

Анатичук Л.І., акад. НАН України<sup>1,2</sup>

Гаврилюк М.В.<sup>1</sup>

Лисько В.В., канд. фіз.-мат. наук<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Інститут термоелектрики НАН та МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup> Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

e-mail: anatysh@gmail.com

## ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛУ МОДИФІКОВАНИМ МЕТОДОМ ХАРМАНА

*Наведено результати розробки обладнання для визначення термоелектричних властивостей матеріалів – електропровідності, теплопровідності, коефіцієнту термоЕРС та термоелектричної добротності в інтервалі температур 30 – 500 °С з використанням модифікованого методу Хармана. Оцінено похибки вимірювань та описано методи їх зниження. Показано результати вимірювань зразків матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$ , отримані за допомогою описаного обладнання.*

**Ключові слова:** метод Хармана, термоелектрична добротність, абсолютний метод.

### Вступ

*Загальна характеристика проблеми.* Термоелектричні перетворювачі енергії знаходять все більше застосувань в різних галузях науки і техніки, зокрема у медицині, метрології, космічній та військовій техніці, електроніці, побутовій і комп'ютерній техніці та ін.

В останні роки різко зріс інтерес до створення термоелектричних генераторів, які використовуються для конверсії тепла від промисловості та двигунів внутрішнього згорання, що відкриває нові можливості для «зелених» технологій. Особливу увагу привертає створення ТЕГ на транспортних засобах, в першу чергу – автомобілях. Використання таких термоелектричних генераторів дозволяє отримати економію палива 5 – 10 %. Такі роботи інтенсивно розвиваються в США, Японії, Західній Європі. При цьому характерний робочий інтервал температур для термоелектричних перетворювачів енергії – 50 – 300 °С. Для цього інтервалу найбільш підходящими є матеріали на основі  $Bi-Te$ , а додаткове покращення ефективності може бути досягнуте при використанні матеріалів з програмованою неоднорідністю – функціонально-градієнтних матеріалів.

Одним з основних факторів, що впливають на якість термоелектричних перетворювачів енергії, є добротність термоелектричних матеріалів, з яких вони виготовлені. Успіхи у технології отримання матеріалів безпосередньо пов'язані з точністю визначення їх параметрів, оскільки подальше покращення якості матеріалів можливе лише за умови коли встановлено чіткий зв'язок між технологічними діями при отриманні матеріалу та його властивостями.

*Аналіз літератури.* Найбільш привабливими для створення високоточного вимірювального обладнання для визначення термоелектричних властивостей матеріалів є використання абсолютного методу та методу Хармана. Основними недоліками абсолютного

методу [1, 2] є складність конструкції держака зразка, а, отже, процесу установки зразка на вимірювання, та необхідність довготривалого виходу системи в стаціонарний режим, що робить процес вимірювань досить довгим. Крім того, для підвищення точності вимірювань, зразки, що використовуються при вимірюваннях є досить великими – діаметром порядку 6 – 8 мм та довжиною 8 – 15 мм, що при дослідженні великої кількості зразків призводить до значних втрат матеріалу, крім того зменшує швидкість виходу системи в стаціонарний режим. Таких недоліків абсолютного методу позбавлений метод Хармана [3, 4]. Для визначення термоелектричних властивостей цим методом використовуються значно менші зразки, а сама конструкція держака зразка є простою та зручною у експлуатації.

Суть методу Хармана полягає в наступному. Зразок термоелектричного матеріалу закріплюється в термостаті на двох струмопідводах (рис. 1).

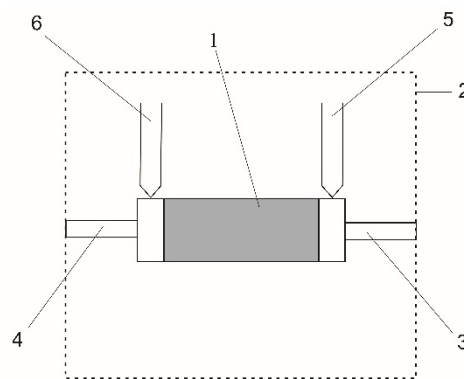


Рис. 1. Схема методу Хармана. 1 – зразок, 2 – термостат, 3, 4 – струмопідводи, 5, 6 – термопари.

Значення термоелектричної добротності, а також теплопровідності, електропровідності та коефіцієнту термоЕРС визначаються по опорам зразка та спадам напруги на зразку, виміряним при пропусканні через нього постійного та змінного струму:

$$Z = \frac{1}{T_{сеп}} \left( \frac{R_{\approx}}{R_{=}} - 1 \right) \left( 1 + \sum_i \gamma_i \right),$$

$$\alpha = \frac{U_{=} - U_{\approx}}{\Delta T}, \quad \sigma = \frac{1}{R_{\approx}} \frac{l}{S}, \quad \kappa = \frac{\alpha^2 \sigma}{Z},$$

де  $R_{\approx}$ ,  $U_{\approx}$  – опір зразка та спад напруги на ньому при пропусканні змінного струму,  $R_{=}$ ,  $U_{=}$  – опір зразка та спад напруги на ньому при пропусканні постійного струму,  $T_{сеп}$  – середня температура зразка,  $l$ ,  $S$  – довжина та площа поперечного перерізу зразка,  $\gamma_i$  – поправочні коефіцієнти, що враховують теплообмін зразка та струмопідводів з термостатом і залежать від великої кількості параметрів – коефіцієнтів випромінювання зразка, контактних пластин та струмопідводів провідників, їх температурних залежностей, а також точних значень електропровідності та теплопровідності матеріалів проводів, коефіцієнту випромінювання стін камери і його температурної залежності, точних геометричних розмірів струмопідводів та ін.

В роботі [5] наведено аналіз похибок вимірювань добротності з використанням методу Хармана та показано, що основним джерелом похибок при використанні методу Хармана є теплообмін зразка з оточуючим середовищем через струмопідводи та випромінювання. Для мінімізації цих похибок запропоновано методику модифікованого методу Хармана, що дає

можливість проводити вимірювання властивостей термоелектричного матеріалу з високою швидкістю, та при цьому враховувати теплообмін зразка з термостатом, вимірюючи всі необхідні для цього величини в ході одного експерименту.

Метою роботи є – розробка швидкодіючого високоточного обладнання для визначення термоелектричних властивостей матеріалу з застосуванням модифікованого методу Хармана в діапазоні температур 30 – 500 °С, в якому враховано можливі похибки вимірювання, а саме обладнання зроблено на сучасній елементній базі, з використанням комп'ютерної обробки результатів вимірювань.

## 1. Опис експериментальної установки

Установка для вимірювання властивостей параметрів зразків ТЕМ по модифікованому методу Хармана схематично зображена на рис 2.

Установка складається з вимірювального блоку, блока управління і відкачного вакуумного посту. В блок управління входять джерела постійного і змінного струму з відповідними амперметрами, вимірювачі напруги і температури і система терморегулювання.

Основним вузлом установки є вимірювальний блок з держакм зразків ТЕМ. Конструкція вимірювального блоку показана на рис. 3.

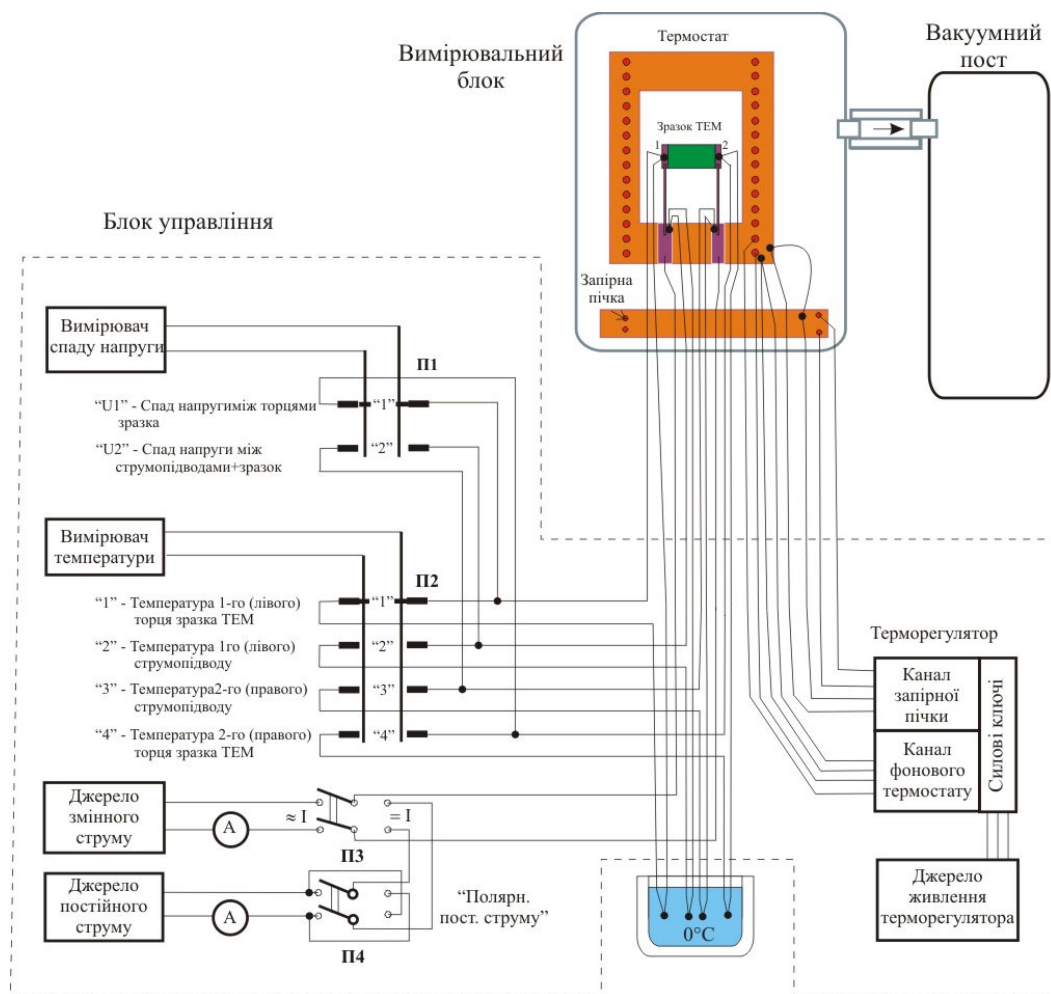


Рис. 2. Схема установки для вимірювання параметрів зразків ТЕМ.

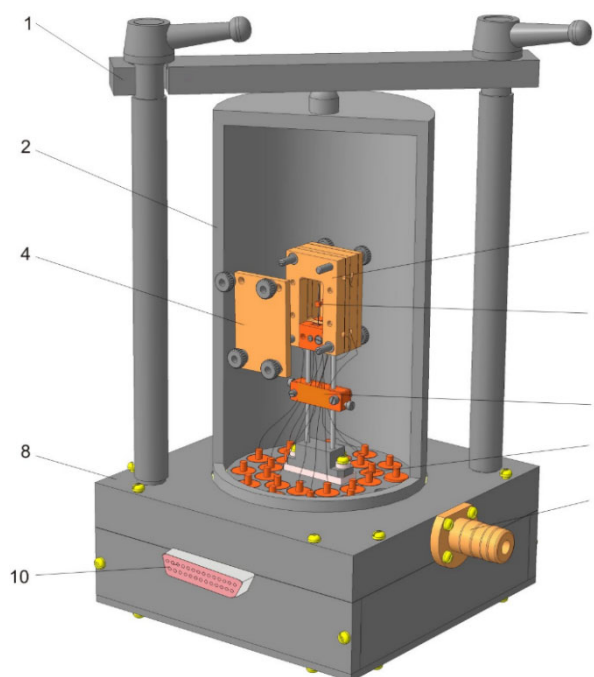


Рис. 3. Конструкція вимірювального блоку.

- 1 – притиск вакуумного ковпака,  
 2 – вакуумний ковпак,  
 3 – термостат,  
 4 – зйомна кришка термостату,  
 5 – зонди держака зразка,  
 6 – запірні пічка,  
 7 – гермовводи,  
 8 – основа вимірювального блоку,  
 9 – вакуумний штуцер,  
 10 – роз'єм.

На основі корпусу вимірювального блоку, на тонких нержавіючих ніжках закріплений держак зразків ТЕМ (рис. 4). Сам держак – це металевий розбірний термостат, в середині якого є ніша з двома площадками на тонких пружних нержавіючих стійках. Ці площадки використовуються як утримувачі зразка ТЕМ, а також як струмопідводи та контактні елементи потенціальних і температурних датчиків. Самі стійки вмонтовані в пластини-теплопереходи, які мають добрий тепловий контакт з основою термостату, проте електрично від нього ізолювані. Площинки, які за своєю площею співставимі з площею торців зразка ТЕМ є паралельні між собою і знаходяться між собою на відстані, яка співставима з довжиною зразка ТЕМ. Площинки здатні утримувати собою зразок в підвішеному стані за рахунок тертя і пружності стійок. Площинки і пластини-теплопереходи, які мають по одній вимірювальній термопарі і разом із струмопідводами є одним цілим, утворюють зонди. Зонди в установці є змінними. Це дозволяє легко їх міняти при регламентних, чи ремонтних роботах, або встановлювати інші – для різних розмірів зразків. Для вимірювання, зразок ТЕМ через зйомні бокові кришки термостата вставляється між площадками зондів і припаюється до них, для кращого теплового та електричного контакту.

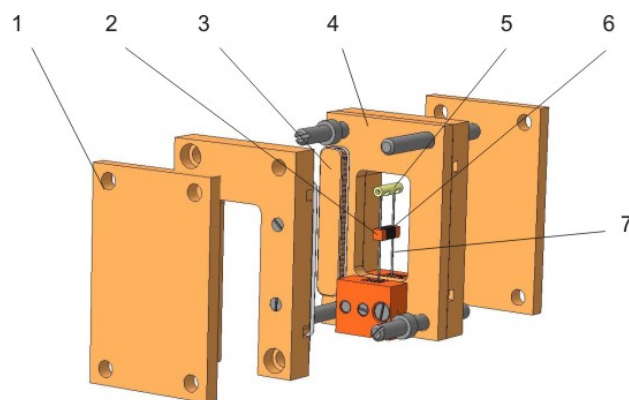


Рис. 4. Розміщення зразка в держаку. 1 – Кришка термостату, 2 – площадки зондів, 3 – нагрівний елемент, 4 – основа термостату, 5 – керамічна стяжка, 6 – зразок ТЕМ, 7 стійка зонда.

Термостат є активним. В його стінках вмонтовані нагрівні резистивні елементи та термопари і за допомогою терморегулятора підтримується необхідна температура. Для запобігання теплових перекосів в термостаті, на його ніжках закріплений запірний нагрівник, температура якого підтримується терморегулятором на заданому рівні. Крім того, всі провідники, які виходять з термостату контактують із запірною пічкою і, таким чином, набувають однакової з нею температури. Це значно зменшує теплові втрати з термостата через провідники. Самі провідники під'єднані через гермовводи до розйому і далі, через вимірювальний кабель, до блоку управління. Термостат накривається ковпаком, з-під якого, за допомогою відкачного вакуумного поста, може бути відкачане повітря, або повітря може бути замінено інертним газом. Вимірювання зразків ТЕМ у вакуумі, або в інертній атмосфері зменшує похибки вимірювань, а також захищає зразок ТЕМ і поверхні термостата від окислення при високотемпературних вимірюваннях. Вакуумний ковпак для кращої герметичності має притискні конструкційні елементи.

## 2. Опис методики проведення вимірювань

Визначення термоелектричних властивостей матеріалу модифікованим методом Хармана проводять наступним чином. Зразок з термоелектричного матеріалу закріплюється між двома контактними пластинами з високими теплопровідністю та електропровідністю на струмових провідниках у термостаті. Бічна поверхня зразка та контактних пластин покривається тонким однорідним шаром матеріалу з низьким коефіцієнтом випромінювання. Для більшого підвищення точності процес вимірювань проводять послідовно двічі при двох різних температурах і експериментально визначають величини похибок, викликаних випромінюванням з поверхні зразка і контактних пластин, при чому температура термостату, при якій проводиться перше вимірювання є нижчою ніж температура, при якій проводиться друге вимірювання, і є такою, при якій похибки, викликані випромінюванням з поверхні зразка і контактних пластин, незначні і ними можна знехтувати. Оскільки при першій температурі вклад випромінювання незначний, то вважається, що все тепло передається по струмових провідниках до термостату теплопровідністю, а отже можна визначити коефіцієнт тепловіддачі  $K_2$  по струмовим провідникам теплопровідністю, пропускаючи через зразок змінний струм і вимірюючи величини спадів напруги на зразку  $U_1$  та на струмових провідниках  $U_2$ :

$$K_2 = \frac{1}{2} \frac{Q_1 + Q_2}{(T_{сер} - T_0)}. \quad (1)$$

де:  $Q_1 = IU_1$  – тепло Джоуля, що виділяється у зразку,  $Q_2 = IU_2$  – тепло Джоуля, що виділяється у кожному з струмопідводів,  $T_{сер} = (T_1 + T_2)/2$  – середнє значення вимірюваних температур кінців зразка,  $T_0$  – температура термостату.

При другому значенні температури вимірюють спади напруги на зразку та струмових провідниках, а також температури на кінцях зразка та термостаті, при пропусканні через зразок змінного струму, спад напруги на зразку, спади напруги на струмопідводах до зразка, температури на кінцях зразка та термостаті при пропусканні через нього постійного струму. Визначають омичний спад напруги на зразку  $U_\sigma$  – спад напруги при пропусканні змінного струму, або в момент включення струму при використанні постійного струму, та термоЕРС  $U_\alpha$  – при пропусканні постійного струму. Знаходять значення термоелектричної добротності,

коефіцієнту термоЕРС та електропровідності, а також теплопровідності, враховуючи теплопередачу по струмовим провідникам та випромінюванням.

Для цього, виходячи з закону Відемана-Франца по результатах вимірювань температур та спадів напруги на зразку та струмових провідниках при двох значеннях температури  $T'$  та  $T''$  термостату, визначають коефіцієнт тепловіддачі по струмових провідниках при температурі  $T''$

$$K_2(T'') = K_2(T') \frac{U_2(T')}{U_2(T'')} \frac{T''}{T'} \quad (2)$$

Таким чином загальний потік тепла при вищій температурі розділяють на потік тепла теплопровідністю по струмопідводах та потік тепла випромінюванням. Оскільки поверхні зразка та контактних пластин покриті однаковим покриттям, то можна використовувати ефективний коефіцієнт теплообміну випромінюванням  $K_{\text{еф.}}$  при температурі  $T''$

$$K_{\text{еф.}} = \frac{Q_1 - (2K_2 \cdot (T_{\text{сер}} - T_0) - Q_2)}{(T_{\text{сер}} - T_0)} \quad (3)$$

Аналіз точності запропонованої методики визначення термоелектричних властивостей матеріалів наведений в роботі [5]. Комп'ютерним моделюванням отримано розподіли електричного потенціалу та температури у зразку, контактних пластинах та струмових провідниках, що дали можливість провести оптимізацію вимірювальної схеми та отримати величини можливих похибок у визначенні термоелектричної добротності, пов'язаних з теплопереносом випромінюванням. Похибки визначення термоелектричної добротності запропонованим методом, пов'язані з переносом тепла через струмові провідники та випромінюванням, в інтервалі температур 30 – 500 °C не повинні перевищувати 2 %.

Типові результати вимірювань температурних залежностей параметрів зразка термоелектричного матеріалу на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $n$ -типу представлені на рис. 5.

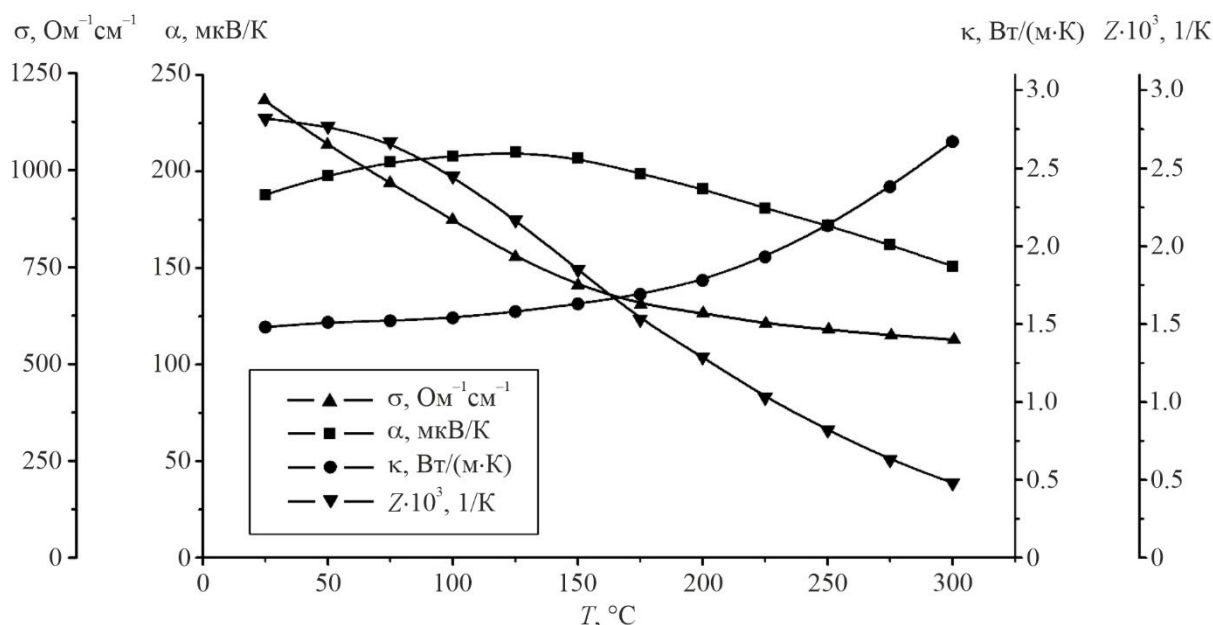


Рис. 5. Температурні залежності властивостей зразка  $n$ -типу термоелектричного матеріалу на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Проведено експериментальне порівняння результатів, отриманих модифікованим методом Хармана на описаному вище обладнанні, з результатами, що отримані на установці для вимірювання властивостей термоелектричних матеріалів, побудованій на абсолютному методі [6 – 7]. Встановлено, що відхилення в результатах зростають при підвищенні температури і в інтервалі температур  $200 \div 300$  °C знаходяться в межах 6 – 7 %.

## Висновки

1. Розроблено швидкодіюче високоточне обладнання для визначення термоелектричних властивостей матеріалу з застосуванням модифікованого методу Хармана в діапазоні температур  $30 - 500$  °C з використанням комп'ютерної обробки результатів вимірювань, в якому враховано та усунуто можливі похибки вимірювань.

2. Встановлено, що похибки визначення термоелектричної добротності запропонованим методом, пов'язані з переносом тепла випромінюванням, в інтервалі температур  $30 - 500$  °C не перевищуватимуть 2 %.

3. Проведено порівняння результатів отриманих модифікованим методом Хармана з результатами, що отримані на установці для вимірювання властивостей термоелектричних матеріалів абсолютним методом.

4. Встановлено, що відхилення в результатах зростають при підвищенні температури і в інтервалі температур  $200 \div 300$  °C знаходяться в межах 6 – 7 %.

## Список літератури

1. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 43 (10), 3863 – 3869. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3300-5>.
2. Anatychuk L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V. (2015). Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials. *Materials Today: Proceedings*, 2 (2), 737 – 743. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.05.110>.
3. Harman T.C., Cahn J.H., and Logan M.J. (1959). Measurement of thermal conductivity by utilization of the Peltier effect. *Journal of Applied Physics*, 30(9), 1351 – 1359.
4. Buist R.J. (1992). A new methodology for testing thermoelectric materials and devices. *Proc. of the 11<sup>th</sup> Intern. Conf. on Thermoelectrics*, Arlington, Texas, 1992, p. 196-209.
5. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2012). Modified Harman's method. *AIP Conf. Proc.* №1449, 373 – 376.
6. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2020). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of Thermoelectric Materials*. – Chernivtsi: Bukrek. ISBN 978-617-7770-40-3.
7. Anatychuk L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V. (2018). Ways for quality improvement in the measurement of thermoelectric material properties by the absolute method. *J. Thermoelectricity*, 2, 90 – 100.
8. Anatychuk L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V., Tiumentsev V.A. (2018). Automation and computerization of measurements of thermoelectric parameters of materials. *J. Thermoelectricity*, 3, 80 – 100.

Надійшла до редакції: 18.01.2022.

Anatychuk L.I., Acad. NAS Ukraine<sup>1,2</sup>

Havryliuk M.V.<sup>1</sup>

Lysko V.V., Cand. Sc (Phys & Math)<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str.,  
Chernivtsi, 58029, Ukraine;

<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str.,  
Chernivtsi, 58000, Ukraine  
e-mail: anatych@gmail.com

## EQUIPMENT FOR DETERMINING THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MATERIAL BY MODIFIED HARMAN'S METHOD

*The results of the development of equipment for determining the thermoelectric properties of materials – electrical conductivity, thermal conductivity, the Seebeck coefficient and thermoelectric figure of merit in the temperature range of 30 – 500 °C using modified Harman's method are presented. Measurement errors are estimated and reduction methods are described. The results of measurements of material samples based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> obtained using the described equipment are shown.*

**Key words:** Harman's method, thermoelectric figure, absolute method.

### References

1. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 43 (10), 3863 – 3869. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3300-5>.
2. Anatychuk L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V. (2015). Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials. *Materials Today: Proceedings*, 2 (2), 737 – 743. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.05.110>.
3. Harman T.C., Cahn J.H., and Logan M.J. (1959). Measurement of thermal conductivity by utilization of the Peltier effect. *Journal of Applied Physics*, 30(9), 1351 – 1359.
4. Buist R.J. (1992). A new methodology for testing thermoelectric materials and devices. *Proc. of the 11<sup>th</sup> Intern. Conf. on Thermoelectrics*, Arlington, Texas, 1992, p. 196 – 209.
5. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2012). Modified Harman's method. *AIP Conf. Proc.* №1449, 373 – 376.
6. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2020). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of Thermoelectric Materials*. – Chernivtsi: Bukrek. ISBN 978-617-7770-40-3.
7. Anatychuk L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V. (2018). Ways for quality improvement in the measurement of thermoelectric material properties by the absolute method. *J. Thermoelectricity*, 2, 90 – 100.
8. Anatychuk L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V., Tiumentsev V.A. (2018). Automation and computerization of measurements of thermoelectric parameters of materials. *J. Thermoelectricity*, 3, 80 – 100.

Submitted: 18.01.2022.