

А.В. Новотельнова  
А.В. Асач  
А.С. Тукмакова  
К.Л. Самусевич

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ,  
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ЗЕЕБЕКА**



Санкт-Петербург  
2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.В. Новотельнова

А.В. Асач

А.С. Тукмакова

К.Л. Самусевич

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И  
КОЭФФИЦИЕНТА ЗЕЕБЕКА**

Учебно-методическое пособие

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО  
по направлению подготовки 16.04.03 Холодильная, криогенная техника и  
системы жизнеобеспечения  
в качестве учебно-методического пособия для реализации образовательных  
программ высшего образования магистратуры,

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург  
2019

Асач А.В., Новотельнова А.В., Тукмакова А.С, Самусевич К.Л. Методы исследования теплопроводности, электропроводности и коэффициента Зеебека– СПб: Университет ИТМО, 2019. – 21 с.

Рецензенты:

Пронин Владимир Александрович, доктор технических наук, профессор, профессор (квалификационная категория " ординарный профессор") факультета низкотемпературной энергетики, Университета ИТМО.

Методические указания к лабораторным работам составлены в соответствии с программой курса "Методы исследования теплопроводности, электропроводности и коэффициента Зеебека" отраслевого стандарта высшего и профессионального образования для направления подготовки магистров 16.04.03 – Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения (магистерские программы «Термоэлектричество» и «Твердотельные системы охлаждения»).

В издание вошло описание лабораторных работ, посвященных измерению коэффициентов теплопроводности, удельного электрического сопротивления и коэффициента Зеебека на измерительных установках фирмы Linseis (Германия) LSR-3 и XFA 500.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2019

© Асач А.В., Новотельнова А.В., Тукмакова А.С, Самусевич К.Л., 2019

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Лабораторная работа №1 Методы и средства измерения теплофизических свойств полупроводниковых материалов .....	6
Цель работы .....	6
Описание установки .....	7
Порядок подготовки и проведения опыта.....	11
Порядок выполнения работы.....	11
Лабораторная работа №2 Методы и средства измерения электрофизических характеристик термоэлектрических материалов.....	13
Цель работы .....	13
Описание установки .....	14
Порядок подготовки и проведения опыта.....	17
Порядок выполнения работы.....	18
Контрольные вопросы .....	18
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	20

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в современном обществе все больше внимания уделяется проблемам энергоэффективности и экологичности продукции, растет потребность в дешевой и безопасной энергии.

Одним из возможных решений может быть применение альтернативных источников энергии, к которым относятся термоэлектрические преобразователи энергии. Они выпускают в виде термоэлектрических модулей на основе специальных термоэлектрических материалов.

Основным критерием качества этих материалов является безразмерная термоэлектрическая добротность  $Z$ . Чем эта величина будет выше, тем выше будет КПД конечного устройства.

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\lambda}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  - коэффициент электропроводности,  $S$  - коэффициент Зеебека (термоэдс),  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности.

Величина термоэлектрической добротности зависит от температуры  $T$ , поэтому в качестве оценочного параметра свойств материалов используется безразмерная термоэлектрическая добротность  $ZT$ .

В настоящее время идет активный поиск новых термоэлектрических материалов с высоким значением термоэлектрической добротности. При решении этой задачи важнейшую роль играют измерения термоэлектрических свойств – термоэдс, электропроводности и теплопроводности.

Лабораторный практикум по изучению тепло- и электрофизических свойств термоэлектриков составляет часть методического обеспечения учебного курса «Методы исследования теплопроводности, электропроводности и коэффициента Зеебека». Этот курс читается студентам факультета низкотемпературной энергетики Университета ИТМО.

В методические указания включено описание двух лабораторных работ.

Основная цель выполнения лабораторных работ – помочь студентам овладеть практическими навыками определения ряда важных характеристик термоэлектрических материалов: коэффициентов теплопроводности, теплоемкости, электропроводности и коэффициента Зеебека (коэффициента термоэдс).

Вводная часть в каждой работе помогает наряду с лекционным материалом подготовиться к предстоящей работе. Далее излагаются цели и задачи работы, дается описание установок, порядок проведения работы и требования к обработке результатов измерений.

Выполнение задания завершается защитой работы и ответом на контрольные вопросы.

## Лабораторная работа №1

### Методы и средства измерения теплофизических свойств полупроводниковых материалов

#### Цель работы

Ознакомление с методом лазерной вспышки (*laser-flash* методом) определения коэффициента теплопроводности на примере графита и проведение эксперимента на измерительной установке Linseis XFA 500.

Одним из важнейших теплофизических параметров термоэлектрических материалов является теплопроводность. Она оценивается коэффициентом пропорциональности между плотностью теплового потока и градиентом температуры:

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \text{grad}(T), \quad (1.1)$$

где  $\vec{q}$  – вектор плотности теплового потока,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $T$  – температура. Данное выражение также известно, как закон Фурье.

Среди методов измерения теплопроводности различают стационарные и нестационарные.

К стационарным методам относятся:

- абсолютный метод с использованием радиационных экранов;
- радиальный метод;
- сравнительный метод.

К нестационарным методам относится метод лазерной вспышки, которому посвящена данная лабораторная работа. Этот метод в последнее время стал популярен среди исследователей и разработчиков новых материалов. Он широко используется для исследования теплопроводности термоэлектриков и других групп материалов.

Метод получил широкое распространение из-за ряда существенных преимуществ, к которым можно отнести возможность использования

образцов небольших размеров, возможность исследования материалов с широким диапазоном значений температуропроводности, а также высокую точность и воспроизводимость результатов измерений.

Метод не относится к прямым методам определения коэффициента теплопроводности. При использовании данного метода определение теплопроводности производится при помощи трех параметров: температуропроводности ( $\alpha$ ), удельной теплоемкости ( $c_p$ ) и плотности ( $\rho$ ), которые связаны с теплопроводностью следующим соотношением:

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T). \quad (1.2)$$

Необходимость определять эти параметры с использованием других методов является недостатком метода лазерной вспышки. Невозможность проводить измерения на одном образце приводит к снижению точности определения коэффициента теплопроводности из-за неопределенности измерений приведённых множителей.

Установка Linseis XFA 500 позволяет измерить первые два параметра выражения (1.2). Значение плотности материала выбирается из справочных материалов или определяется методом гидростатического взвешивания.

Для получения более точных данных проводится градуировка установки. При этом в качестве образца используется эталонный образец, выполненный из графита. Данные о свойствах материала образца, который является поверочным материалом для данной установки, приведены в описании установки.

### Описание установки

Схема измерительной установки Linseis XFA 500 представлена на рисунке 1.

В нижней части располагается ксеноновая вспышка, которая формирует пучок излучения 4. В верхней части прибора над образцом установлен детектор 2. Диафрагма 3 разделяет установку на две части. Ниже расположена печь 6 с нагревательными элементами 5, которые обеспечивают требуемую температуру образца 7. Образцы помещаются в

автосемплер 7 - устройство автоматической подачи проб, используемое для легких замены образцов.

Температура образца измеряется с помощью термопары, которая располагается в держателе образцов на той же высоте, что и образец.

Подъем температуры на поверхности образца измеряется с помощью, охлаждаемого жидким азотом, находящемся в сосуде Дьюара 1 инфракрасного датчика 2.

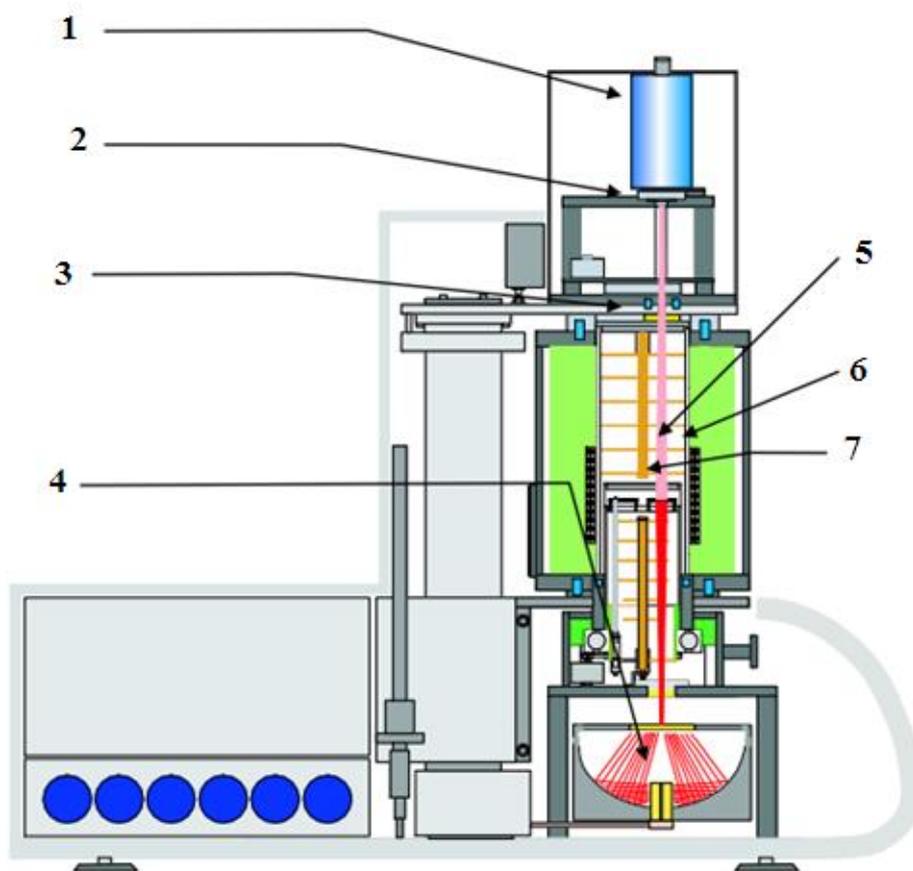


Рисунок 1 – Схема измерительной установки Linseis XFA500

1 – сосуд Дьюара, 2 – детектор; 3 – диафрагма; 4 – пучок ксеноновой вспышки; 5 – печь; 6 – нагревательные элементы; 7 – автосемплер с образцами.

Установка Linseis XFA 500 предназначена для измерения образцов цилиндрической формы толщиной до 6 мм. Установленный в автосемплере

держатель образцов позволяет измерять образцы диаметром 12,7 мм и 25,4 мм.

Для определения коэффициента температуропроводности измеряемый образец в ходе проведения эксперимента облучается высокоинтенсивным коротким импульсом лучистой энергии (рисунок 2). Энергия импульса поглощается фронтальной поверхностью образца. Вызванный импульсом подъем температуры на обратной стороне образца записывается в виде термограммы. Вид термограммы схематично представлен на рисунке 3.

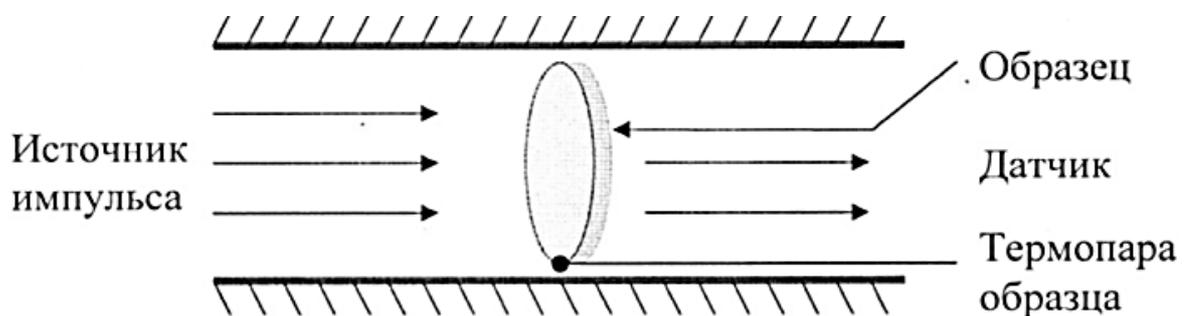


Рисунок 2 – Схема принципа измерения образца

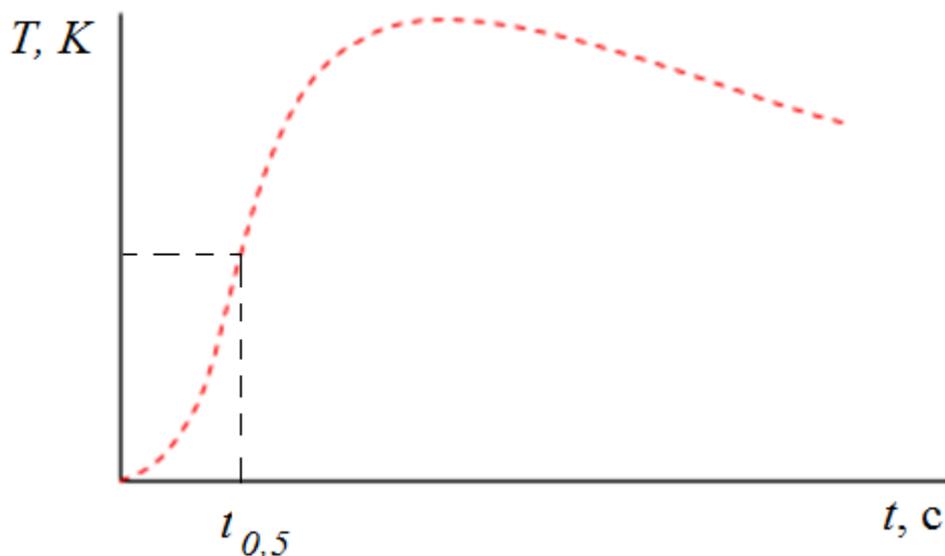


Рисунок 3 – Схематическое изображение экспериментальной термограммы

В процессе измерения методом лазерной вспышки присутствуют механизмы передачи тепла, которые могут вносить неопределенность в результаты измерения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности материала. К таким механизмам относятся конвекционный и лучистый теплообмен между образцом и окружающей средой. Потери на тепловое излучение с поверхности образца зависят от температуры в четвертой степени.

Для нивелирования влияния конвекционных потоков измерения образцов проводят в вакууме.

Наличие паразитных тепловых потоков и отсутствие идеального теплового изолятора значительно затрудняет измерение теплопроводности и приводит к значительной неопределенности в результатах.

В ходе эксперимента измеряются следующие параметры: температура образца  $T$  и время достижения половины максимального значения температуры, вызванного импульсом ксеноновой вспышки  $t_{0,5}$ .

Величина температуропроводности вычисляется исходя из толщины образца и времени, необходимого для того, чтобы подъем температуры обратной стороны образца достиг определенной доли (половины) от его максимального значения.

При определении зависимости коэффициента температуропроводности образца измерение повторяется при каждой ключевой температуре в заданном температурном диапазоне.

Для адиабатных условий температуропроводность  $\alpha$  определяется по следующему уравнению:

$$\alpha = 0,1388 \frac{l^2}{t_{0,5}}. \quad (1.3)$$

Здесь  $\alpha$  – температуропроводность,  $l$  – толщина образца,  $t_{0,5}$  – время 50%-ого увеличения температуры на обратной стороне образца.

Программное обеспечение установки позволяет производить как автоматический, так и ручной контроль процесса измерения образцов. Встроенные в программное обеспечение установки математические модели позволяют вычислять коэффициенты температуропроводности как стандартных, так и многослойных образцов.

## Порядок подготовки и проведения опыта

1. Подготовить к измерениям образец:
  - a. выполнить несколько измерений толщины образца микрометром;
  - b. покрыть образец тонким равномерным слоем графита для обеспечения однородного поглощения тепла от ксеноновой вспышки и дать хорошо высохнуть во избежание повреждения нанесенного слоя;
  - c. установить образцы в держатель образцов автосемплера;
  - d. если в процессе загрузки заполнены образцами не все ячейки автосемплера, то свободные ячейки следует закрыть цилиндрическими графитовыми заглушками, приложенными в комплектацию обслуживания установки.
2. Вакуумировать установку.
3. Заполнить сосуд Дьюара жидким азотом под руководством преподавателя.
4. Внести в программное обеспечение установки данные о процессе измерения: параметры измеряемых образцов, интервал температур измерения и скорость нагрева.
5. Запустить установку в автоматическом режиме.
6. Контролировать процесс измерений и при необходимости производить заполнение сосуда Дьюара жидким азотом.
7. После проведения измерений произвести охлаждение установки до достижения температуры образца  $80^{\circ}\text{C}$ .
8. Выключить установку после проведения всех измерений.
9. По полученным опытным данным вычислить значения теплопроводности исследуемого образца.

## Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с описанием методов измерения теплопроводности.
2. Провести измерение образцов на установке Linseis XFA 500.
3. Внести в таблицу 1 данные результатов измерений и справочные данные свойств исследуемого материала.

4. Произвести расчет значений теплопроводности, используя выражение (1.2).
5. В отчете представить схему измерительного устройства, результаты измерений и расчет внести в таблицу 1.1.
6. Сопоставить полученные результаты с литературными данными для исследуемого или аналогичных по составу материалов.

Таблица 1.1. Результаты измерений теплофизических свойств образцов

Исследуемый образец:				
Параметры исследуемого образца (диаметр, мм; длина, мм):				
$T, K$	$\alpha, \text{см}^2/\text{с}$	$c_p, \text{Дж/К}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$

### Контрольные вопросы

1. Перечислите источники неопределенностей при измерении теплопроводности стационарным методом.
2. Перечислите источники неопределенностей при измерении теплопроводности методом лазерной вспышки.
3. Перечислите преимущества использования метода лазерной вспышки.
4. Перечислите недостатки использования метода лазерной вспышки.
5. При помощи каких параметров определяется коэффициент теплопроводности методом лазерной вспышки?
6. Опишите процесс проведения эксперимента.
7. Объясните, зачем измеряемый образец покрывается слоем графита?
8. Как определить плотность и удельную теплоемкость материала?
9. Как вычисляется величина температуропроводности при использовании метода лазерной вспышки?
10. Объясните возможно ли проводить измерения в газовой атмосфере.
11. Сформулируйте, от чего зависит результат измерения коэффициента теплопроводности материала?

## Лабораторная работа №2

### Методы и средства измерения электрофизических характеристик термоэлектрических материалов

#### Цель работы

Ознакомление с методом определения удельной электропроводности и коэффициента Зеебека на примере константана и проведение эксперимента на измерительной установке Linseis LSR-3 с дальнейшим вычислением коэффициента термоэлектрической добротности материала.

Электропроводность определяет способность материал проводить электрический ток. Коэффициент электропроводности является обратной величиной удельного электрического сопротивления  $\rho$ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (2.1)$$

Согласно закону Ома, удельная электропроводность материала определяется коэффициентом пропорциональности между плотностью возникающего тока и величиной напряженности электрического поля в среде:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (2.2)$$

где  $\vec{j}$  - вектор плотности тока,  $\sigma$  - удельная электропроводность,  $\vec{E}$  - вектор напряженности электрического поля.

Термоэдс представляет собой явление возникновения электродвижущей силы в проводнике, в котором имеется градиент температур.

В некоторых случаях значение термоэдс можно считать пропорциональным разности температур:

$$\Delta V = S(T_2 - T_1), \quad (2.3)$$

где  $\Delta V$  - разность потенциалов в цепи,  $S$  - коэффициент термоэдс,  $T_2$  и  $T_1$  - температура холодного и горячего контактов соответственно.

Формально, более корректным выражением для определения термоэдс будет:

$$E = S\nabla T, \quad (2.4)$$

где  $E$  - электрическое поле, возникающее в проводнике при наличии в нем градиента температуры  $\nabla T$ .

Установка фирмы Linseis LSR-3 позволяет достаточно быстро и точно определить значение термоэдс и электрическое сопротивление образца.

Преимуществом использования данной установки является возможность одновременного измерения двух параметров в одном опыте. Это позволяет сократить длительность проведения экспериментов и снизить неопределенность измерения при изучении материала.

В качестве экспериментального образца при калибровке установки принимается поверочный образец, выполненный из константана, с известным значением коэффициента теплопроводности, что позволяет оценить неопределенность результатов измерений.

### Описание установки

Схема проведения измерений в установке Linseis LSR-3 представлена на рисунке 4.

Образец 2 цилиндрической или прямоугольной формы помещается между нижним 4 и верхним 8 блоками в нагревательной печи 5, 7. Образец нагревается и выдерживается при заданной температуре, затем он нагревается нагревателем 3 в нижнем блоке для обеспечения температурного градиента.

Коэффициент Зеебека определяется посредством измерения верхней и нижней температур  $T_1$  и  $T_2$  с помощью термопар 9, прижатых к стороне образца, и последующим измерением термоэлектродвижущей силы  $E$  между этими же проводами на одной стороне термопары.

Для измерения электрического сопротивления используется четырехзондовый метод. Пропуская через образец при помощи электрических контактов 1 и 6 постоянный ток  $I$ , измеряют изменение разности электрических потенциалов  $\Delta V$  между проводами каждой из двух термопар.

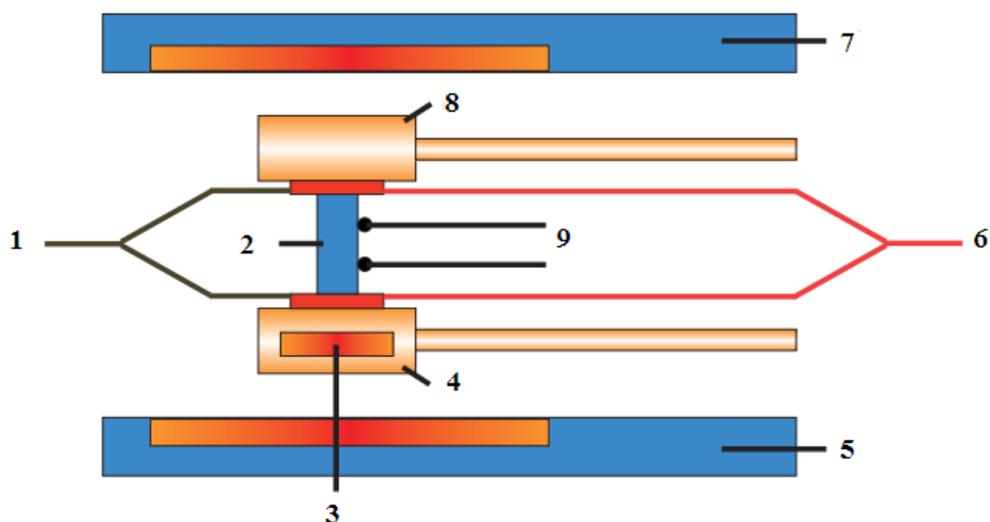


Рисунок 4 – Схема измерительной установки Linseis LSR-3

1,6 – электрические контакты; 2 – образец; 3 – нагреватель, создающий градиент температур в образце; 4,8 – основной нагреватель; 9 – термопары.

Установка LSR-3 позволяет производить измерение электрофизических параметров цилиндрических и прямоугольных образцов. Геометрические параметры, рекомендуемые производителем установки, приведенными в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Параметры измеряемых образцов

Прямоугольный образец	Высота	от 5 до 22 мм
	Ширина	от 2 до 4 мм
Цилиндрический образец	Высота	от 5 до 22 мм
	Диаметр	от 2 до 4 мм

Наилучший результат достигается с длиной образца от 20 мм и более.

В лабораторной работе используется цилиндрический образец, изготовленный из константана.

Исходя из длины образца, на определенном расстоянии друг от друга устанавливаются термопары (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Расстояние между термопарами образца

Длина образца	Расстояние между термопарами
6-8 мм	3 мм

Длина образца	Расстояние между термопарами
9-12 мм	6 мм
13-22 мм	8 мм

Принципиальная схема проведения процесса измерения термоэдс представлена на рисунке 5.

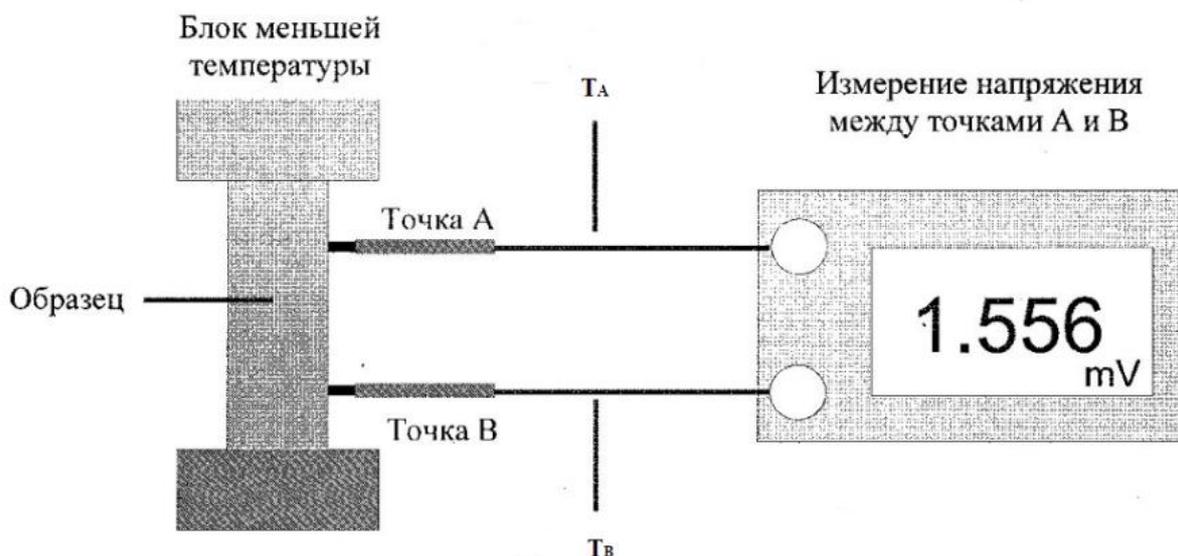


Рисунок 5 – Принципиальная схема измерения термоэдс на установке Linseis LSR-3

В данном случае измерение производится по двухзондовому методу. Значение коэффициента термоэдс высчитывается по следующей формуле:

$$S = \frac{\Delta V}{(T_B - T_A)} \quad (2.5)$$

где  $\Delta V$  – изменение напряжения между точками А и В.  $T_B$  и  $T_A$  - температура на термопарах.

Для измерения электрического сопротивления используется четырехзондовый метод измерения, принцип которого представлен на рисунке 6.

Исходя из полученных значений электрического сопротивления образца при заданных температурах, согласно формуле (2.2) высчитывается значение электропроводности образца.

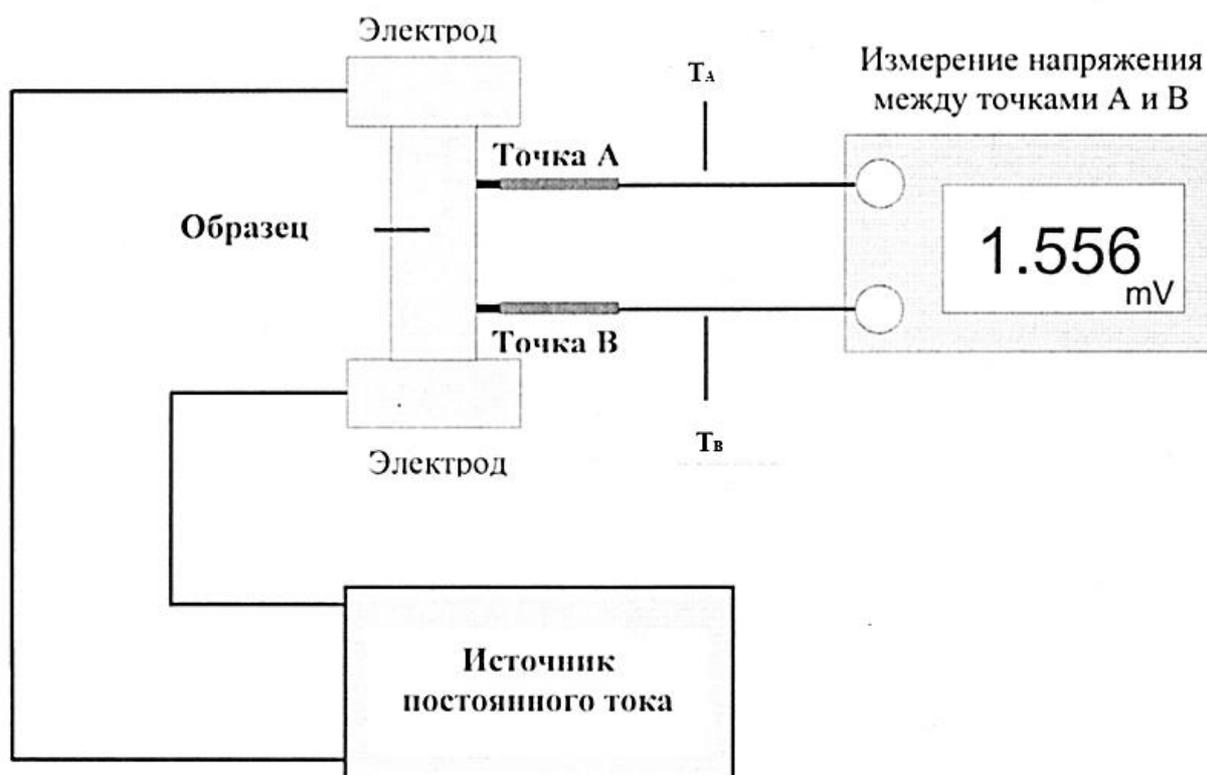


Рисунок 6 – Принципиальная схема измерения электрического сопротивления на установке Linseis LSR-3

#### Порядок подготовки и проведения опыта

1. Перед включением компьютера включить водяной кулер.
2. Подготовить образец:
  - а. очистить мелкой наждачной бумагой и спиртом (после очистки поверхность образца не следует трогать руками и для перемещения образца использовать пинцет);
  - б. измерить несколько раз диаметр и высоту образца;
  - с. поместить образец между верхним и нижним электродами и закрыть их до фиксации образца;
  - д. подвести к образцу термопары.
3. Открыть охлаждающую воду.
4. Вакуумировать установку до тех пор, пока манометр не покажет значение -1 бар.
5. Заполнить камеру установки инертным газом (гелий) до отметки манометра 0 бар.

6. Повторить шаги по п.п. 4–5 два раза.
7. Запустить установку, предварительно внося все необходимые данные по приему данных и параметрам работы в программное обеспечение установки под руководством преподавателя.
8. Произвести измерения. Результаты измерения занести в таблицу.
9. Выключить установку после проведения всех измерений, не выключая при этом систему охлаждения измерительной камеры до достижения температуры 80°C.
10. После охлаждения измерительной камеры выключить питание системы охлаждения.
11. По полученным опытным данным вычислить значения электропроводности исследуемого образца, а также значение коэффициента термоэлектрической добротности.

### Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с описанием методов измерения теплопроводности.
2. Провести измерение образца на установке Linseis LSR-3.
3. В отчете представить схему измерительного устройства, результаты измерений и расчетов, оформленные по форме таблицы 2.3.
4. Сопоставить полученные результаты с литературными данными для аналогичных материалов.

Таблица 2.3 – Результаты измерений термоэдс и электропроводности

Материал образца: константан					
Исследуемый образец:					
Параметры исследуемого образца (диаметр, мм; длина, мм):					
$T, K$	$\rho, \text{Om}$	$S, \text{mB/K}$	$\sigma, \text{Cm}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{K)}$	$ZT$

### Контрольные вопросы

1. Почему в настоящее время уделяется большое внимание изучению термоэлектрических материалов? Где они используются?

2. Назовите основной критерий качества термоэлектрического материала. Как он определяется?
3. От чего зависит значение  $ZT$ ?
4. Как определить электропроводность материала?
5. Как определить термоэдс материала?
6. Опишите схему измерительной установки Linseis LSR-3.
7. Опишите порядок проведения процесса эксперимента.
8. Почему предпочтение отдается образцам с большей длиной?
9. Какие методы используются при измерении электрического сопротивления и термоэдс?
10. От чего зависит значение термоэдс материала?
11. От чего зависит значение электропроводности материала?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parker W. J. et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity // Journal of applied physics. – 1961. – Т. 32. – №. 9. – С. 1679-1684.
2. Новотельнова А. В., Асач А. В. Лаборатория исследования свойств термоэлектрических материалов // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке. Материалы VI международной научно-технической конференции.–Санкт-Петербург: НИУ ИТМО. – 2013. – С. 206–208.
3. Петров А.В. Методики измерения теплопроводности полупроводников при высоких температурах Термоэлектрические свойства полупроводников. Сборник трудов I и II совещаний по термоэлектричеству / Под ред. В.А. Кутасова. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1963. С. 27–35.
4. Платунов Е.С., Баранов И.В., Буравой С.Е., Курепин В.В. Теплофизические измерения: Учеб. пособие / Под ред. Платунова Е.С.-СПб.: СПбГУНИПТ, 2010. – 738 с.
5. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев: Наукова думка. – 1979. – 763 с.
6. Охотин А.С., Пушкарский А.Б., Боровикова Р.П., Симонов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974.– 85с.

Новотельнова Анна Владимировна  
Асач Алексей Владимирович  
Тукмакова Анастасия Сергеевна  
Самусевич Ксения Леонидовна

Методы исследования теплопроводности, электропроводности и  
коэффициента Зеебека  
учебно-методическое пособие

В авторской редакции  
Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО  
Зав. РИО Н. Ф. Гусарова  
Подписано к печати  
Заказ №  
Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел**  
**Университета ИТМО**  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49