $U_i$  и электропроводностью  $\gamma_i$  рассчитывается как:

$$U_\Sigma = \frac{\sum_i U_i \gamma_i}{\sum_i \gamma_i}. \quad (5)$$

Подобное выражение получено [11] на основе термодинамики. Тогда можно рассматривать разные температурные зависимости электропроводности.

Функционально-градиентные термопары реализуются на основе термоэлектрических материалов с плавно распределенными свойствами (или с градиентом химического потенциала вдоль электродов) [12]. Это связано с наложением перепада температур на последний при работе термоэлектрических термометров. В результате функция преобразования становится более точной, как и показания термоэлектрических термометров.

Можно показать, что другие термодинамические потоки (за исключением упомянутых потоков тепла, заряда и массы) являются особенно важными в микро- и нано- объемах вещества. Такими являются именно «механический» термодинамический поток, связанный с градиентом объема ( $\nabla V$ ) и поток, обусловленный имеющимся градиентом площади поверхности нанообразцов ( $\nabla M$ ), которые приводят к поправкам в уравнениях (1):

$$E_i = \alpha \nabla T + \frac{1}{e} \nabla \mu + c \nabla V + d \nabla M. \quad (6)$$

Что при интегрировании изменяет интегральную термоЭДС:

$$\begin{aligned} U(T, \dots) &= U(T) + \Delta U [T(x); \mu(x); V(x); M(x)] = \\ &= \int_x \alpha [T(x)] \nabla_x T dx + \frac{1}{e} \int_x \nabla_x \mu [T(x)] dx + c \int_x \nabla_x V [T(x)] dx + d \int_x \nabla_x M [T(x)] dx \end{aligned} \quad (7)$$

Следует принимать во внимание, что «механический» термодинамический поток – это поток, созданный за счет градиента механических напряжений вдоль оси  $X$  термоэлектродов. Эта одномерная задача игнорирует возможность действия термодинамических сил и потоков по двум другим координатам, в отличие от [9].

## Особенности нанотермометрии

### Нанотермопары

Нанотехнологиям необходимо измерять и контролировать температуру очень малых объемов вещества с инерционностью в микросекунды. Таким средствами измерений очевидно являются тонкопленочные термопары. К сожалению, им не присуща надлежащая воспроизводимость характеристик.

Реально указанные метрологические характеристики не превышают значений миллисекунд при наименьших размерах имеющихся термоэлектрических термометров. Последними можно считать тонкопленочные термопары с коэффициентом термоЭДС, пропорциональным толщине пленки; при толщине 100 нм постоянная инерции составляет около 1 мкс. Известны [10] также электроосажденные термопары в виде серебряно-никелевых нанопроволок в качестве электродов с достаточно линейной характеристикой в диапазоне 20-100 °С. К сожалению, эти сенсоры не производятся с надлежащей воспроизводимостью, взаимозаменяемостью и т.п.

Причины заключаются в технологических особенностях, которыми обусловлены отличия между термопарами определенных партий и между термопарами в самих партиях; они изменяют собственные характеристики в течение длительного времени. Мы изучали влияние термоструктурных механических напряжений на термоЭДС и, таким образом, на показания термопар. При изучении действия термоударов наблюдались отклонения от равновесных значений (рис. 2). Последние усиливались с ростом температурного скачка  $\Delta T$ . Этот процесс становился интенсивнее, если скачок происходил в два этапа ( $\Delta T = 600 \text{ K} + 600 \text{ K}$ ). Эти изменения могут быть связаны с появлением и релаксацией механических напряжений, коррелирующих с термоЭДС дрейфа, и происходят вблизи дефектов.

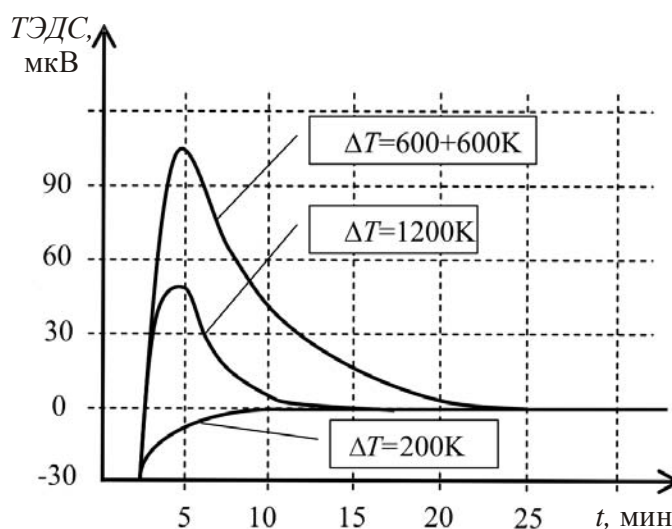


Рис. 2. Действие термоударов продемонстрировано показаниями 2-х встречно включенных термопар при различных значениях перепада температур  $\Delta T$ .

В данный момент структуры типа полевого транзистора с карбоновой нанотрубкой представляют особый интерес для исследования термоэлектрических явлений вследствие их наноразмеров, а также в связи с наличием 2-х переходов (входной провод-выток; выходной провод-сток), которые находятся в непосредственной близости, то есть это места, где тепло может излучаться или поглощаться.

### Жидкостные и твердотельные нанотермометры объемного расширения

Исследование [11] показало, что поверхностные и объемные процессы переноса совместно отвечают за формирование градуировочных характеристик жидкостных (макро)термометров. Мало того, интенсивность отношения этих процессов кардинально изменяется с уменьшением размеров термометров до наноразмеров. В итоге меняется на конкурирующий поток, ответственный за формирование функции влияния термометра. Так, в рассмотренном случае имеем дело с термодинамическими силами, отвечающими механической, поверхностной и тепловой степеням свободы, которые и определяют вид системы уравнений переноса для термочувствительной субстанции:

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

Здесь  $I_e; I_h; I_m$  – потоки переноса, обусловленные соответственно электрическими зарядами, поверхностными напряжениями и передачей тепла;  $L_{ij}$  – коэффициенты переноса. Ниже приведены уравнения градуировочных характеристик термометров для макро- и микро(нано) мира, выведенные на основе рассмотрения данной системы.

В макромире принято минимизировать ошибку, обусловленную градиентами поверхностного натяжения и температуры. Составляющая погрешности, вызванная этим, является пренебрежимо малой ( $IT = 0$ ) в жидкостных термометрах, так как они измеряют температуру по незначительному градиенту температуры в пространстве. Тогда система (8) сводится к:

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

Первое уравнение связано с потоком перемещения колонны термочувствительной жидкости под действием сил, обусловленных градиентами объема и площади поверхности. Второе уравнение работает с потоком, связанным с градиентом сил поверхностного натяжения, который приводит к уменьшению/увеличению высоты колонны под действием вышеуказанных термодинамических сил. При этом влияние силы, обусловленной поверхностными эффектами, возрастает по мере приближения к наноразмерам, где становится определяющим. Итак, в случае жидкостного нанотермометра имеем дело с перемещением колонны, вследствие изменения поверхностных сил натяжения, вызванных изменением температуры. Влияние механической степени свободы становится ответственным за отклонения от номинальных градуировочных характеристик, что и определяет погрешность измерения температуры нанотермометром.

Иначе, рассмотрение характеристик стеклянного (жидкостного) термометра в макромире

при пренебрежении силами поверхностного натяжения дает возможность выразить объем жидкости  $\Delta V$  через контролируемые изменения температуры:

$$\Delta V = V_0 \alpha_v \Delta T. \quad (10)$$

Здесь  $V_0$  – начальный объем жидкости;  $\alpha_v$  – температурный коэффициент теплового расширения жидкости. При сферической форме резервуара для жидкости диаметром  $D$  это позволяет выразить изменения высоты колонны (диаметром  $d$ ) термометра в зависимости от изменения температуры  $\Delta T$  пропорциональностью ( $\alpha_v = 10^{-4}$  1/К и  $D = 10d$ ), описывающей уравнение градуировочной характеристики термометра:

$$\Delta h = 0.067 d \Delta T = A \Delta T. \quad (11)$$

На самом деле, чувствительность термометра снижается с уменьшением диаметра трубки термометра. Температурная зависимость сил поверхностного натяжения может быть сведена для всех жидкостей так, что их данные будут располагаться вдоль одной общей кривой. Если  $V$  – молярный объем, а  $T_c$  – критическая температура жидкости, то коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  определяется как:

$$\sigma V^{2/3} = k(T_c - 6 - T), \quad (12)$$

где  $k$  – постоянная для всех жидкостей (Eötvös constant), равная  $2.1 \cdot 10^{-7}$  Дж/К·моль<sup>-2/3</sup>. Тогда уравнение градуировочной характеристики жидкостного нанотермометра (с нанотрубкой) приобретает вид:

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

где  $C$  – постоянная.

### Термометры сопротивления с наноструктурированной термочувствительной субстанцией

Металлические стекла (МС) с аморфной структурой подлежат исследованиям как класс новых материалов с высоким удельным сопротивлением  $\rho$  при незначительном его температурном коэффициенте  $\alpha$ . Конкретные усилия прикладываются в стремлении связать электрические свойства МС с особенностями их технологии изготовления, которая может оказаться прибыльной в производстве специальных электротехнических материалов, материалов для спинтроники и т.п. Изучение наноструктурированных материалов подтверждает существование полей значительных механических микронапряжений, которые соразмерны влиянию легирования примесями. В приближении двухфазной модели МС, то есть полагая, что перед выделением вторых фаз в матрице существуют, например, псевдо-фазы в виде микрообъемов разной плотности, чтобы получить экспериментальные результаты, мы рассмотрели уравнение 3-го порядка для удельного электрического сопротивления двухфазного материала:  $\rho_a(\Delta\rho)^2 = (1-q)\rho_1(\Delta\rho)^2 + (\Delta\rho)^3 - q\rho_1^2$ . Здесь  $q = \Delta S/S$  – эффективная площадь среза предвыделений,  $\rho_1 = a + bT$  – удельное электрическое сопротивление матрицы,  $\Delta\rho$  – изменение удельного электрического сопротивления, обусловленное предвыделениями. Объяснения основываются на зависимости удельного объема материала от скорости охлаждения, которая определяется в связи с упомянутой температурой. Прирост объема МС достигает нескольких процентов и существенным образом влияет на процессы переноса с повышением температуры.

### Ультразвуковые термометры с чувствительными элементами из наноструктурированной термочувствительной субстанции

Такой термометр может быть применен в измерениях сверхвысоких температур с минимальной методической составляющей погрешности. Для обеспечения стабильности функции преобразования термометра следует рассмотреть особенности процесса, в частности, электрон-фононного взаимодействия с дефектами растяжения, которые возникают в термометрической субстанции. Пористые термометрические материалы реальной, ниже идеальной плотности, характеризуются меньшими изменениями функции преобразования термометра по сравнению с идеально плотными материалами за счет действия деформации влияния. Релаксация указанных напряжений во времени приобретает формы упруго-пластического микроструктурного сдвига, миграции диффузных микропор (калиевый механизм) или инициирует возникновение вторых фаз, как в случае кремневоалюмоокислых соединений, которые также могут стимулировать восстановление функции преобразования [12].

### Шумовые термометры

Термометрические шумы могут быть изучены наиболее эффективно с помощью этого вида термометров, поскольку их градуировочные характеристики откалиброваны в единице мощности шума; данные термометры предназначены для измерения и отградуированы для этого как средства измерений. Таким образом, при быстром нагревании шумовых термометров мы зафиксировали в шумовых характеристиках переходной процесс, вызванный нарушением термодинамического равновесия в чувствительном элементе. Он обусловлен внутренними изменениями плотности дефектов в термочувствительном материале. В результате наложения неравномерного температурного градиента на конструкцию термометра изменения градуировочных характеристик возрастают (рис. 3).

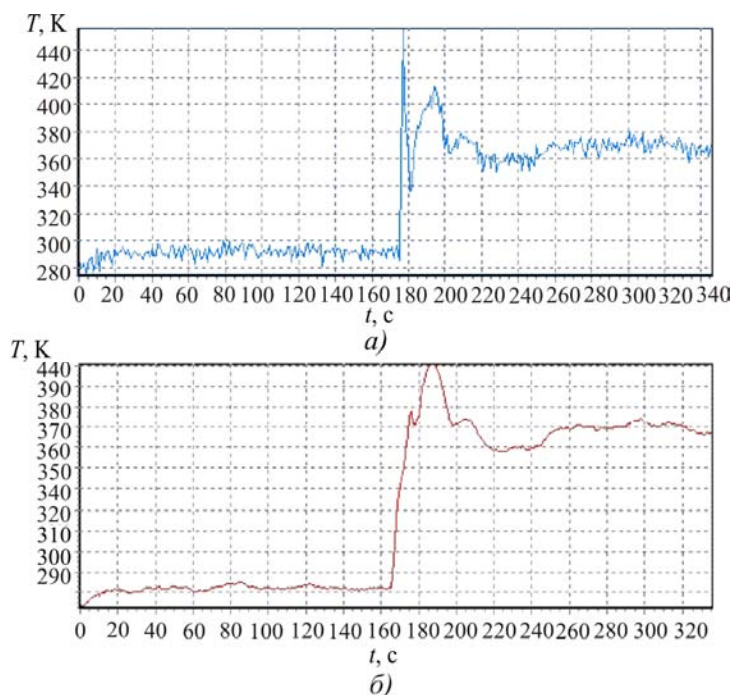


Рис. 3. Процесс изменения показаний шумового термометра вследствие стремительного изменения температуры среды (неэлектрическим путем) от 288 до 368 K (частотный диапазон шумового сигнала: 10 – 110 кГц, время усреднения: а) 1 с.; б) 10 с.



Исследование поведения шумового сигнала проводилось в динамическом температурном режиме методом быстрого перемещения чувствительного элемента из одной среды в другую с более высокой температурой. В момент 170-й секунды с начала измерения, температура стремительно изменяется (от 288 до 368 К). Зафиксированная термометром температура, определяемая мощностью шума, превышает температуру измеряемой среды почти в два раза.

## **Новый формализм нанотермодинамики и особенности эксплуатации термометров**

### **Основные подходы, целесообразные для привлечения с целью расширения границ термодинамики до наноуровня**

Сегодня известны два основных подхода к развитию термодинамики с целью ее распространения на наноуровень; они базируются на микроскопических и макроскопических механизмах соответственно. Первый – обращается к основной теореме макроскопической термодинамики и обосновывает новый формализм нанотермодинамики путем введения новой функции(й), представляющей флуктуации или отображающей поверхностные эффекты в нанобразцах. Другой подход направлен на непосредственное изменение уравнений макроскопической термодинамики и обоснование новой модели термодинамики на наноуровне путем внедрения в основное уравнение термодинамики дополнительного давления, базируясь

на уравнении Лапласа-Янга:  $\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right)$ , где  $R_x; R_y$  – 2 локальные радиусы кривизны,

или же базируясь на уравнении Гиббса-Томсона, которое учитывает плотность флуктуаций в наносистемах через соответствующие термодинамические выражения [7]. Мы применяли оба упомянутых подхода к рассмотрению поведения и метрологических характеристик термочувствительных элементов, изготовленных из наноразмерных и наноструктурированных субстанций.

### **Дополнительные степени свободы основного уравнения термодинамики**

Для того, чтобы объяснить электрокинетические и некоторые другие определяющие свойства МС, нанотермодинамика [7] предусматривает введение двух дополнительных степеней свободы в основное уравнение термодинамики (рис. 4).

Они следующие:  $\sigma dM$  ( $M$  – площадь поверхности), обусловленная поверхностным натяжением  $\sigma$ , и  $\gamma dV$  ( $V$  – объем предвыделений 2-й фазы), вызванная затратами удельной энергии  $\gamma$  для формирования этих предвыделений в матрице исходного вещества.

Мы стараемся учитывать влияние последних на примере исследований поликристаллической структуры бария-стронция феррита, проведенных в [16]. Контактное переохлаждение тонкого слоя происходит на заключительном этапе спекания прессованной пудры благодаря взаимодействию зерна через этот самый слой, находящийся в сжиженном состоянии. Контактная разность температур (до десяти кельвинов) для ряда композиций материала быстро уменьшается с увеличением размера кристаллитов. Аналогичное касается значительного градиента температуры (десятки кельвинов на см) и, поэтому, градиента концентрации. При размере зерна более 6 мкм контактная разность температур становится незначительной.

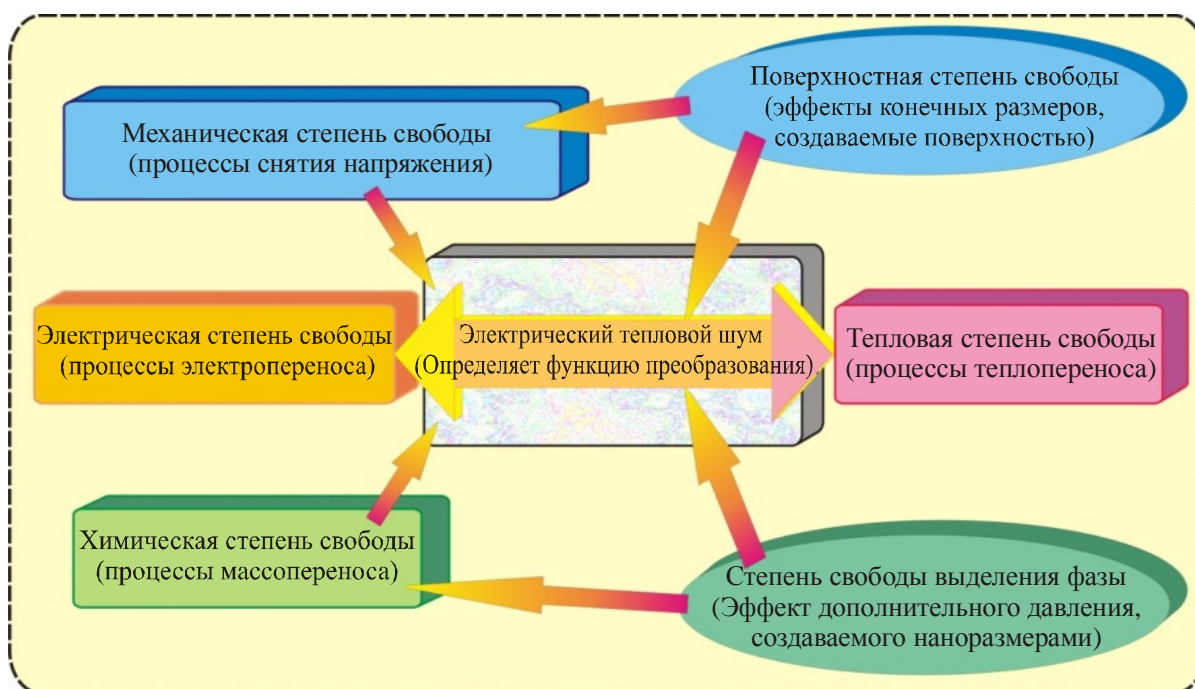


Рис. 4. Формирование шумов различных типов и функций преобразования (нано)термометров в связи с соответствующими степенями свободы основного уравнения нанотермодинамики.

Такой подход дает возможность значительное поле различных факторов влияния, действующих на термометрическое вещество, и, таким образом, на функцию преобразования термометров, свести к небольшому числу независимых факторов, чье влияние на указанную функцию не коррелируется. Так, значительно повышается точность термоэлектрических термометров, что не так важно для термоэлектрических источников энергии.

В линейной термодинамике, когда система незначительно отдалена от равновесного состояния, термодинамические силы  $X_i$  и потоки  $J$  связаны соотношением взаимности Онзагера:  $J_i = \sum_j \beta_{ij} X_j \dots (i; j = 1 \dots l)$ , где  $\beta_{ij} = \beta_{ji} \dots (i, j = 1 \dots l)$ , полученным путем развития сложной функции  $J = J(X_1; X_2; \dots X_6)$  в ряд Тейлора:

$$J_i(X_1, \dots, X_6) = J_i(0) + \sum_j \left. \frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right|_{(0)} (X_j - 0) + \sum_j \sum_n \left. \frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_n} \right|_{(0)} (X_j - 0)(X_n - 0) + \dots \quad (14)$$

Источники, обусловленные влиянием термодинамических сил и потоков для термочувствительного вещества термоэлектрических термометров, рассматриваются и анализируются ниже при уменьшении линейных размеров термометров в микро- и нанообласть. Процессы электрического, теплового и частично массопереноса формируют функцию преобразования термоэлектрического термометра, а другие процессы переноса являются ответственными за формирование функций влияния. Таким образом, для этих термометров функция преобразования  $F(T, p, \dots)$ , которая определяется действием 3-х термодинамических сил (электрической, химической, тепловой), а также обусловлена действием остальных термодинамических сил суммарной функции влияния  $F_i(T, p, \dots)$ , представлена в связи с нормированным значением функции преобразования  $F(T, 0, 0, \dots)$ :

$$\begin{aligned}
 F(T, p, \dots) &= F(T, 0, 0, \dots) + F_l(T, p, \dots), \\
 \text{где } F_l(T, p, \dots) &= \sum_{l=3..6} F_l(X_l), \\
 F(T, p, \dots) &= F(T, 0, 0, \dots) \left[ 1 + \frac{F_l(T, p, \dots)}{F(T, 0, 0, \dots)} \right] = F(T, 0, 0, \dots) [1 + K_\Sigma(T, p, \dots)].
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Здесь  $K_\Sigma(T, p, \dots) = K_x + K_m + \dots$  считается относительной суммарной функцией влияния, обусловленной комплексным действием массопереноса с коэффициентом  $K_x$ , деформацией с коэффициентом  $K_m$  и прочие.

### Эффект когерентности как дополнительный механизм появления вихревых токов в наноматериалах

В классической теории теплопроводности считается, что единственной причиной теплового потока в твердых телах является отличие от нуля градиента температуры. Однако, тепловая деформация тела, в случае значительных тепловых потоков, приводит к так называемому эффекту когерентности. Он состоит во взаимодействии деформационных и температурных полей. Это уже формирует основание для перехода к термодинамике неравновесных процессов и, даже, к термодинамике нелинейных процессов. Числовая оценка роли указанного эффекта проводилась на стеклянных и стальных образцах, которым присущи приблизительно одинаковые значения температуропроводности  $a$ . Стекла и керамика характеризуются большими значениями безразмерных параметров когерентности  $\varepsilon'/a_T T' \ll 400$ ; тогда как аналогичный параметр для стали – значительно меньше и составляет 20. Это означает следующее. Для керамики и близких ей наноструктурированных материалов оценка следствий действия температурного поля предусматривает необходимость решения связанной линейной динамической задачи термоупругости. Особенно это касается керамики, где небольшие изменения температуры со временем приводят к значительным деформационным влияниям.

### Дальнейшее развитие фундаментальных принципов формирования вихревых токов при отсутствии температурного градиента, наложенного на материал

Одним из реальных случаев применения любого термоэлектрического материала можно считать отсутствие выраженного градиента температуры, наложенного на него. Тогда концепция вихревых токов может работать правильно, поскольку в соответствии с флуктуационно-диссипативными принципами термодинамики флуктуации термодинамических параметров, включая температуру, все еще существуют в этом веществе. Такие флуктуации неизбежно проявляются вихревыми термоэлектрическими токами. Последние приводят к появлению на поверхности образца колебаний заряда, которые могут быть идентифицированы с помощью метода пассивной шумовой спектроскопии [13]. В качестве примера, приведем результаты исследований электрических флуктуаций/шумов, сопоставляя их с исследованиями термоэлектрической феноменологии.

Процессы переноса значительно усложняются при большой скорости изменения температуры. Например, термоэлектрическую субстанцию отжигают при одной температуре и

быстро переносят в среду с температурой выше, где вследствие образования ансамблей дислокаций возникают механические напряжения, которые способны накапливать внутреннюю энергию. Их длина может существенным образом превышать размер постоянной кристаллической решетки. В динамическом температурном режиме наличие структурных дефектов может привести к изменениям параметров электрических шумов. Шумовая феноменология четко объясняется привлечением механизма накопления энергии и ее диссипации на локальных квазидефектах растяжения вакансионного происхождения при их взаимодействии с фононами. При пропускании тока или без него в термочувствительной субстанции генерируются фононы; они скапливаются в квазидефектах, а затем релаксируют обратимым или необратимым способом, вызывая соответственно  $1/f$  или тепловой шум.

Метод комбинационного рассеяния света позволяет изучать особенности электрон-фононного взаимодействия. Волновое число оптического фонона стоксовой компоненты сильно зависит от температуры. Например, для монокристалла кремния эта зависимость в интервале температур 300...400 К – линейная:  $\nu_0(\text{cm}^{-1}) = 0.025\Delta T$ , где  $\Delta T$  – изменение температуры монокристалла [14]. Это позволяет получить более точный отсчет температуры при известной температурной зависимости смещения частоты  $\nu_0$ . При повышении температуры длина волны рассеянного света приближается к длине волны лазера. Это обусловлено устранением действия микронапряжений растяжения в исследуемой субстанции в результате повышенной миграции дефектов, в частности вакансий.

При захвате фононов дефектом растяжения, его локальная температура возрастает. Происходит существенное тепловое расширение, которое в какой-либо момент может привести к разрыву межатомных связей и, таким образом, к появления микротрещин. Путем использования интенсивности стоксовой и антистоксовой полос в спектре комбинационного рассеивания, было определено число фононов  $n$  и установлен их захват дефектами растяжения. Локальная температура указанных дефектов (с линейным размером до 10 атомов) определяется как:

$$T_d = \frac{h\nu}{k[\ln(n+1) - \ln n]}$$

Очевидным является то, насколько важно для термочувствительных веществ повышение температуры такой «точки», то есть на этих дефектах. С другой стороны, обращение внимания на дефекты растяжения, как физически элементарные наноразмерные структуры подсистем, дает возможность аргументировать введение термодинамических величин, то есть применение нанотермодинамики к исследуемым объектам.

Рассмотрение важно для такого обычного фактора влияния относительно градуировочных характеристик, как фактор деформации, который имеет тенденцию к увеличению вследствие общего действия температуры и деформаций (структурных, упругих, пластических или других) в термочувствительном веществе во время измерения. Этот фактор проявляется в локальных искажениях температуры указанных материалов в результате приложения усилий растяжения микроконцентраторов напряжений, которые рассматриваются как квазилокальные наноразмерные дефекты термофлуктуационного происхождения. Данные искажения существенно снижают реальную прочность термометрической субстанции вследствие термометрических шумов, которые в то же время усиливают отклонение градуировочных характеристик термоэлектрического термометра, ухудшая его точность.

## Выводы

1. Уменьшение размеров и усиление дисперсности термометрического вещества приводят к появлению факторов влияния на градуировочные характеристики термоэлектрических термометров, которые могут быть учтены с использованием нанотермодинамики. В наном мире, при уменьшении размеров термочувствительной субстанции, силы поверхностного натяжения и силы формирования предвыделений второй фазы становятся все более ощутимыми и могут привести не только к дрейфу, но и к изменению характера градуировочной характеристики.
2. Нанотермометрия (в том числе термоэлектрическая нанотермометрия) рассматривает действие:
  - а) термодинамической силы поверхностного натяжения;
  - б) термодинамической силы, обусловленной формированием предвыделений второй фазы в матрице исходного вещества.
3. При изменении мощности приведенных выше источников, состояние термочувствительного вещества постоянно дрейфует, генерируя термометрические шумы в термоэлектрической термометрии или же элементарные вихревые токи в термоэлектрической энергетике. Управляя зарядовыми отклонениями, мы получаем возможность производить новые квазинеравновесные материалы с высокостабильными градуировочными характеристиками для термоэлектрических термометров; создавать функционально-градиентные термопары, как яркий пример плавно распределенных структур [15]; разрабатывать новые виды уникальных термоэлектрических термометров на основе таких устройств как полевые транзисторы с карбоновыми нанотрубками, линейные размеры которых меньше горячих размеров термопар (существует возможность для измерения на месте температурных режимов транзисторов термоэлектрическим способом).

## Литература

1. R. Sahoo, R. Mishra, Simulations of Carbon Nanotube Field Effect Transistors, Internat. Journ. of Electronic Engineering Research 1(2), 117-125 (2009).
2. L. Anatyshuk, Thermoelectric Power Converters, Volume 2 (Institute of Thermoelectricity, Kyiv-Chernivtsi, 2003).
3. O.J. Luste, R.V. Kuz', Computer Control of Eddy Thermoelectric Currents, J. Thermoelectricity 2, 11-19 (2004).
4. R.G. Cherkez, Theoretical Studies on the Efficiency of Air Conditioner Based on Permeable Thermoelectric Converter, Applied Thermal Engineering 38, 7-13 (2012).
5. B. Stadnyk, S. Yatsyshyn, and H. Fedorchuk, Metrological Array of Cyber-Physical Systems. Part 2: Checked Instrument Based on Quantum Resistance Standard, Sensors and Transducers 186(3), 12-17 (2015).
6. H. Hofmann, Advanced Nanomaterials. Course support, Powder Technology Laboratory, IMX, EPFL, Version 1, September 2009.
7. S. Yatsyshyn. B. Stadnyk. Ya. Lutsyk, and 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* 48(2), 361-370 (2012).
10. M.E. Bourg, W.E. van der Veer, A.G. Grüell, R.M. Penner, Electrodeposited Submicron Thermocouples with Microsecond Response Times, *Nano Lett.* 7(10), 3208–321(2007), DOI: 10.1021/nl071990q, September 18, 2007.
11. S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, and Ya. Lutsyk, Research in Nanothermometry. Part 3: Characteristics of the Thermometers with Liquid- and Solid-Phase Sensitive Elements, *Sensors and Transducers* 140 (5), 15-23 (2012).
12. S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, and Ya. Lutsyk, Research in Nanothermometry. Part 7: Ultrasonic Thermometer with Nanostructured Thermometric Materials, *Sensors and Transducers* 143(8), 1-9 (2012).
13. R. Hemant, B. Gijs, Simultaneous Low-Frequency Noise Characterization of Gate and Drain Currents in AlGaIn/GaN High Electron Mobility Transistors, *Journ. of Appl. Phys.* 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* 12, 42–45 (2006) (in Polish).

Поступила в редакцию 24.04.2015.