

УДК 539.2

**МЕТОДИ ДІАГНОСТИКИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ  
ПАРАМЕТРІВ ТВЕРДИХ ТІЛ (ОГЛЯД)****Д. М. Фреїк<sup>1</sup>, М. О. Галушак<sup>2</sup>, А. І. Ткачук<sup>2</sup>,  
Ю. В. Лисюк<sup>1</sup>, О. С. Криницький<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;  
76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*<sup>2</sup>*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;  
76018, Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15;  
e-mail: [andrij.tkachyk@gmail.com](mailto:andrij.tkachyk@gmail.com)*

*Викладено основні методи вимірювання теплопровідності, а також інших термоелектричних параметрів (коефіцієнта Зеебека, електропровідність) твердих тіл і тонких плівок та конструкції установок для цих методів. Наведено ряд теоретичних та емпіричних формул для обчислення цих параметрів. Оцінено точність вимірювання для кожного з методів та проаналізовано причини, виникнення похибок при вимірюванні.*

**Ключові слова:** *термоелектрика, теплопровідність, методи вимірювання.*

**Зміст****Вступ****I. Стаціонарні методи**

## 1.1. Порівняльні методи

## 1.1.1. Метод Стакс і Чесмара

## 1.1.2. Метод Бауерса

## 1.2. Абсолютні методи

## 1.2.1. Метод Розенберга при низьких температурах

## 1.2.2. Низькотемпературний метод

## 1.2.3. Метод вимірювання теплопровідності з низькою провідністю тепла

## 1.2.4. Високотемпературний метод

## 1.2.5. Вимірювання термоелектричних параметрів у низькому діапазоні температур

## 1.2.6. Метод з радіаційним екраном

## 1.2.7. Метод радіального теплового потоку

## 1.3. Метод Кольрауша

## 1.4. Метод динамічного калориметра

**II. Динамічні та періодичні методи**

## 2.1. Метод А.В. і А.Ф. Іоффе

## 2.2. Зондові методи

## 2.3. Метод Ангстрема

## 2.4. Метод Хармана

2.5. Методи регулярного режиму

2.6. Метод акалориметра

III. Методики визначення теплопровідності тонких плівок

3.1. Абсолютний метод визначення теплопровідності тонких плівок

3.2.  $3\omega$ -метод визначення теплопровідності тонких плівок

Висновки

Література

### Вступ

Більшість методів, які використовуються при вимірюванні теплопровідності напівпровідників, принципово не відрізняється від методів, які використовуються для інших речовин в твердому стані. Виняток становлять напівпровідники, що володіють добрими термоелектричними властивостями. В пунктах 1.3 та 2.4 будуть наведені методи, придатні тільки для таких речовин, проте і їх теплопровідність, звичайно, вимірюється більш загальними способами. Доцільно перерахувати різні методи вимірювання, а потім на прикладах описати деякі установки, що використовуються для напівпровідникових матеріалів.

Методи вимірювання теплопровідності поділяються на стаціонарні і динамічні. В першому випадку вимірювання проводяться після встановлення рівноваги. Це вкрай важливо для досягнення високого ступеня точності, проте встановлення рівноваги, особливо для поганих провідників тепла, може виявитися дуже тривалим процесом. При цьому час, необхідний для вимірювань на даному зразку при декількох різних температурах, виявиться дуже великим. У разі застосування динамічного методу, що базується на залежності потоків тепла від температури, можна набагато швидше і детальніше провести вимірювання в широкому інтервалі температур. Проте динамічні вимірювання мають свої недоліки, оскільки з їх допомогою важко досягти дуже високого ступеня точності. Вельми зручний метод, в якому спостерігаються періодичні зміни температури, пов'язані з тепловими хвилями, був запропонований Ангстремом.

Слід розрізняти вимірювання абсолютні і порівняльні. В абсолютному методі безпосередньо вимірюється тепло, яке проходить через зразок. Зазвичай тепло передається зразку через один його кінець у вигляді електричної енергії. В порівняльному методі одна і та ж кількість тепла проходить через досліджуваний зразок і через зразок з відомою теплопровідністю, розташований послідовно з досліджуванним. Потік тепла обчислюється за градієнтом температури на еталонному зразку. Теплопровідності еталонного і досліджуваного матеріалів повинні бути величинами одного порядку. Абсолютні методи зазвичай застосовуються за температур нижчих кімнатної, проте унаслідок малих розмірів звичайних напівпровідникових зразків при більш високих температурах краще використовувати порівняльний метод. При цьому розсіювання тепла шляхом випромінювання в оточуючий простір виявляється не таким істотним.

Розмір і форма зразка, призначеного для вимірювань, суттєво залежать від порядку величини його теплопровідності. При виборі самих відповідних розмірів слід врахувати різні джерела похибок, що виникають при вимірюванні теплопровідності. При визначенні електропровідності напівпровідника припускають, що електричний струм тече тільки через зразок; навколишній простір практично є ідеальним ізолятором. При вимірюванні теплопровідності завжди існує імовірність витоку тепла через оточуюче середовище. Якщо таким середовищем служить повітря, то тепло може відводитися внаслідок теплопровідності і конвекції; навіть якщо зразок був поміщений в глибокий вакуум, тепло може відводитися випромінюванням. Щоб бічні втрати тепла зробити порівняно малими, найдоцільніше використовувати короткі зразки з великою площею поперечного перерізу. При цьому важко точно визначити градієнт температури. Якщо термометри були під'єднані безпосередньо до зразка, то вони порушуватимуть розподіл температури, крім того не завжди легко виміряти відстань між ними. Можна поступити і по-іншому: заміряти різницю температур блоків, між якими був укладений зразок; проте при цьому істотними стають температурні градієнти на контактах. З цієї точки зору, більш вигідні довгі зразки. Тому слід компроміс між двома взаємно протилежними вимогами. На практиці зазвичай використовують довгі бруски, якщо речовина є добрим провідником тепла [1,2], і короткі диски або пластинки, якщо речовина – поганий провідник тепла [3].

### I. Стаціонарні методи

Методи визначення теплопровідності, в основному поділяються на стаціонарні і нестаціонарні (динамічні). До перших відносять методи з наявністю внутрішніх джерел теплоти й електричні стаціонарні методи, зокрема абсолютні і порівняльні методи, а також метод Кольрауша

#### 1.1. Порівняльні методи

Ці методи відносяться до стаціонарних методів і полягають в тому, що кількість теплоти, яка пройшла через напівпровідник, визначається з відомих параметрів еталонного зразка, що знаходиться в ідеальному контакті з напівпровідником. Метод досить добре зарекомендував себе для різних матеріалів у досить широкому інтервалі температур: від кількох до 1000 К. Ознайомимося з двома модифікаціями цього методу

##### 1.1.1. Метод Стакс і Чесмара

Метод, розвинутий Стакс і Чесмаром [4], привертає увагу своєю простотою і, крім того, забезпечує точність вимірювань до 10%. Він може бути використаний для температур вищих 400°C.

Схема приладу зображена на рис.1. Напівпровідниковий зразок і два зразки із речовини з відомою теплопровідністю затискалися між чотирма срібними блоками під джерелом тепла за допомогою навантаження, прикладеного через підшипник. Джерело тепла складалося з ніхромового дроту, навитого на циліндр із нержавіючої сталі. Ця колона, закріплена на важкій мідній підставі, разом із стінками була теплоприймачем, в якому підтримувалася однакова температура. Необхідна тем-

пература досягалася поміщенням приладу у вакуумну піч.

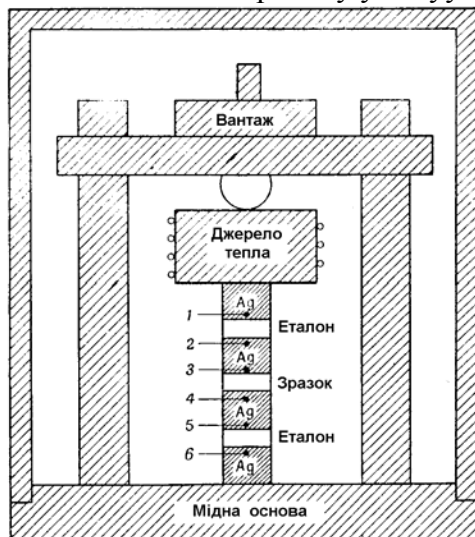


Рис. 1. Прилад Стакс і Чесмара для порівняльних вимірювань теплопровідності [4]. 1-6 – термопары Ni–Cr/Ni–Al

Температура поблизу поверхні срібних блоків вимірювалася за допомогою шести хромонікелевих – нікельалюмінієвих термопар. Контакти термопар покривалися ізоляцією і вводилися в блоки через циліндричні отвори; щоб уникнути похибок при вимірюванні температури глибина занурення термопар повинна була принаймні у вісім разів перевищувати діаметр ізоляції. Тонкі дротини термопар перед виходом з приладу з'єднувалися з товстими дротинами з того ж матеріалу.

В ідеальному випадку через досліджуваний зразок і два еталонних повинна протікати однакова кількість тепла. Проте на практиці деяка кількість тепла неминуче втрачається через бічні поверхні зразків і срібних блоків. Поліруванням складових частин приладу втрати на випромінювання зменшувалися. Величина цих втрат оцінювалася порівнянням градієнтів температур на двох еталонних зразках. Вважалося, що тепловий потік через досліджуваний зразок рівний середньому значенню теплових потоків, який проходить через два еталонні зразки, і таким чином, враховувалися втрати тепла через бічну поверхню.

Зразки повинні, добре контактувати зі срібними блоками. Для цього недостатньо тільки відполірувати або навіть відшліфувати їх поверхні. Необхідний тепловий контакт може бути досягнутий за допомогою застосування індієвої амальгами.

Теплопровідність еталонних матеріалів повинна бути близькою до теплопровідності досліджуваних речовин. Стакс і Чесмар використовували еталони з неіржавіючої сталі, проте для вимірювань на напівпровідниках з низькою теплопровідністю вони пропонували використовувати кварц.

### 1.1.2. Метод Бауерса

Порівняльний метод був використаний Бауерсом та його співробітниками [5] для вимірювань на арсеніді індію і антимоніді індію до те-

мператур вище 800 С. Прилад, схема якого була запозичена у Франкля і Кінгері [6], зображений на рис.2. Потік тепла через колону підтримувався нагрівачами А і G. Решта нагрівачів, В, С, D, Е і F, використовувалися для того, щоб створити в циліндровому алундовому екрані такий же розподіл температур, як і в центральній колоні. Платина – платинові термодієві термопари (1-10) розташовувалися в показаних на рисунку положеннях. В еталонні блоки і в досліджувані зразки термопари вводилися через отвори діаметром 0,8 мм, які висвердлювалися ультразвуковим дрилем. Алундовий захист застосовувався запобіганню від забруднення термопар при високих температурах. Потік гелію через прилад оберігав його частини від окислення.

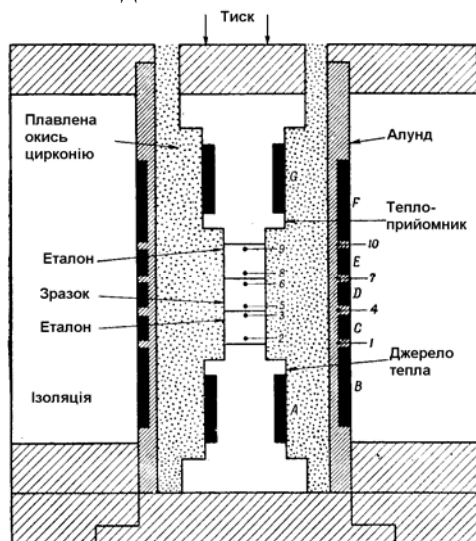


Рис.2. Прилад Бауєрса і ін. [5] для порівняльних вимірювань теплопровідності

Поверхні блоків виконувалися гладкими і плоскими для поліпшення теплового контакту між ними. Похибки внаслідок теплового опору контактів зводилися до мінімуму приєднанням термопар безпосередньо до порівнюваних зразків. Це було показано в допоміжному експерименті, в якому поверхні покривалися колоїдним графітом; результати при цьому не змінювалися.

Як еталонний зразок застосовувався алунд. Його теплопровідність була визначена порівнянням з теплопровідністю заліза Армко.

Бауєрс і його колеги виявили, що при кімнатній температурі отримані ними результати з точністю до 2% співпадають з результатами, отриманими для тих же самих матеріалів за абсолютним методом.

### 1.2. Абсолютні методи

Деякі напівпровідники мають теплопровідність того ж порядку, що і більшість металів. Інші напівпровідники при кімнатних температурах є не дуже добрими провідниками тепла, але при низьких температурах мають дуже велику теплопровідність. Тому важливо ознайомитися з абсолютним методом, який підходить для речовин з високою теплопровідністю. З другого боку, напівпровідники, що використовуються в термоелектричних приладах, мають малу теплопровідність, так що необ-

хідно також описати абсолютний метод, який використовується і для таких речовин.

Установки для вимірювання абсолютним методом дають надійні результати в інтервалі температур від 1,4 до 1300 К і мають кілька модифікацій: модифікація Розенберга, низькотемпературна, для вимірювання поганих провідників тепла і високотемпературна. Великою перевагою установок є можливість одночасного виміряти термо-е.р.с. і електропровідності, знання яких необхідно для розшифровки складових теплопровідності. Вимірювальні зразки мають діаметр 1 см або площу поперечного перерізу 1x1 і висоту 0,8-2 см у залежності від значення теплопровідності зразка.

#### 1.2.1. Метод Розенберга за низьких температурах

Вимірювання температурного градієнта уздовж зразка проводилося за допомогою гелієвих газових термометрів 4. В інших дослідженнях часто застосовувалися вугільні термометри опору [9]; термометри стають нечутливими в області гелієвих температур. Кільцеві мідні контакти припаювалися до зразка і до мідних камер газових термометрів, кожна з яких мала об'єм близько 3 мл. Ці камери за допомогою капілярів з неіржавіючої сталі були пов'язані з U-подібними скляними трубками, що містять бутілфталат. Капіляри занурювалися в камеру з рідким гелієм 1. Загальний неробочий об'єм термометрів складав приблизно 1 мл.

Камера була відкачана, і зразок оточувався мідним радіаційним екраном 5, так що бічні втрати із зразка були дуже малі. Крім того, вакуум запобігав нагріванню гелієвого контейнера і, такий спосіб зменшувалися втрати рідкого гелію.

Інтервал температур від 1,4 до 4,2°К перекривався за допомогою гелію, що кипів при зниженому тиску. Область температур від 4,2 до 10°К досягалася шляхом розширення через голчастий клапан гелію, що знаходиться під високим тиском. Вище 10°К застосовувався рідкий водень, при 55°К – киплячий при зниженому тиску кисень. Для підтримки проміжних температур використовувався також дротяний нагрівач 2, навитий на мідний утримувач 3.

Розенберг [7] виміряв теплопровідність деяких металів на установці, показаній на рис.3. Цей же прилад був використаний ним для вимірювань теплопровідності кремнію і германію [8]. Ці роботи ілюструють не тільки принципи вимірювання теплопровідності добрих провідників тепла, але і техніку роботи при низьких температурах.

Кожен зразок мав форму стрижня завдовжки приблизно 5 см і діаметр від 1 до 3 мм. Джерелом тепла 6 слугувала дротина з опором 100 Ом, навита на один кінець зразка і скріплена з ним. Інший кінець зразка був міцно закріплений в мідному утримувачі 3, який прикріплювався до нижньої частини камери високого тиску зріджувача Симон 2, що працює за принципом розширення; під час вимірювань при найнижчих температурах ця камера містила рідкий гелій. Один з кінців деяких металевих зразків мав нарізку і угвинчувався в мідний утримувач 3, кінець інших зразків приварювався до штабіку, який вже угвинчувався в утримувач.

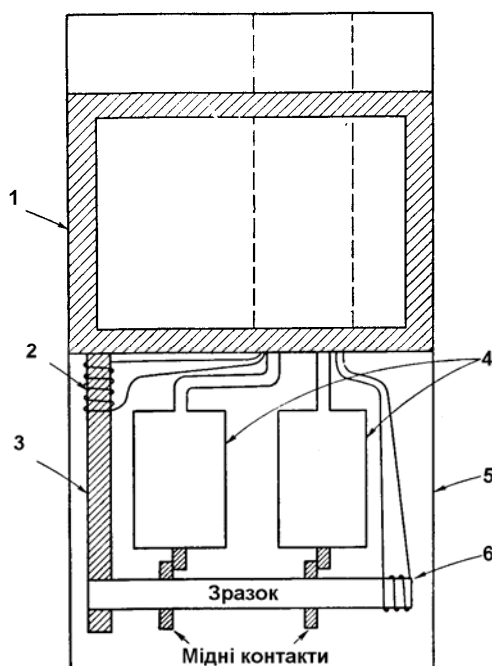


Рис.3. Прилад Розенберга для вимірювання теплопровідності при низьких температурах [8]

1.2.2. Низькотемпературний метод

Низькотемпературна модифікація установки призначена для роботи в інтервалі температур 80-480°K [10, 11]. Її схема зображена на рис. 4. Між вимірювальними зразками 6 розташований нагрівник 1 з площею поперечного перерізу, рівною площі перерізу зразків. Потужність нагрівника визначається шляхом вимірювання різниці потенціалів на його кінцях (провідник 3) і сили струму (провідник 2). Зразки і нагрівач за допомогою сільфону 8 притиснуті до фланця 5. Весь пристрій закритий герметичним ковпаком 7. Для проведення вимірювань установка відкачується до тиску 10-4 мм.рт.ст. Різниця температур на зразку вимірюється за допомогою мідь-константових термопар діаметром 0,15 мм, припаяних до срібних штифтів 4, що вставлені в отвори матеріалу. Для зменшення відтоку теплоти термопари виготовлені досить довгими.

За допомогою вимірювання температурної залежності теплопровідності вся установка поміщується або в посудину Дьюара, наповнену різними рідинами, або в піч. Різниця температур на зразку зазвичай складало 7-10°K. Відстань між термопарами – приблизно 0,6 см, і точно вимірюється.

При використанні цього методу теплопровідність обчислюється за формулою:

$$\chi = \frac{I\Delta U - Q_{тр}}{\frac{s_1}{\delta_1}(T_2 - T_1) + \frac{s_2}{\delta_2}(T_3 - T_4)} \tag{1.1}$$

де:  $I$  – струм через нагрівач;  $\Delta U$  – напруга на нагрівачі;  $Q_{\text{тп}}$  – теплові втрати з бічних сторін зразків;  $s_1$  і  $s_2$  – площі поперечного перерізу першого і другого зразків;  $\delta_1$  і  $\delta_2$  – товщини першого і другого зразків;  $T_1$  і  $T_2$  – температури на гарячому і холодному кінцях першого зразка;  $T_3$  і  $T_4$  – відповідні температури для другого зразка.

Теплові втрати для кожного зразка визначалися з рівняння  $Q_{\text{тп}} = [T_x^4 - T_k^4 - 2T_x^3 \Delta T] E F_\delta$ , де  $T_x$  – температура холодної сторони;  $T_k$  – температура кожуха приладу;  $\Delta T$  – різниця температур на зразку;  $E$  – коефіцієнт випромінювання зразка;  $F_\delta$  – площа поверхні зразка до перетину, де вимірюється температура холодного спаю.

Похибка вимірювань складається з похибок визначення геометричних розмірів ( $\pm 0,8\%$ ), різниці температур ( $\pm 2\%$ ), показів приладів ( $\pm 2\%$ ), кількості прохідної теплоти ( $\pm 2\%$ ) і в сумі досягає  $\pm 7\%$ .

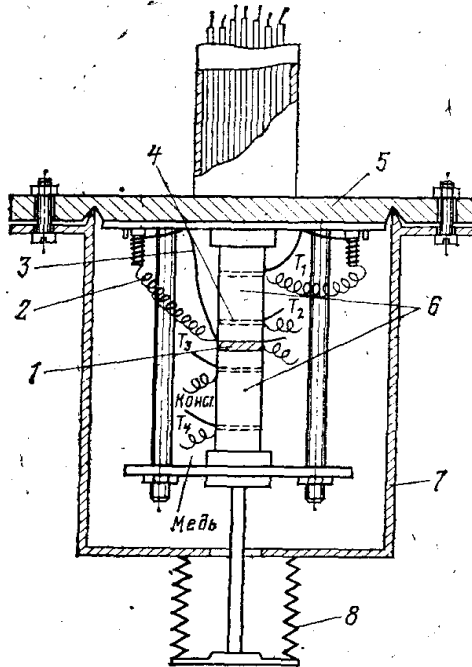


Рис.4. Низькотемпературна установка для вимірювання теплопровідності абсолютним методом [10]

### 1.2.3. Метод вимірювання теплопровідності з низькою провідністю тепла

Крім важливих термоелектричних застосувань, напівпровідники, які погано проводять тепло, є об'єктом для вивчення електронного внеску в теплопровідність, особливо коли носії струму знаходяться в стані слабкого виродження. При температурах вищих за кімнатну радіаційні втрати обмежують ступінь точності вимірювань. Тому частіше досліджується область температур нижче за кімнатну. Прилад, який ми опишемо, дозволяє проводити вимірювання при температурах від 130 до 330°K на речовинах, що мають теплопровідність в межах від менше



0,01 Вт/см·К до більше 0,1 Вт/см·К. Схема цього приладу була зображена на рис.5 [12].

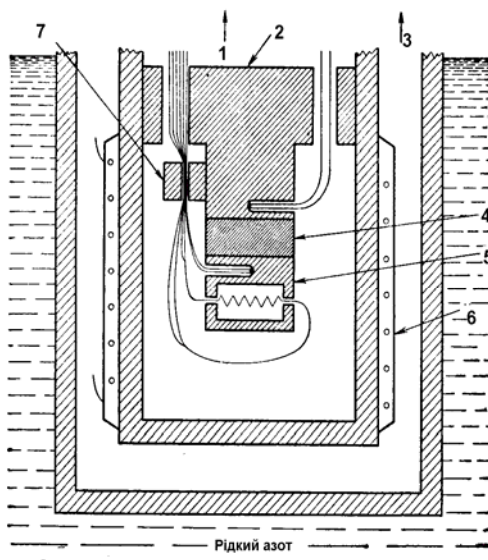


Рис.5. Прилад для вимірювання теплопровідності поганих провідників тепла абсолютним методом [12]

Джерело тепла 5 є ізольованою ніхромовою котушкою, укладеною всередині мідного блоку. Прикладена потужність визначається за вимірюваними величинам струму і напруги. Зразки 4 мали поперечний перетин близько 1 см<sup>2</sup>. Їх поверхні шляхом електрополірування виконувалися плоскопаралельними. Тепловий контакт поліпшувався завдяки застосуванню сплаву Вуда. Теплоприймач 2 був мідним циліндром, який знизу переходив в менший циліндр, що безпосередньо з'єднувався з верхнім кінцем зразка. Температури джерела 5 і теплоприймачі 2 вимірювалися за допомогою мідно-константових термопар. Всі електричні введення входили в прилад при температурі теплоприймача. Прилад знаходився у відкачаному просторі 1. Втрати тепла від джерела, крім зразка 4, мали малу і відому величину. Ця величина вимірювалася у всьому інтервалі температур за відсутності зразка і добре співпадала з величиною, обчисленою на підставі геометрії приладу. Тому результати можна було розумно коректувати. Малий теплоопір контактів на межах зразка 4 визначався шляхом порівняння результатів, отриманих на зразках різної довжини.

Температура теплоприймача регулювалася зміною ступеня вакууму 3 в просторі, що відокремлює його від зовнішнього циліндра, зануреного в рідке повітря, а також зміною сили струму, що проходить через нагрівач. Було встановлено, що для зразків з теплопровідністю близько 0,02 Вт/см·К повна похибка не перевищує 3 % у всьому інтервалі температур. Похибки при вимірюванні термо-е.р.с., яку також можна проводити на цьому приладі одночасно з вимірюванням теплопровідності, повинні бути, мабуть, набагато меншими.

#### 1.2.4. Високотемпературний метод

Високотемпературна модифікація установки використовується для вимірювання теплопровідності в інтервалі температур 300-1300 К [13,14]. Її схема подана на рис.6. Вимірюваний зразок 4 розміщується на підставці, що має вигляд сталевій шайби 6 з молібденовим осердям у центрі, для кращого відведення тепла. Зверху на зразок встановлюється градієнтна піч 3, площа поперечного перерізу якої дорівнює (як і в попередній модифікації) площі поперечного перерізу зразка. Бічні теплові втрати від градієнтної печі компенсуються охоронною піччю 2, що є молібденовим стаканом з електронагрівачем. Компенсація теплових втрат градієнтної печі досягається тим, що температура охоронної печі автоматично зрівнюється до температури градієнтної печі.

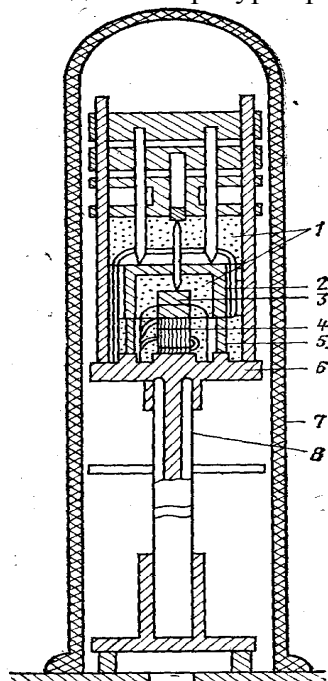


Рис.6. Високотемпературна установка для вимірювання теплопровідності абсолютним методом [13]

Охоронна піч “стає” на кварцове кільце 5, розташовані зовні зразка і має однакову з ним висоту. Перепади температур на зразку і кільці внаслідок подібностей їх теплопровідностей і площ поперечного перерізу приблизно однакові, а температури в однакових перетинах рівні, що усуває втрати теплоти з бічної поверхні зразка. З цією ж метою простір між кварцовим кільцем (екраном) і зразком заповнюється ізоляційною засипкою 1 з дуже низькою теплопровідністю, яка до того ж усуває втрати теплоти від зразка конвекцією і випромінюванням. Але при цьому потрібно враховувати теплоту, що надходить від градієнтної печі розміщеної паралельно до зразка за засипанням. Спосіб його розрахунку буде поданий нижче.

Всі контактні поверхні для зменшення теплового опору необхідно ретельно припасувати. Поліпшення теплового контакту досягається

притисканням за допомогою вантажу. Вимірювання температури на зразку проводиться способом, аналогічним до способу для низькотемпературної модифікації установки, тільки замість срібних штифтів встановлюються платинові, нікелеві або молібденові. Весь пристрій закріплюється на алундовій трубці 8, що має кілька екранів, через які виводяться термопарові та електричні провідники. У шайбі 6 встановлена термопара для визначення загальної (фонової) температури установки. Установка закривається кварцовим ковпаком 7, з внутрішнього об'єму якого спочатку відкачується повітря до  $10^{-3}$  мм.рт.ст., а потім об'єм заповнюється інертним газом. На кварцовий ковпак встановлюється загальна фонова піч, яка створює необхідну температуру.

Регулювання роботи фонової печі проводиться вручну за допомогою автотрансформатора й автоматично за допомогою електронного потенціометра. Конструкція установки, створеної авторами, складалася з двох однакових вимірювальних комірок («плечей» установки) з єдиним вимірювальним пультом і електричною схемою. Це викликано тим, що при використанні розглянутого методу на установку зразка, проведення досліду і розбивання вимірювальної комірки потрібно затратити значний час. Тому для пришвидшення експерименту під час проведення вимірювань на одному з плечей установки, на другому проводиться розбивання комірки й встановлення зразка.

Теплопровідність напівпровідника при використанні даної конструкції знаходиться за формулою:  $\chi = \frac{(Q_{гр} - Q_{тв})^{\delta}}{\Delta T s'}$ , де  $Q_{гр}$  – кількість теплоти градієнтної печі, що проходить через зразок;  $\delta$  – відстань між штифтами термопар;  $s'$  – площа поперечного перерізу зразка;  $\Delta T$  – перепад температур на зразку, рівний 5-15 К;  $Q_{тв}$  – теплові втрати.

Величина  $Q_{тв}$  складається з декількох складових. По-перше, сюди входить потік теплоти по засипці вздовж зразка:  $Q_{тв}^{зас} = \frac{1}{3} \chi_{зас} \frac{\Gamma_{зас} \Delta s}{L}$ , де  $\chi_{зас}$  – теплопровідність засипки;  $\Delta s$  – площа поперечного перерізу засипки між кварцовим кільцем і зразком;  $L$  – висота зразка;  $\Delta T_{зас}$  – різниця температур засипання по висоті зразка.

Величина  $\Delta T_{зас}$  – знаходиться з виразу  $\Delta T = \frac{\Delta T_{зп} 4}{L} + \frac{\omega}{0,08}$ , де  $\omega$  – електрична потужність градієнтної печі, а коефіцієнт 0,08 враховує втрату потужності при тепловому контакті з зразком. Також необхідно врахувати теплові втрати від градієнтної печі і зразка на підвідних струмових і термопарових провідниках:

$$Q_{тв}^{гр} = \frac{\sum \chi_{пр} s_{пр} \Delta T_{пр}}{L_{пр}} \quad (1.1)$$

У формулі (1) усі величини під знаком суми відносяться до одного провідника. Величина  $\Delta T_{пр}$  при температурах, близьких до кімнатної

визначається як  $T_{гор} - T_{кім}$ . При високих температурах для більш точного знаходження  $Q_{тв}$  можна використовувати градуйовану криву.

Похибка вимірювання теплопровідності розглянутим методом складається з похибок визначення геометричних розмірів ( $\pm 0,8\%$ ), температури ( $\pm 1,7\%$ ), показів приладів ( $\pm 2\%$ ). З врахуванням теплових втрат, які не піддаються розрахунку внаслідок складності температурних полів у вимірювальній комірці, повна похибка становить  $\pm 5-7\%$ .

Цей же метод застосовується для визначення теплопровідності аморфних тіл. Розглянемо найбільш вдалу, на наш погляд, схему, зображену на рис.7. Вимірювальна комірка поміщається в циліндричний металевий кожух 2 з нагрівачем 11. В якості холодильника служить масивний фланець 8, який охолоджується термостатуючою рідиною.

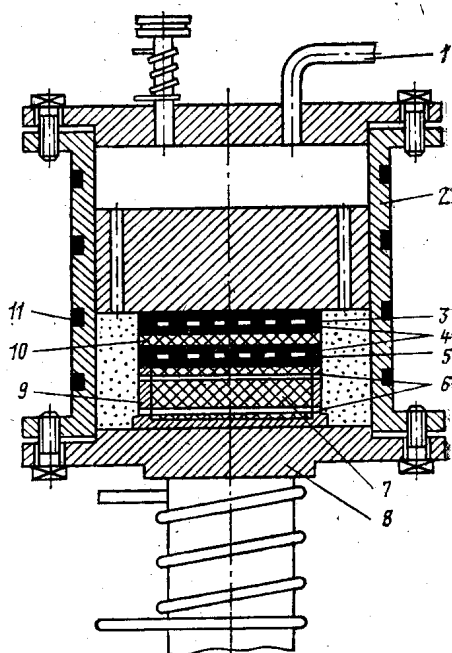


Рис.7. Схема установки для вимірювання теплопровідності аморфних тіл [15]

Досліджуваний зразок 7, поміщений в асбоцементну кювету 9. Нагрівання зразка здійснюється градієнтною піччю 5. Термопари, встановлені в кварцові або скляні капіляри, проходять через отвори 6. За допомогою цих термопар виміряється різниця температур в зразку. Через трубку 1 проводиться відкачування системи і заповнення її інертним газом. Диференціальна термопара 4, спаї якої відділені теплоізоляційною пластиною 10, з'єднана з гальванометром. Сталість температури на спаях термопари підтримується регулюванням нагрівання компенсаційної печі 3. Відкрита поверхня зразка перед дослідом шліфується під один рівень з бортом кювети і щільно закривається тонкою графітовою пластиною.

Похибка визначення теплопровідності за допомогою цієї установки складає близько  $\pm 10\%$ .

1.2.5. Вимірювання термоелектричних параметрів у низькому діапазоні температур

У роботі запропоновано конструкції вимірювальних комірок, а також додаткові кріогенна система та фонові пічі, які забезпечують вимірювання термоелектричних параметрів у широкому інтервалі температур (77-1000)°К.

Фонові пічі (рис.8) виконують роль теплового захисного контура. Це дозволяє виконувати вимірювання термоелектричних параметрів у широкому діапазоні температур (77-1000)°К та забезпечити плавне регулювання температури зразка.

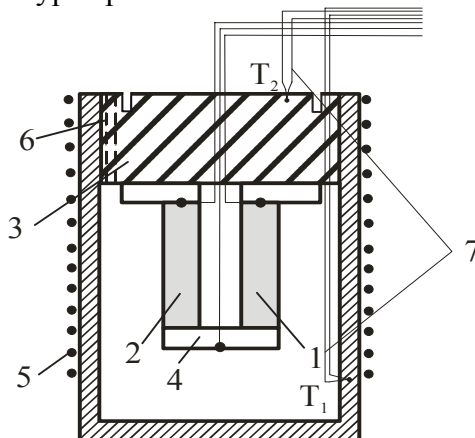


Рис.8. Комірка для вимірювань термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів: 1, 2 – два зразки одного типу провідності з ідентичними розмірами і властивостями, 3 – термостатична основа, 4 – комутуюча металічна пластина, 5 – фонові піч, 6 – наскрізний отвір, 7 – термометри хромель-алюмель [15]

Для забезпечення вимірювань основних термоелектричних параметрів комірка (рис.8) використовується в двох системах. Для вимірювань в діапазоні (77-500)°К комірка приєднується до кріогенної системи (рис.9). Для вимірювань в діапазоні (300-1000)°К комірка від'єднується від кріогенної системи і поміщається під ковпак вакуумного універсального поста типу ВУП-4.

Вимірювальна комірка (рис.8, 9) складається із двох циліндричних зразків 1 і 2 одного типу провідності з ідентичними розмірами і властивостями, термостатичної основи 3 (з якою зразки мають хороший тепловий контакт), металічної пластини 4 (яка комутує верхні кінці зразків), фоновієї печі 5 (для плавного нагрівання від 77°К до 1000°К). В термостатичній основі зроблений наскрізний отвір 6, що забезпечує вакуум при вимірюваннях у двох температурних режимах. Для контролю температури фоновієї печі і зразка використовуються термометри хромель-алюмель 7.

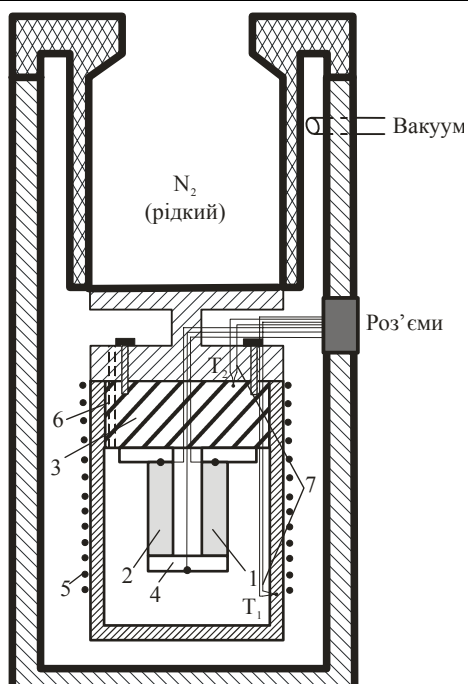


Рис.9. Вимірювальна комірка у криогенній системі (позначення ті ж, що і на рис.8)

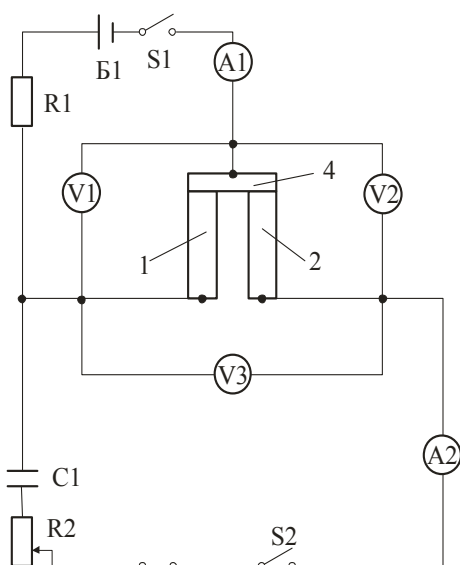


Рис.10. Електрична схема для вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів (позначення 1, 2, 4 відповідають рис.8)

Електрична схема вимірювань показана на рис.10. Вимірювання проводять у два етапи: при постійному і змінному струмах [15]. У першому випадку пропускають постійний струм через зразок  $1 \left( j = 0,5 \frac{\text{A}}{\text{см}^2} \right)$ . На зразку встановлюється перепад температур  $\Delta T$ . Зниження напруг фіксують за допомогою вольтметрів V1, V2, V3 (рис.10). Параметри кіл в цьому випадку пов'язані співвідношеннями:

$$\begin{aligned} U_1 &= IR + \alpha \Delta T, \\ U_2 &= \alpha \Delta T, \\ U_3 &= U_1 - U_2 = IR, \end{aligned} \tag{1.2}$$

де  $U_1, U_2, U_3$  – спади напруг, В;  $I$  – постійний струм, А;  $R$  – електричний опір зразка, Ом;  $\alpha$  – термо-е.р.с., В/К.

Рівняння балансу тепла на холодному кінці зразка (контакті) має вигляд

$$\alpha I T = 2 \frac{\chi S}{l} \Delta T. \tag{1.3}$$

Тут  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(см К);  $l$  – висота зразка, см;  $S$  – площа поперечного перерізу зразка, см<sup>2</sup>.

Із (1.2) маємо:

$$\begin{aligned} \alpha \Delta T &= U_1 - IR, \\ \Delta T &= \frac{U_1 - IR}{\alpha}, \\ R &= \frac{U_3}{I}. \end{aligned} \tag{1.4}$$

Із (1.3) та врахуванням (1.4) отримаємо, що

$$\frac{\alpha^2 T l}{\chi} = 2 \frac{S}{l} (U_1 - IR) \tag{1.5}$$

Оскільки  $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ,  $\rho = \frac{RS}{l}$ , то  $\sigma = \frac{l}{RS}$ . Тоді вираз (1.5) перетворимо у

вигляд

$$\frac{\alpha^2 T l}{\chi} = 2 \frac{1}{\frac{l}{RS} R} (U_1 - IR), \text{ або } \frac{\alpha^2 \frac{l}{RS} T}{\chi} = 2 \frac{1}{IR} (U_1 - IR).$$

Так як  $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}$ , тоді

$$\begin{aligned} ZT &= 2 \frac{1}{IR} (U_1 - IR), \\ ZT &= 2 \left( \frac{U_1}{IR} - 1 \right), \\ ZT &= 2 \left( \frac{U_1}{U_3} - 1 \right). \end{aligned} \tag{1.6}$$

У другому випадку пропускають змінний струм  $\left( \tilde{j} = 8 \frac{\text{А}}{\text{см}^2} \right)$  через зразки 1 і 2 до зникнення перепаду температур на них. Відсутність  $\Delta T$  контролюють за зникненням термо-е.р.с. на зразку 2 за допомогою вольтметра V2.

У стаціонарному стані на холодному контакті виконується умова

теплого балансу  $\alpha I T = \frac{1}{2} \tilde{I}^2 (R_1 + R_2) = \tilde{I}^2 R$ ,

або

$$\alpha = \frac{\tilde{I}^2 R}{I T} = \left( \frac{\tilde{I}}{I} \right)^2 \frac{I R}{T} = \left( \frac{\tilde{I}}{I} \right)^2 \frac{U_3}{T}. \quad (1.7)$$

Коефіцієнт теплопровідності визначають із співвідношення

$$\chi = \frac{\alpha^2 \sigma}{Z}. \quad (1.8)$$

Щоб виконати оцінку похибок вимірювань, необхідно виразити основні термоелектричні параметри через величини, що вимірюються.

Враховуючи, що  $\sigma = \frac{1}{R_s}$  та  $R = \frac{U_3}{I}$  маємо

$$\sigma = \frac{I}{U_3 S}. \quad (1.9)$$

Із виразів (1.7) і (1.8) можна стверджувати, що похибки обчислення термо-е.р.с. ( $\alpha$ ) та електропровідності ( $\sigma$ ) залежать, в основному, від похибок вимірювальних приладів та похибок вимірювання геометричних розмірів зразків. Вони складають близько 0,5% при вимірюванні напруги, струму чи температури та 1-2% при вимірюванні геометричних розмірів. Це означає, що коефіцієнт термо-е.р.с. ( $\alpha$ ) та питома електропровідність ( $\sigma$ ) можуть бути визначені з точністю 3-4%.

Підставляючи (1.6), (1.7) та (1.9) в (1.8) отримаємо

$$\chi = \frac{\tilde{I}^4 U_3}{I^3 T S} \frac{1}{2 \left( \frac{U_1}{U_3} - 1 \right)}. \quad (1.10)$$

З (1.6) та (1.10) видно, що для оцінки похибки термоелектричної добротності ( $Z$ ) та теплопровідності ( $\chi$ ) необхідно оцінити точність

величини  $f = \left( \frac{U_1}{U_3} - 1 \right)$ .

Аналіз показує, що

$$\frac{\Delta f}{f} \leq 2 \frac{\Delta U_3}{\alpha \Delta T}. \quad (1.11)$$

Оцінимо величину  $\Delta T$  із рівняння теплового балансу (11). Врахуємо, що середнє значення коефіцієнта термо-е.р.с. для термоелектричних напівпровідників порядку (200–400) мкВ/К, середнє значення

теплопровідності –  $0,02 \frac{\text{Вт}}{\text{см} \cdot \text{К}}$ , геометричні розміри вимірювальних

зразків, як правило, складають  $l \approx 1 \text{ см}$ ,  $S \approx 0,2 \text{ см}^2$ , а струм  $I \approx 0,1 \text{ А}$ . Тоді, за  $T = 77 \text{ К}$  маємо  $\Delta T \approx 0,2 \text{ К}$ , а за  $T = 900 \text{ К}$  –  $\Delta T \approx 2,5 \text{ К}$ .



Підставивши отримані дані для  $\Delta T$  і похибку вимірювання  $\Delta U_3 \approx 1 \text{ мкВ}$  в (1.11) маємо, що  $\frac{\Delta f}{f} \approx (0,5 \div 5)\%$ .

Із врахуванням (1.6) і (1.10) це означає, що термоелектрична добротність ( $Z$ ) може бути визначена з точністю до 5,5 %, а теплопровідність ( $\chi$ ) – до 12,5%.

#### 1.2.6. Метод з радіаційним екраном

Одним із простих є абсолютний метод, при якому втрати тепла за рахунок випромінювання знижуються шляхом використання радіаційних екранів, а частина вираховується. Схема здійснення цього методу зрозуміла із рис.11. Зразок 1 із нагрівачем 2 закріплюються на основі приладу 3, що є холодильником. Над зразком і нагрівачем розташовується екран 4, по всій поверхні якого температура стала. Підрахунок втрат на випромінювання проводиться відносно цієї температури.

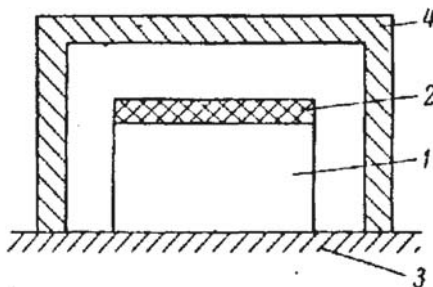


Рис.11. Схема установки з радіаційним екраном

При використанні радіаційних екранів оптимальним є таке їхнє розташування, коли щілина між випромінюючими поверхнями і екранами мала у порівнянні з геометричними розмірами зразка і нагрівача. Екрани повинні бути виготовлені із матеріалів, що добре відбивають. Проте уздовж щілини, утвореної бічною поверхнею зразка, на якій є градієнт температури, і екраном з'являється потік енергії випромінювання паралельно зразку. Оцінка його для реального випадку свідчить, що при температурі приблизно 1000 К він може досягати 30-50 % від теплового потоку через зразок.

Якщо врахувати, що з  $1 \text{ см}^2$  поверхні з коефіцієнтом випромінювання 0,5 від абсолютно чорного тіла втрачається майже  $6 \cdot 10^{-3} \text{ кал/с}$  при перепаді в 1 К (при  $T=1000^\circ\text{K}$ ), стає зрозумілим, з якою обережністю слід використовувати такі методи в області високих температур. Велика складність цього методу полягає в тому, що для більшості матеріалів невідомі інтегральні коефіцієнти випромінювання.

#### 1.2.7. Метод радіального теплового потоку

До числа абсолютних відноситься і метод радіального теплового потоку. З усіх стаціонарних методів вимірювання теплопровідності при високих температурах радіальний метод є, в принципі, найнадійнішим через відсутність в ньому втрат тепла. Ефективний тепловий потік визначається в цьому методі простіше (рис.12) [16]. Уздовж осі циліндри-

чного зразка поміщається нагрівач, що створює градієнт температури в радіальному напрямку. Останній вимірюється двома термопарами, розташованими вздовж радіуса. Теплопровідність обчислюється за такою формулою:

$$\chi = q \cdot \ln(r_1/r_2) / 2\pi(T_1 - T_2) \quad (1.12)$$

де  $q$  – електрична потужність на одиницю довжини нагрівача;  $r$  – відстань від центру зразка до термопар;  $T$  – температура в цій точці.

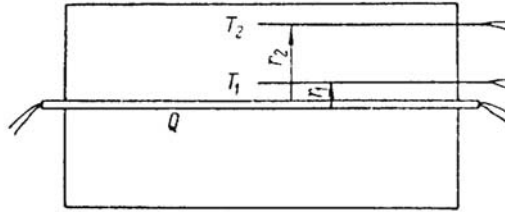


Рис.12. Схема установки з використанням радіального теплового потоку  
 $Q$  – нагрівач;  $T_1$  і  $T_2$  – термопари

Для того, щоб збурення температурного поля, внесеного кінцями зразка, не перевищували 2-3%, необхідно, щоб відношення довжини зразка  $L$ , до діаметра  $d$  рівнялося  $L/d \approx 4$ . Цю жорстку умову можна поліпшити шляхом використання розрізних зразків (рис.13). Таким шляхом створюється значний тепловий опір у поздовжньому напрямку і поліпшується розподіл температури в центральній частині 2. Допоміжні циліндри 1, 3 можна виготовляти і з іншого матеріалу із близьким значенням величини теплопровідності і температурного її ходу. Проте необхідні розміри зразків залишаються достатньо великими. Це пов'язано з тим, що вздовж радіуса необхідно розмістити дві термопари, на відстані 5-6 мм одна від одної. Отже зробити зразок діаметром менше 2 см складно.

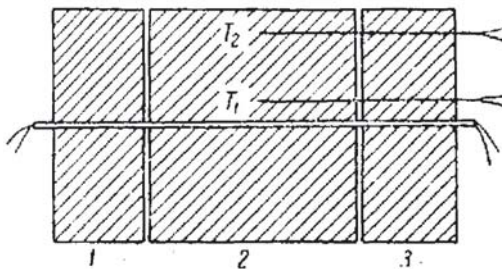


Рис.13. Схема установки з використанням радіального теплового потоку зі складеним зразком

Основна похибка в абсолютній величині теплопровідності виникає внаслідок неточності вимірювання відстані від осі зразка до термопар. Вона може легко досягати великих значень – 10-20%. Таким чином, абсолютна величина одержуваних значень теплопровідності повинна контролюватися іншим методом.

У випадку використання тільки двох термопар можуть виникнути помилки і у температурному ході  $\chi$  з двох причин:

1. Зміна контакту нагрівача зі зразком і пов'язане з цим збурення симетрії температурного поля. Це призводить до зміни розмірів розрахункового теплового потоку.

2. Невеличкі зміни в розміщенні внутрішньої термопари помітно спотворюють вимірювану температуру. Це пов'язано зі значним градієнтом температури на довжині, яка рівна розміру спаю термопари.

Таким чином, задача кріплення термопар і нагрівача в даному методі має свої практичні складності. Зразок із нагрівачем і термопарами є основною частиною вимірювальної схеми (установки), яку треба монтувати для проведення кожного нового вимірювання. Цей істотний недолік радіального методу усувається, якщо використовувати зразок, розрізаний по осі циліндра на дві половини. У цьому випадку установка нагрівача і термопар значно спрощується і вони можуть бути використані для вимірювання декількох зразків [17].

При вимірюваннях радіальним методом термопари розташовуються перпендикулярно градієнту температури, що забезпечує правильність їхніх показів. Це є одна із переваг радіального методу поряд із можливістю створення таких умов, при яких випромінювання з поверхні нагрівача мале. Це необхідно при вимірюванні теплопровідності речовин, прозорих в інфрачервоній області спектра. При високій температурі потік електромагнітного випромінювання крізь такі зразки може зрівнятися з потоком енергії, що виникає за рахунок теплопровідності ґратки, і навіть перевищити його. Мала поверхня нагрівача дає можливість усунути цей додатковий механізм теплопровідності.

Безсумнівно, що при температурах, що перевищують 1000-1200°K, радіальний метод є в тих або інших модифікаціях основним.

Вимірювання температур при цьому проводиться високотемпературними термопарами або оптичними пірометрами.

### 1.3. Метод Кольрауша

Більшість теплових втрат при абсолютному методі вимірювання теплопровідності відбувається безпосередньо в нагрівнику. Тому Кольрауш [18] запропонував метод, який може бути застосований до провідників електричного струму, коли джерелом тепла є електричний струм, що протікає через зразок. Цей метод, який був поліпшений Єгером і Діксельхорстом [19], застосував також до напівпровідників Біркхольц [20].

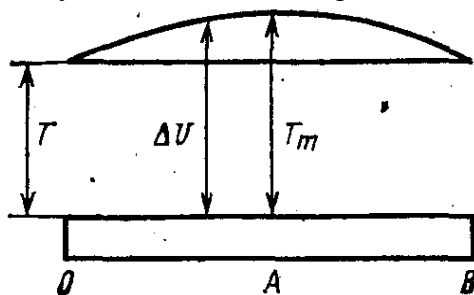


Рис. 14. Схема методу Кольрауша [18]

Теорія методу полягає в наступному. Розглянемо зразок у вигляді циліндричного стержня (рис.14) довжиною  $2L$  і перетином  $s_{зр} = \pi R_{зр}^2$ . Зразок закріплений у торцях між двома шайбами, що є одночасно струмопровідниками, і розташований всередині циліндричної печі, внутрішні стінки якої радіусом  $R_{п}$  мають постійну температуру  $T_{п}$ . Для виключення можливості тепловідведення конвекцією і випромінюванням простір між зразком і пічкою заповнено теплоізоляцією з коефіцієнтом теплопровідності  $\chi_{із}$ . В одній з конструкцій використовувався для теплоізоляції вакуум, але в цьому випадку за наявності теплових втрат випромінюванням не існує точного розв'язку рівняння теплопровідності, і отримані значення були досить достовірні (похибка не перевищувала 10 %) тільки до температур близько  $400^{\circ}\text{C}$ .

Температура кінців зразка, через який тече струм, підтримуються на рівні заданої. При цьому температура середньої частини зразка підвищується до тих пір, поки швидкість нагрівання за рахунок електричного струму не зрівняється із швидкістю передачі тепла до кінців зразка. Величина підвищення температури при даному градієнті потенціалу уздовж зразка залежить від його електричних і теплових властивостей. Чим вище електропровідність, тим більше електричний струм, а, отже, тим більше зростає температура. З іншого боку, висока теплопровідність прагне зменшити підвищення температури. Температури  $T_1$ , і  $T_2$  в будь-яких двох точках зразка пов'язані з різницею потенціалів  $(V_2 - V_1)$  рівнянням

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\chi}{\sigma} dT + \frac{1}{2}(V_2 - V_1)^2 + A(V_2 - V_1) + B = 0, \quad (1.13)$$

де  $\sigma$  – електропровідність, а  $A$  і  $B$  – дві сталі інтегрування. Тут є три невідомих, так що необхідно провести вимірювання в трьох різних точках. Зазвичай одна з цих точок береться посередині зразка, а дві інші – на рівних відстанях по обидва боки від неї. Зважаючи на симетрію всієї системи, температури  $T_1$  і  $T_3$  в двох останніх точках повинні бути рівні. Можна показати, що

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\chi}{\sigma} dT = \frac{1}{8}(V_3 - V_1)^2. \quad (1.14)$$

Досліджуючи телурид вісмуту, Біркгольд виявив, що в цьому випадку положення ускладнювалося внутрішнім ефектом Пельтьє, викликаним недостатньою однорідністю зразка, а також втратами на випромінювання. Термоелектричні ефекти виключалися зміною напрямку струму або використанням змінного струму. Для визначення втрат на випромінювання кінці зразка нагрівалися, а весь прилад зовні підтримувався при кімнатній температурі. В результаті втрат на випромінювання з поверхні центр зразка мав більш низьку температуру, ніж його кінці; за розподілом температури в цьому випадку обчислювалася випромінювальна здатність речовини.

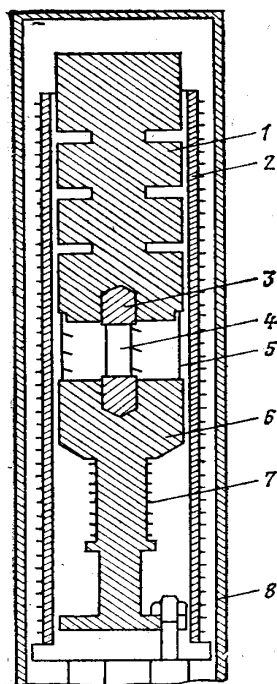


Рис.15. Установка для вимірювання теплопровідності методом Кольрауша [20]

Схема найбільш простої і прийнятної конструкції установки для визначення теплопровідності методом Кольрауша подана на рис.15. Досліджуваний зразок 4 закріплюється між двома струмопровідними мідними шайбами 3, у які впресовані вставки 6 з нержавіючої сталі. Зроблено це для миттєвого тепловідведення, що забезпечується використанням міді, і запобіганням від хімічної взаємодії з нею матеріалу при високих температурах. Шайба 6 обладнана електронагрівачем 7 для вирівнювання температур торців зразка і створення перепаду температур при зміні термо-е.р.с., а вся установка оточена загальною фоновною піччю 7. Для зручності розміщення теплоізоляції зразок поміщений в охоронне кільце 5. Весь прилад встановлюється в герметичному корпусі 1, що дозволяє йому відкачувати і проводити вимірювання середовища інертного газу. Важливою є можливість ліквідації асиметрії вимірювального пристрою, що досягається підбором глибини виточок на верхній шайбі під час попередніх вимірювань.

У зразку за допомогою штифтів встановлювалися три вимірювальні термопари і симетрично їм – три термопари на охоронному кільці. Установка дозволяє проводити одночасні вимірювання термо-е.р.с., електропровідності і теплопровідності.

Електрична і вимірювальна схеми установок, що працюють за методом Кольрауша, досить прості. Похибка вимірювання методом Кольрауша є найменшою і може бути доведена до 3-5% при високих температурах. Діапазон температур при вимірюваннях цим методом становить 0-1000°C. Недоліком методу Кольрауша є наявність теплоізолятора між зразком і екранним нагрівачем, який в умовах тривалої дії опромі-

нення і високих температур може неконтрольовано чином змінювати свої властивості. Крім того, метод Кольрауша накладає ряд важко виконуваних обмежень на геометрію зразка і теплопровідність матеріалу теплоізоляції.

Необхідно відзначити, що точність одержуваних результатів значною мірою залежить від точності вимірювання температури, абсолютна похибка яких не повинна перевищувати  $0,2^\circ\text{K}$ . Тому експеримент варто проводити за якомога більшої різниці температур екрана і зразка, що може бути досягнуто за рахунок оптимального вибору діаметра екрана і параметрів газу, який заповнює установку.

#### 1.4. Метод динамічного калориметра

Теплова схема калориметра показана на рис.16 [21].

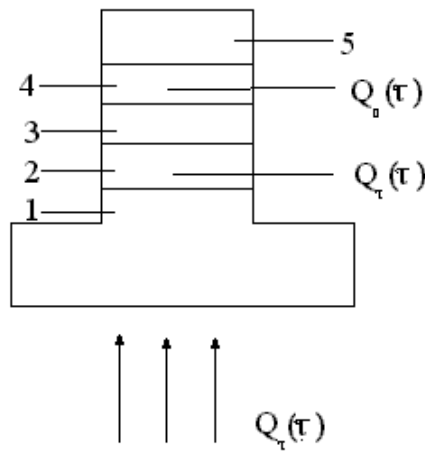


Рис.16. Теплова схема динамічного калориметра [21]

Досліджуваний зразок 4, контактна пластина 3 і стержень 5 монотонно розігріваються тепловим потоком  $Q(\tau)$ , що поступає від основи 1. Тепловий потік  $Q_T(\tau)$ , що проходить через середній переріз пластини 2, частково поглинається нею і йде далі на розігрів пластини 3, зразка 4 і стержня 5.

Для будь-якого рівня справедливі формули:

$$Q_0(\tau) = V_0 S / P = (0,5C_0 + C_c) b, \quad (1.15)$$

де  $Q_0(\tau)$  – тепловий потік, що проходить через зразок і поглинається стержнем, Вт;  $V_0$  – перепад температури на зразку, К;  $P$  – тепловий опір між стержнем і контактною пластиною,  $\text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{Вт}$ ;  $C_0$  – повна теплоємність зразка, Дж/К;  $C_c$  – повна теплоємність стержня, Дж/К;  $b$  – швидкість розігріву вимірювальної комірки, К/с;  $S$  – площа поперечного перерізу зразка,  $\text{m}^2$ .

$$Q_T(\tau) = K_T V_T = (0,5C_T + C_n + C_0 + C_c) b, \quad (1.16)$$

де  $Q_T(\tau)$  – тепловий потік, що проходить через середній переріз пластини 2, Вт;  $K_T$  – коефіцієнт пропорційності, що характеризує ефективну теплову провідність пластини 2, Вт/К;  $V_T$  – перепад температури на пластині 2, К;  $C_T$  – повна теплоємність пластини 2, Дж/К;  $C_n$  – повна те-

плоємність контактної пластини 3, Дж/К.

Тепловий опір між стержнем і контактною пластинною визначається за формулою:

$$P=P_0+P_k, \quad (1.17)$$

де  $P_0$  – тепловий опір зразка,  $m^2 \cdot K/Vt$ ;  $P_k$  – поправка, що враховує тепловий опір контакту,  $m^2 \cdot K/Vt$ .

Тепловий опір визначається за формулою:

$$P_0=h/\chi, \quad (1.18)$$

де  $h$  – висота зразка, м;  $\chi$  – теплопровідність зразка, Вт/м·К.

На основі формул (5)-(8) одержані робочі розрахункові формули для теплового опору зразка і його теплопровідності:

$$P_0=(V_0S(1+\delta_c)/V_TK_T)-P_0, \quad (1.19)$$

де  $\delta_c$  – поправка, що враховує теплоємність зразка.

$$\delta_c=C_0(C_0+C_c)/2, \quad (1.20)$$

де  $C_0$  – повна теплоємність досліджуваного зразка, Дж/К;  $C_c$  – повна теплоємність стержня, Дж/К.

$$C_0=c_0(T)m_0, \quad (1.21)$$

де  $c_0(T)$  – орієнтовне значення питомої теплоємності зразка, Дж/кг·К,  $m_0$  – маса зразка, кг.

$$C_c=c_m(T) m_c, \quad (1.22)$$

де  $c_m(T)$  – питома теплоємність міді, Дж/кг·К;  $m_c$  – маса стержня, кг;  $K_T$  – теплова провідність пластин тепломіра, Вт/К.

Значення теплопровідності зразка визначається за формулою:

$$\chi=h/P_0. \quad (1.23)$$

Цей метод відноситься до стаціонарних порівняльних методів вимірювання теплопровідності. Точність вимірювання складає десь близько  $\pm 10\%$ .

## II. Динамічні та періодичні методи

Динамічні або нестационарні методи визначення теплопровідності, як правило, дозволяють безпосередньо виміряти температуропровідність, а шукана величина обчислюється з врахуванням відомої теплоємності і густини. Викликає інтерес нестационарний метод, який дозволяє безпосередньо визначити теплопровідність і широко застосовується з цією метою для кімнатних і низьких температур в різних модифікацій. Він відомий як метод А.В. і А.Ф. Іоффе [22].

### 2.1. Метод А.В. і А.Ф. Іоффе

А.В. Іоффе і А.Ф. Іоффе [23, 24] розуміли, що вимірювання теплоємності в умовах рівноваги більш точні, ніж вимірювання в нерівноважному стані, проте вони вирішили застосувати останній із вказаних метод, оскільки при цьому істотно зменшувався час, необхідний для проведення необхідної кількості вимірювань. Були вжиті заходи для виключення або зменшення звичайних джерел похибок. Автори стверджують, що отримані на їх приладі дані вірні з точністю 3-5%. Цей метод швидше підходить для поганих, ніж для добрих провідників тепла. Схема приладу була показана на рис.17. Досліджуваний зразок 3 був блоком з плоскопаралельними поверхнями. Він затискався між двома

мідними блоками 2 і 5 за допомогою вертикального гвинта 1. Гвинт закріплювався в кришці приладу, яка була ізольована від нижнього блоку метилметакрилатовими стінками 6. Мідно-константанові термопари 7 вводилися в мідні блоки 2 і 5 поблизу зразка 3. Тонка пластинка слюди 4 була розташована між зразком 3 і нижнім блоком 5 для електроізоляції. Термопари могли з'єднуватися диференціальним способом для вимірювання різниці температур.

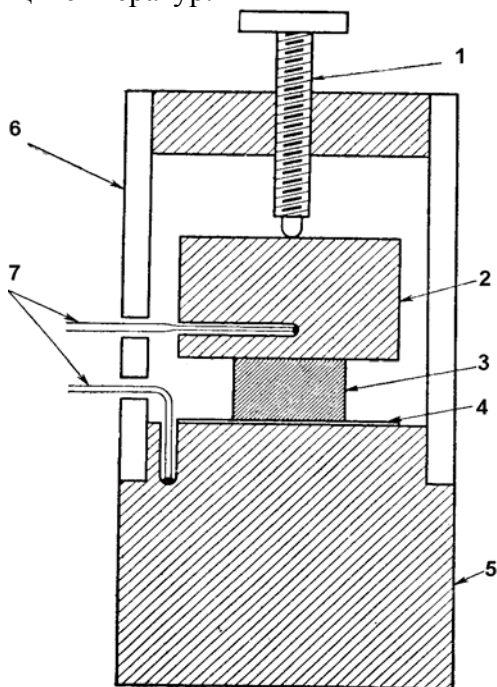


Рис.17. Прилад А.В. Іоффе і А.Ф. Іоффе для вимірювання теплопровідності динамічним методом [23]

Спочатку у всіх точках приладу підтримувалася одна і та ж температура. Потім нижній блок занурювався в охолоджуючу ванну, і різниця температур між блоками та абсолютна температура одного з них безперервно реєструвалися. Швидкість, з якою тепло відбиралося від верхнього блоку з теплоємністю  $C_2$  і температурою  $T_2$ , дорівнювала  $C_2 dT_2/dt$ , де  $t$  – час. В ідеальному випадку ця величина повинна бути рівною  $\chi(T_2 - T_1)A/l$  для зразка з теплопровідністю  $\chi$ , площею поперечного перетину  $A$  і завдовжки  $l$ ;  $T_1$  – температура нижнього блоку. Таким чином, у можна визначити  $\chi$ .

Проте деяка частина тепла, яка потрапляє до нижнього блоку, виходить з самого зразка, а не з верхнього блоку. Відповідна поправка була введена додаванням до  $C_2$  частини теплоємності  $C_S$  зразка. Це означає, що повинна бути відомою питома теплоємність напівпровідника, проте на практиці  $C_2$  набагато більше  $C_S$ , так що останню величину необов'язково визначати з великою точністю.

Потрібно ввести також поправку на перехід тепла від верхнього блоку до стінок приладу. Оскільки прилад знаходився не у вакуумі, то на ньому могла конденсуватися водяна пара з повітря, проте автори до-



вели, що цей ефект дуже малий. На інші побічні процеси передачі тепла необхідно вводити поправку в декілька відсотків, яка визначається вимірюванням різниці температур між блоками, коли вже була досягнута рівновага. При цьому тепло, проходячи через зразок, рівно теплу, яке передається верхньому блоку від стінок. Бічні втрати тепла могли б бути зменшені відкачуванням приладу і підтримкою навколишнього середовища при температурі, яка не надто відрізняється від температури холодної ванни.

Перенесення тепла між двома мідними блоками шляхом конвекції було понижено максимальним зменшенням об'єму повітря всередині приладу. Величина конвекції принаймні зменшувалася, оскільки нижній блок був холоднішим. Тепло, яке проходить через оточуючий зразок повітря, визначалося заміною зразка паперовим блоком з дуже низькою відомою теплопровідністю.

Важливо було добитися, щоб різниця температур між термopарами дійсно відповідала різниці температур між кінцями зразка. Іншими словами, теплові опори на контактах повинні бути дуже малі. Автори добилися добрих контактів, заповнюючи зазори між поверхнями галієм, амальгамою, гліцерином або маслом. Необхідно також внести невелику поправку на теплоопір ізолюючої слюдяної пластинки. Були вжиті заходів, щоб між поверхнями мідних блоків і термopарами не було помітних теплових градієнтів.

Пізніше прилад, створений А.В. Іоффе і А.Ф. Іоффе, був вдосконалений для більш точного вимірювання теплопровідності напівпровідників при кімнатній температурі [24]. В новому приладі бічні стінки були виконані у вигляді мідного циліндру, в якому температура підтримується такою ж як і у верхньому блоці. У такий спосіб усувалися бічні втрати тепла.

Теорія методу А.В. Іоффе і А.Ф. Іоффе була розвинута Кагановим [25] і Сванном [26]. Особливістю цієї теорії є обмежений інтервал часу, протягом якого можна проводити вимірювання і достатньо точні результати. Швидкість зміни температури з часом не слід вимірювати відразу після того, як нижній блок поміщається в охолоджуючу ванну. Не варто продовжувати вимірювань і тоді, коли температури обох блоків стають майже однаковими. В роботі Каганова цьому питанню надається особлива увага.

Повне рівняння, яке можна застосовувати в обмежений проміжок часу, має вигляд

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{(T_2 - T_1)\chi}{(C_2 + C_s/3)}(1 + a' - a'') \quad (2.1)$$

де  $a'$  і  $a''$  – малі поправки, залежні відповідно від теплопровідності навколишнього повітря і теплоопору контактів.

## 2.2. Зондові методи

Зондові методи базуються на розгляді поширення теплоти в досліджуваному зразку, який має вигляд необмеженого середовища, температурне поле якої прийнято рівномірним [27-29]. Всередину зразка вво-

диться джерело тепла – зонд у вигляді пластини, кулі або циліндра, який поділяє все тіло на два напівпростори. При цьому обов'язково повинна виконуватися умова, згідно якої зонд має малий визначальний розмір (товщину або радіус) в порівнянні з розміром вимірювального зразка. В процесі експерименту проводиться вимірювання температури в деякій точці, віддаленій від зонда на фіксовану відстань. При цих умовах маємо

$$T(x\tau) - T_{\text{поч}} = \frac{Q_0}{2\sqrt{\pi a_T \tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a_T \tau}\right), \quad (2.2)$$

де  $a_T$  – температуропровідність зразка;  $T_{\text{поч}}$  – температура зразка до початку досліду;  $Q_0$  – тепловий імпульс від зонда;  $x$  – відстань між зондом і вимірювачем температури.

Температура в точці  $x$  змінюється за таким законом: після миттєвої подачі теплового імпульсу вона поступово збільшується, досягаючи максимуму в момент часу  $\tau_{\text{макс}}$ , а потім поступово знижується, знову наближаючись до  $T_{\text{поч}}$ . Якщо диференціювати рівняння (15) за часом і прирівняти його до нуля, то умови оптимуму будуть виражені так:

$$\text{для пластинчастого зонда } a_T = \frac{x^2}{2\tau_{\text{макс}}};$$

$$\text{для циліндричного зонда } a_T = \frac{R^2}{4\tau_{\text{макс}}};$$

$$\text{для кульового зонда } a_T = \frac{R^2}{6\tau_{\text{макс}}}.$$

Як видно, характерним для цього методу є точна фіксація часу, що відповідає максимальній температурі, а не визначення її абсолютного значення. Основними труднощами застосування методу і, відповідно, основними джерелами похибок вимірювань є необхідність створення рівномірного температурного поля, який, зазвичай легше всього досягається використанням зразків великих розмірів, точний час відліку подачі теплового імпульсу, для чого цей процес повинний бути теоретично миттєвим, і точне визначення  $\tau_{\text{макс}}$ , що особливо складно в зразках з розмитим максимумом.

В основі зондового методу визначення температуропровідності лежить вимірювання швидкості нагрівання зразка з малою теплоємністю (для більш чітко вираженого максимуму температури при  $\tau_{\text{макс}}$ ). Вимірювання швидкості нагрівання проводиться за допомогою диференціюючого трансформатора. Припустивши відсутність теплових втрат від зразка і сталості його контакту з джерелом тепла, температуропровідність напівпровідника визначається з виразу  $a_T = \frac{0,165L^2}{\tau_{\text{макс}}}$ , де  $L$  – довжина зразка.

Метод застосовувався як відносний через наявності цілого ряду поправок, які в умовах експерименту важко усунути [30].

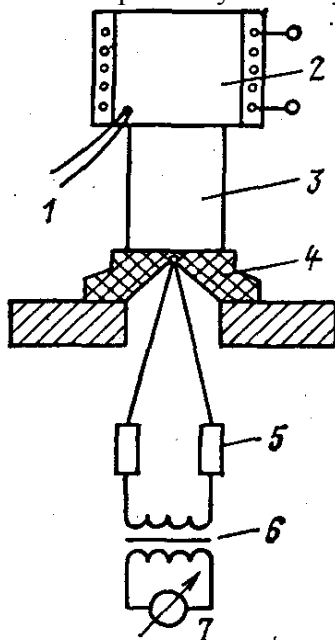


Рис.18. Схема вимірювання температуропровідності динамічним методом [27]

Принципова схема установки зображена на рис.18. Зразок 3 встановлюється на тонкій ебонітовій або плексигласовій підставці 4 зі впаяною у неї термопарою, спай якої пришліфований разом з поверхнею цієї підставки. Холодні кінці термопари для підтримки сталості температури підключаються до масивних мідних циліндрів 5. Термопара включається в первинну обмотку диференціюючого трансформатора 6, у вторинну обмотку якого включений гальванометр 7. Холодильники у вигляді масивних мідних стаканів з водою і термометрами служать для швидкого приведення зразка і підставки у вихідне положення з постійною температурою. Нагрівачем є мідний циліндр 2 з термопарою 1, яка фіксує його температуру. Для зменшення контактного теплового опору торці зразка змочуються гліцерином або маслом.

Основні похибки вимірювання виникають через теплові втрати, інерційність гальванометра і можливу нелінійність диференціюючого трансформатора. Тарувальні вимірювання показали, що установку можна використовувати в інтервалі вимірювальних температур від 0 до 60°C для зразків, виготовлених у формі циліндра діаметром від 8 до 14 мм.

У виготовленому приладі вимірювачем температури служить термопара залізо-константан з діаметром віток 0,1 мм; нагрівач виготовлений у вигляді мідного циліндра діаметром 50 і висотою 130 з обмоткою, з'єднаною з автотрансформатором. Термопара включається в ланцюг первинної обмотки диференціюючого трансформатора. Останній краще виготовляти із осердям з Ш-подібного пермалою. При цьому бажано екранувати прилад від наводок. У вторинну обмотку трансформатора може бути включений дзеркальний гальванометр типу М-21 або М-195.

Вимірювання можуть проводитись на зразках малих розмірів, що дуже зручно при дослідженні напівпровідників.

Відомі і інші модифікації зондового методу для визначення температуропровідності, зокрема метод Гріна і Коулса. Грін і Коулс [31] виявили, що в джерелі тепла зручніше використовувати ефект Пельтьє, а не ефект Джоуля. У їх приладі струм через термопару великого поперечного перерізу (що складається з телуриду вісмуту р- і n-типу) періодично змінював свій напрям, тож спай, що контактував з одним кінцем зразка, то нагрівався, то охолоджувався. Ефектом Джоуля не можна повністю знехтувати, проте, пропускаючи в охолоджуючу частину циклу дещо більший струм, можна добитися того, щоб середня передача тепла у зразку була рівна нулю. При цьому середня температура залишається постійною. Інша перевага використання ефекту Пельтьє для створення температурних хвиль полягає в тому, що вхідна хвиля є майже симетричною. Внаслідок цього парні гармоніки, зокрема друга, стають дуже малими, що сприяє створенню помітної синусоїдальної температурної хвилі неподалік джерела.

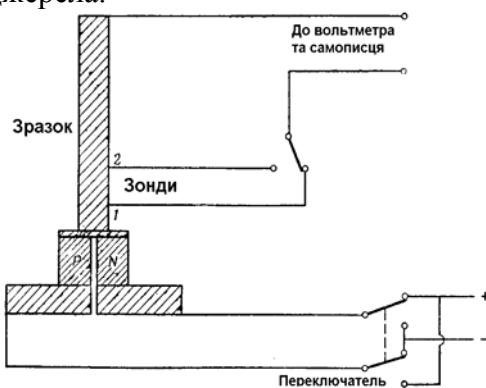


Рис.19. Прилад Гріна і Коулса для вимірювання коефіцієнта теплової дифузії [31]

Схема приладу Гріна і Коулса була показана на рис.19. Новим тут є використання термоелектричного ефекту самого зразка для вимірювання різниці температур. Зонди з хромелевого дроту діаметром 0,05 мм були припаяні до зразка в точках 1 і 2 і на другому його кінці, де зберігалася постійна температура. Термоелектрична напруга між кожним з нижніх зондів і верхнім кінцем зразка служила відносною мірою різниці температур. Оскільки зразок був напівпровідником, то його термо-е.р.с. була істотно більшою термо-е.р.с. будь-якого металу, що застосовується в термопарах. Отже, використання зразка як термометра підвищує чутливість методу.

Грін і Коулс проводили вимірювання на телуриді вісмуту, коефіцієнт теплової дифузії якого при кімнатній температурі рівний приблизно  $0,014 \text{ см}^2/\text{с}$ . Вони використовували період 30 сек і знайшли, що температурна хвиля була істотно синусоїдальною вже на відстані приблизно 5 мм від джерела тепла попри те, що останній генерував пилкоподібну хвилю. Відстань між зондами 1 і 2 була рівною 8 мм. При цьому відношення амплітуд було близько 9:1, а різниця фаз складала більше 2 рад.

### 2.3. Метод Ангстрема

Ангстрем [32] розвинув метод, в якому шляхом додавання до одного кінця зразка періодичного джерела тепла визначався коефіцієнт теплової дифузії  $k_d$ . Коефіцієнт  $k_d$  рівний  $\chi\rho C$ , де  $\rho$  – густина, а  $C$  – питома теплоємність. Отже, вимірюючи коефіцієнт теплової дифузії, можна визначити теплопровідність, якщо відома густина і питома теплоємність (див. також [33]).

Припустимо, що на одному кінці дуже довгого бруска температура змінюється за синусоїдальним законом з періодом  $(2\pi/\omega)$ . Температурні хвилі, що виходять з цього кінця, ослаблюються у міру їх просування уздовж бруска. Вважатимемо, що відношення амплітуд хвилі у двох точках, розділених між собою відстанню  $l$ , рівно  $\alpha$  ( $\alpha > 1$ ). Оскільки хвиля рухається з кінцевою швидкістю, то між цими двома точками існує різниця фаз  $\beta$  ( $\beta > 0$ ). Якщо немає втрат тепла через бічну поверхню зразка, то коефіцієнт теплової дифузії може бути визначений за величиною  $\alpha$  або  $\beta$

$$k_d = \frac{\omega l^2}{2 \ln^2 \alpha} = \frac{\omega l^2}{2\beta^2}. \quad (2.3)$$

Проте в більш загальному випадку, коли є, наприклад, випромінювання з поверхні,  $k_d$  вже не може бути виражений тільки через  $\alpha$  або  $\beta$ , але можна показати, що

$$k_d = \frac{\omega l^2}{2\beta \ln \alpha}. \quad (2.4)$$

Таким чином, вимірюючи обидві величини  $\alpha$  і  $\beta$ , можна визначити коефіцієнт теплової дифузії, навіть якщо є істотні втрати тепла через бічну поверхню. Звідси випливає, що цей метод може бути особливо корисний при температурах вище кімнатної, коли ефект випромінювання стає найістотнішим. Метод має ту перевагу, що він не вимагає ідеального теплового контакту між джерелом тепла і зразком.

На практиці важко створити джерело з синусоїдальною зміною температури. Проте навіть при прямокутній формі початкової хвилі до зміни температури в даній точці можна застосувати Фур'є-аналіз і виділити основну частоту. В усякому разі більш високі гармоніки дуже швидко затухають.

Ніі [34, 35] виміряв коефіцієнт теплової дифузії телуриду свинцю і телуриду вісмуту, використовуючи прилад, зображений на рис.20. Нижній кінець зразка припаювався до мідного штирка, обвитого дротом нагрівача. Струм через нагрівач то вмикався, то вимикався, причому тривалість кожного стану була однаковою. Температура в точках 1 і 2 безперервно реєструвалася. Зразок був достатньо довгий, так що кінець, віддалений від джерела тепла, мав весь час постійну температуру.

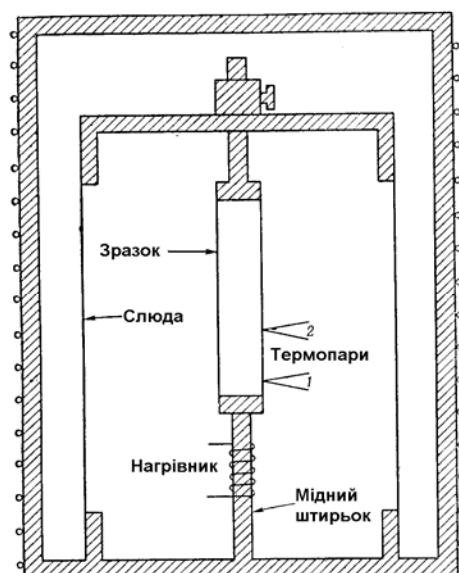


Рис.20. Прилад Ніі [34] для вимірювання теплової дифузії за методом Ангстрема

#### 2.4. Метод Хармана

Інтерес, що проявляється до вимірювань теплопровідності, був викликаний необхідністю знати цю величину для тих напівпровідників, які застосовуються в термоелектричних холодильниках і генераторах [36]. Дуже зручна експериментальна установка для цих речовин була створена Харманом [37]. Він довів, що не тільки теплопровідність, але і термо-е.р.с. і електроопір можуть бути виміряні в одному приладі.

В методі Хармана градієнт температури вздовж зразка створюється за допомогою ефекту Пельтьє. Коли струм тече через зразок, затиснений між металевими контактами, один його кінець нагрівається, а інший охолоджується. Якщо струм достатньо малий, то джоулівським теплом можна нехтувати; Пельтьє тепло, що виділяється або поглинається в ефекті, залежить від першого ступеня струму, тоді як джоулівське тепло залежить від квадрату струму. Щоб можна було отримати достатню різницю температур між кінцями зразка, необхідно, щоб він мав достатню високий параметр ефективності  $Z$ , який звичайно визначається як  $\alpha^2 \sigma / \chi$ , де  $\alpha$  – термо-е.р.с., а  $\sigma$  – електропровідність.

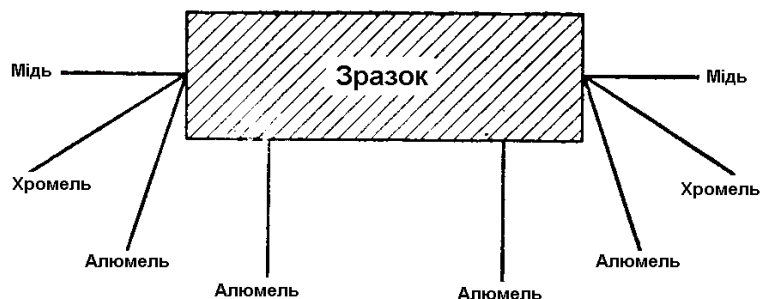


Рис.21. Схема вимірювання теплопровідності термоелектричних матеріалів за методом Хармана [37]

В реальному приладі мідні струмові виведення і хромель-алюмелеві термопари припаювалися до кінців прямокутного зразка, як показано на рис.21. Пара алюмелевих зондів під'єднувалася до поверхні зразка точковою зваркою.

Насамперед через зразок пропускався певний змінний струм і вимірювалася різниця потенціалів між алюмелевими зондами і між алюмелевими дротинами термопар. Ці вимірювання дозволяли визначити електроопір між зондами і між контактами (включаючи опір контактів). Використовування змінного струму виключало можливість створення градієнта температури внаслідок ефекту Пельтьє.

Потім через зразок пропускався постійний струм  $i$ , після встановлення рівноваги, вимірювалася різниця температур між його кінцями. Ефект Пельтьє створює тепло із швидкістю  $\pi I$ , де  $\pi$  – коефіцієнт Пельтьє, а  $I$  – сила струму. Це тепло переноситься зі швидкістю  $\chi(\Delta T)A/l$ , де  $\Delta T$  – різниця температури між кінцями зразка,  $A$  – площа поперечного перерізу, а  $l$  – довжина зразка. Згідно з першим законом термоелектрики Кельвіна,  $\pi = \alpha T$ , де  $\alpha$  – термо-е.р.с., так що

$$I\alpha T = \frac{\chi \Delta T A}{l} \quad (2.5)$$

Термо-е.р.с. визначалася вимірюванням різниці потенціалів між кінцями зразка після встановлення постійної різниці температур  $\Delta T$ . Віднімаючи від цієї величини різницю потенціалів, що виникає внаслідок електроопору зразка, ми одержуємо термоелектричну напругу  $\alpha \Delta T$ . Слід помітити, що ця процедура дає термо-е.р.с. відносно алюмелю. Щоб отримати величину  $\alpha$ , яка підставляється в рівняння (2.5), потрібно ще додати термо-е.р.с. алюмелю відносно міді.

Теплопровідність, виміряна цим методом, узгоджується з результатами, отриманими іншими методами, якщо було вжито відповідних заходів обережності. Зразок повинен поміщатися у з відкачаним повітрям для запобігання теплових втрат шляхом конвекції і провідності повітря. Крім того, струмові виведення повинні бути достатньо тонкими, щоб через них не було помітного тепловідводу. Було знайдено, що для зразка телуриду вісмуту завдовжки 2 см і площею поперечного перерізу від 0,1 до 0,2 см<sup>2</sup> щонайбільше застосовний струм від 20 до 40 мА.

Згодом Харман із співробітниками [38] розширила теорію цього методу з урахуванням теплових втрат шляхом випромінювання з поверхні зразка і з кінцевих контактів. При цьому рівняння (2.5) включає ще декількох додаткових членів: з'являються ще дві невідомі величини – теплопровідність виведень і потужність випромінювання з поверхні. Ці величини можуть бути визначені, якщо використовувати зразки різної довжини і площі поперечного перерізу.

### 2.5. Методи регулярного режиму

На даний час існує добре розроблена теорія регулярного режиму і методи вимірювання термофізичних властивостей на її основі. У теорії прийнято поділ на перший, другий і третій методи регулярного режиму, які відрізняються граничними умови, при яких відбувається процес теп-

лообміну. Температуропровідність визначається за першим методом регулярного режиму, що характеризується сталістю температури середовища, в якому розміщений досліджуваний зразок, з нескінченним значенням коефіцієнта тепловіддачі з його поверхні. Відповідно до теорії при цих умовах температуропровідність дорівнює  $a_T = k_m m_\infty$ , де  $k_m$  – коефіцієнт форми [39].

Таким чином, вимірювання температуропровідності зводиться до створення в установці умов першого методу регулярного режиму і визначення темпу охолодження  $m_\infty$ . Знак  $\infty$  вказує, що дослід проходить при умові  $a_k \rightarrow \infty$ . Розглянемо спочатку метод визначення швидкості охолодження  $m = \frac{\ln \Delta T_1 - \ln \Delta T_2}{\tau_2 - \tau_1}$ , де  $\Delta T_1$  і  $\Delta T_2$  – різниці температур між досліджуваним зразком і оточуючим його середовищем у моменти часу  $\tau_1$  і  $\tau_2$ .

Цей вираз, відноситься до ділянки залежності зміни температури від часу, що відповідає настанню регулярного режиму і поданого в координатах  $\ln(\Delta T) = f(\tau)$  прямою лінією. До речі, цей факт є дуже важливим, тому що визначає коректність експерименту: якщо зазначена залежність відхиляється від прямої лінії, то його слід вважати неправильним через якусь помилку в його проведенні або через недотримання умови  $a_k \rightarrow \infty$ . Навпаки, чим більше експериментальних точок добре лягають на пряму охолодження, тим вища точність визначення  $m_\infty$ , а, отже, і температуропровідності [40].

Оскільки швидкість охолодження залежить від різниці температур, то найбільш поширеним способом його визначення є вимірювання в часі значення  $\Delta T$ . Здійснити це можна точніше і зручніше за все диференціальною термопарою, один спай якої вмонтований в досліджуваний зразок, а іншої поміщений в оточуюче його середовище. Вимірювання показів термопари можуть бути проведені гальванометром, потенціометром або осцилографом. Останній у цьому випадку найбільш зручний, тому що дозволяє одержати графічне зображення залежності  $\ln(\Delta T) = f(\tau)$ . Його використання є єдиним для матеріалів з великою теплопровідністю, тому що темп охолодження при цьому дуже високий і його вимірювання за допомогою гальванометра призводить до серйозних похибок.

#### 2.6. Метод акалориметра

Умови сталості температури середовища і нескінченності коефіцієнта тепловіддачі забезпечуються застосуванням калориметрів, у яких  $Bi > 50$ . Якщо в калориметрах використовуються вода або органічна рідина, то необхідно здійснювати інтенсивне перемішування. Якщо середовищем для високотемпературних вимірів слугував рідкий метал, то потреба в перемішуванні відпадає. Від перемішування можна відмовитися також у випадку, якщо експеримент проводиться при температурі,



яка є точкою зміни агрегатного стану речовини. Для вимірювання при температурах, нижчих кімнатної, калориметр заповнюється відповідним рідким холодоагентом [41, 42].

Досліджуваний зразок з метою збереження і забезпечення незмінності властивостей у більшості випадків доводиться поміщати в тверду герметичну металеву оболонку. Це дозволяє здійснити вимірювання температуропровідності як порошкоподібних, так і рідких матеріалів. При дослідженні твердих тіл, які не вступають у хімічну взаємодію із середовищем калориметра, оболонка може не застосовуватися. Зразок, досліджуваний даним методом, поміщений в оболонку або без неї, називають акалориметром (і метод часто називається методом акалориметра). Для різних видів зразків заздалегідь визначаються їхній внутрішній об'єм і коефіцієнт форми.

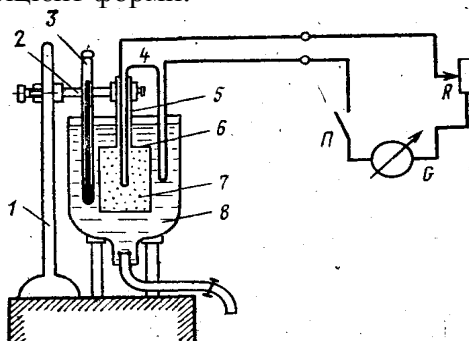


Рис.22. Схема акалориметра [42]

Принципова схема установки для визначення температуропровідності методом акалориметра подана на рис.22. Акалориметр 7 металева посудина, найчастіше циліндричної форми, закритою кришкою 6, до якої приєднана трубка 5, яка служить для введення термопари всередину зразка. Вона ж виконує роль тримача, для чого захоплюється затискачем 2 штатива 1. Місце з'єднання посудини з кришкою повинне бути ретельно герметизоване. В найпростішому випадку калориметр 8 являє собою посудину, наповнену льодом, що тане, температура якого визначається термометром 3. Диференціальна термопара 4 приєднана до гальванометра G через вимикач П і опір R. Відлік часу ведеться хронометром 9. Термопара, наприклад мідь-константанова, припаяна до мідних дротиків. Температура в цих точках для правильних показів термопари повинна бути строго однаковою.

Процес проведення досліду дуже простий і полягає в наступному. Акалориметр попередньо нагрівають до температури, що перевищує температуру середовища термостата. Потім його занурюють у термостат і вимірюють темп охолодження. Характерним для цього методу є необов'язковість рівномірного прогріву акалориметра, тому що регулярний режим не залежить від початкового стану досліджуваної речовини. Коефіцієнт форми шляхом розрахунку і попереднього калібрування акалориметра можна визначити з похибкою до 1%. Похибка вимірювання температуропровідності розглянутим методом теоретично пови-

нна лежати в межах 3-4%. Практично, внаслідок неоднорідності матеріалу і різних похибок експерименту, похибка цього методу при високих температурах досягає 10-15%. Однак і це значення в багатьох випадках є цілком прийнятним з огляду на простоту і незначний час проведення експерименту. В ряді випадків саме ці фактори виявляються вирішальними при виборі методу вимірювань. Розглянемо основні джерела похибок при проведенні експерименту. Однієї з можливих причин одержання помилкових результатів є неправильна закладка спаю термопар в досліджуваній зразок. Якщо спай термопар розміром навіть у десяти міліметра буде на співрозмірній відстані від стінок акалориметра, то це викличе зміну температурного поля в місці розміщення термопар в порівнянні з полем всього досліджуваного зразка і призведе до неправильних результатів. Показано, що найбільш вдалим розташуванням термопар слід вважати таке, коли її спай вилучений на 12-15 мм від стінок акалориметра.

Істотною похибкою може викликати відведення теплота через вивідну трубку 5 на рис.22 і провідники термопар. Зменшення цієї похибки досягається великою глибиною занурення акалориметра в термостат: відстань від поверхні термостатної рідини до кришки 6 повинне бути не менше 20 мм. При цьому потрібно по можливості зменшувати діаметр трубки (до декількох міліметрів), робити її стінку якомога тоншою і використовувати метал з поганою теплопровідністю. Під час експерименту необхідно підтримувати температуру середовища термостата незмінною в межах  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Більша її зміна призведе до похибок.

Зазначений метод дозволяє провести вимірювання широкого класу речовин – від ізоляторів до металів, включаючи практично всі типи напівпровідникових матеріалів. Відмінності спостерігаються тільки в пристроях, що дозволяють з достатньою точністю визначати темп охолодження.

Другий метод регулярного режиму служить для визначення теплопровідності матеріалу після того, як виміряна його температуропровідність. Інші модифікації методу регулярного режиму можуть успішно застосовуватися для вимірювання коефіцієнтів тепловіддачі і теплоємності. В основі визначення вказаних параметрів цими методами лежить попереднє визначення температуропровідності тобто вони не є прямими методами вимірювання.

Коли при використанні зондового методу визначати кількість теплоти, яка виділяється в момент подачі імпульсу, то він може використовуватися для визначення теплопровідності. Проте і тут потрібне попереднє визначення температуропровідності. Для визначення температуропровідності інколи використовується і метод, який базується на періодичному нагріванні досліджуваного зразка, і відноситься до загальної групи методів температурних хвиль. Цей метод менш застосовується порівняно з двома основними, поданими вище. Це пов'язано з великою трудністю його технологічного здійснення і неточністю формул, прийнятих для розрахунку температуропровідності.

III. Методики визначення теплопровідності тонких плівок

Вимірювання теплопровідності тонких плівок важливе як для конструювання елементів мікроелектронних схем, плівкових приймачів випромінювання і т. д., так і для досліджування фізичних особливостей плівкового стану [43]. Ці вимірювання ускладнені тим, що у зв'язку з малою площею поперечного перерізу зразків, температурне поле в них порушене неконтрольованим відводом тепла дротинами термопар або термометрів опорів, які використовуються для вимірювання температури.

3.1. Абсолютний метод визначення теплопровідності тонких плівок

Щоб виключити порушення температурного поля авторами [45] пропонується наступна методика.

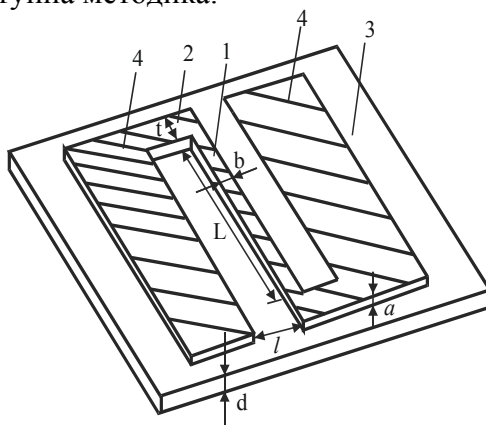


Рис.23. Схема тонкоплівкового зразка для вимірювання теплопровідності: 1 – вузька провідна смужка; 2 – перемичка, 3 – підкладка; 4 – ізотермічні електроди, L – довжина провідної смужки, l – ширина зазору, b – ширина провідної смужки, a – товщина провідного шару, d – товщина підкладки, t – ширина перемички [45]

На вимірюваний зразок, що є непровідною плівкою або вільну поверхню підкладки, наноситься допоміжний шар S-подібної форми металу чи напівпровідника (рис.23). При пропусканні через смужку 1 струму I відбувається її нагрівання, що залежить від підведеної електричної потужності і теплового потоку, який поширюється від смужки 1 до ізотермічних електродів 4. Форма S-подібного шару вибрана такою, що виконуються співвідношення  $L \gg l$ ,  $l \gg d$ ,  $t \gg b$ .

Використання S-подібної форми допоміжного шару виключає шунтування теплового потоку у вимірюваній плівці цим шаром. Відносно невелика втрата тепла через перемички 2 враховується поправочним членом у формулі для визначення теплопровідності.

Вимірювання проводяться в ізотермічній камері вакуумованого кріостата (рис.24). Тут же проводиться напилення досліджуваних металічних і напівпровідникових плівок у вакуумі  $10^{-7}$  Па.

В якості матеріалу провідного шару використовувалась Pt яка наносилась на підкладку катодним розпиленням при тиску  $5 \cdot 10^{-2}$  тор. Для приготування провідного шару може бути застосований і другий мате-

ріал (Ni, Fe і т.д.) з достатньо великим температурним коефіцієнтом опору чи друга методика одержання плівок.

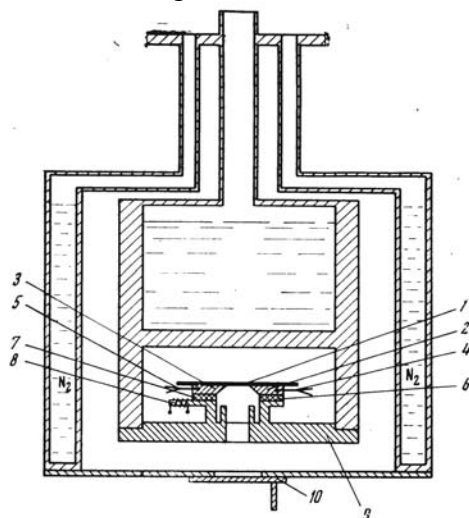


Рис.24. Схема ізотермічної камери вакуумного кріостата для визначення теплопровідності тонких плівок: 1 – зразок; 2 і 3 – електроди; 4 і 5 – термопари; 6 і 7 – теплопереходи із BeO; 8 – нагрівник; 9 – плата; 10 – заслінка [45]

В описаній методиці товщина Pt провідного шару складала 0,1-0,2 мкм. При товщині 0,1 мкм опір провідної смужки  $\sim 300$  Ом і температурний коефіцієнт опору  $1,3-1,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Для забезпечення ефективного нагрівання провідного шару на  $9-10^\circ\text{K}$  при вимірюваннях в області кімнатних температур теплопровідності поліамідної плівки товщиною 13 мкм потрібно пропустити струм нагрівання  $2 \cdot 10^{-3} \text{ A}$ .

Для визначення коефіцієнта теплопровідності провідного шару, потрібного для обчислення поправки на краєві ефекти, використовувалась запропонована методика. Напилення плівок в тій же камері, що і проводиться вимірювання, підвищує точність вимірювання за рахунок збереження умов, в яких проводилось дослідження властивостей підкладки, крім того, зменшується імовірність забруднення підкладки.

Коефіцієнт теплопровідності розраховується за формулою:

$$\chi = \left( \frac{I^2 R_0^2 \beta l}{2Ld\Delta R} - k \right) \left( 1 - \frac{2}{nL} \right), \quad (3.1)$$

де  $R_0$  – опір смужки 1 (рис.23) при відсутності струму нагрівання;  $b$  – температурний коефіцієнт опору провідного шару;  $\Delta R$  – зміна опору смужки 1 під дією струму  $I$ ;  $k$  – поправка на випромінювання  $k=2(I^2+Iv)ad$ ;  $a$  – коефіцієнт тепловіддачі за рахунок випромінювання;  $(1-2/(nL))$  – поправка на краєві ефекти  $n^2 = (2\chi d + 2l^2 a) / vl(\chi_n a + cd)$ ;  $\chi_n$  – теплопровідність провідного шару. Величини  $l$ ,  $L$ ,  $b$ ,  $d$  вказані на рис.23, а  $\alpha$  визначається за відхиленням від температури провідної смужки при заданій зміні температури камери від температури ізотермічних електродів 4. Ізотермічність широких електродів забезпечується напиленням на них достатньо товстого шару речовини (декілька мкм) з високою те-

плопровідністю і створенням надійного теплового контакту з тепловідводами. Нами для цього проводилось залужування тих і інших евтектикою In-Ga. Допоміжний шар мав розміри:  $l=0,7$  мм;  $L=15$  мм;  $b=0,3$  мм;  $t=1,5$  мм (рис.23).

Похибка вимірювання коефіцієнта теплопровідності в цьому випадку визначається похибкою вимірювання наступних величин:  $R - 0,05\%$ ;  $l - 0,1\%$ ;  $T - 0,5\%$ ;  $\Delta H - 0,5\%$ ;  $b - 1\%$  і похибкою вимірювання геометричних розмірів зразка, причому основний вклад в похибку вносять похибка вимірювання  $d$ ,  $L$ ,  $l$ ,  $b$ .

При вимірюванні коефіцієнта теплопровідності тонких металічних або напівпровідникових плівок на підкладці попередньо визначається теплопровідність  $\chi_d$  підкладки, а після напилення плівки системи плівка-підкладка і за різницею між ними розраховується коефіцієнт теплопровідності плівки. При дослідженні залежностей теплопровідності від товщини і температури систематична похибка, яка викликана похибкою у визначенні геометричних розмірів, виключається, і точність визначення цих залежностей значно підвищується.

За розрахунком мінімальні товщини плівок, для яких похибка вимірювань не буде перевищувати 20%, при використанні підкладок із слюди товщиною 3 мкм або поліамідної плівки товщиною 10 мкм при температурі рідкого азоту складають декількасот ангстрем [44].

На цій же установці можна вимірювати питому теплоємність тонкопліткових зразків. Для цього після нагрівання зразка струмом до стаціонарного стану виключають струм і реєструють експоненціальне зменшення  $\Delta R$  в часі. За сталою часу визначають коефіцієнт теплопровідності і теплоємності.

### 3.1. 3 $\omega$ -метод визначення теплопровідності тонких плівок

Визначення теплопровідності є вкрай важливим, тому що, поперше, вона визначає продуктивність термоелектричних матеріалів і, по-друге – містить інформацію про мікроструктуру досліджуваного матеріалу.

3 $\omega$ -метод метод спочатку був розроблений для вимірювання теплової провідності ізотропних масивних матеріалів з низькими значеннями теплопровідності, проте цей метод був успішно застосований для вимірювання теплової провідності тонких плівок, нанесених на високо-теплопровідні підкладки [47].

На досліджуваний зразок наноситься тонка смужка металу (рис.25), яка використовується у якості нагрівача, а також як термометр, що залежить від електричного опору металевої смужки.

З частотою  $\omega$  через смужку пропускається змінний струм, який нагріває досліджуваний матеріал. Протягом цього часу вимірюється напруга  $U(t)$ . Через залежність від температури електричного опору металевої смужки нагрівача, 3 $\omega$  напруга накладається на початкову напругу  $\omega$  [48]:

$$U(t) = U_{\omega} \cdot \cos(\omega t) + U_{3\omega} \cdot \cos(\omega t - \varphi) + U_{3\omega} \cdot \cos(3\omega t - \varphi) \quad (3.2)$$

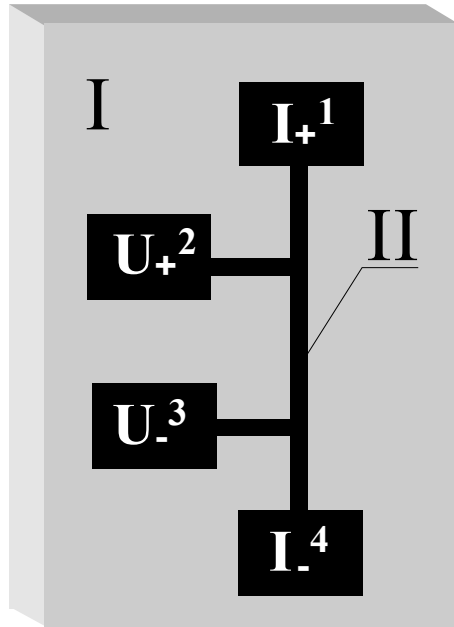


Рис.25. Схема досліджуваного зразка (I), металевої смужки-нагрівача (II)

Ця  $U_{3\omega}$  напруга містить інформацію про теплофізичні властивості основної речовини і дозволяє вимірювати температуру коливань  $\Delta T_{2\omega}$ :

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{2 \cdot U_{3\omega}}{I \cdot R \cdot \alpha} \quad (3.3)$$

де  $I$  це струм вздовж смужки,  $R$  опір між внутрішніми контактними і  $\alpha$  температурний коефіцієнт опору ( $\alpha=1/R \cdot dR/dT$ ). Труднощі: 1) складно виміряти  $U_{3\omega}$  напругу, яка, як правило, є одностисячна від первинної  $U_{\omega}$  напруги; 2) важко пов'язати теплопровідність з основним поняттям амплітуди  $\Delta T_{2\omega}$  температурного коливання.

Для вимірювання  $3\omega$  напруги, використовують міст Уїтстона [48] або технологію, засновану на диференціальних підсилювачах [46]. Обидві схеми наведені на рисунку 26. Друга схема має ряд переваг в порівнянні з першою.

Використання металевої смужки з чотирма контактами дозволяє вимірювати опір смужки методом чотирьох точок. Можна знайти не тільки зміну опору, а й абсолютне значення опору. Тому температура смужки сама по собі може бути відомою. Як тільки напруга  $\omega$  знижується,  $3\omega$  напруга має бути вилучена з решти сигналу. Це може бути досягнуто при синхронній підсилюючій технології.

Для того, щоб зрозуміти і зробити наш власний цифровий синхронний підсилювач, важливо зрозуміти, як синхронний підсилювач працює.

Визначимо напруги при частоті  $3\omega$  з періодичних  $V(t)$  напруг. Всі періодичні  $V(t)$  функції можуть бути виражені таким чином:

$$U(t) = \sum_{n=0}^{\omega} a_n \cdot \cos(n\omega t) + b_n \cdot \sin(n\omega t) \quad (3.4)$$

де

$$a_n = \frac{2}{NT} \int_0^{NI} U(t) \cdot \cos(n\omega t) dt, \tag{3.5}$$

$$b_n = \frac{2}{NT} \int_0^{NI} U(t) \cdot \sin(n\omega t) dt$$

$N$  є цілим числом і  $T = 2\pi/\omega$ .

Комплекс  $3\omega$  напруги  $\underline{U}_{3\omega}$  можна записати у вигляді:  $\underline{U}_{3\omega} = U_{3\omega} \cdot e^{i\varphi}$

Тоді амплітуда і фаза можуть легко обчислюватись:

$$U_{3\omega} = \sqrt{a_3^2 + b_3^2},$$

$$\tan \varphi = \frac{a_3}{b_3} \tag{3.6}$$

Підводячи підсумок, ми можемо визначити  $U_{3\omega}$  і  $\varphi$  значення.

Це може бути досягнуто або в електронній формі з використанням потроювача частоти і аналогових синхронних підсилювачів [46], або застосуванням повного чисельного методу [48].

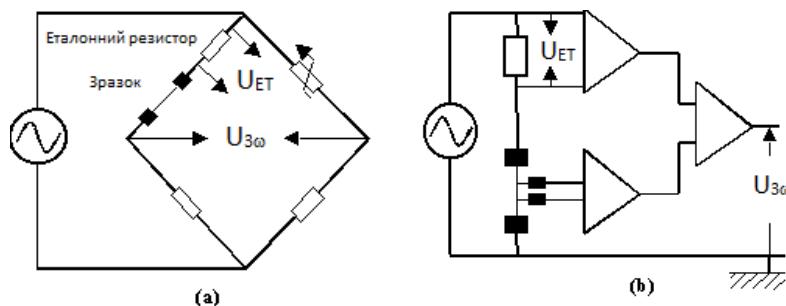


Рис.26. Схема погашення початкової напруги  $\omega$ . Схему а) заснована на мості Уїтстона, б) заснована на диференціальних підсилювачах

Експериментальна установка заснована на схемі б (рис.26).  $U_{ET}$  і  $U_{3\omega}$  (після підсилення  $\sim 100$ ) визначаються за допомогою комп'ютера, оснащеного низьким рівнем шуму, 12 біт, картою 200 кГц.  $U_{3\omega}$  сигнал як і раніше з шумом і містить  $\omega$  і  $2\omega$  частини. Програма визначає частоту і навіть число періодів опорної напруги  $U_{ET}$  і синтезує потрібні  $\cos(3\omega t)$  і  $\sin(3\omega t)$  з використанням математичних синус і косинус функцій. Потім амплітуда і фаза  $U_{3\omega}$  визначаються з сигналу в відповідності з (3.5, 3.6), де інтегрування проводиться зазвичай протягом  $N=10$  періодів.

Зазвичай аналізують експериментальні коливання температури смужки, нанесеної на ізоляційний матеріал методом, розробленим Кехіллом і його співробітниками [46-47].

Комплексна амплітуда коливань смужки визначається за формулою:

$$\Delta \bar{T}_{2\omega} = \frac{P_1}{\pi \lambda} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(kb)}{(kb)^2 \cdot (k^2 + q^2)^{1/2}} dk \quad (3.7)$$

де  $2b$  – ширина смужки,  $P_1$  – потужність на одиницю довжини в смужці,  $|1/q|$  – глибина проникнення хвилі (ГПХ) і  $\lambda$  – теплопровідність матеріалу.

Глибина проникнення хвилі визначається за формулою:

$$\left| \frac{1}{q} \right| = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi\rho c_p \omega}} \quad (3.8)$$

де  $\rho$  і  $c_p$  – густина і теплоємність матеріалу.

Рівняння (3.7) засноване на припущеннях, що товщиною смужки можна знехтувати, смужка має нескінченну довжину, розмір зразка напівнескінченний і його теплопровідність ізотропна.

Дійсна частина, еквівалентна (3.7), може бути добре апроксимована:

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{P_1}{\pi \lambda} \left( \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\lambda}{\rho c_p b^2} \right) - \frac{1}{2} \ln(2\omega) + \eta \right) \quad (3.9)$$

де  $\eta$  – постійна, яка, як правило, близька до 0,923, але це часто встановлюють експериментальні дані [49].

Рівняння (3.9) отримане з припущення, що глибина проникнення хвилі більша, ніж ширина смужки. Це показує, що теплопровідність матеріалу може бути визначена за нахилом амплітуди коливань температури в залежності від логарифма частоти.

Розглянемо тепер випадок, коли тонка плівка з низькою теплопровідністю знаходиться між підкладкою і смужкою. Нагрівач повинен бути ізольований від досліджуваної плівки за допомогою додаткового шару, якщо ця плівка є електропровідна.

Підвищення температури через коливання плівки може бути виражено через тепловий опір [49]:

$$\Delta T_{II} = \frac{P_1 \cdot e}{2b \cdot \lambda_{\text{плівки}}} \quad (3.10)$$

де  $e$  – товщини плівки і  $\lambda$  – теплопровідність плівки.

Це рівняння виводиться за умови, що тепло тече лише вздовж осі площини перерізу плівки. Ця гіпотеза є дійсна тільки у випадку коли ширина смуги велика в порівнянні з товщиною плівки. У такому випадку можна виміряти теплопровідність плівки.

### Висновки

Розглянуто стаціонарні і динамічні методи визначення теплопровідності напівпровідників. Звернена увага на особливості конструкцій установок та оцінки похибок вимірювань.

Показано, що динамічні (нестационарні) методи вимірювання температуропровідності відзначаються відносною простотою і швидкістю проведення експериментів, але мають невисоку порівняно з іншими термофізичними методами точність. Проте вказані переваги часто бувають такими суттєвими, що ці методи використовуються для визначення інших теплофізичних властивостей, не зважаючи на багато ступі-



нчастість вимірювань.

Описано особливості визначення теплопровідності тонких плівок.

*Література*

1. Forbes J.D. // Trans. Roy. Soc. – Edinburgh, 1865. – №24. – pp. 73- 110.
2. Lees C.H. // Phil. Trans. Roy. Soc. – London, 1908. – №208. – pp. 381.
3. Lees C.H. // Phil. Trans. Roy. Soc. – London, 1898. – №191. – pp. 399.
4. Stuckes A.D. Semiconductor Conference Report / A.D.Stuckes, R.P.Chasmar // Physical Society. – London, 1956.
5. Bowers R., Ure R.W., Bauerle J.E., Cornish A.J. // Journ. Appl. Phys. – 1959. – №30. – pp. 930.
6. Francl J., Kingery W.D. // Journ. Am. Ceram. Soc. – 1954. – №37. – pp. 80.
7. Rosenberg. H.M. // Phil. Trans. Roy. Soc. – London. A247, 1955. – pp. 441.
8. Rosenberg H.M. // Proc. Phys. Soc. – London. A67, 1954. – pp. 837.
9. Friedberg S.A. // Temperature. – New York, 1955. – V.2.
10. Охотин А.С. Теплофизические свойства полупроводников / А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, В.В. Горбачев. – М.: Атомиздат, 1972. – 318 с.
11. Термоэлектрики и их применение. – Санкт-Петербург: Физ.-техн. ин-т., 1997. – 252 с.
12. Goldsmid H.J. // Proc. Phys. Soc. – London. B69, 1956. – pp. 203.
13. Иорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания / Е.К. Иорданишвили. – М.: Совет. радио, 1968. – 184 с.
14. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник / Л.И. Анатычук. – Киев, Наук. думка, 1979. – 768 с.
15. Семенюк В.А. Метод измерения термоэлектрических параметров полупроводниковых материалов в широком интервале температур / В.А. Семенюк, В.А. Бевз, А.В. Гармашов // Инженерно-физический журнал. – 1984. – Т.47, №6. – сс. 977-983.
16. Равич Ю.М. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю.М. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнов. – М.: Наука, 1968. – 384 с.
17. Fritts R.W. Thermoelectric materials and devices / R.W. Fritts. – N.-Y.: Reinhold Publ. Co, 1960. – 143 p.
18. Kohlrausch F. // Ann. d. Phys. – 1900. – №1. – pp. 132.
19. Jaeger W. Wiss. Abhandl. physik.-techn. Reichsanstalt / W. Jaeger, H. Diesselhorst. – 1900. – V.3. – pp. 269.
20. Birkholz U. // Zs. f. Naturforsch. – 1958. – №13a. – pp. 780.
21. Материалы для термоэлектрических преобразователей. – Санкт-Петербург.: Физ.-техн. ин-т., 1993. – 89 с.
22. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 346 с.
23. А.В. Иоффе, А.Ф. Иоффе. Простой метод измерения теплопроводности / А.В. Иоффе, А.Ф. Иоффе // ЖТФ. – 1952. – Т.22, №12. – С. 2005.

24. Иоффе А.В. Измерение теплопроводности полупроводников вблизи комнатной температуры / А.В. Иоффе, А.Ф. Иоффе. // ЖТФ. – 1958. – Т.28, №11. – С. 2357-2363.
25. Каганов М.А. // ЖТФ. – 1958. – Т.28, №11. – С. 2364.
26. Swann W.F.Q. // Journ. Frankl. Inst. – 1959. – V.267. – pp. 363.
27. Heikes R. Thermoelectricity: Science and Engineering / R. Heikes and W. Ure. – New-York: Interscience Publishers, 1961. – 576 p.
28. Putley E.H. The Hall effect and semi-conductor physics. / E.H. Putley. – New York: Materials Used in Semiconductor Devices, 1968. – 263 p.
29. Балмуш И.И. Термоэлектрические эффекты в многослойных полупроводниковых структурах. / И.И. Балмуш, З.М. Дашевский, А.И. Касиян. – Кишинев: Штиинца, 1992. – 144 с.
30. Термоэлектрические материалы и преобразователи. Курс лекций: [Под ред. А.И. Харчевского]. – М.: Мир, 1964.
31. Green A., Cowles L.E.J. // Journ. Sci. Instr. – 1960. – V.37. – pp. 349.
32. Angstrom A.J. // Ann. d. Phys. – 1861. – №114. – pp. 513.
33. Carslaw H.S. Conduction of Heat in Solids / H.S. Carslaw, J.C. Jaeger // 2nd ed. Oxford. – 1959.
34. Nii R. // Journ. Phys. Soc. Japan. – 1958. – V.13. – pp. 769.
35. Kanai Y., Nii R. // Journ. Phys. Chem. Solids. – 1959. – V.8. pp. 338.
36. Goldsmid H.J. // Applications of Thermoelectricity. – London, 1960. (См. перевод: Голдсמיד Х. // Применение термоэлектричества. – М.: Наука – 1963.).
37. Harman T.C. // Journ. Appl. Phys. – 1958. – V.29. – pp. 1373.
38. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.J. // Journ. Appl. Phys. – 1959. – V.30. – pp. 1351.
39. Термоэлектрические генераторы: [Под ред. А.Р. Регеля]. – М.: Автомиздат, 1976. – 62 с.
40. Гельфгат Д.М. В кн.: Термоэлектрические материалы и пленки: Материалы Всесоюз. совещ. / Д.М. Гельфгат, З.М. Дашевский, Я.А. Каллер и др. – Л.: Наука, 1976. – С. 234-239.
41. А.с.455702 (СССР). Пленочный элемент (термобатарея) / З.М. Дашевский, Я.А. Каллер, Н.В. Коломоец, И.В. Сгибнев. Заявл. 06.12.73, №1975107/26-25; Опубл. в Б.И., 1976. №29. Пат. в США №3981751, Англии №1455340, Франции №2254111.
42. Охотин А.С. Термоэлектрические генераторы / А.С.Охотин, А.А.Ефремов, В.С.Охотин, А.С.Пушкарский. – М.: Атомиздат. – 1976. – 320 с.
43. Willardson R.K. Semiconductors and semimetals / R.K.Willardson. – L.: Acad. Press., 1973. – 516 p.
44. Тимофеев Ю.В. В кн.: Термоэлектрические материалы и пленки: Материалы Всесоюз. совещ. / Ю.В.Тимофеев, А.В.Кондратов, А.Ф.Чудновский. – Л.: Наука, 1976. – С. 247-250.
45. Бойков Ю.А. Приборы и техника эксперимента / Ю.А.Бойков, Б.М.Гольцман, С.Ф.Синенко. – 1975. – №2. – С. 230-232.
46. Cahill D.G. // Rev. Sci. Instrum. – 1990. – №61. – pp. 802.
47. Cahill D.G., Fischer H.E., Klitsner T., Swartz E.T. and Pohl R.O. //

- J.Vac. Sci. Technol. A. –1989. – №7. – pp. 1259.  
48. Birge N.O. and Nagel S.R. // Rev. Sci. Instrum. – 1987. – №58. – pp. 1465.  
49. Lee S.M. and Cahill D.G. // J. Appl. Phys. – 1997. – №81. – pp. 2590.  
*Стаття надійшла до редакційної колегії 18.12.2011 р.  
Рекомендовано до друку д.ф.-м.н., професором Рувінським М.А.*

## DIAGNOSTIC METHODS OF THERMOELECTRIC PARAMETERS OF SOLIDS (REVIEW)

**D. M. Freik<sup>1</sup>, M. O. Galuschak<sup>2</sup>, A. I. Tkachuk<sup>2</sup>,  
Yu. V. Lysiuk<sup>1</sup>, O. S. Krynytsky<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*PreCarpathian National University by Vasil Stefanic;  
76000, Ivano-Frankivs'k, Shevchenko st., 57; e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

<sup>2</sup>*Ivano-Frankivs'k National Technical University Oil and Gas;  
76018, Ivano-Frankivs'k, Carpats'ka st., 15;  
e-mail: [andrij.tkachyk@gmail.com](mailto:andrij.tkachyk@gmail.com)*

*The basic measuring methods of thermal conductivity and other thermoelectric parameters (Seebeck coefficient, electrical conductivity) of solids and thin films and plant design for these methods are recited. A number of theoretical and empirical formulae for calculation of these parameters are presented. Measurement accuracy for each of the methods is estimated, and the reasons through which errors arise in the measurement are analyzed.*

**Keywords:** *thermoelectricity, thermal conductivity, measuring methods.*