

Анатичук Л.І. *ак. НАН України*^{1,2}, Гаврилюк М.В.¹,
Лисько В.В *канд. фіз.-мат. наук*^{1,2}.

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна, e-mail: anatykh@gmail.com

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ВИМІРІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛОМ АБСОЛЮТНИМ МЕТОДОМ

Наведено результати аналізу значень похибок відомих методів вимірювання термоелектричних властивостей матеріалів. Встановлено, що ефективним методом вимірювання є абсолютний метод, який дозволяє інструментально мінімізувати більшість джерел похибок. Наведено результати досліджень похибок вимірювання термоелектричних властивостей матеріалів абсолютним методом, отримані шляхом об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання. Встановлено вплив на точність вимірів радіаційного випромінювання, перенесення тепла вимірювальними електродами, спотворень електричного і теплового полів на контактах. Описано нові методи мінімізації похибок. Розглянуті також похибки, викликані відхиленнями розподілу температури в досліджуваному зразку від лінійного після досягнення стаціонарних станів. Досліджено швидкодію вимірів та розроблено методи її підвищення. Наведено опис двох модифікацій автоматизованого вимірювального устаткування, створених на основі розроблених методів, – для діапазонів температур 30 – 500 °С і 30 – 900 °С. Бібл. 15, рис. 17.

Ключові слова: абсолютний метод, вимір, електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, похибки.

Вступ

Відомо, що за останні десятиліття істотних покращень якості термоелектричних матеріалів не досягнуто [1, 2]. Кращими матеріалами, які використовуються в термоелектричних перетворювачах енергії для генераторної та охолоджувальної техніки, залишаються сполуки систем $Bi - Te$, $Pb - Te$, $Ge - Si$ та, інколи, інші.

Для дослідження нових матеріалів і поліпшення відомих використовують різні методи. З цією метою змінюють хімічний склад, вводять різні домішки, використовують матеріали різної структури – неоднорідні, наноструктури, порошкові та інші. Вплив цих дій на матеріал визначається експериментально шляхом вимірювання електропровідності σ , термоЕРС α , теплопровідності k та добротності Z .

Аналіз відомих методів і устаткування для вимірів властивостей термоелектричних матеріалів засвідчив, що похибки при визначенні термоелектричної добротності Z сягають 10-15 % [3 – 5]. Найбільші значення похибок виникають при визначенні добротності шляхом вимірів електропровідності, термоЕРС та теплопровідності на різних зразках. Так, похибки при визначенні коефіцієнта термоЕРС знаходяться на рівні 2-5 % (стаціонарний метод, рис. 1; метод

гарячого зонду, рис. 2), електропровідності – 2-3 % (двозондовий метод, рис. 3; чотирьохзондовий метод, рис. 4), теплопровідності 3-7% (відносний метод, рис. 5; метод Ангстрема, рис. 6; метод лазерного спалаху, рис. 7) [4 – 13].

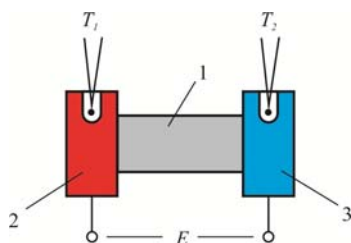


Рис. 1. Стационарний метод вимірювання коефіцієнта термоЕРС. 1 – зразок; 2, 3 – електропровідні термостати

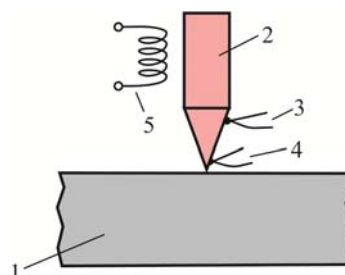


Рис. 2. Схема вимірювання коефіцієнта термоЕРС методом гарячого зонду. 1 – зразок, 2 – зонд, 3 і 4 – термопар, 5 – мініатюрна піч

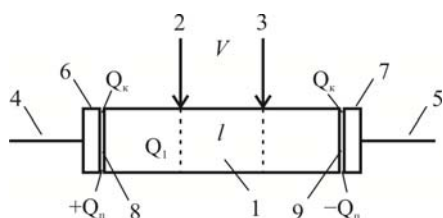


Рис. 3. Схема двозондового методу вимірювання електропровідності 1 – зразок; 2, 3 – потенціальні електроди; 4, 5 – струмові провідники; 6, 7 – струмові електроди; 8, 9 – контакти

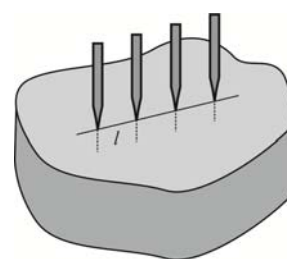


Рис. 4. Чотирьохзондовий метод визначення електропровідності

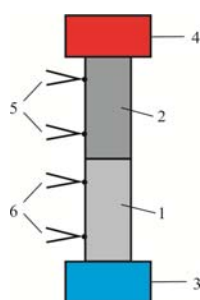


Рис. 5. Схема вимірювання теплопровідності відносним методом. 1 – вимірюваний зразок; 2 – еталонний зразок; 3 – термостат; 4 – електричний нагрівач; 5, 6 – термопар, якими визначаються перепади температур в еталонному і вимірюваному зразках.

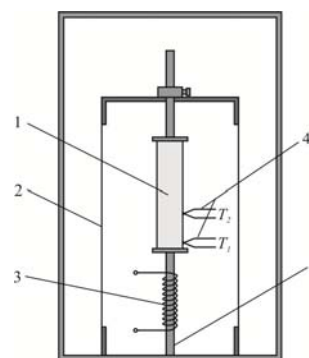


Рис. 6. Схема пристрою для визначення температуропровідності за методом Ангстрема 1 – досліджуваний зразок; 2 – слюдяний екран; 3 – нагрівач; 4 – термопар; 5 – мідний стержень.

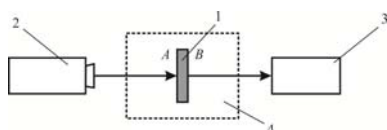


Рис. 7. Схема методу лазерного спалаху. 1 – досліджуваний зразок, 2 – лазер, 3 – інфрачервоний детектор, 4 – термостат.

Таким чином, загальна погрішність у визначенні добротності може досягати 20 %. Крім того, оскільки матеріал практично завжди декілька неоднорідний, то це наводить до додаткової погрішності, яка в середньому дорівнює 3-5 %. Загальна погрішність у визначенні Z при цьому може досягати до 23-25 %.

Такі погрішності стають перешкодою при вирішенні завдань підвищення добротності матеріалу, оскільки точність вимірів може виявитися нижче, ніж поліпшення властивостей матеріалу при зміні чинників, що впливають на нього.

Надійніші результати можна отримати при використанні абсолютного методу і методу Хармана [2, 14]. Цикл досліджень, проведених в Інституті термоелектрики, показав, що похибки при визначенні добротності методом Хармана можуть знаходитися на рівні 5-6 % лише у ряді випадків – коли відома безліч додаткових параметрів, таких як: випромінювальні властивості зразка і термостата, теплопровідність струмопідводів та термопар та інші.

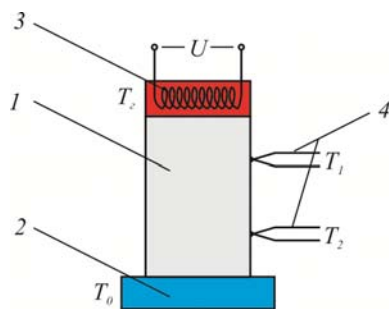


Рис. 8. Схема абсолютного методу вимірювання теплопровідності 1 – досліджуваний зразок; 2 – термостат; 3 – електричний нагрівач; 4 – термопари.

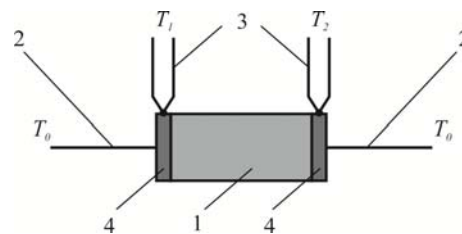


Рис. 9. Схема комплексних вимірів методом Хармана. 1 – зразок; 2 – струмові провідники; 3 – термопари; 4 – контакти.

Найбільш ефективним є абсолютний метод, що дозволяє інструментально мінімізувати більшість джерел похибок. Він широко використовується при створенні еталонів і володіє важливими перевагами: вимірювання α , σ , κ , Z виконуються одночасно на одному зразку, що знижує похибки; для виміру можуть бути використані зразки невеликих розмірів; термоелектричні параметри знаходяться з класичних формул без внесення поправок.

Метою даної роботи є дослідження, спрямовані на мінімізацію похибок у процесі вимірювання абсолютним методом і створення високоточного вимірювального устаткування для комплексного визначення властивостей термоелектричного матеріалу в широкому інтервалі температур.

Фізична, математична і комп'ютерна моделі абсолютного методу

Фізичну модель методу наведено на рис. 10. Вона містить зразок, який знаходиться в тепловому і електричному контакті з термостатованою основою, та еталонне джерело тепла на верхній грані зразка. В ідеальних умовах бічна і верхня поверхні джерела тепла адіабатично ізолювані. Спотворення при визначенні термоелектричних параметрів обумовлені двома основними причинами.

Перша є наслідком інструментальних похибок при визначенні величин поперечного перерізу зразка, відстаней між термопарами і вимірювальними зондами, величин струму і різниці потенціалів між зондами, перепаду температур, теплового потоку через зразок. При використанні сучасної вимірювальної техніки, загальний вплив цих похибок буде меншим за 0.2 %.

Другою складовою похибок є методичні похибки. Вони є наслідком відхилення від умов ідеальної фізичної моделі, а саме – умов адіабатичності і одновимірності потоків тепла і електрики через зразок, а також відхилення від точковості вимірвальних зондів і термопар. Найбільші спотворення мають місце при вимірюванні теплопровідності.

Тепло Q , яке виділяється еталонним нагрівачем, перетікає не лише через зразок, а і через електроди, приєднані до зразка. Окрім цього, має місце відведення тепла випромінюванням і конвекцією в довкілля. Кількість джерел таких теплових втрат, позначених на рис. 10, дорівнює 18. Дещо краща ситуація виникає при виконанні вимірів у вакуумі. Тоді величини спотворюючих теплових потоків деякою мірою зменшуються, а кількість джерел теплових втрат зменшується до 16. Виникають проблеми і при визначенні електропровідності. Наявність тепла Пельтьє і Джоуля створює неізотермічність зразка, що може бути джерелом грубих помилок.

Для визначення впливу цих чинників на точність вимірювання необхідно розв'язати задачу знаходження розподілів електричного потенціалу і теплових потоків, враховуючи наявність теплових втрат і дії тепла Джоуля і Пельтьє. Такі завдання важко піддаються аналітичному розв'язанню з-за складності геометрії, наявності анізотропії і неоднорідності, температурних залежностей властивостей матеріалів зразка і елементів конструкції вимірвального устаткування. Для розрахунків температурних і електричних полів, а також впливу на них різних чинників, були використані комп'ютерні методи об'єктно-орієнтованого моделювання реальних фізичних об'єктів.

Такі методи дозволяють отримати вирішення системи диференціальних рівнянь другого порядку в частинних похідних, записаних в наступному вигляді

$$\begin{cases} -\nabla \left((\kappa_i + \alpha_i^2 \sigma_i T + \alpha_i \varphi \sigma_i) \nabla T \right) - \nabla \left((\alpha_i \sigma_i T + \varphi \sigma_i) \nabla \varphi \right) = 0, \\ -\nabla (\sigma_i \nabla \varphi) - \nabla (\sigma_i \alpha_i \nabla T) = 0. \end{cases} \quad (i = 1..20) \quad (1)$$

і отриманих виходячи із законів збереження електричного заряду і енергії. У формулі (1): α_i , σ_i , κ_i – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності і теплопровідності елементів фізичної моделі, T – температура, φ – електричний потенціал.

Для побудови комп'ютерної моделі було використано пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics [16], який дозволяє за допомогою методу скінчених елементів знайти розв'язок системи (1) з відповідними граничними умовами.

Методи зменшення похибок

З використанням розробленої комп'ютерної моделі отримано розподіли теплових і електричних потоків в зразку та елементах конструкції вимірвальної установки і досліджені можливі похибки вимірювання. Їх можна розділити на дві основні групи. Перша обумовлена тепловим випромінюванням з поверхні зразка і еталонного нагрівача. Ці похибки, як показали

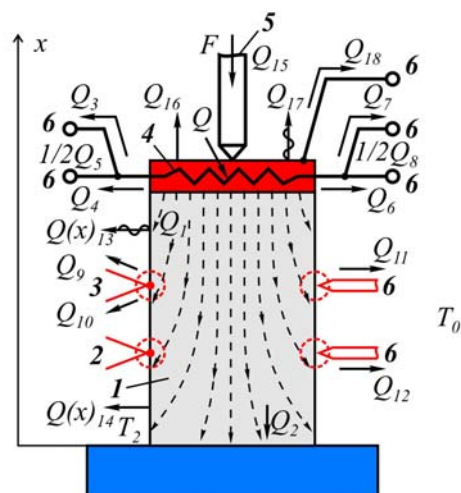


Рис. 10. Реальна фізична модель абсолютного методу. 1 – зразок, 2, 3 – термопари, 4 – еталонний нагрівач, 5 – притиск, 6 – електроди

дослідження, є найбільшими і можуть досягати 75%. Для їх зменшення було використано додаткове джерело тепла та радіаційний екран (рис. 11). На екрані створюється такий самий градієнт температури, що і на зразку. Проте, за рахунок перевипромінювання виникає складова радіації уздовж зразка.

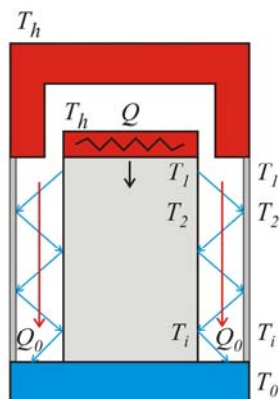


Рис. 11. Використання градієнтного радіаційного екрану

З цієї причини випромінювання з поверхні зразка залишається великим і призводить до похибки вимірювання теплопровідності, яка сягає 15-20%. Було запропоновано використовувати радіаційні кільця на екрані і блискучий відбивач на основі. При цьому, втрати тепла і, відповідно, погрішності зменшуються до 1.5%.

Друга група похибок пов'язана з втратами тепла по електродах зразка та еталонного нагрівача. Для їх мінімізації запропоновано використовувати так звані теплові ключі. Вони є вузлами, виконаними з теплопровідних ізоляторів, теплопровідність яких близька до теплопровідності міді, наприклад, окису берилію (рис. 12).

У них вмонтовано електроди, які приводяться в тепловий контакт з керамікою. Вона, у свою чергу, знаходиться в тепловому контакті з радіаційним екраном. В цьому випадку відмінність температур на електродах значна, тепловий потік через електроди мінімізується і, відповідно, мінімізуються величини похибок. Комп'ютерне моделювання показало, що сумарна похибка, викликана цими втратами, складатиме ~ 0.5%.

Важливим чинником, який викликає похибки, є також вплив струмових і теплових контактів зразка. При використанні притискних контактів нагрівача зі зразком цей вплив має місце мінімум в трьох місцях, що може спотворювати однорівність теплового і електричного потоків. Останнє впливатиме на розподіли температур і електричного потенціалу в зразку.

Оптимізаційні розрахунки і комп'ютерне моделювання показали, що для вирівнювання щільності електричного струму і теплового потоку необхідна металізація торців зразка. Був визначений оптимальний набір металевих покриттів (рис. 13) Товщини шарів: Ni – 10 мкм, Cu – 100 мкм, Ni – 10 мкм, W – до 200 мкм.

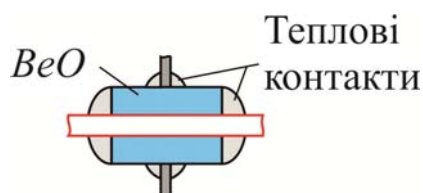


Рис. 12. Тепловий ключ

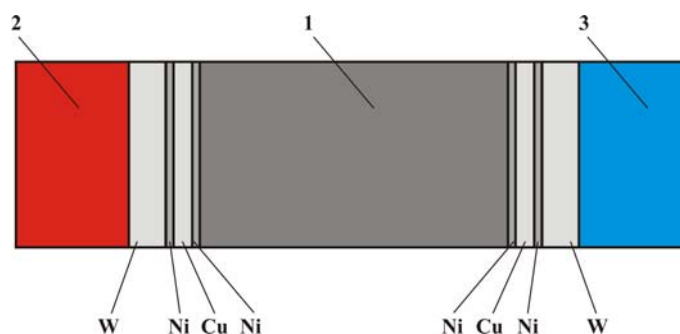


Рис. 13. Контактні структури для підвищення якості теплових і електричних контактів образці з теплообмінниками
1 – зразок; 2 – еталонний нагрівач; 3 – термостама.

Проведено комп'ютерні моделювання спотворень електричних і теплових полів в місцях контакту зразка з вимірювальними зондами. Встановлено, що навіть при діаметрах контакту 0.1-0.5 мм зонди усереднюють температуру, даючи досить точне значення температури, як в точковому контакті. Похибка при цьому не перевищує 0.05 %.

Таким чином, сумарна похибка при визначенні добротності Z складає 4.7 %, що в 3-5 разів краще, ніж в інших аналогів.

Досліджено питання підвищення швидкодії устаткування. Оскільки для проведення експерименту необхідне досягнення стаціонарних умов, час виміру температурних залежностей властивостей одного зразка досягає 15 годин, при вимірі 12 температурних точок.

Підвищення швидкості вимірювання може бути досягнуте при пропусканні через зразок змінного струму (рис. 14).

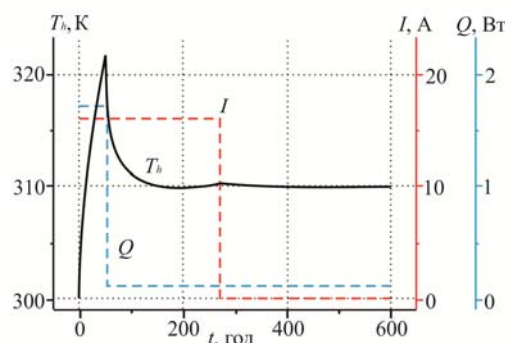


Рис. 14. Методи підвищення швидкості досягнення стаціонарних умов.

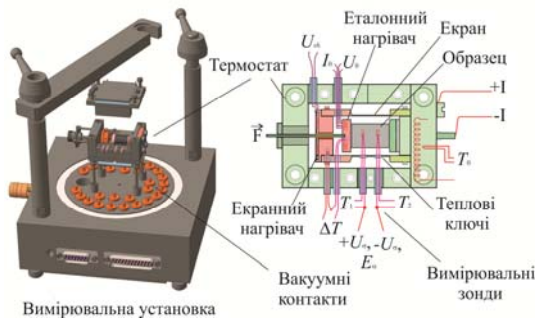
Це дозволяє прискорити нагрів центральної частини зразка за рахунок виділення тепла Джоуля. Такий спосіб дозволяє досягти стаціонарного температурного режиму в зразку в 3 раз швидше. Додаткове підвищення швидкості вимірювання може бути досягнуте при розігріванні гарячої сторони зразка еталонним нагрівачем. Комбінування цих двох методів дозволяє підвищити швидкодню обладнання у 8-10 разів.

Опис вимірювального устаткування

Конструкцію вимірювального блоку установки наведено на рис. 15. У ній використано всі перераховані вище методи мінімізації похибок.

Для зручності і мінімізації впливу суб'єктивних помилок установку максимально автоматизовано. Її блок-схему приведено на рис. 16. Вона містить силовий блок і блок управління вимірюваннями на основі високоточного багатоканального мікроконтролерного АЦП. Після

введення даних про температури вимірювання всі процеси вимірювання проводяться без участі оператора. На комп'ютер виводяться оброблені результати вимірювання у вигляді графіків або таблиць.



Вимірювальна установка
Рис. 15. Конструкція вимірювального блоку установки



Рис. 16. Блок-схема установки

Для дослідження високотемпературних матеріалів було створено модифікацію вимірювального блоку, яка дозволяє проводити вимірювання в інтервалі температур від 30 до 900⁰ С. Ключовими в ній стали використання теплоізолюючих засипок для усунення втрат через випромінювання, які зростають за таких температур та описані вище контактні структури з шарами нікелю, міді та вольфраму.

Зовнішній вигляд автоматизованої установки для визначення властивостей термоелектричного матеріалу в інтервалі температур 30-900⁰ С наведено на мал. 17.

Таку апаратуру було використано для визначення температурних залежностей термоелектричних властивостей різних матеріалів. Її точність дозволила, зокрема, реалізувати оптимальні значення параметрів функціонально-градієнтних матеріалів для генераторних модулів з Ві – Те, на яких досягнуто значень ККД близько 8%.



Рис. 17. Зовнішній вигляд автоматизованої установки для визначення властивостей термоелектричного матеріалу в інтервалі температур 30-900⁰ С.

Висновки

1. Вивчено вплив різних чинників на точність вимірювання термоелектричних властивостей матеріалів абсолютним методом. Розроблені нові засоби мінімізації похибок – градієнтні радіаційні екрани з кільцевими насічками, відбивач на термостаті, теплові ключі, металеві контактні структури для надійного з'єднання торцевих поверхонь зразка із струмовими і тепловими контактами. Досягнуті значення відносних похибок вимірювання термоелектричних характеристик у відсотках такі: теплопровідності – 2.4, електропровідності – 0.7, термоЕРС – 0.8, добротності – 4.7.
2. З використанням методів зниження похибок виготовлено автоматизовану вимірювальну установку для визначення параметрів термоелектричних матеріалів в інтервалі температур 30 –

500° С. Сукупність приведених заходів дозволяє понизити погрішності при визначенні добротності в 3-5 разів.

3. Для дослідження високотемпературних матеріалів була створена модифікація вимірювального блоку, що дозволяє проводити вимірювання в інтервалі температур від 30 до 900° С.
4. Розроблено методи істотного, до 10 разів, підвищення швидкості досягнення стаціонарних умов у вимірюваних зразках.

Література

1. А.О.Ерепремян. Figure of merit of novel thermoelectric materials / А.О.Ерепремян, V.M. Arutiunyan, A.I.Vaganyan // *Alternative energetics and ecology*. – 2005. – №5. – С.7-18.
2. L.I.Anatychuk. Thermoelements and thermoelectric devices/ L.I.Anatychuk. – К.: Naukova dumka, 1978. – 768 p..
3. www.qdusa.com.
4. www.ipm.fraunhofer.de.
5. www.ulvac.com.
6. Anatychuk L.I. Precise measurement of cooling thermoelectric material parameters: methods, arrangements and procedures / L.I. Anatychuk , S.V. Pervozvansky, V.V. Razinkov // *Proc. of the 12th Intern. conf. thermoelectrics*. –Japan, 1993. – P. 553-564.
7. Czichos H. Springer Handbook of Metrology and Testing / H. Czichos, T. Saito, L. Smith. – Springer, 2011. – 1500 p.
8. Tritt T. Electrical and Thermal Transport Measurement Techniques for Evaluation of the Figure-of-Merit of Bulk Thermoelectric Materials // *Thermoelectric handbook: macro to nano/ ed. by D.M. Rowe*. – CRC Press, 2006.
9. A.S.Okhotin. Method of measuring thermoelectric materials and converters characteristics / A.S.Okhotin, A.S.Pushkarsky, R.P.Borovikova, V.A.Simonov./М. : Nauka, 1974. – 167 p.
10. www.linseis.com.
11. www.dlr.de.
12. www.netzsch-thermal-analysis.com.
13. D.M.Freik. Methods of measuring thermal conductivity in massive solids and thin films (review) / D.M.Freik, M.O.Haluschak, V.G. Ralchenko, A.I.Tkachuk// *Physics and chemistry of solid state*. – 2013. – V. 14. – No.2. – p. 317-344.
14. V.V.Lysko. Modified Harman's Method / V.V. Lysko // *J.Thermoelectricity*. – 2011. – No. – p.. 84-92.

Надійшла до редакції 15.05.2018

**Анатичук Л.І. ак. НАН України^{1,2}, Гаврилюк М.В.¹,
Лисько В.В канд. фіз.-мат. наук^{1,2}.**

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,

вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна, e-mail: anatyach@gmail.com

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ВИМІРІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛОВАБСОЛЮТНИМ МЕТОДОМ

Наведено результати аналізу значень похибок відомих методів вимірювання термоелектричних властивостей матеріалів. Встановлено, що ефективним методом вимірювання є абсолютний метод, який дозволяє інструментально мінімізувати більшість джерел похибок. Наведено результати досліджень похибок вимірювання термоелектричних властивостей матеріалів абсолютним методом, отримані шляхом об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання. Встановлено вплив на точність вимірів радіаційного випромінювання, перенесення тепла вимірювальними електродами, спотворень електричного і теплового полів на контактах. Описано нові методи мінімізації похибок. Розглянуті також похибки, викликані відхиленнями розподілу температури в досліджуваному зразку від лінійного після досягнення стаціонарних станів. Досліджено швидкодію вимірів та розроблено методи її підвищення. Наведено опис двох модифікацій автоматизованого вимірювального устаткування, створених на основі розроблених методів, – для діапазонів температур 30 – 500 °С і 30 – 900 °С. Бібл.14, рис.17..

Ключові слова: абсолютний метод, вимір, електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, похибки.

L.I. Anatyachuk acad. National Academy of Sciences of Ukraine^{1,2}

M.V. Havryliuk¹, V.V.Lysko Candidate Phys.-math. Sciences^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1, Nauky str,
Chernivtsi, 58029, Ukraine;

²Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskiyi str.,
Chernivtsi, 58000, Ukraine, e-mail: anatyach@gmail.com

WAYS FOR QUALITY IMPROVEMENT IN THE MEASUREMENT OF THERMOELECTRIC MATERIAL PROPERTIES BY THE ABSOLUTE METHOD

The paper is concerned with the results of research on the errors in the measurement of thermoelectric material properties by the existing methods. It is established that the efficient measurement method is the absolute method which allows instrumental minimization of the majority of error sources. The results of research on the errors in the measurement of thermoelectric material properties by the absolute method obtained by object-oriented computer simulation are given. The effect of radiation, heat transfer by measuring electrodes, electrical and

thermal field distortions on the contacts on the measurement accuracy is established. New methods for minimization of errors are described. The errors caused by deviations from the linear temperature distribution in the sample under study on the attainment of a steady-state are considered as well. Measurement rapidity is studied, and methods for its increase are developed. A description of two modifications of automated measurement equipment based on the elaborated methods – for temperature ranges from 30 to 500 °C and 30 to 900 °C is given. Bibl. 14, Fig. 17.

Key words: absolute method, measurement, electrical conductivity, thermoEMF, thermal conductivity, errors.

References

1. Yepremyan A.O., Arutiunyan V.M., Vaganyan A.I. (2005). Figure of merit of novel thermoelectric materials. *Alternative Energetics and Ecology*, 5, 7-18.
2. Anatyshuk L.I. (1978). Thermoelements and thermoelectric devices. *Kyiv: Naukova dumka [in Russian]*.
3. www.qdusa.com.
4. www.ipm.fraunhofer.de.
5. www.ulvac.com.
6. Anatyshuk L.I., Pervozvansky S.V., Razinkov V.V. (1993). Precise measurement of cooling thermoelectric material parameters: methods, arrangements and procedures. *Proc. of the 12th Intern. Conf. Thermoelectrics (Japan, 1993)* (pp. 553-564).
7. Czichos H., Saito T., Smith L. (2011). *Springer Handbook of Metrology and Testing*. Springer.
8. Tritt T. (2006). Electrical and thermal transport measurement techniques for evaluation of the figure-of-merit of bulk thermoelectric materials. In: *Thermoelectric handbook: macro to nano*. D.M. Rowe (Ed.). Boca-Raton: CRC Press.
9. Okhotin A.S., Pushkarsky A.S., Borovikova R.P., Simonov V.A. (1974). *Metod izmereniia kharakteristik termoelektricheskikh materailov i preobrazovalekei [Method of measuring thermoelectric materials and converters characteristics]*. Moscow: Nauka [in Russian].
10. www.linseis.com.
11. www.dlr.de.
12. www.netzsch-thermal-analysis.com.
13. Freik D.M., Haluschak M.O., Ralchenko V.G., Tkachuk A.I. (2013). Methods of measuring thermal conductivity in massive solids and thin films (review). *Physics and Chemistry of Solid State*, 14(2), 17-344.
14. Lysko V.V. (2011). Modified Harman's method. *J. Thermoelectricity*, 84-92.
15. Jaegle M. Simulating Thermoelectric Effects with Finite Element Analysis using Comsol /M. Jaegle // Proc. of the European COMSOL Conference. – Hannover, 2008.

Submitted 15.05.2018