

Криницький О.С., Дакус С.В.

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

## УДОСКОНАЛЕНИЙ МЕТОД ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ І КОЕФІЦІЄНТА ТЕРМО-ЕРС ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Анотація.** В роботі представлено огляд методів вимірювання електропровідності і коефіцієнта термо-ЕРС для термоелектричних матеріалів. Дані параметри визначають термоелектричну потужність для напівпровідникових матеріалів, які використовують для створення термоелектричних генераторів як альтернативних джерел енергії. Попри простоту методик вимірювання цих параметрів, їх практична реалізація пов'язана зі значними труднощами, що призводить до похибок результатів вимірювання і впливає на оцінку ефективності нових термоелектричних матеріалів. Запропоновано удосконалений метод вимірювання параметрів термоелементів та розроблена конструкція пристрою для його реалізації.

**Ключові слова:** термоелектричні матеріали, електропровідність, коефіцієнт термо-ЕРС, термоелектрична потужність.

**Вступ і постановка задач.** Проблеми, пов'язані з пошуком і створенням альтернативних джерел енергії, є загальновідомими [1]. Пильну увагу дослідників із часу відкриття термоелектричних явищ привертає можливість прямого перетворення значної кількості дармової теплової енергії, що виділяють промислові агрегати, в електричну. Але отримати надійну, економічно вигідну і дешеву систему для перетворення теплової енергії в електричну є надзвичайно складно. Це пов'язано, насамперед, з термоелектричним матеріалом, який повинен бути одночасно добрим провідником електрики, як "електронний метал" і дуже поганим провідником тепла [2], а отримання такого матеріалу має як чисто фізичні, так і технологічні обмеження. Так, зокрема, ефективність термоелектричного перетворення визначається співвідношенням

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \left( \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + (T_c / T_h)} \right) \quad (1)$$

де  $T_h$  і  $T_c$  – температури гарячого і холодного кінців термоелемента відповідно,  $T$  – середня температура між  $T_h$  і  $T_c$ ;  $Z = \alpha^2 \sigma / \chi = \alpha^2 / \rho(\chi_l + \chi_e)$  – термоелектрична добротність, де  $\alpha$  – коефіцієнт термо-ЕРС;  $\sigma$  – питома електрична провідність;  $\rho$  – питомий електричний опір;  $\chi$  – теплопровідність (у тому числі  $\chi_l$  ґраткова теплопровідність,  $\chi_e$  – електронна теплопровідність).

Більшість сучасних матеріалів мають ефективність термоелектричного перетворення  $\eta$ , яка коливається від 8 до 16% [3]. Зауважимо, що за значенням термоелектричної безрозмірної добротності матеріалів  $ZT \approx 1$ , яка досягається зараз на практиці, коефіцієнт корисної дії  $\eta$  термоелектричного перетворення складає 3%, але цього недостатньо для практичного використання. Якщо б ми мали  $ZT = 2 \div 3$  тоді  $\eta = 20\%$ , то це привело б до різкого зростання їх використання, а за  $ZT = 3 \div 4$  термоелектричні перетворювачі могли б конкурувати зі звичайними електричними генераторами [4]. Виходячи із відзначеного вище, зараз і надалі актуальним залишається створення нових ефективних термоелектричних матеріалів. Для вирішення цього завдання важливу роль відіграють вимірювання термоелектричних властивостей – термо-ЕРС, електропровідності і теплопровідності нових термоелектричних матеріалів. Результати вимірювань повинні бути надійними і досить точними, вимірювання повинні виконуватися в широкому інтервалі температур, в межах яких термоелектричні пристрої застосовуються. Незважаючи на відносну простоту методик вимірювання термоелектричних властивостей матеріалів, їх практична реалізація з урахуванням цих вимог є складним завданням. Наприклад, якщо ми хочемо отримати значення  $ZT$ , із точністю яка становить близько 10%, то нам необхідно, щоб точність визначення термоелектричних коефіцієнтів  $\alpha$ ,  $\sigma$  і  $\chi$  була не нижчою 3%.

**Метою** роботи є систематизація існуючих методів вимірювання електропровідності і коефіцієнта термо-ЕРС та розроблення удосконаленого методу для вимірювання даних параметрів і пристрою для його реалізації.

**Результати роботи.** Розглянуті методи вимірювання  $\sigma$  для виключення впливу термоелектричної складової, в яких можуть використовувати як вимірювання на змінному струмі, так і вимірювання на постійному струмі.

**Двзондовий метод** застосовують для вимірювання питомого опору зразків, які мають правильну геометричну форму (циліндричні, прямокутні і ін.) і сталу площу поперечного перерізу. Для вимірювання на торцях зразка формують омичні контакти, через ці контакти уздовж зразка пропускають електричний струм. На одній із поверхонь уздовж напрямку проходження струму на зразку встановлені контакти у вигляді голок (зонди), які мають малу площу контакту із поверхнею зразка і дозволяють виміряти спад напруги на ньому. Якщо зразок має однорідну структуру, то його електричну провідність можна визначити згідно виразу:

$$\sigma = \frac{IL}{US}, \quad (2)$$

де  $I$  - струм через зразок,  $U$  - спад напруги на зразках,  $L$  - відстань між зондами,  $S$  – площа поперечного перерізу зразка.

Неточне дотримання геометричних розмірів зразка веде до відхилення форми еквіпотенціальних поверхонь від плоских поверхонь, паралельних торцевим граням зразка, і виникненню систематичної похибки. Також спотворення форми еквіпотенціальної поверхні може спостерігатися і поблизу омичних контактів, якщо вони неоднорідні за площею.

На контактні метал - напівпровідник при протіканні електричного струму може виникати ряд фізичних ефектів і явищ, які вносять суттєву похибку в результати вимірювань. Основними з них є: інжекція носіїв заряду контактом, що впливає на провідність зразка; ефект Пельтьє, що призводить до виникнення градієнта температури на зразку і певного значення термо-ЕРС; нагрів зразка електричним струмом, що протікає через нього. Щоб зменшити похибки, викликані цими явищами, струм через зразок вибирають якомога меншим, але таким який забезпечує необхідну точність-вимірювання струму і напруги. Торцеві грані зразка шліфуються абразивним порошком, після чого електролітичним методом наносять шар металу. Абразивне оброблення забезпечує зменшення інжекції носіїв заряду.

Схему **однзондового методу** вимірювання можна отримати, спростивши двозондову схему, якщо один із зондів для вимірювання спаду напруги з'єднати із струмовим контактом. Встановлений на поверхні зразка зонд можна зробити рухомим тобто можна змінювати відстань від струмопідвідного контакту до зонда. Якщо провести вимірювання двох спадів напруг на відстанях  $L_1$  і  $L_2$  то величину електропровідності можна визначити згідно формули:

$$\sigma = \frac{I}{S} \frac{L_2 - \varphi(L_1)}{\varphi(L_2) - \varphi(L_1)}. \quad (3)$$

Вплив опору контактів на результати вимірювань електропровідності буде таким самим як і в двозондовому методі.

Розглянутий метод можна використовувати для перевірки однорідності зразка, визначення в неоднорідному зразку залежності електропровідності від його довжини, перевірки омичності контактів [5, 6].

У розглянутих вище методах вимірювання електропровідності, необхідно щоб зразки мали правильну форму, і однакову площу поперечного перерізу по всій довжині, тому було розроблено **чотиризондовий метод**, який позбавлений цих недоліків (рис. 1).

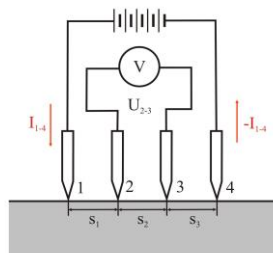


Рис. 1. Схема вимірювання чотиризондовим методом  
При використанні його не потрібно створювати омичні контакти до зразка і можна

вимірювати зразки будь якої форми, єдиною умовою є те, щоб зразок мав хоча б одну плоску поверхню, лінійні розміри якої більші за лінійні розміри системи зондів. Якщо відстані  $s$  між зондами однакові (відхилення може бути до  $\sim 5\%$ ), то формула для визначення питомої електропровідності матиме вигляд:

$$\sigma = \frac{I_{1-4}}{2\pi U_{2-3}s}. \quad (4)$$

Основна похибка при вимірюванні чотиризондовим методом отримується в результаті того, що при виведенні формули для розрахунку питомої електропровідності, передбачалося, що контакт зонда з поверхнею напівпровідника точковий. На практиці ця умова ніколи не виконується, і в результат вимірювання вноситься систематична похибка. Неоднаковість відстані між зондами також впливає на точність вимірювання. Опір між зондом і напівпровідником залежить від площі контакту і з її збільшенням зменшується [7].

Описані вище контактні методи є руйнівними в тому сенсі, що поверхня матеріалу порушується в місцях контакту з зондами і утворюються дефекти. Вимірювальні зонди мають недовгий термін служби. Самі вимірювальні методи мають високу чутливість до поверхні, до матеріалу і геометрії зразка. Цих недоліків позбавлені **високочастотні безконтактні методи вимірювання електропровідності**. Суть яких полягає в оцінці взаємодії напівпровідникового зразка з індуктивним або ємнісним датчиком, включеним в коливальний контур.

Для вимірювання електропровідності індуктивним методом застосовують котушку індуктивності, по якій пропускають змінний струм, а також прилад, що дозволяє визначити значення і фазу цього струму. При вимірюваннях здійснюється індуктивний зв'язок зразка з котушкою. Досліджуваний зразок впливає на електричні параметри котушки індуктивності, в результаті чого струм, який протікає через неї, несе інформацію про властивості зразка.

**Ємнісний метод** реалізується наступним чином, зразок поміщається між двома пластинками, які покриті діелектриком. Зразок із металевою пластиною утворюють ємність  $C_K$ . Якщо контактні ємності однакові то можна представити еквівалентну схему, у вигляді послідовно включеного конденсатора і резистора, роль якого відіграє частина зразка яка знаходиться між пластинками.

Основним недоліком безконтактних високочастотних методів вимірювання питомого опору є велика глибина проникнення високочастотного поля в напівпровідник, що сильно знижує чутливість методу. Крім того, результати вимірювань залежать від конфігурації зразка. Для підвищення чутливості використовують методи надвисоких частот [6].

**Стаціонарні методи (диференціальні)** методи широко застосовуються для вимірювання термо-ЕРС на зразках правильної геометричної форми (прямокутних, циліндричних), перепад температури створюється нагрівачем і зазвичай не перевищує 10-15 К. Коефіцієнт термо-ЕРС визначається як

$$\alpha = \frac{E}{\Delta T}, \quad (5)$$

тобто за вимірюваннями перепаду температури  $\Delta T$  в двох віддалених одна від одної точках зразка, які знаходяться на одній лінії теплового потоку (рис. 2) [8].

У напівпровідникових матеріалах  $\alpha$  зазвичай має величину від декількох одиниць до декількох сотень мікрвольт на градус. Тому величина  $E$  лежить в межах декількох мілівольт, якщо встановити  $\Delta T \sim 5-10$  К. то вимірювання величин такого порядку може бути виконано за допомогою мілівольтметра.

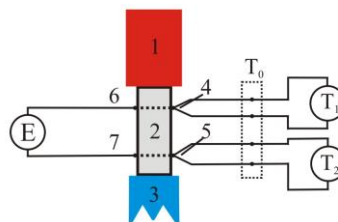


Рис. 2. Схема для вимірювання різниці температур двома диференціальними термопарами і термо-ЕРС зразка зондами: 1 - нагрівач; 2 - зразок; 3 - холодильник; 4,5 - термопари; 6, 7 - зонди.

Значно важче виміряти перепад температури який має значення порядку  $\Delta T \sim 1-5$  К, особливо при середній температурі в кілька сотень градусів, так як вимірювання за допомогою двох термопар дає хороші результати тільки при низьких температурах зразка. Крім того, зміна температурного перепаду в процесі вимірювань істотно впливає на отримані результати [8].

Для вимірювання малих перепадів температур використовують мостовий метод ввімкнення термопар [9], коли вітки термопар з'єднують відповідно зі схемою зрівноваженого моста.

Також для вимірювання перепаду температури на зразку застосовують диференціальне включення вимірювальної термопари (рис. 3). При вимірах зразків з хорошою електропровідністю один із спаїв термопари повинен бути електрично ізольований від зразка і термо-ЕРС можна визначити із співвідношення

$$\alpha = \beta \frac{E}{\Delta E}, \quad (6)$$

де  $\Delta E$  - термо-ЕРС диференціальної термопари  $\Delta E = \beta(T_1 - T_2) = \beta\Delta T$ .

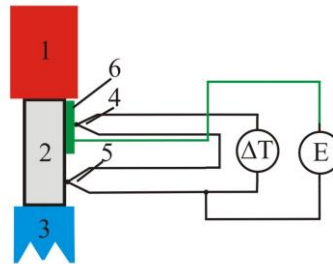


Рис. 3. Схема з диференціальною термопарою: 1 - нагрівач; 2 - зразок; 3 - холодильник; 4,5 - термопари; 6 - електрод з електроізолюваною термопарою

Основною перевагою даного методу є те що перепад температури вимірюється безпосередньо, що знижує похибку визначення  $\alpha$  при високих температурах. Але даний метод має значний недолік це електрична ізоляція одного із спаїв термопари від зразка, якщо дана ізоляція має погану теплопровідність її застосування може внести додаткову похибку при визначенні  $\Delta T$ .

Всі вище описані методики визначення коефіцієнта термо-ЕРС використовують для вимірювання різниці температур, створеної у зразку, термопари. Це зручно і при дотриманні всіх умов їх використання вони забезпечують достатню точність вимірювань, тому при виборі термопари необхідно врахувати її стабільність в діапазоні температур дослідження їх фізичну і хімічну стійкість у робочому середовищі, а також, при вимірах швидко змінних процесів, і їх інерційність. При використанні кількох термопар слід звернути увагу на їхню ідентичність, а також спосіб їх підведення до зразка. Точність вимірювання перепаду температури на зразку визначається не тільки точністю градування термопари, а і тепловим опором між термопарою і зразком, і тепловідводом по термопарним провідникам за рахунок теплопровідності [9,10].

Провівши аналіз представлених вище методів вимірювання запропоновано удосконалений інтегральний метод вимірювання і електропровідності, і термо-ЕРС та розроблено пристрій для визначення цих параметрів (рис. 4).

Вимірювальна установка дозволяє досліджувати температурні залежності термо-ЕРС і питомої електропровідності для напівпровідникових матеріалів в температурному інтервалі від 300 К до 800 К, зразків діаметром 5 мм і висотою 5-10 мм. Зразок поміщається на мідний стрижень і притискається зверху гвинтом для фіксації, також для розміщення термопар у зразку висвердлюються отвори. Для вимірювання електропровідності через мідний стрижень і гвинт подають електричний струм на зразок, а для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС на даний стрижень намотана додаткова піч для створення перепаду температури. Для розігріву зразка щоб вимірювати температурну залежність його параметрів зразок і вимірювальну комірку поміщають у піч, для уникнення сильного окиснення із системи відкачується повітря вакуумним насосом до значення  $10^{-3}$  мм.рт.ст.

Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  реалізовано так: на зразку за допомогою нагрівача створюється градієнт температури  $\approx 10$  К, який вимірюється двома термопарами типу хромель-алюмель, а значення термо-ЕРС яке виникає на зразку визначається з використанням однойменних віток термопари. Коефіцієнт термо-ЕРС визначали згідно з формулою:

$$\alpha = \frac{U_{\text{ерс}}}{(T_2 - T_1)}, \quad (7)$$

де  $U_{\text{ерс}}$  – термо-ЕРС,  $T_1, T_2$  – температури кінців зразка.

Електропровідність вимірюється наступним чином: через еталонний резистор і зразок пропускають електричний струм. Значення спадів напруг, яке виникає на резисторі і зразку, вимірюють електронним вольтметром із високим входним опором. Щоб уникнути ефекту нагріву зразка під час вимірювання, через нього пропускають змінний струм частотою 50 Гц. В якості зондів для вимірювання спаду напруги на зразку використовують однойменні вітки термопар. Питому електропровідність можна визначити, використовуючи співвідношення:

$$\sigma = \frac{U_{\text{ет}} \cdot l}{U_{\text{зр}} \cdot R_{\text{ет}} \cdot S}. \quad (8)$$

де  $U_{\text{зр}}$  – спад напруги на зразку,  $R_{\text{ет}}$  – опір еталонного резистора,  $S$  – площа поперечного перерізу зразка,  $l$  – відстань між термопарами.

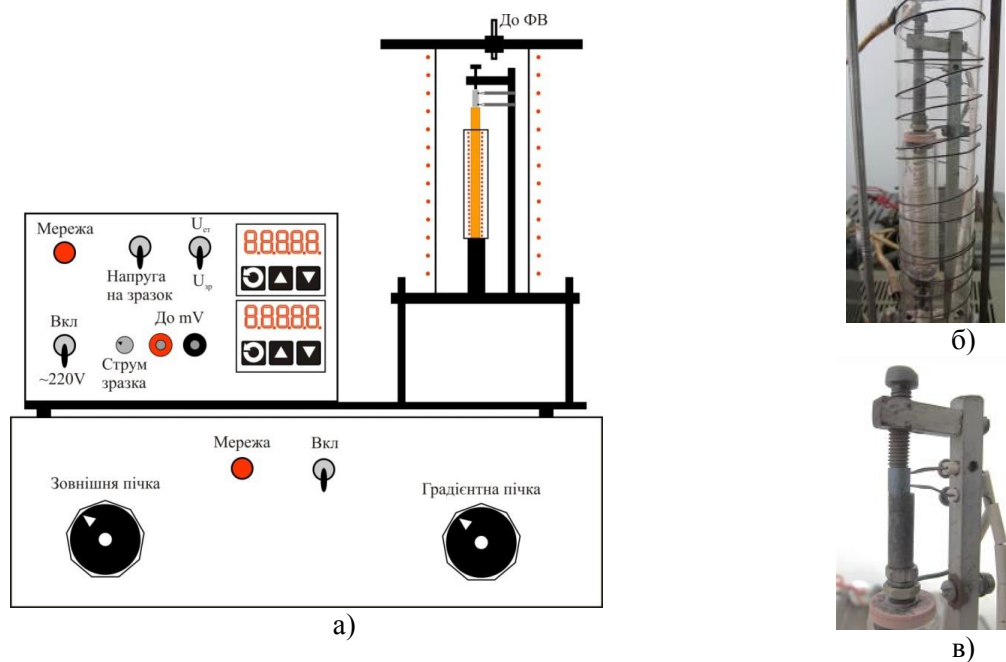


Рис. 4. Загигляд пристрою для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  та питомої електропровідності  $\sigma$  (а), вимірювальна комірка (б), кріплення зразка в пристрої (в).

Як показали випробування виготовленого дослідного зразка, пристрій дозволяє вимірювати коефіцієнт термо-ЕРС із відносною похибкою 3% та питому електропровідність - з похибкою 2,5%, що свідчить про доцільність використання даного методу вимірювання параметрів термоелементів.

#### Висновки.

1. В даній роботі проведено огляд існуючих методів вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС та питомої електропровідності для напівпровідникових матеріалів, проведено їхню метрологічну оцінку. Запропоновано удосконалений інтегральний метод визначення параметрів термоелементів, в якому відсутні недоліки проаналізованих методів

2. Розроблено пристрій, який дозволяє із більшою точністю і у широкому діапазоні термоелектричних матеріалів оцінити їх коефіцієнт термо-ЕРС та питому електропровідність

#### Література

1. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Криницький О.С. Досягнення і проблеми термоелектрики 1. Історичні аспекти (Огляд) // Фізика і хімія твердого тіла – 2012 – Т. 13, №2 – С. 297-318.
2. Фреїк Д.М., Лоп'янка М.А. Наноструктуровані термоелектричні матеріали: проблеми,

технології, властивості (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла – 2013 – Т. 14, №2 – С. 280-299.

3. Liu W., Yan X., Chen G., Ren Z., Recent advances in thermoelectric nanocomposites // Nano Energy – 2012 – Vol. 1, Is. 1 – P.42-56.

4. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Галушак М.О., Матеїк Г.Д., Досягнення і проблеми термоелектрики II. Основні положення теорії термоелектричних явищ (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла – 2012 – Т. 13, №3 – С. 574-585.

5. Horst C., Tetsuya S., Leslie S. (Eds.) Springer Handbook of Materials Measurement Methods / Springer Science, Business Media, Inc., 2006. P.1209.

6. Burkov A.T. Measurements of resistivity and thermopower: principles and practical realization // Thermoelectric Handbook: Macro to Nano / Ed. D.M. Rowe. London-NY: CRC Press, 2006. P. 22-1-12 .

7 Bowler N. Theory of four-point direct-current potential drop measurements on a metal plate // Research in Nondestructive Evaluation. 2006. V. 17. N 1. P. 29–48.

8. Анатичук Л.И., Термоелектричество. Том II. Фізика термоелектричества / Л.И. Анатичук, Киев, Черновці: Інститут термоелектричества, 2008. – С.388.

9. D.M. Rowe, Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano CRC, Boca Raton, FL, 2005, p. 1014.

10. Doebelin Ernest O. Measurement systems: application and design / Ernest O. Doebelin. – 5th ed. 1065p. 2004

**Криницький А.С., Дакус С.В.**

Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа

#### **УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМО-ЭДС ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

*Представлен обзор методов измерения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС для массивных термоелектрических материалов. Данные параметры определяют термоелектрическую мощность  $\alpha^2\sigma$  для полупроводниковых материалов используемых для создания термоелектрических генераторов. Несмотря на простоту методик измерения этих параметров их практическая реализация, связанная со значительными трудностями, это приводит к погрешностям результатов измерения, влияет на оценку эффективности новых термоелектрических материалов. В обзоре проанализированы метрологические характеристики термоелектрических параметров, принципы их экспериментального определения. Предложен усовершенствованный метод измерения параметров термоэлементов и разработана конструкция устройства для его реализации*

**Ключевые слова:** термоелектрические материалы, электропроводность, коэффициент термо-ЭДС, термоелектрическая мощность.

**Krynytsky O.S., Dakus S.V.**

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas

#### **ADVANCED METHOD AND DEVICE FOR MEASUREMENT OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THERMO-EMF COEFFICIENT FOR THERMOELECTRIC MATERIALS**

*The review of methods of measurement of electrical conductivity and thermoelectric coefficient for bulk thermoelectric materials. These parameters determine the thermoelectric power  $\alpha^2\sigma$  for semiconductor materials are used to create thermoelectric generators. Despite the simplicity of the methods of measuring these parameters of their practical implementation associated with considerable difficulties, this leads to errors in measurement results that affect the assessment of the effectiveness of new thermoelectric materials. The review analyzes the metrological characteristics of thermoelectric parameters, principles of experimental determination. An improved method for measuring the parameters of thermocouples is proposed and the design of the device for its implementation is developed*

**Keywords:** thermoelectric materials, electrical conductivity, thermo-EMF coefficient, thermoelectric power.