

УДК 53.082



Лысько В.В.

Лысько В.В.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

**АНАЛИЗ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ХАРМАНА**

Приведены результаты компьютерных исследований точности метода Хармана при комплексном определении добротности, термоЭДС, электропроводности и теплопроводности термоэлектрических материалов в интервале температур 30–500 °С. Разработана компьютерная модель метода Хармана, основанная на реальной физической модели. Проанализованы возможные погрешности метода для случая определения свойств образца термоэлектрического материала на основе Bi-Te. Представлены результаты расчетов погрешностей измерений, связанных с теплообменом образца с окружающей средой через токовые проводники и термопары, а также с теплообменом излучением. Рассмотрена возможность снижения погрешностей путем введения поправок. Определены остаточные величины погрешностей при измерениях, вызванные неточностью при определении этих поправок.

Ключевые слова: измерения, метод Хармана, добротность, термоЭДС, электропроводность, теплопроводность, погрешности.

The results of computer studies of the Harman method accuracy for comprehensive determination of the figure of merit, thermoEMF, electric conductivity and thermal conductivity of thermoelectric materials in the temperature range of 30 – 500 °C were presented. A computer model of the Harman method based on a real physical model was developed. Analysis of possible errors of the method for the case of determining the properties of Bi-Te thermoelectric material was made. The results of calculations of measurement errors due to sample heat exchange with the environment through current conductors and thermocouples, as well as heat exchange by radiation were presented. The possibility of reducing the errors by introducing corrections was considered. Residual values of measurement errors due to inaccuracy in determining these corrections were determined.

Key words: measurements, Harman method, figure of merit, thermoEMF, electric conductivity, thermal conductivity, errors.

Введение

Общая характеристика проблемы. Прогресс в термоэлектричестве непосредственно связан с повышением эффективности термоэлектрических преобразователей энергии, в свою очередь, определяемой добротностью материала, из которого они изготовлены. Для выбора состава материала и его оптимизации для конкретной практической задачи необходимо установить четкую связь между свойствами материала и технологией его получения. При этом важную роль будут играть методы и оборудование для измерения свойств материала.

До настоящего времени в большинстве случаев используют методы измерений на различных образцах с электропроводностью σ , термоЭДС α и теплопроводностью κ [1–5], которые позволяют определять расчетным путем добротность термоэлектрического материала Z

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}. \quad (1)$$

Однако нахождение добротности Z таким способом сопровождается значительным снижением точности по сравнению с точностью определения σ , α , κ , по крайней мере, по двум причинам.

Во-первых, при расчете Z по формуле (1), в соответствии с теорией ошибок [6], величины погрешностей суммируются

$$\delta Z = 2\delta\alpha + \delta\sigma + \delta\kappa,$$

где δZ – погрешность в определении Z ; $\delta\alpha$, $\delta\sigma$, $\delta\kappa$ – погрешности измерений σ , α , κ соответственно.

Поскольку величины погрешностей измерения α , σ и κ лежат, соответственно, в пределах 1...2 %, 3...5 %, 5...7 %, то погрешность определения Z может достигать 10...16 %.

Во-вторых, измерения σ , α и κ , производимые на различных образцах, не являющихся идентичными, становятся причиной дополнительных погрешностей, связанных с неоднородностью исходного материала, из которого изготавливают образцы. Это приводит к тому, что измерения σ , α и κ фактически производятся на образцах с различными термоэлектрическими свойствами, хотя предполагается, что они одинаковы. При этом погрешность в определении Z тем больше, чем больше неоднородность исходного материала. Кроме того, будут возникать погрешности в определении геометрических размеров образцов и расстояния между потенциальными и температурными зондами (термопарами), которые также будут различными при измерениях на разных образцах. Впрочем, эти погрешности могут быть существенно снижены при измерениях σ , α , κ на одном и том же образце.

Анализ литературы. Еще в 50-х годах прошлого века Харманом был предложен метод прямого измерения добротности термоэлектрических материалов, впоследствии названный его именем [7, 8]. Этот метод позволяет определять непосредственно добротность материала. Для этого исследуемый образец монтируется в термостате на двух проводниках (рис. 1). На концах образца вмонтированы электро- и теплопроводные контакты, создающие в нем однородные тепловое и электрическое поля.

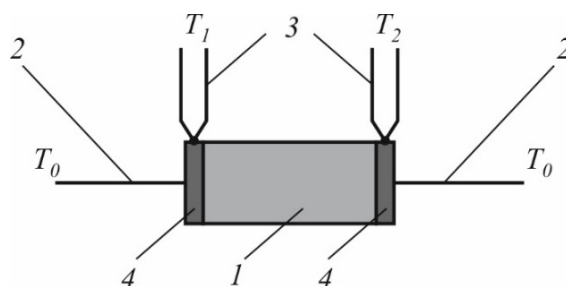


Рис. 1. Схема метода Хармана

1 – образец; 2 – токовые проводники; 3 – термопары; 4 – контакты.

Измерения сводятся к определению разности потенциалов U_{\approx} на контактах при пропускании через образец переменного тока и разности потенциалов $U_{=}$ при пропускании постоянного тока. При одинаковых величинах переменного и постоянного токов I добротность

$$Z = \frac{1}{T} \frac{U_{=} - U_{\approx}}{U_{\approx}}, \quad (2)$$

где T – средняя температура образца.

Кроме того, метод Хармана позволяет найти значения α , σ и κ на этом же образце.

Коэффициент термоЭДС определяется по формуле

$$\alpha = \frac{U_{=} - U_{\approx}}{\Delta T}, \quad (3)$$

где ΔT – разность температур $T_1 - T_2$ на концах образца при пропускании постоянного тока.

Электропроводность материала образца определяется из выражения

$$\sigma = \frac{I_{\approx} l}{U_{\approx} S}, \quad (4)$$

где I_{\approx} – величина переменного тока, l – длина образца, S – его поперечное сечение.

Теплопроводность материала находится из закона Фурье

$$\kappa = \frac{\alpha I_{=} T l}{\Delta T S}. \quad (5)$$

Погрешности в методе Хармана возникают, в первую очередь, из-за допущения идеализированной модели об адиабатичности поверхностей образца, которое при измерениях не может быть реализовано. Причиной этого является наличие ряда процессов, сопровождающих выделение теплоты, не учитываемых в формуле (2). Среди них, например, выделение Джоулева тепла в образце, в контактах и в проводниках, по которым к образцу подводится электрический ток, тепловые потоки через проводники от образца к термостату и др. Для снижения погрешностей измерений необходимо учитывать их влияние путем введения поправок γ_i в формулу (2) для расчета добротности, а именно

$$Z = \frac{1}{T} \frac{U_{=} - U_{\approx}}{U_{\approx}} \left(1 + \sum_i \gamma_i \right). \quad (6)$$

Таким образом, основной сложностью этого метода является необходимость определения поправочных коэффициентов, для чего следует знать большое число параметров – коэффициенты излучения образца, контактных пластин и проводников, их температурные зависимости, точные значения электропроводности и теплопроводности материалов проводников и др.

Целью настоящей работы является установление реальных значений возможных погрешностей метода Хармана с учетом поправок на теплообмен образца с термостатом, а также их влияние на конечную погрешность измерений.

Физическая и компьютерная модели метода Хармана

Реальная физическая модель метода Хармана приведена на рис. 2. Стационарные условия создаются в образце в силу баланса ряда теплот – тепла Пельтье на контактах, тепла Джоуля, возникающего в образце, контактах и проводниках, по которым электрический ток подводится к образцу, потока тепла в образце и потоков тепла к термостату с температурой T_0 через токовые проводники, проводники термопар и путем теплообмена конвекцией и излучением.

Таким образом, необходимо учитывать, кроме тепла Пельтье, тепло Джоуля, тепло Томсона и еще несколько других потоков тепла:

Q_1, Q_2 – теплообмен образца и термостата через токовые проводники;

- Q_3, Q_4 – теплообмен образца и термостата через проводники термопар;
 Q_5 – теплообмен излучением между образцом и термостатом;
 Q_6, Q_7 – теплообмен излучением между контактами и термостатом;
 Q_8, Q_9 – теплообмен излучением между токовыми проводниками и термостатом;
 Q_{10}, Q_{11} – теплообмен излучением между проводниками термопар и термостатом;
 Q_{12} – конвективный теплообмен между образцом и термостатом;
 Q_{13}, Q_{14} – конвективный теплообмен между контактами и термостатом;
 Q_{15}, Q_{16} – конвективный теплообмен между токовыми проводниками и термостатом;
 Q_{17}, Q_{18} – конвективный теплообмен между проводниками термопар и термостатом.

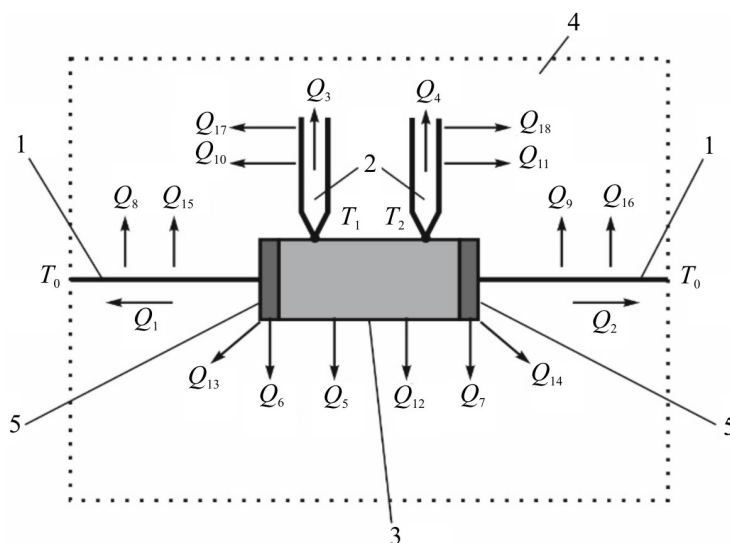


Рис. 2. Реальная физическая модель метода Хармана.

1 – токовые проводники, 2 – термопары, 3 – образец, 4 – термостат, 5 – контакты.

Возможности исключить вышеуказанные дополнительные виды тепла чрезвычайно ограничены. Единственное реальное условие, которое может улучшить эту ситуацию, – это высокий вакуум, созданный вокруг образца. В этом случае можно положить:

$$Q_{12} = Q_{13} = Q_{14} = Q_{15} = Q_{16} = Q_{17} = Q_{18} = 0. \quad (7)$$

Что касается других теплот ($Q_1 - Q_{11}$) – большинство из них практически неизбежны, поэтому необходимо оценивать их влияние на результаты измерений и учитывать как серию поправок.

Расчет влияния этих тепловых потоков на погрешность при определении добротности методом Хармана представляет сложную математическую задачу, которую можно записать в виде системы дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных

$$\begin{cases} -\nabla((\kappa_i + \alpha_i^2 \sigma_i T_i) \nabla T_i) - \nabla(\alpha_i \sigma_i T_i \nabla U_i) - \alpha_i ((\nabla U_i)^2 + \alpha_i \nabla T_i \nabla U_i) = 0, \\ \nabla(\sigma_i \nabla U_i) + \nabla(\sigma_i \alpha_i \nabla T_i) = 0, \quad i = 1, 2 \dots 5, \end{cases} \quad (8)$$

где σ_i , α_i , κ_i – электропроводность, термоЭДС и теплопроводность элементов физической модели, U_i – электрический потенциал, T_i – температура.

Решение этой системы уравнений с соответствующими граничными условиями было найдено с помощью компьютерного моделирования с использованием пакета прикладных программ Comsol Multyphysics.

Результаты компьютерного моделирования

Определение добротности

С использованием разработанной компьютерной модели получены распределения температуры и электрического потенциала в образце и элементах измерительного блока, предназначенного для определения термоэлектрических свойств материала методом Хармана в интервале температур 30 – 500 °С на образцах материала на основе *Bi-Te* диаметром 4 мм и длиной 10 мм. Это позволило рассчитать возможные погрешности при определении добротности методом Хармана без учета поправок, а также величины необходимых поправок и влияние на них точности информации о свойствах и геометрии образца, контактов, токоподводов и термопар. При необходимости компьютерная модель дает возможность воспроизведения этих результатов для других материалов, интервалов температур и размеров образцов.

Рассчитанная таким образом зависимость общей погрешности при определении добротности Z от температуры приведена на рис. 3. Она получена для случая измерений без учета поправочных коэффициентов.

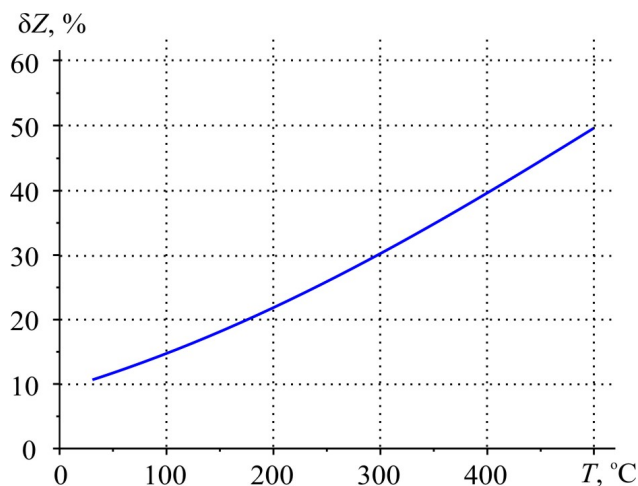


Рис. 3. Зависимость общей погрешности при определении добротности Z методом Хармана без учета поправок от температуры.

Как видно из графика, погрешность в определении добротности при комнатной температуре составляет чуть более 10 % и сильно возрастает с ростом температуры. Как уже отмечалось выше, эти погрешности могут быть учтены введением в формулу для расчета добротности поправочных коэффициентов, учитывающих теплообмен между образцом и элементами измерительной установки. Однако для этого необходима информация о множестве величин, характеризующих измерительную установку – точные геометрические размеры токоподводов, термопар и контактов, их теплопроводность, электропроводность, термоЭДС, степень черноты, температура термостата и др. Погрешности при определении этих величин будут непосредственно влиять на погрешность при определении поправок, а следовательно, и добротности образца. Результаты компьютерного моделирования этого влияния приведены ниже в виде зависимостей погрешностей при определении поправок $\delta\gamma_i$ от погрешностей измерения каждой из величин, необходимых для их расчета.

На рис. 4, 5 приведены зависимости погрешностей при определении поправок на теплообмен через токовые проводники, а также проводники хромель-алюмелевых термопар от погрешностей при измерениях их длин, диаметров, теплопроводностей и перепадов температур.

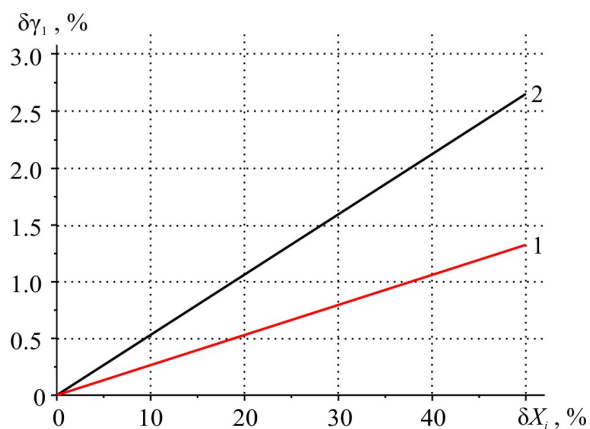


Рис. 4. Зависимость погрешности определения поправки γ_1 на теплообмен через токовые проводники от погрешностей измерений их длины L_1 , диаметра d_1 , теплопроводности κ_1 и перепада температур ΔT_1 . δX_i : 1 – δL_1 , $\delta \kappa_1$, $\delta(\Delta T_1)$; 2 – δd_1 .

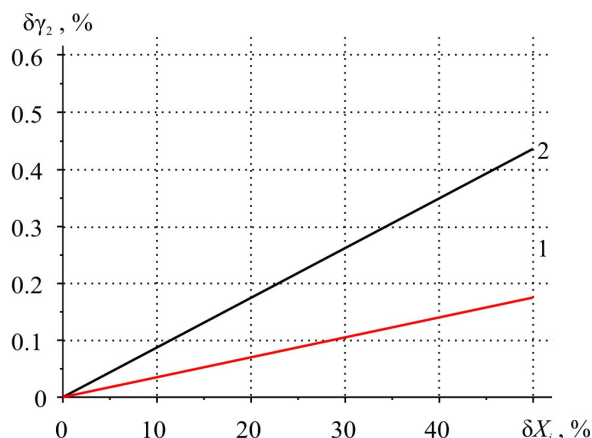


Рис. 5. Зависимость погрешности определения поправки γ_2 на теплообмен через проводники термопар от погрешностей измерений их длин L_2 и L_3 , диаметров d_2 и d_3 , теплопроводностей κ_2 и κ_3 и перепадов температур ΔT_2 и ΔT_3 . δX_i : 1 – δL_2 , δL_3 , $\delta \kappa_2$, $\delta \kappa_3$, $\delta(\Delta T_2)$, $\delta(\Delta T_3)$; 2 – δd_2 , δd_3 .

Далее приведены погрешности определения поправок, связанных с излучением с поверхности образца (рис. 6, 7), контактов (рис. 8, 9), токовых проводников и проводников термопар (рис. 10, 11). На указанных рисунках приведены зависимости погрешностей определения поправок от погрешностей измерения геометрических размеров и степеней черноты элементов физической модели для трех значений температуры термостата – 30, 250 и 500 °С.

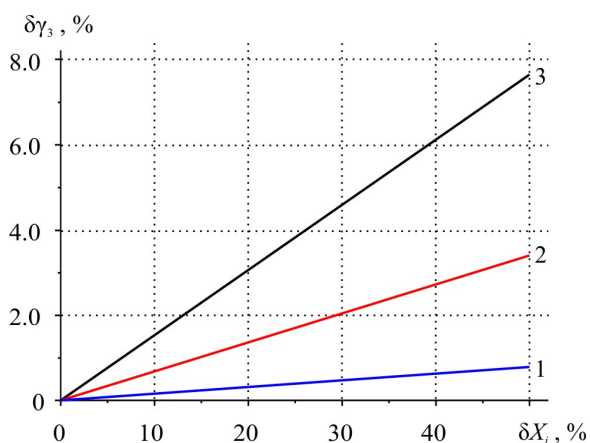


Рис. 6. Зависимость погрешности определения поправки γ_3 на теплообмен излучением между образцом и термостатом от погрешностей измерения длины L_3 и диаметра d_3 образца, степеней черноты образца ϵ_3 и термостата ϵ_4 . 1 – 30 °С, 2 – 250 °С, 3 – 500 °С. δX_i : δL_3 , δd_3 , $\delta \epsilon_3$, $\delta \epsilon_4$.

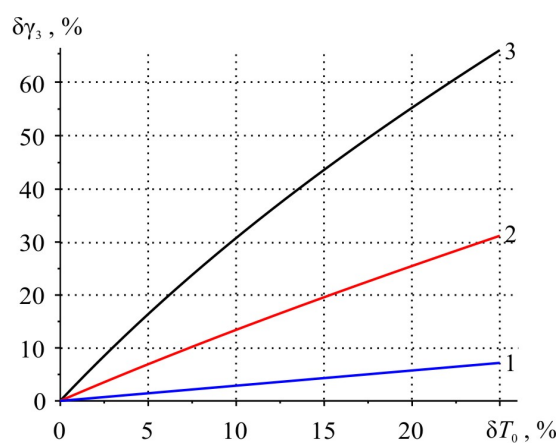


Рис. 7. Зависимость погрешности определения поправки γ_3 на теплообмен излучением между образцом и термостатом от погрешности измерения температуры термостата T_0 . 1 – 30 °С, 2 – 250 °С, 3 – 500 °С.

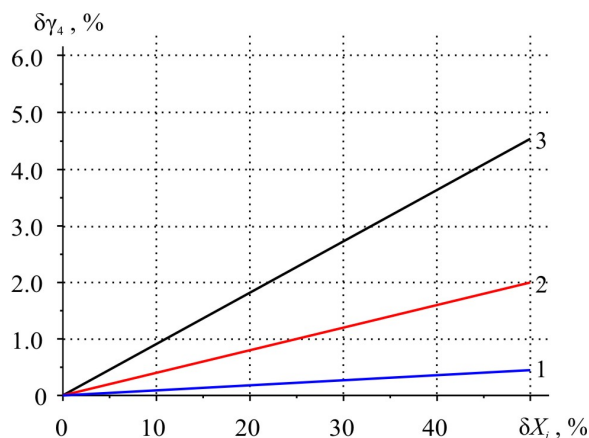


Рис. 8. Зависимость погрешности определения поправки γ_4 на теплообмен излучением между контактами и термостатом от погрешностей измерения толщины L_5 и диаметра d_5 контактов, степеней черноты термостата ϵ_4 и контактов ϵ_5 .
1 – 30 °C, 2 – 250 °C, 3 – 500 °C. δX_i : $\delta L_5, \delta d_5, \delta \epsilon_4, \delta \epsilon_5$.

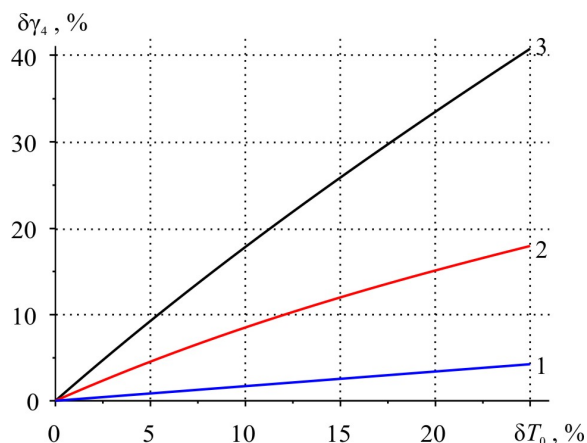


Рис. 9. Зависимость погрешности определения поправки γ_4 на теплообмен излучением между контактами и термостатом от погрешности измерения температуры термостата T_0 .
1 – 30 °C, 2 – 250 °C, 3 – 500 °C.

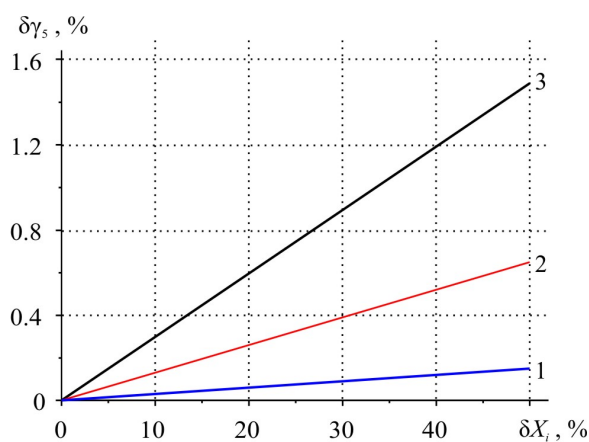


Рис. 10. Зависимость погрешности определения поправки γ_5 на теплообмен излучением между проводниками (токовыми и термопарными) и термостатом от погрешностей измерения длины L_6 и диаметра d_6 проводников, степеней черноты термостата ϵ_4 и проводников ϵ_6 .
1 – 30 °C, 2 – 250 °C, 3 – 500 °C. δX_i : $\delta L_6, \delta d_6, \delta \epsilon_4, \delta \epsilon_6$.

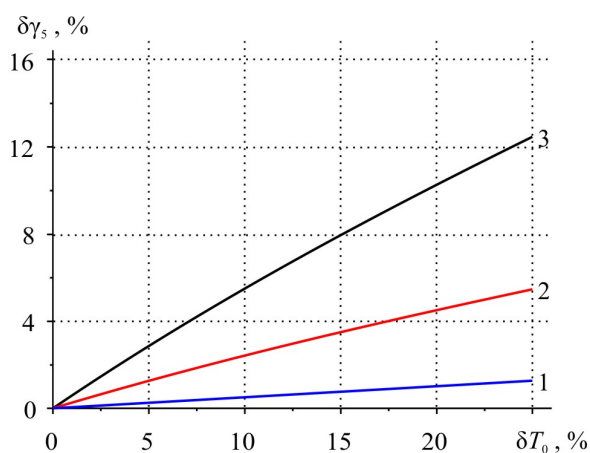


Рис. 11. Зависимость погрешности определения поправки γ_5 на теплообмен излучением между проводниками (токовыми и термопарными) и термостатом от погрешности измерения температуры термостата T_0 .
1 – 30 °C, 2 – 250 °C, 3 – 500 °C.

Из приведенных зависимостей можно получить ожидаемую суммарную погрешность определения поправок для типичных погрешностей измерения величин, необходимых для их расчета. Их значения приведены в таблице.

Таблица

Ожидаемые погрешности определения поправок для расчета добротности.

№ п/п	Поправка	Параметр	Значение параметра	Погрешность измерения параметра	Погрешность при определении поправки		
Температура 30 °С							
1.	γ_1 – учет теплообмена через токовые проводники	Длина токового проводника, L_1 , мм	30	3 – 5%	0.09 – 0.14%		
		Диаметр токового проводника, d_1 , мм	0.1	5 – 10%	0.26 – 0.52%		
		Теплопроводность материала проводника, κ_1 , Вт/(м·К)	400	5 – 7%	0.14 – 0.22%		
		Перепад температуры на проводнике, ΔT_1 , °С	~2	~5%	0.14%		
2.	γ_2 – учет теплообмена через проводники термопар	Длина проводника, L_2 , мм	50 мм	3 – 5%	<0.01%		
		Диаметр проводника, d_2 , мм	0.1 мм	5 – 10%	0.02 – 0.08%		
		Теплопроводность материала проводника, κ_2 , Вт/(м·К)					
		- хромель	18	5 – 7%	0.01 – 0.02%		
		- алюмель	27	5 – 7%	0.01 – 0.02%		
Перепад температуры на проводнике, ΔT_2 , °С	~2	~5%	<0.01%				
3.	γ_3 – учет теплообмена излучением между образцом и термостатом	Длина образца, L_3 , мм	10	0.5%	<0.01%		
		Диаметр образца, d_3 , мм	4	0.25%	<0.01%		
		Степень черноты образца, ϵ_3	0.7	20 – 30%	0.28 – 0.42%		
		Степень черноты термостата, ϵ_3	0.7	20 – 30%	0.28 – 0.42%		
		Температура термостата, T_0 , °С	30	1 – 2%	0.34 – 0.68%		
4.	γ_4 – учет теплообмена излучением между контактами и термостатом	Толщина контакта, L_4 , мм	2	0.5%	<0.01%		
		Диаметр контакта, d_4 , мм	4	0.25%	<0.01%		
		Степень черноты контакта, ϵ_4	0.7	20 – 30%	0.16 – 0.24%		
		Степень черноты термостата, ϵ_4	0.7	20 – 30%	0.16 – 0.24%		
		Температура термостата, T_0 , °С	30	1 – 2%	0.2 – 0.4		
5.	γ_5 – учет теплообмена излучением между проводниками и термостатом	Длина проводников – токовых, L_1 , мм – термопар, L_2 , мм	30 50	3 – 5% 3 – 5%	<0.01% <0.01%		
		Диаметр проводников – токовых, d_1 , мм – термопар, d_2 , мм	0.1 0.1	5 – 10% 5 – 10%	0.01 – 0.03% 0.01 – 0.03%		
		Степень черноты проводников – токовых, ϵ_1 – термопар, ϵ_2	0.7 0.7	20 – 30% 20 – 30%	0.06 – 0.09% 0.06 – 0.09%		
		Степень черноты термостата, ϵ_4	0.7	20 – 30%	0.06 – 0.09%		
		Температура термостата, T_0 , °С	30	1 – 2%	0.06 – 0.11%		
		Сумма $\gamma_1 - \gamma_5$, %					2.3 – 4.0%

Продолжение таблицы

№ п/п	Поправка	Параметр	Значение параметра	Погрешность измерения параметра	Погрешность при определении поправки	
Температура 250 °С						
1.	γ_1 – учет теплообмена через токовые проводники	Длина токового проводника, L_1 , мм	30	3 – 5%	0.08 – 0.12%	
		Диаметр токового проводника, d_1 , мм	0.1	5 – 10%	0.21 – 0.42%	
		Теплопроводность материала проводника, κ_1 , Вт/(м·К)	385	5 – 7%	0.09 – 0.19%	
		Перепад температуры на проводнике, ΔT_1 , °С	~2	~5%	0.12%	
2.	γ_2 – учет теплообмена через проводники термопар	Длина проводника, L_2 , мм	50 мм	3 – 5%	<0.01%	
		Диаметр проводника, d_2 , мм	0.1 мм	5 – 10%	0.02 – 0.06%	
		Теплопроводность материала проводника, κ_2 , Вт/(м·К)				
		- хромель	22.7	5 – 7%	<0.01%	
		- алюмель	32	5 – 7%	<0.01%	
Перепад температуры на проводнике, ΔT_2 , °С	~2	~5%	<0.01%			
3.	γ_3 – учет теплообмена излучением между образцом и термостатом	Длина образца, L_3 , мм	10	0.5%	0.03%	
		Диаметр образца, d_3 , мм	4	0.25%	0.01%	
		Степень черноты образца, ϵ_3	0.7	20 – 30%	1.19 – 1.78%	
		Степень черноты термостата, ϵ_3	0.7	20 – 30%	1.19 – 1.78%	
		Температура термостата, T_0 , °С	250	1 – 2%	1.45 – 2.9%	
4.	γ_4 – учет теплообмена излучением между контактами и термостатом	Толщина контакта, L_4 , мм	2	0.5%	0.02%	
		Диаметр контакта, d_4 , мм	4	0.25%	0.01%	
		Степень черноты контакта, ϵ_4	0.7	20 – 30%	0.68 – 1.02%	
		Степень черноты термостата, ϵ_4	0.7	20 – 30%	0.68 – 1.02%	
		Температура термостата, T_0 , °С	250	1 – 2%	0.85 – 1.7%	
5.	γ_5 – учет теплообмена излучением между проводниками и термостатом	Длина проводников – токовых, L_1 , мм	30	3 – 5%	<0.01%	
		– термопар, L_2 , мм	50	3 – 5%	<0.01%	
		Диаметр проводников – токовых, d_1 , мм	0.1	5 – 10%	0.04 – 0.12%	
		– термопар, d_2 , мм	0.1	5 – 10%	0.04 – 0.12%	
		Степень черноты проводников – токовых, ϵ_1	0.7	20 – 30%	0.25 – 0.38%	
		– термопар, ϵ_2	0.7	20 – 30%	0.25 – 0.38%	
		Степень черноты термостата, ϵ_4	0.7	20 – 30%	0.25 – 0.38%	
Температура термостата, T_0 , °С	250	1 – 2%	0.25 – 0.46%			
Сумма $\gamma_1 - \gamma_5$, %					7.7 – 13.1%	

Продолжение таблицы

№ п/п	Поправка	Параметр	Значение параметра	Погрешность измерения параметра	Погрешность при определении поправки
<i>Температура 500 °С</i>					
1.	γ_1 – учет теплообмена через токовые проводники	Длина токового проводника, L_1 , мм	30	3 – 5%	0.06 – 0.09%
		Диаметр токового проводника, d_1 , мм	0.1	5 – 10%	0.17 – 0.34%
		Теплопроводность материала проводника, κ_1 , Вт/(м·К)	366	5 – 7%	0.07 – 0.15%
		Перепад температуры на проводнике, ΔT_1 , °С	~2	~5%	0.17%
2.	γ_2 – учет теплообмена через проводники термопар	Длина проводника, L_2 , мм	50 мм	3 – 5%	<0.01%
		Диаметр проводника, d_2 , мм	0.1 мм	5 – 10%	0.01 – 0.03%
		Теплопроводность материала проводника, κ_2 , Вт/(м·К)			
		- хромель	27.8	5 – 7%	<0.01%
		- алюминий	37.5	5 – 7%	<0.01%
Перепад температуры на проводнике, ΔT_2 , °С	~2	~5%	<0.01%		
3.	γ_3 – учет теплообмена излучением между образцом и термостатом	Длина образца, L_3 , мм	10	0.5%	0.07%
		Диаметр образца, d_3 , мм	4	0.25%	0.04%
		Степень черноты образца, ϵ_3	0.7	20 – 30%	2.72 – 4.07%
		Степень черноты термостата, ϵ_3	0.7	20 – 30%	2.72 – 4.07%
		Температура термостата, T_0 , °С	500	1 – 2%	3.29 – 6.59%
4.	γ_4 – учет теплообмена излучением между контактами и термостатом	Толщина контакта, L_4 , мм	2	0.5%	0.04%
		Диаметр контакта, d_4 , мм	4	0.25%	0.02%
		Степень черноты контакта, ϵ_4	0.7	20 – 30%	1.55 – 2.33%
		Степень черноты термостата, ϵ_4	0.7	20 – 30%	1.55 – 2.33%
		Температура термостата, T_0 , °С	500	1 – 2%	1.94 – 3.88%
5.	γ_5 – учет теплообмена излучением между проводниками и термостатом	Длина проводников – токовых, L_1 , мм	30	3 – 5%	<0.01%
		– термопар, L_2 , мм	50	3 – 5%	<0.01%
		Диаметр проводников – токовых, d_1 , мм	0.1	5 – 10%	0.09 – 0.26%
		– термопар, d_2 , мм	0.1	5 – 10%	0.09 – 0.26%
		Степень черноты проводников – токовых, ϵ_1	0.7	20 – 30%	0.58 – 0.87%
		– термопар, ϵ_2	0.7	20 – 30%	0.58 – 0.87%
		Степень черноты термостата, ϵ_4	0.7	20 – 30%	0.58 – 0.87%
	Температура термостата, T_0 , °С	500	1 – 2%	0.58 – 1.12%	
Сумма $\gamma_1 - \gamma_5$, %					16.9 – 28.6%

Как следует из анализа таблицы, ожидаемая суммарная погрешность определения поправок для типичных погрешностей измерения величин, необходимых для их расчета, возрастает по мере увеличения температуры от $\sim 2.3 - 4.0 \%$ при комнатной температуре до $\sim 16.9 - 28.6 \%$ при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (при указанных геометрических размерах образца и элементов измерительной схемы).

Погрешность измерения добротности методом Хармана, кроме погрешностей при определении поправок на теплообмен с окружающей средой, будет включать также другие погрешности, а именно – погрешности измерения напряжений U_{\approx} ($\sim 1.5 \%$), $U_{=}$ ($\sim 0.1 \%$) и средней температуры образца ($\sim 0.5 \%$). Таким образом, общая погрешность при измерениях добротности методом Хармана составит от $\sim 4.4 - 6.1 \%$ при комнатной температуре до $\sim 19 - 30.7 \%$ при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Определение термоЭДС, электропроводности и теплопроводности

Рассчитаны также возможные погрешности определения методом Хармана других термоэлектрических параметров материала – термоЭДС, электропроводности и теплопроводности.

Погрешности измерений термоЭДС и электропроводности определяются в основном инструментальными погрешностями измерения величин, которые входят в формулы (3) и (4) – погрешностями измерения напряжения U_{\approx} при пропускании через образец переменного тока ($\sim 1.5 \%$), напряжения $U_{=}$ при пропускании через образец постоянного тока ($\sim 0.15 \%$), длины образца ($\sim 0.25 \%$), площади поперечного сечения образца ($\sim 0.5 \%$), перепада температур на образце ($\sim 3 \%$), коэффициента термоЭДС хромеля ($\sim 2 \%$), величины переменного тока I_{\approx} ($\sim 0.5 \%$).

Дополнительную погрешность при измерениях электропроводности вносит также неоднородность плотности тока в образце ($\sim 1 \%$). Что касается влияния термоЭДС на измерения электропроводности, то применение переменного тока из-за тепловой инерции при не очень низких частотах исключает влияние эффекта Пельтье на распределение температур в образце, и, соответственно, влияние термоЭДС на результаты измерения.

Таким образом, общая погрешность измерения коэффициента термоЭДС составит $\sim 6.7 \%$, а электропроводности – $\sim 3.8 \%$.

Ситуация с измерениями теплопроводности более сложная. Как и в случае добротности, погрешности определения теплопроводности будут зависеть от точности нахождения поправок на теплообмен образца с окружающей средой. Полученные распределения температуры и электрического потенциала в образце и элементах измерительного блока позволили рассчитать возможные погрешности измерения теплопроводности методом Хармана без учета поправок, величины необходимых поправок и влияние на них точности информации о свойствах и геометрии образца, контактов, токоподводов и термопар. Зависимость погрешности при измерении теплопроводности, связанной с тепловыми потерями, от температуры приведена на рис. 12.

Погрешность определения теплопроводности при комнатной температуре составляет порядка 9.5% и, аналогично погрешности измерений добротности, возрастает с ростом температуры до $\sim 45 \%$ при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Эти погрешности могут быть уменьшены путем введения поправок. Получены зависимости точности определения этих поправок от точности измерения величин, необходимых для их расчета. Установлено, что суммарная погрешность при определении поправок для расчета теплопроводности методом Хармана возрастает от \sim

2.2 – 3.7 % при комнатной температуре до ~ 15.3 – 26 % при температуре 500 °С. Погрешность при измерении теплопроводности, кроме погрешностей при определении поправок на теплообмен с окружающей средой, будет включать также погрешности измерения длины образца (~ 0.25 %), площади поперечного сечения (~ 0.5 %), напряжений U_{\approx} (~ 1.5 %) и $U_{=}$ (~ 0.1 %), тока $I_{=}$ (~ 0.1 %), средней температуры образца (~ 0.5 %) и перепада температур на образце (~ 3 %). Общая погрешность при измерениях теплопроводности методом Хармана составит от ~ 8.2 – 9.7 % при комнатной температуре до ~ 21.3 – 32 % при температуре 500 °С.

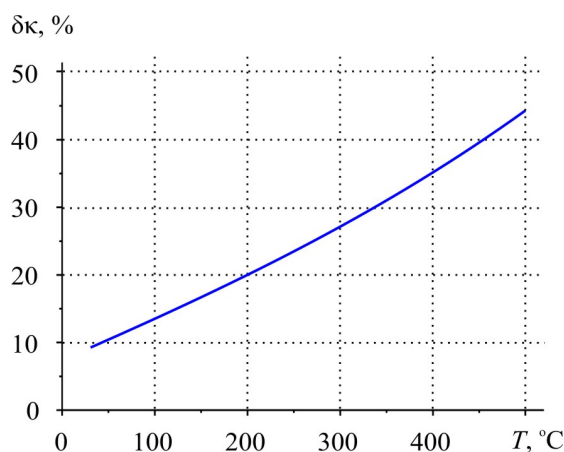


Рис. 12. Зависимость общей погрешности при определении теплопроводности методом Хармана от температуры (без учета поправок).

Таким образом, возможность использования метода Хармана для комплексного определения термоэлектрических свойств материала существенно ограничивается необходимостью знать дополнительную точную информацию о множестве величин, а также небольшим интервалом температур с приемлемыми величинами погрешностей измерений.

Выводы

1. Компьютерным моделированием реальной физической модели метода Хармана установлено, что погрешность при определении добротности термоэлектрических материалов на основе *Bi-Te* этим методом при комнатной температуре составляет ~ 10 % и сильно возрастает с ростом температуры – до ~ 50 % при температуре 500 °С.
2. Установлено влияние точности информации о геометрических размерах и физических свойствах образца и элементов измерительной схемы на точность определения поправок для расчета добротности. Установлено, что суммарная погрешность при определении поправок для случая измерения добротности термоэлектрических материалов на основе *Bi-Te* и типичных погрешностей измерения величин, необходимых для расчета этих поправок, возрастает от ~ 2.3 – 4.0 % при комнатной температуре до ~ 16.9 – 28.6 % при температуре 500 °С. Общая погрешность при измерениях добротности, с учетом инструментальных погрешностей измеряемых величин, составляет от ~ 4.4 – 6.1 % при комнатной температуре до ~ 19 – 30.7 % при температуре 500 °С.
3. Оценены возможные погрешности измерения других термоэлектрических свойств методом Хармана. Установлено, что общая погрешность измерения коэффициента термоЭДС составляет ~ 6.7 %, электропроводности ~ 3.8 %, теплопроводности – от ~ 8.2 – 9.7 % при комнатной температуре до ~ 21.3 – 32 % при температуре 500 °С.

Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Czichos H. Springer Handbook of Metrology and Testing / H. Czichos, T. Saito, L. Smith. – Springer, 2011. – 1500 p.
3. 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.
4. Anatyshuk L.I., Pervozvansky S.V., Razinkov V.V. Precise measurement of cooling thermoelectric material parameters: methods, arrangements and procedures. // Proc. of the 12th Intern. conf. thermoelectrics. Japan, 1993. – P. 553 – 564.
5. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А. Методы измерения характеристики термоэлектрических материалов и преобразователей. – М. : Наука, 1974. – 170 с.
6. Метрология и измерительная техника /Полищук Е.С., Дорожовец М.М., Яцук В.О. и др.; Под ред. проф. Е.С. Полищука. – Львов: "Бескид Бит", 2004. – 544 с.
7. T.C. Harman, J.H. Cahn, and M.J. Logan. Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect // Journal of Applied Physics, 30(9). – P. 1351 – 1359 (1959).
8. Method and apparatus for measuring thermoelectric properties. US 2994818. T.C. Harman, 1959.

Поступила в редакцию 23.06.16.