

УДК 537

Анатычук Л.И., *акад. НАН Украины*^{1,2}, Гаврилюк Н.В.¹,
Лысько В.В., *канд. физ.-мат. наук*^{1,2},

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина,
e-mail: anatyuch@gmail.com,
им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,
Черновцы, 58012, Украина

**ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МАТЕРИАЛОВ АБСОЛЮТНЫМ МЕТОДОМ**

Приведены результаты анализа значений погрешностей известных методов измерений термоэлектрических свойств материалов. Установлено, что эффективным методом измерений является абсолютный метод, позволяющий инструментально минимизировать большинство источников погрешностей. Приведены результаты исследований погрешностей измерения термоэлектрических свойств материалов абсолютным методом, полученные объектно-ориентированным компьютерным моделированием. Установлено влияние на точность измерений радиационного излучения, переноса тепла измерительными электродами, искажений электрического и теплового полей на контактах. Описаны новые методы минимизации погрешностей. Рассмотрены также погрешности, вызванные отклонениями от линейного распределения температуры в исследуемом образце при достижении стационарных состояний. Исследовано быстроедействие измерений и разработаны методы его повышения. Приведено описание двух модификаций автоматизированного измерительного оборудования, созданных на основе разработанных методов – для диапазонов температур 30 - 500 °С и 30 - 900 °С. Библ. 15, рис. 17.

Ключевые слова: абсолютный метод, измерение, электропроводность, термоЭДС, теплопроводность, погрешности.

Введение

Известно, что за последние десятилетия существенных улучшений качества термоэлектрических материалов не достигнуто [1, 2]. Лучшими материалами, которые используются в термоэлектрических преобразователях энергии для генераторной и холодильной техники, остаются соединения висмута $Bi - Te$, $Pb - Te$, $Ge - Si$ и, иногда, другие.

Для изыскания новых материалов и улучшения известных используют различные методы. Меняют химический состав, вводят различные примеси, используют материалы различной структуры – неоднородные, наноструктуры, порошковые и другие структуры. Влияние этих воздействий на материал определяется экспериментально путем измерения электропроводности σ , термоЭДС α , теплопроводности κ и добротности Z .

Анализ известных методов и оборудования для измерений свойств термоэлектрических материалов показал, что погрешности при определении термоэлектрической добротности Z достигают 10 - 15% [3 – 5]. Наибольшие значения погрешностей возникают при определении

добротности путем измерений электропроводности, термоЭДС и теплопроводности на разных образцах. Так, погрешности при определении коэффициента термоЭДС находятся на уровне 2–5 % (стационарный метод, рис. 1; метод горячего зонда, рис. 2), электропроводности – 2–3 % (двухзондовый метод, рис. 3; четырехзондовый метод, рис. 4), теплопроводности 3–7 % (относительный метод, рис. 5; метод Ангстрема, рис. 6; метод лазерной вспышки, рис. 7) [4–13].

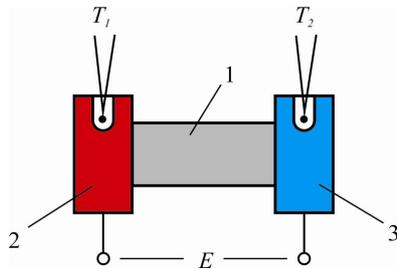


Рис. 1. Стационарный метод измерения коэффициента термоЭДС. 1 – образец; 2, 3 – электропроводящие термостаты.

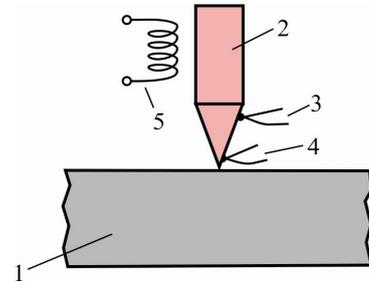


Рис. 2. Схема измерения коэффициента термоЭДС методом горячего зонда. 1 – образец; 2 – зонд; 3 и 4 – термопары; 5 – миниатюрная печь.

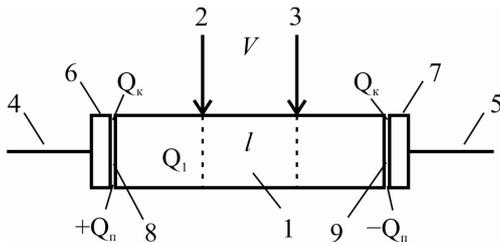


Рис. 3. Схема двухзондового метода измерения электропроводности. 1 – образец; 2, 3 – потенциальные электроды; 4, 5 – токовые проводники; 6, 7 – токовые электроды; 8, 9 – контакты.

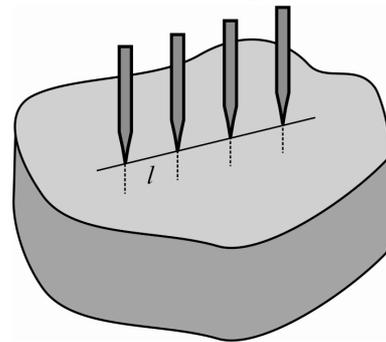


Рис. 4. Четырехзондовый метод определения электропроводности.

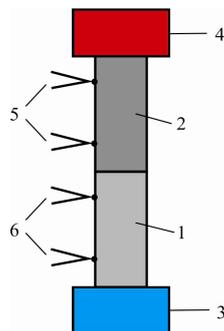


Рис. 5. Схема измерения теплопроводности относительным методом. 1 – измеряемый образец; 2 – эталонный образец; 3 – термостат; 4 – электрический нагреватель; 5, 6 – термопары, которыми определяются перепады температур в эталонном и измеряемом образцах.

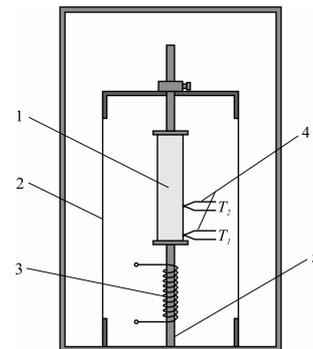


Рис. 6. Схема устройства для определения температуропроводности по методу Ангстрема. 1 – исследуемый образец; 2 – стеклянный экран; 3 – нагреватель; 4 – термопары; 5 – медный стержень.

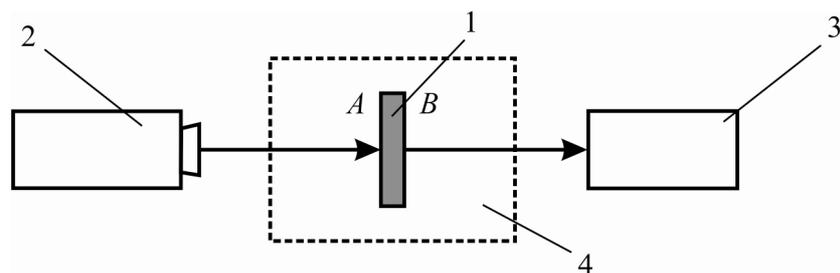


Рис. 7. Схема метода лазерной вспышки.

1 – исследуемый образец, 2 – лазер,
3 – инфракрасный детектор, 4 – термостат.

Таким образом, общая погрешность в определении добротности может достигать 20 %. Кроме того, поскольку материал практически всегда несколько неоднородный, то это приводит к дополнительной погрешности, которая в среднем равняется 3 - 5 %. Общая погрешность в определении Z при этом может достигать до 23 - 25 %.

Такие погрешности становятся преградой при решении задач повышения добротности материала, поскольку точность измерений может оказаться ниже, чем улучшение свойств материала при изменении влияющих на него факторов.

Более надежные результаты можно получить при использовании абсолютного метода и метода Хармана [2, 14]. Цикл исследований, проведенных в Институте термоэлектричества, показал, что погрешности при определении добротности методом Хармана могут находиться на уровне 5 - 6 % только в ряде случаев – когда известно множество дополнительных параметров, таких как: излучательные свойства образца и термостата, теплопроводность токоподводов и термопар и др.

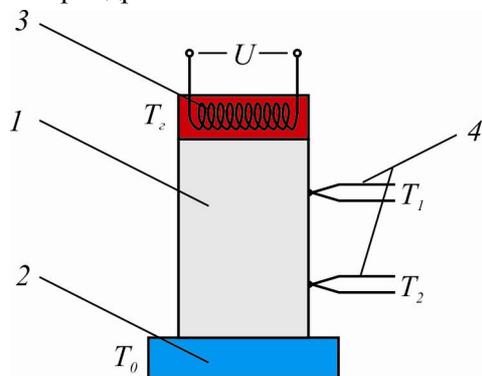


Рис. 8. Схема абсолютного метода измерения теплопроводности.

1 – исследуемый образец; 2 – термостат;
3 – электрический нагреватель; 4 – термопары.

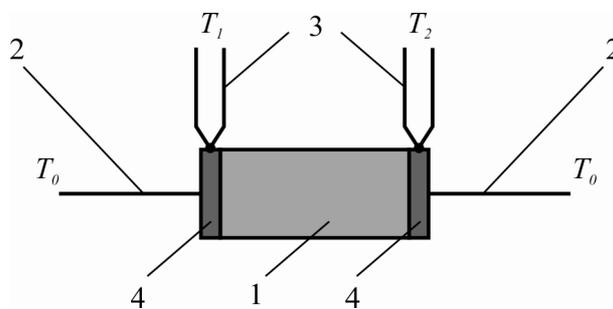


Рис. 9. Схема комплексных измерений методом Хармана.

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

Наиболее эффективным является абсолютный метод, позволяющий инструментально минимизировать большинство источников погрешностей. Он широко используется при создании эталонов и обладает важными преимуществами: измерение σ , α , κ , Z производятся одновременно на одном образце, что снижает погрешности; для измерения могут быть использованы образцы небольших размеров; термоэлектрические параметры находятся из классических формул без применения поправок.

Целью настоящей работы являются исследования, направленные на минимизацию погрешностей при измерениях абсолютным методом и создание высокоточного измерительного оборудования для комплексного определения свойств термоэлектрического материала в широком интервале температур.

Физическая, математическая и компьютерная модели абсолютного метода

Физическая модель метода приведена на рис. 10. Она содержит образец, который находится в тепловом и электрическом контакте с термостатированной основой, и эталонный источник тепла на верхней грани образца.

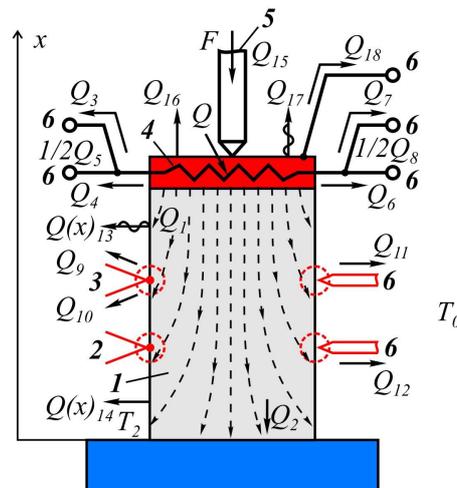


Рис. 10. Реальная физическая модель абсолютного метода.

1 – образец; 2, 3 – термопары; 4 – эталонный нагреватель; 5 – прижим; 6 – электроды.

В идеальных условиях боковая и верхняя поверхности источника тепла адиабатически изолированы. Искажения при определении термоэлектрических параметров обусловлены двумя основными причинами.

Первая является следствием инструментальных погрешностей при определении величин поперечного сечения образца, расстояний между термопарами и измерительными зондами, величин тока и разности потенциалов между зондами, перепада температур, теплового потока через образец. При использовании современной измерительной техники, общее влияние этих погрешностей будет меньше 0.2 %.

Второй компонентой погрешностей являются методические погрешности. Они являются следствием отклонения от условий идеальной физической модели, а именно – условий адиабатичности и одномерности потоков тепла и электричества через образец, а также отклонение от точности измерительных зондов и термопар. Самые большие искажения имеют место при измерении теплопроводности.

Тепло Q , которое выделяется эталонным нагревателем, перетекает не только через образец, а и через электроды, присоединенные к образцу. Кроме этого, имеет место отвод тепла излучением и конвекцией в окружающую среду. Количество таких тепловых потерь, обозначенных на рис. 10, равно 18. Несколько лучшая ситуация возникает при проведении измерений в вакууме. Тогда величины искажающих тепловых потоков несколько уменьшаются, а количество тепловых потерь уменьшается до 16. Возникают проблемы и при определении

электропроводности. Наличие теплот Пельтье и Джоуля создает неизотермичность образца, что может являться источником грубых ошибок.

Для определения влияния этих факторов на точность измерений необходимо решить задачу нахождения распределений электрического потенциала и тепловых потоков при наличии тепловых потерь и действия теплот Джоуля и Пельтье. Такие задачи трудно поддаются аналитическому решению из-за сложности геометрии, наличия анизотропии и неоднородности, температурных зависимостей свойств материалов образца и элементов конструкции измерительного оборудования. Для расчетов температурных и электрических полей, а также влияния на них различных факторов, были использованы компьютерные методы объектно-ориентированного моделирования реальных физических моделей.

Такие методы позволяют получить решение системы дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных, записанных в следующем виде

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

и полученных исходя из законов сохранения электрического заряда и энергии. В формуле (1): $\alpha_i, \sigma_i, \kappa_i$ – коэффициенты термоЭДС, электропроводности и теплопроводности элементов физической модели; T – температура; φ – электрический потенциал.

Для построения компьютерной модели был использован пакет прикладных программ COMSOL Multiphysics [15], позволяющий при помощи метода конечных элементов найти решение системы (1) с соответствующими граничными условиями.

Методы уменьшения погрешностей

С использованием разработанной компьютерной модели получены распределения тепловых и электрических потоков в образце и элементах конструкции измерительной установки и исследованы возможные погрешности измерений. Их можно разделить на две основные группы. Первая обусловлена тепловым излучением с поверхности образца и эталонного нагревателя. Эти погрешности, как показали исследования, являются наибольшими и могут достигать 75%. Для их уменьшения был использован дополнительный источник тепла и радиационный экран (рис. 11). На экране создается такой же градиент температуры, что и на образце. Однако за счет переизлучения возникает составляющая радиации вдоль образца.

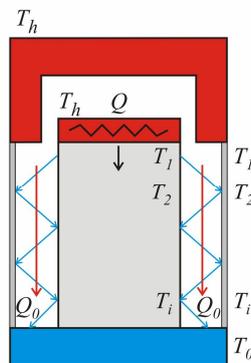


Рис. 11. Использование градиентного радиационного экрана.

По этой причине излучение с поверхности образца остается большим и приводит к погрешности измерения теплопроводности до 15 – 20 %. Было предложено использовать

радиационные кольца на экране и блестящий отражатель на основании. При этом, потери тепла и, соответственно, погрешности уменьшаются до 1.5%.

Вторая группа погрешностей связана с потерями тепла по электродам образца и эталонного нагревателя. Для их минимизации предложено использовать так называемые тепловые ключи.

Они являются узлами, выполненными из теплопроводных изоляторов, например, окиси бериллия, теплопроводность которых близка к теплопроводности меди (рис. 12). В них вмонтированы электроды, которые приводятся в тепловой контакт с керамикой. Она, в свою очередь, находится в тепловом контакте с радиационным экраном. В этом случае различие температур на электродах значительна, тепловой поток через электроды минимизируется и, соответственно, минимизируются величины погрешностей. Компьютерное моделирование показало, что суммарная погрешность, вызванная этими потерями, будет составлять ~ 0.5%.

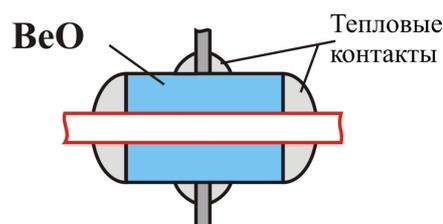


Рис. 12. Тепловой ключ.

Важным фактором, который вызывает погрешности, является также влияние токовых и тепловых контактов образца. При использовании прижимных контактов касание нагревателя с образцом происходит минимум в трех местах, что может исказить одномерность теплового и электрических потоков. Последнее будет влиять на распределения температур и электрического потенциала в образце.

Оптимизационные расчеты и компьютерное моделирование показало, что для выравнивания плотности электрического тока и теплового потока необходима металлизация торцов образца. Был определен оптимальный набор металлических покрытий (рис. 13). Толщины слоев: Ni – 10 мкм, Cu – 100 мкм, W – до 200 мкм.

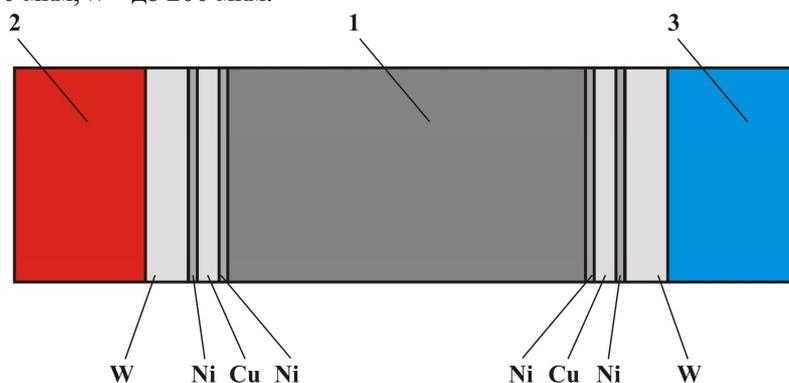


Рис. 13. Контактные структуры для повышения качества тепловых и электрических контактов образца с теплообменниками.

1 – образец; 2 – эталонный нагреватель; 3 – термостат.

Проведены также компьютерные моделирования искажений электрических и тепловых полей в местах контакта образца с измерительными зондами. Установлено, что даже при диаметрах контакта 0.1-0.5 мм зонды усредняют температуру, давая довольно точное значение температуры, как в точечном контакте. Погрешность при этом не превышает 0.05 %.

Таким образом, суммарная погрешность при определении добротности Z составляет 4.7 %, что в 3 - 5 раз лучше, чем у других аналогов.

Исследован вопрос повышения быстродействия оборудования. Поскольку для проведения эксперимента необходимо достижение стационарных условий, время измерения

температурных зависимостей свойств одного образца достигает 15 часов, при измерении 12 температурных точек.

Повышение скорости измерений может быть достигнуто при пропускании через образец переменного тока (рис. 14). Это позволяет ускорить нагрев центральной части образца за счет выделения тепла Джоуля.

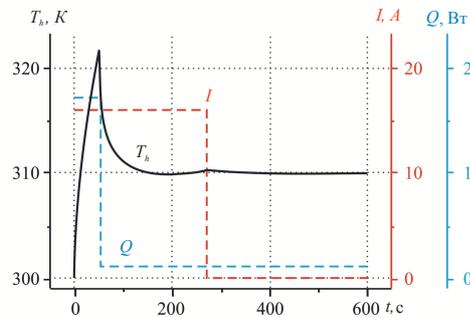


Рис. 14. Методы повышение скорости достижения стационарных условий.

Такой способ позволяет достигнуть стационарный температурный режим в образце в 3 раз быстрее. Дополнительное повышение скорости измерений может быть достигнуто при разогреве горячей стороны образца эталонным нагревателем. Комбинирование этих двух методов позволяет повысить быстродействие измерений до 8-10 раз.

Описание измерительного оборудования

Конструкция экспериментального блока установки приведена на рис. 15. В нем использованы все перечисленные выше методы минимизации погрешностей.

Для удобства и минимизации влияния субъективных ошибок установка максимально автоматизирована. Ее блок-схема приведена на рис. 16. Она содержит силовой блок и блок управления измерениями на основе высокоточного многоканального микроконтроллерного АЦП. После введения данных о температурах измерений все процессы измерений проводятся без участия оператора. На компьютер выводятся обработанные результаты измерений в виде графиков или таблиц.

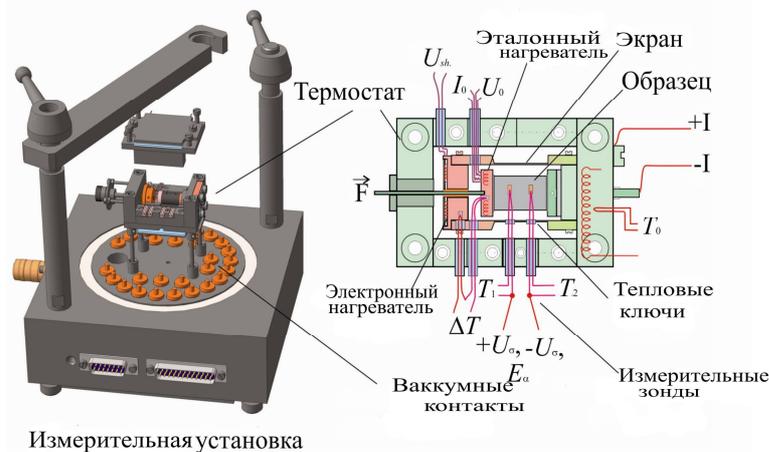


Рис. 15. Конструкция измерительного блока установки.

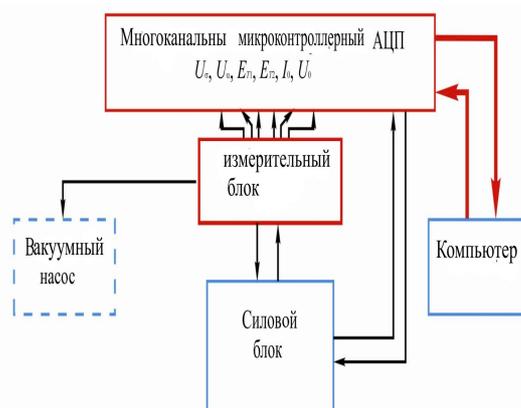


Рис. 16. Блок-схема установки.

Внешний вид автоматизированной установки для определения свойств термоэлектрического материала в интервале температур 30 - 900 °С приведен на рис. 17.

Такая аппаратура была использована для определения температурных зависимостей термоэлектрических свойств различных материалов. Ее точность позволила, в частности, реализовать оптимальные значения параметров функционально-градиентных материалов для генераторных модулей из $Bi - Te$, на которых получены значения КПД около 8 %.



Рис. 17. Внешний вид автоматизированной установки для определения свойств термоэлектрического материала в интервале температур 30 – 900 °С.

Выводы

1. Изучено влияние различных факторов на точность измерения термоэлектрических свойств материалов абсолютным методом. Разработаны новые методы минимизации погрешностей – градиентные радиационные экраны с кольцевыми насечками, отражатель на термостате, тепловые ключи, металлические контактные структуры для надежного соединения торцевых поверхностей образца с токовыми и тепловыми контактами. Достигнуты значения погрешностей: теплопроводности – 2.4 %, электропроводности – 0.7 %, термоЭДС – 0.8 %, добротности – 4.7 %.
2. С использованием методов снижения погрешностей изготовлена автоматизированная измерительная установка для определения параметров термоэлектрических материалов в интервале температур 30 – 500 °С. Совокупность приведенных мероприятий позволяет снизить погрешности при определении добротности в 3 - 5 раз.
3. Для исследования высокотемпературных материалов была создана модификация измерительного блока, позволяющая проводить измерения в интервале температур от 30 до 900 °С.
4. Разработаны методы существенного, до 10 раз, повышения скорости достижения стационарных условий в измеряемых образцах.

Литература

1. A.O.Yepremyan. Figure of merit of novel thermoelectric materials / *A.O.Yepremyan, V.M. Arutiunyan, A.I.Vaganyan // Alternative energetics and ecology.* – 2005. – №5. – С.7-18.
2. L.I.Anatyshuk. Thermoelements and thermoelectric devices/ *L.I.Anatyshuk.* – K.: *Naukova dumka, 1979.* – 768 p.
3. www.qdusa.com.
4. www.ipm.fraunhofer.de.
5. www.ulvac.com.
6. Anatyshuk L.I. Precise measurement of cooling thermoelectric material parameters: methods, arrangements and procedures / *L.I. Anatyshuk, 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./M. : 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.
15. Jaegle M. Simulating Thermoelectric Effects with Finite Element Analysis using Comsol /M. Jaegle // Proc. of the European COMSOL Conference. – Hannover, 2008.

Поступила в редакцию 15.05.2018

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

M.V. Havryliuk¹,

V.V.Lysko, cand. Phys. - math. Sciences^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine ,

1, Nauky str., 58029, Chernivtsi, Ukraine,

²Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, 2,

Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,

e-mail: anatysh@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. 15, 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. (1979). 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*, №4 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