

УДК 621.3.019

Анатичук Л. И.^{1,2}, академик Национальной академии наук Украины

Лысько В. В.^{1,2}, кандидат физико-математических наук



Анатичук Л. И.

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН
Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина,
e-mail: anatych@gmail.com

²Черновицкий национальный университет имени
Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского 2, Черновцы,
58012, Украина; *e-mail: anatych@gmail.com*



Лысько В. В.

**МОДЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
МЕХАНИЗМОВ ДЕГРАДАЦИИ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ И ПРИКОНТАКТНЫХ СТРУКТУР**

Приведено описание метода устранения влияния эффекта Пельтье при измерении электропроводности термоэлектрических материалов двухзондовым методом путем компенсации охлаждающего действия эффекта Пельтье теплом электрического нагревателя. Представлены результаты компьютерных исследований эффективности применения такого метода и возможных при этом величин погрешностей.

Предложена методика определения коэффициента термоЭДС материала, исходя из соотношения Томсона.

Ключевые слова: электропроводность, эффект Пельтье, погрешность, термоэлектрический материал.

Введение

Общая характеристика проблемы.

Важную роль при разработке и изготовлении термоэлектрических преобразователей энергии, а также приборов на их основе, играет контроль качества исходного термоэлектрического материала. Он осуществляется путем определения термоэлектрических параметров материала – электропроводности, теплопроводности, термоЭДС и добротности. При этом наилучшими с точки зрения точности измерений являются комплексные измерения всех этих параметров на одном образце. Такие измерения могут быть реализованы с использованием абсолютного метода [1].

В основу определения электропроводности положен двухзондовый метод измерения, при котором ток пропускается через торцевые поверхности образца, а электрический потенциал на его поверхности измеряется двумя зондами с известным расстоянием между ними [2, 3]. Электропроводность вычисляется по значениям тока и разности потенциалов между зондами с учетом геометрических размеров (площади сечения образца и расстояния между зондами). Такой метод считается общепризнанным для исследования полупроводникового материала (международный стандарт SEMI MF397-02 «Test Method for Resistivity of Silicon Bars Using a Two-Point Probe»).

Анализ литературы.

В работах [4, 5] рассмотрены основные источники погрешностей двухзондового метода для случая длинных стержней (слитков) термоэлектрического материала:

- неоднородность плотности тока в слитке из-за подведения тока к торцу слитка не равномерно по всей его поверхности, а только в местах контакта с токоподводами;
- неизотермические условия, обусловленные влиянием эффектов Пельтье и Джоуля, а также теплообменом с окружающей средой.

Неоднородность плотности тока снижается путем расположения измерительных зондов по возможности дальше от токовых контактов, где электрическое поле наиболее одномерное.

Сложнее удовлетворить условию изотермичности образцов. При протекании тока его нарушение приводит к возникновению на зондах, кроме разности потенциалов, еще и термоЭДС. Причем неизотермичность в первую очередь возникает из-за действия эффекта Пельтье в местах электрических соединений образца с токовыми контактами. При этом разность потенциалов между зондами от протекания тока и термоЭДС от неизотермичности образца могут быть величинами одного порядка, что приводит к весьма грубым ошибкам. Для уменьшения этой погрешности рекомендуется пропускать через образец переменный ток достаточно высокой частоты, который должен предотвратить влияние эффекта Пельтье [6]. Однако в этом случае возникают трудности в измерении разности потенциалов на переменном токе, вызванные недостаточной точностью измерительной аппаратуры и различными наводками.

Используются также и измерения падения напряжения в момент включения тока, когда влияние эффекта Пельтье будет незначительным из-за теплоемкости материала [7]. В работе [8] предложено использование записи временной зависимости переходного процесса при выключении тока через образец и нахождение омической составляющей напряжения U_{σ} как разности между стационарным значением напряжения ($U_{\alpha} + U_{\sigma}$) и термоЭДС U_{α} . Такие методы требуют высокого быстродействия измерительных приборов и автоматизации измерительного оборудования для устранения субъективного фактора.

Целью данной работы является исследование эффективности метода устранения влияния эффекта Пельтье в стационарных условиях путем компенсации охлаждающего действия эффекта Пельтье теплом электрического нагревателя.

Физическая и компьютерная модели метода компенсации влияния эффекта Пельтье теплом электрического нагревателя

Физическая модель двухзондового метода измерения электропроводности с компенсацией влияния эффекта Пельтье теплом электрического нагревателя приведена на рис. 1. Она содержит образец термоэлектрического материала, расположенный между электрическим нагревателем и термостатом. На боковой поверхности образца размещены два измерительных потенциальных зонда и две термопары для контроля перепада температур между зондами. В качестве измерительных зондов могут быть использованы одинаковые ветви термопар, тогда от двух дополнительных потенциальных зондов можно отказаться.

Через образец пропускается постоянный электрический ток величиной I . Направление тока выбирается таким образом, чтобы охлаждающее действие эффекта Пельтье проявлялось на контакте образца с нагревателем, а нагревающее – на контакте с термостатом. С помощью пропускания тока через электрический нагреватель добиваются равенства температур между

термопарами. После этого измеряется падение напряжения U между зондами. Электропроводность материала образца определяется по формуле

$$\sigma = \frac{I l}{U S}, \quad (1)$$

где S – площадь поперечного сечения образца, l – расстояние между измерительными зондами.

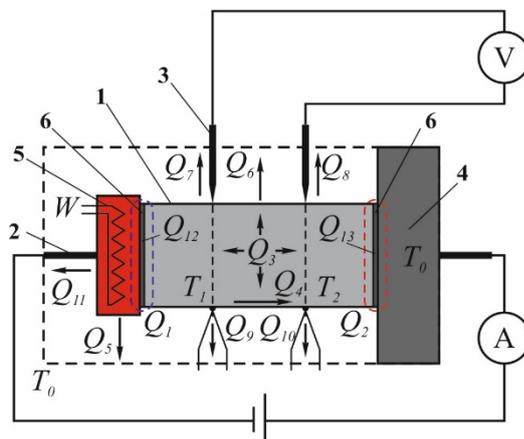


Рис. 1. Физическая модель двухзондового метода измерения электропроводности термоэлектрического материала с компенсацией влияния эффекта Пельтье теплом электрического нагревателя.

- 1 – исследуемый образец термоэлектрического материала;
 2 – токоподводы; 3 – измерительные зонды; 4 – термостат; 5 – электрический нагреватель;
 6 – контактные сопротивления.

В физической модели учтены теплоты Q_1-Q_{13} , имеющие место при проведении измерений. Это: тепло Пельтье на контактах образца с термостатом и нагревателем; тепло Джоуля, которое выделяется в образце; тепло Джоуля, которое выделяется на электрических контактных сопротивлениях; теплообмен нагревателя с термостатом путем излучения; теплообмен образца с термостатом путем излучения; теплообмен путем теплопроводности через проводники термопар, токоподводы, прижимной механизм и т.п.

Для исследования эффективности такого метода измерений необходимо найти распределения электрического потенциала φ и температуры T в образце, что можно сделать, исходя из законов сохранения электрического заряда

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (2)$$

и энергии

$$\operatorname{div} \mathbf{w} = 0, \quad (3)$$

где \mathbf{w} – плотность потока энергии

$$\mathbf{w} = \mathbf{q} + \varphi \mathbf{j}, \quad (4)$$

\mathbf{q} – плотность потока тепла

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T + \alpha T \mathbf{j}, \quad (5)$$

\mathbf{j} – плотность электрического тока

$$\mathbf{j} = -\sigma \nabla \varphi - \sigma \alpha \nabla T. \quad (6)$$

α , σ , κ – коэффициенты термоЭДС, электропроводности и теплопроводности.

Подставив (5) и (6) в (4), получим

$$\mathbf{w} = -(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha \sigma \varphi) \nabla T - (\alpha \sigma T + \sigma \varphi) \nabla \varphi. \quad (7)$$

После учета (6), (7) в (2), (3) законы сохранения электрического заряда и энергии приобретут такой вид:

$$\begin{cases} -\nabla\left((\kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha\phi\sigma)\nabla T\right) - \nabla\left((\alpha\sigma T + \phi\sigma)\nabla\phi\right) = 0, \\ -\nabla(\sigma\nabla\phi) - \nabla(\sigma\alpha\nabla T) = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Решив систему (8) с соответствующими предельными условиями, получим распределения электрического потенциала и температуры в образце. Для расчетов были использованы компьютерные методы объектно-ориентированного моделирования, в частности, пакет прикладных программ COMSOL Multiphysics [9].

Результаты компьютерных расчетов распределений электрического потенциала и температуры в образце. Погрешности измерений

Для проверки эффективности предложенного метода устранения влияния эффекта Пельтье были проведены компьютерные расчеты распределений температуры и электрического потенциала в образце. Рассматривался образец термоэлектрического материала на основе *Bi-Te* диаметром 6 и длиной 12 мм. Измерительные зонды размещены на боковой поверхности образца на расстоянии 5 мм друг от друга и симметрично относительно концов образца.

На рис. 2 приведена зависимость перепада температур между измерительными зондами от величины тока, пропускаемого через образец, для случая, когда эталонный нагреватель отключен. Погрешность измерений электропроводности при этом может достигать 40 %.

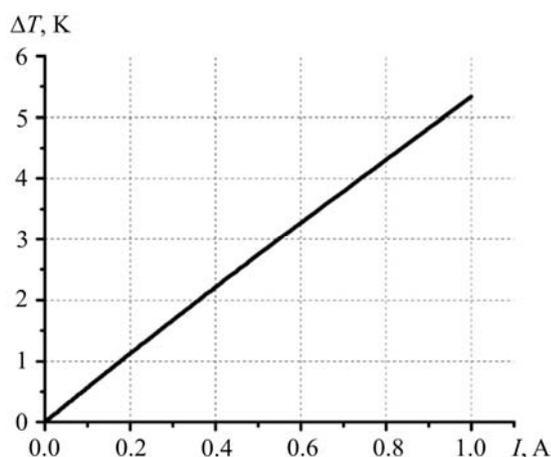


Рис. 2. Зависимость перепада температур между измерительными зондами от величины тока, пропускаемого через образец.

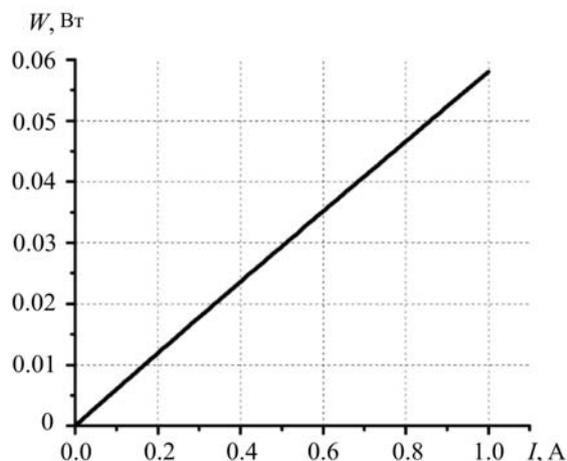


Рис. 3. Зависимость мощности электрического нагревателя, необходимой для компенсации влияния эффекта Пельтье, от величины тока, пропускаемого через образец.

Для устранения этой погрешности охлаждающее действие эффекта Пельтье компенсируется теплом электрического нагревателя. Зависимость необходимой мощности нагревателя от величины тока, пропускаемого через образец, приведена на рис. 3. Распределения электрического потенциала и температуры вдоль образца для разных значений тока через образец показаны на рис. 4.

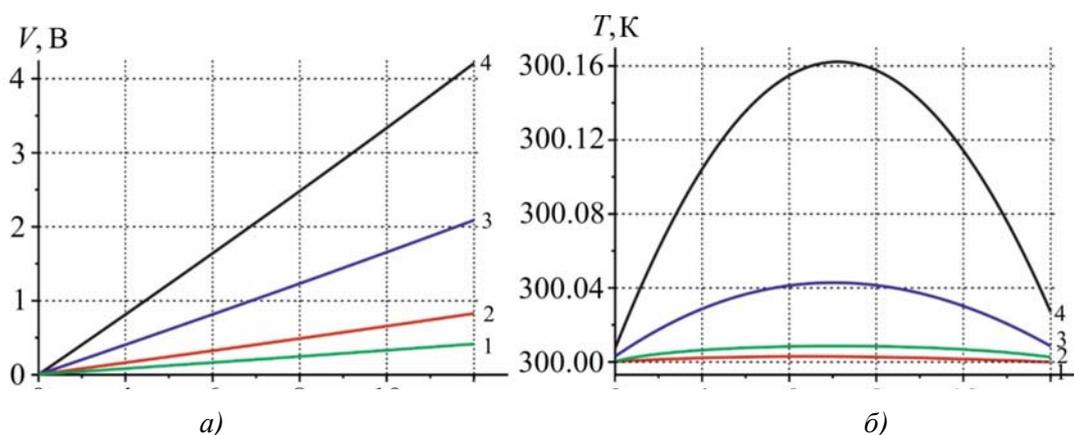


Рис. 4. Распределения электрического потенциала (а) и температуры (б) вдоль образца при использовании компенсации тепла Пельтье теплом эталонного нагревателя для разных значений тока, который пропускается через образец.
 1 – $I = 0.1 \text{ A}$; 2 – $I = 0.2 \text{ A}$; 3 – $I = 0.5 \text{ A}$; 4 – $I = 1 \text{ A}$.

Важным фактором, влияющим на точность измерений при использовании компенсации эффекта Пельтье теплом эталонного нагревателя, является точность выравнивания температур между зондами. На рис. 5 приведена зависимость погрешности измерения электропроводности от величины тока через образец для разных уровней точности выравнивания температур между зондами. Для достижения уменьшения погрешности измерений ниже 1-1,5% нужно обеспечить равенство температур между зондами на уровне не хуже 0,05-0,1 К.

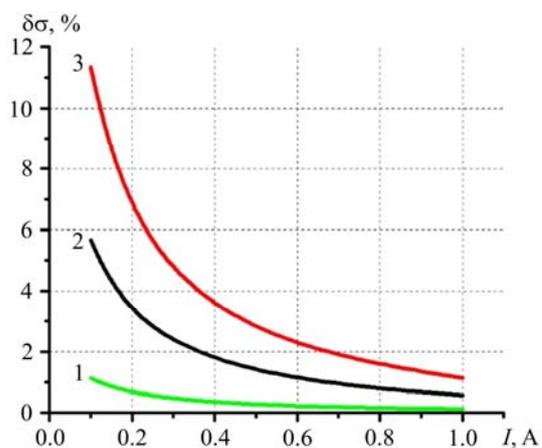


Рис. 5. Зависимость погрешности измерения электропроводности от величины тока, который пропускается через образец для разных значений точности выравнивания температур между зондами: 1 – 0.01 К; 2 – 0.02 К; 3 – 0.05 К.

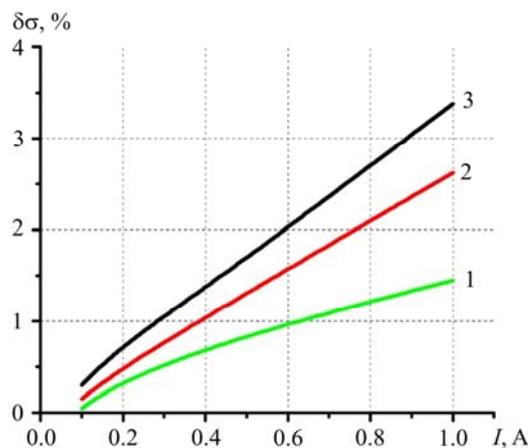


Рис. 6. Зависимость погрешности измерения коэффициента термоЭДС от величины тока, который пропускается через образец для разных значений температуры термостата.
 1 – $T_0 = 300\text{K}$; 2 – $T_0 = 500\text{K}$; 3 – $T_0 = 700\text{K}$.

Рассмотренный метод компенсации влияния эффекта Пельтье позволяет реализовать также определение коэффициента термоЭДС образца, исходя из соотношения Томсона

$$Q_{II} = \alpha IT = W, \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{IT}{W}. \quad (10)$$

Точность такого метода определения коэффициента термоЭДС будет определяться соотношением тепловых потоков в образце и теплообменом образца и эталонного нагревателя с термостатом. Зависимости погрешности измерения термоЭДС от тока через образец для разных значений температуры термостата приведены на рис. 6. По всей видимости, для достаточно широкого температурного интервала и диапазона используемых токов точность измерений термоЭДС таким методом может быть на уровне 1-2%. Следовательно, такой метод может быть полезным как еще один независимый метод определения коэффициента термоЭДС совместно с измерениями электропроводности.

Выводы

1. Рассмотрена возможность устранения влияния эффекта Пельтье путем компенсации охлаждающего действия эффекта Пельтье теплом электрического нагревателя. С помощью компьютерного моделирования подтверждена эффективность применения такого метода. Установлено, что для достижения уменьшения погрешности измерений ниже 1-1,5% нужно обеспечить равенство температур между зондами на уровне не хуже 0,05-0,1 К.

2. Показано, что метод компенсации влияния эффекта Пельтье теплом электрического нагревателя позволяет реализовать также определение коэффициента термоЭДС образца, исходя из соотношения Томсона. Точность измерений термоЭДС таким методом находится на уровне 1-2% для интервала температур от комнатной до 700К.

Литература

1. L.I. Anatyshuk, M.V. Navryliuk, V.V. Lysko. Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials // *Materials Today: Proceedings*, №2, 2015, pp. 737 – 743.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – К.: Наук. думка, 1978. – 768 с.
3. H. Czichos, T. Saito, L. Smith. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. – Springer, 2006. – 1207 p.
4. Анатычук Л.И., Лиско В.В. Высокоточный метод измерения электропроводности стержней термоэлектрических материалов // *Термоэлектричество* – 2008. – №1. – С. 70-75.
5. Л.И. Анатычук, В.В. Лиско, М.В. Гаврилюк, В.А. Тюменцев. Автоматизированное оборудование для измерения свойств стержней термоэлектрических материалов // *Термоэлектричество*, №5, 2015.
6. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. – М.: Наука, 1974. – 167с.
7. Вайнер А.Л. Термоэлектрические параметры и их измерение. – Одесса: Негоциант, 1998. – 68 с.
8. R.J. Buist. A new methodology for testing thermoelectric materials and devices. *Proc. of the 11th Intern. Conf. on Thermoelectrics*, Arlington, Texas, 1992, p. 196-209.
9. Martin Jaegle. Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems. – *Proceedings of the COMSOL Conference*, 2008, Hannover.

Поступила в редакцию 18.09.2017

L.I. Anatyshuk, *acad. National Academy
of Sciences of Ukraine,*

V.V. Lysko, *Candidate Phys.-math. Sciences*

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1, Nauky str, Chernivtsi, 58029,
Ukraine; e-mail: anatysh@gmail.com

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskiyi str., Chernivtsi, 58012,
Ukraine, e-mail: anatysh@gmail.com

METHOD FOR COMPENSATION OF THE INFLUENCE OF THE PELTIER EFFECT WHEN MEASURING THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY BY TWO-PROBE METHOD

This paper describes the method for elimination of the influence of the Peltier effect when measuring the electrical conductivity of thermoelectric materials by two-probe method by compensation of the Peltier cooling effect by the heat of electric heater. The results of computer studies of the effectiveness of using such method and possible errors in this case are presented. The method for determining the Seebeck coefficient of material based on the Thomson relation is proposed. Bibl. 9, Fig. 6.

Key words: electric conductivity, the Peltier effect, error, thermoelectric material.

References

1. Anatyshuk L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V. (2015). Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials. *Materials Today: Proceedings*, 2, 737 – 743.
2. Anatyshuk L.I. (1978). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
3. Czichos H., Saito T., Smith L. (2006). *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer.
4. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2008). Vysokotochnyi metod vymiryuvannya elektroprovodnosti stryzhniv termoelektrychnykh materialiv [High-precision method for measuring electrical conductivity of thermoelectric material rods]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 1, 70 – 75 [in Ukrainian].
5. Anatyshuk L.I., Lysko V.V., Havryliuk M.V., Tiumentsev V.A. (2015). Automated equipment for measurement of properties of thermoelectric material rods. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 5.
6. Okhotin A.S., Pushkarskii A.S., Borovikova R.P., Simonov V.A. (1974). *Metody izmereniia kharaktersitik termoelektricheskikh materialov i preobrazovatelei [Methods for measuring characteristics of thermoelectric materials and converters]*. Moscow: Nauka [in Russian].
7. Vainer A.L. (1998). *Termoelektricheskiye parametry i ikh izmereniie [Thermoelectric parameters and their measurement]*. Odessa: Negotsiant [in Russian].
8. Buist R.J. (1992). A new methodology for testing thermoelectric materials and devices. *Proc. of the 11th Intern. Conf. on Thermoelectrics* (Arlington, Texas, 1992) (p. 196 – 209).
9. Jaegle Martin (2008). Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems. *Proc. of the COMSOL Conference* (Hannover, 2008).

Submitted 18.09.2017