

УДК 539,2

М.О. Галушак<sup>1</sup>, В.Г. Ральченко<sup>2</sup>, А.І. Ткачук<sup>1,3</sup>, Д.М. Фреїк<sup>3</sup>

## Методи вимірювання теплопровідності масивних твердих тіл і тонких плівок (огляд)

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, e-mail: [galuschak@nung.edu.ua](mailto:galuschak@nung.edu.ua)

<sup>2</sup>Інститут загальної фізики ім. А.М. Прохорова, 119991, Москва, вул. Вавилова, 38, тел. +79032590675, E-mail: [ralchenko@nsc.gpi.ru](mailto:ralchenko@nsc.gpi.ru)

<sup>3</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Представлено аналіз основних методів вимірювання теплопровідності твердих тіл та наведено схеми конструкцій установок для реалізації цих методів. Дано ряд теоретичних та емпіричних формул для обрахунку теплопровідності матеріалів при використанні описаних методик. Оцінено точність вимірювання для кожного з методів та проаналізовані причини, через які виникають похибки при вимірюванні.

**Ключові слова:** теплопровідність, методи випромінювання, тверді тіла.

*Стаття постуила до редакції 27.02.2013; прийнята до друку 15.03.2013*

### ЗМІСТ

- I. Вступ
- II. Стаціонарні методи
  - 2.1. Порівняльні методи
    - 2.1.1. Метод Стакс і Чесмара
    - 2.1.2. Метод Бауерса
  - 2.2. Абсолютні методи
    - 2.2.1. Метод Розенберга при низьких температурах
    - 2.2.2. Низькотемпературний метод
    - 2.2.3. Метод вимірювання теплопровідності матеріалів з низькою провідністю тепла
    - 2.2.4. Високотемпературний метод
    - 2.2.5. Метод з радіаційним екраном
    - 2.2.6. Метод радіального теплогового потоку
    - 2.2.7. Метод вимірювання властивостей термоелектричного матеріалу
  - 2.3. Метод ізольованої гарячої пластинки і метод циліндрів
  - 2.4. Метод вимірювання теплогового потоку
  - 2.5. Метод Кольрауша
  - 2.6. Метод прямого нагріву
  - 2.7. Метод труби і гарячого дроту
  - 2.8. Метод динамічного калориметра
- III. Динамічні та періодичні методи
  - 3.1. Метод А.В. і А.Ф. Іоффе
  - 3.2. Перехідний метод гарячого дроту і гарячої смужки
  - 3.3. Зондові методи
  - 3.4. Метод Ангстрема
  - 3.5. Метод Хармана
  - 3.6. Методи регулярного режиму
  - 3.7. Метод калориметра
- IV. Методи визначення теплопровідності тонких плівок
  - 4.1. Абсолютний метод
  - 4.2. 3 $\omega$ -метод
  - 4.3. Лазерний флеш-метод (LFT)
- V. Висновки

## I. Вступ

Методи вимірювання теплопровідності поділяються на стаціонарні і динамічні [1]. У першому випадку вимірювання проводяться після встановлення теплової рівноваги. Це істотно для досягнення високого ступеня точності. Однак 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 надто великим. При використуванні ж динамічного методу, в якому потоки тепла вимірюються залежно 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 високого ступеня точності. Вельми зручний метод, в якому спостерігаються періодичні зміни температури, пов'язані з тепловими хвилями, був запропонований Ангстремом.

Слід розрізнити вимірювання абсолютні і порівняльні. В абсолютному методі безпосередньо вимірюється тепло, яке проходить через зразок. Звичайно 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 звичайно застосовуються при температурах нижче кімнатної, проте унаслідок малих розмірів звичайних напівпровідникових зразків при більш високих температурах краще використовувати порівняльний метод. При цьому розсіювання тепла шляхом випромінювання у навколишній простір виявляється не таким істотним.

Розмір і форма зразка, призначеного для вимірювань, сильно залежать від порядку величини його теплопровідності. При виборі оптимальних розмірів слід мати на увазі різні джерела похибок, що виникають при вимірюванні теплопровідності. Так при визначенні електропровідності напівпровідника звичайно можна вважати, що електричний струм тече тільки через зразок; навколишній простір практично є ідеальним ізолятором. При вимірюванні ж теплопровідності завжди є можливість витоку тепла через оточуюче середовище. Якщо таким середовищем служить повітря, то тепло може відводитися шляхом теплопровідності і конвекції; навіть якщо зразок був поміщений у глибокий вакуум, тепло може відводитися випромінюванням. Щоб бічні втрати тепла зробити порівняно малими, краще всього використовувати короткі зразки з великою площею поперечного перерізу. При цьому виникає трудність точного визначення градієнта

температури. Якщо термометри були приєднані до самого зразка, то вони впливають на розподіл температури, і не завжди легко виміряти відстань між ними. Можна поступити і по-іншому, вимірявши різницю температур блоків, між якими був укладений зразок; проте при цьому істотними стають температурні градієнти на контактах. З цієї точки зору більш вигідні зразки більшої довжини. Таким чином, звичайно необхідно знаходити компроміс між двома взаємно протилежними вимогами. На практиці використовують бруски значної довжини, якщо речовина є добрим провідником тепла [2,3], і диски або пластинки, якщо речовина – поганий провідник тепла [4].

## II. Стаціонарні методи

Методи визначення теплопровідності, в основному поділяються на стаціонарні і нестаціонарні, або як інакше про них говорять – динамічні. До перших відносять методи з наявністю внутрішніх джерел теплоти й електричні стаціонарні методи, зокрема абсолютні і порівняльні методи, а також і метод Кольрауша.

Принцип визначення коефіцієнта теплопровідності стаціонарних методів ґрунтується на вимірюванні теплового потоку і різниці температур згідно [5]

$$\chi = \frac{qd}{T_2 - T_1} = \frac{Pd}{S(T_2 - T_1)}. \quad (1)$$

Тут  $q$  – тепловий потік;  $P$  – вимірювання потужності електричного нагрівача;  $S$  – площа зразка;  $T_2 - T_1$  – різниця температур між двома протилежними поверхнями зразка;  $d$  – товщина зразка.

Зазвичай геометрія зразка і конфігурація вимірювальної системи найбільш сильно впливає на величину коефіцієнта теплопровідності. Відповідно за взаємозв'язком між геометрією зразка (зазвичай циліндрична форма) і напрямом теплового потоку – розрізняють осьовий і радіальний методи вимірювання теплопровідності.

### 2.1. Порівняльні методи

У цих методах кількість теплоти, яка пройшла через досліджуваний зразок, визначається з відомих параметрів еталонного зразка, що знаходиться в ідеальному контакті з першим. Метод досить добре опрацьований для різних матеріалів у досить широкому інтервалі температур: від кількох градусів до ~1000 К. Зупинимось на двох модифікаціях цього методу [6].

#### 2.1.1. Метод Стакс і Чесмара

Метод, розвинутий Стакс і Чесмаром [6,7], привертає своєю простотою і, крім того, забезпечує точність до 10 %. Він може бути використаний для температур вище 700 К.

Схема приладу зображена на рис. 1. Напівпровідниковий зразок і два зразки з речовини із

відомою теплопровідністю затискують між чотирма срібними блоками під джерелом тепла за допомогою навантаження, прикладеного через підшипник. Джерелом тепла служить нагрівач з ніхромового дроту, навитого на циліндр із нержавіючої сталі. Вся система поміщається у вакуумну піч.

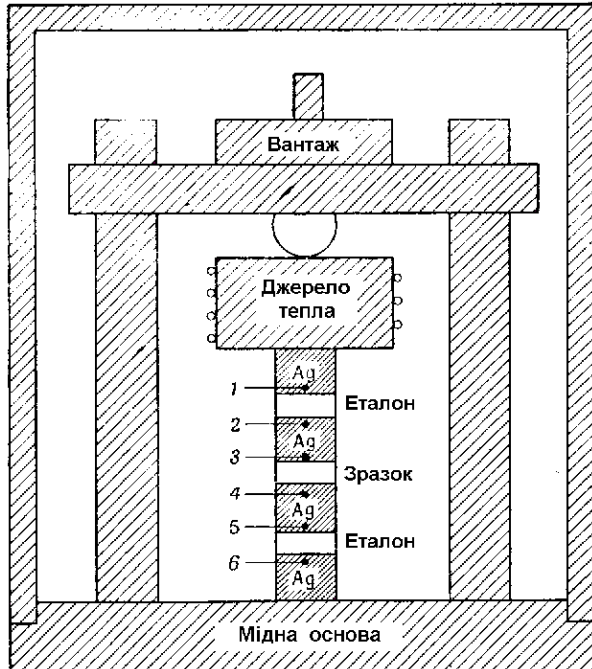


Рис. 1. Схема приладу Стакс і Чесмара для порівняльних вимірювань теплопровідності [7]. 1–6–термопар Ni–Cr/Ni–Al.

Температура поблизу поверхні срібних блоків вимірювалася за допомогою шести хром-нікелевих – нікель-алюмінієвих 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. Шляхом поліровки складових частин приладу втрати на випромінювання можна значно зменшити. Величина цих втрат оцінювалася порівнянням градієнтів температур на двох еталонних зразках. Вважалось, 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, звичайно, мати добрий контакт зі срібними блоками. Для цього недостатньо тільки відполірувати або навіть відшліфувати їх поверхні. Необхідний добрий тепловий контакт може бути досягнутий за допомогою індійської амальгами.

Теплопровідність еталонних матеріалів повинна

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

### 2.1.2. Метод Бауєрса

Порівняльний метод був використаний Бауєрсом із співробітниками [8] для вимірювань на арсеніді індію і антимоніді індію до температур вище 1000 К. Прилад, схема якого була запозичена у Франкля і Кингері [9], зображений на рис. 2. Потік тепла через колону підтримувався нагрівачами А і G. Решта нагрівачі, В, С, D, E і F, використовувалися для того, щоб створити в циліндровому алундовому екрані такий же розподіл температур, як і в центральній колоні. Платина – платинородієві термопар (1–10) розташовувалися в показаних на рисунку місцях. В еталонні блоки і в досліджувані зразки термопар вводилися через отвори діаметром 0,8 мм, які висвердлювалися ультразвуковим дрилем. Алундовий захист застосовувався для запобігання термопар від забруднення при високих температурах. Потік гелію через прилад оберігав його частини від окислення.

Поверхні блоків робилися гладкими і плоскими для поліпшення теплового контакту між ними. Похибки внаслідок теплового опору контактів зводилися до мінімуму приєднанням термопар безпосередньо до еталонних зразків.

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

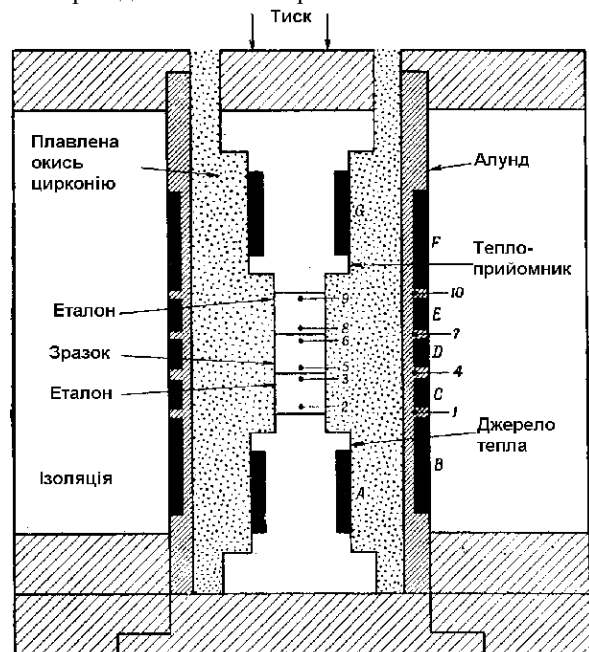


Рис. 2. Схема приладу Бауєрса для вимірювання теплопровідності порівняльним методом [8].

Встановлено, що при кімнатній температурі результати з точністю до 2 % співпадають з результатами, отриманими для тих же самих матеріалів по абсолютному методу.

## 2.2. Абсолютні методи

Установки для вимірювання абсолютним методом дають надійні результати в інтервалі температур від 1,4 К 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 аналізу складових теплопровідності. Вимірювальні зразки мають діаметр 1 см або площу поперечного перерізу  $1 \times 1 \text{ см}^2$  і висоту (0,8–2) см у залежності від значення теплопровідності зразка.

### 2.2.1. Метод Розенберга при низьких температурах

Вимірювання температурного градієнта уздовж зразка проводилося за допомогою гелієвих газових термометрів 4 (рис 3). В інших дослідженнях часто застосовувалися вугільні термометри опору [12]; термопари 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 нержавіючої 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 таким чином зменшувалися втрати рідкого гелію.

Інтервал температур від 1,4 К до 4,2 К перекривався за допомогою гелію, киплячого при зниженому тиску. Область температур від 4,2 К до 10 К досягалася шляхом розширення через голчастий клапан гелію, що знаходиться під високим тиском. Вище 10 К застосовувався рідкий водень, при  $55^\circ \text{К}$  – киплячий при зниженому тиску кисень. Для підтримки проміжних температур використовувався також дротяний нагрівник 2, навитий на мідний утримувач 3 (рис. 3).

Розенберг [10] виміряв теплопровідність деяких металів на установці, показаній на рис. 3. Цей же прилад був використаний ним для вимірювань теплопровідності кремнію і германію [11]. Ці роботи ілюструють не тільки принципи вимірювання теплопровідності добрих провідників тепла, але і техніку роботи при низьких температурах.

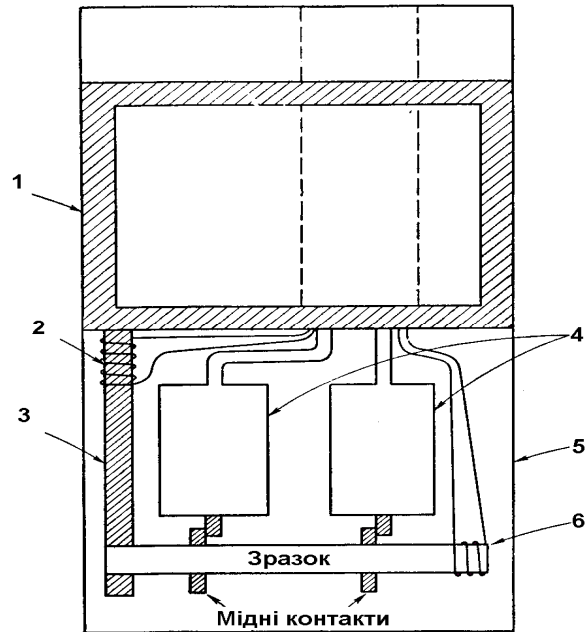


Рис. 3. Схема приладу Розенберга для вимірювання теплопровідності при низьких температурах [11].

Кожен зразок мав форму стрижня приблизно 5 см завдовжки і від 1 до 3 мм в діаметрі. Джерелом тепла б служило 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 Симона 2, що працює на принципі 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.

### 2.2.2. Низькотемпературний метод

Схема низькотемпературної модифікації установки призначеної для роботи в інтервалі температур (80–480) К зображена на рис. 4 [13,14]. 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 нагрівник за допомогою сільфону 8 притиснуті до фланцю 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 термодіаметрів діаметром 0,15 мм, припаяних до срібних штифтів 4, що вставлені в отвори матеріалу. Для зменшення відтоку теплоти термодіаметри виготовлені досить довгими.

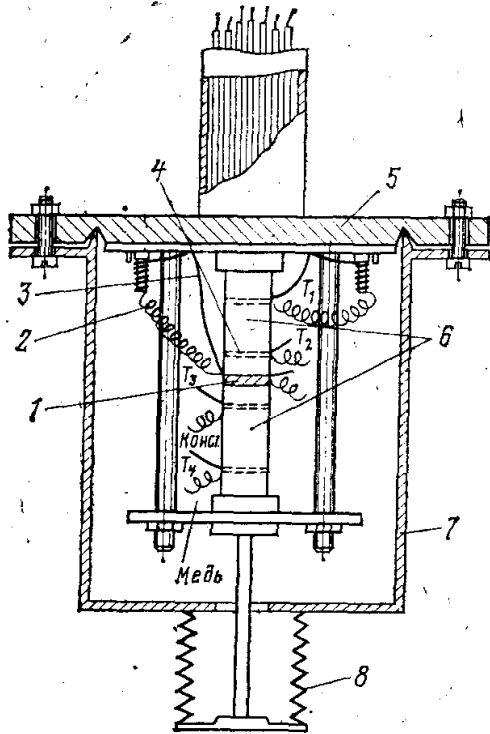


Рис. 4. Низькотемпературна установка для вимірювання теплопровідності абсолютним методом [13].

За допомогою вимірювання температурної залежності теплопровідності вся установка поміщується або в посуду Дьюара, наповнену різними рідинами, або в піч. Різниця температур на зразку звичайно складає (7-10) К. Відстань між термopарами приблизно 0,6 см і точно вимірюється.

При використанні цього методу теплопровідність обчислюється за формулою:

$$\chi = \frac{I\Delta U - Q_{\text{тн}}}{\frac{s_1}{\delta_1}(T_2 - T_1) + \frac{s_2}{\delta_2}(T_3 - T_4)}, \quad (2)$$

де  $I$  – струм через нагрівник;  $\Delta U$  – напруга на нагрівачі;  $Q_{\text{тн}}$  – 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  $Q_{\text{тн}} = [T_x^4 - T_k^4 - 2T_x^3\Delta T]EF_8$ , де  $T_x$  – температура холодної сторони;  $T_k$  – температура кожуха приладу;  $\Delta T$  – різниця температур на зразку;  $E$  – коефіцієнт випромінювання зразка;  $F_8$  – 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  $\pm 7\%$ .

### 2.2.3. Метод вимірювання теплопровідності матеріалів з низькою провідністю тепла

Крім важливих термоелектричних застосувань, напівпровідники, які погано проводять тепло, є цінним матеріалом для вивчення електронного внеску в теплопровідність, особливо коли носії струму знаходяться в стані слабого виродження. При температурах вище за кімнатну радіаційні втрати обмежують ступінь точності вимірювань.

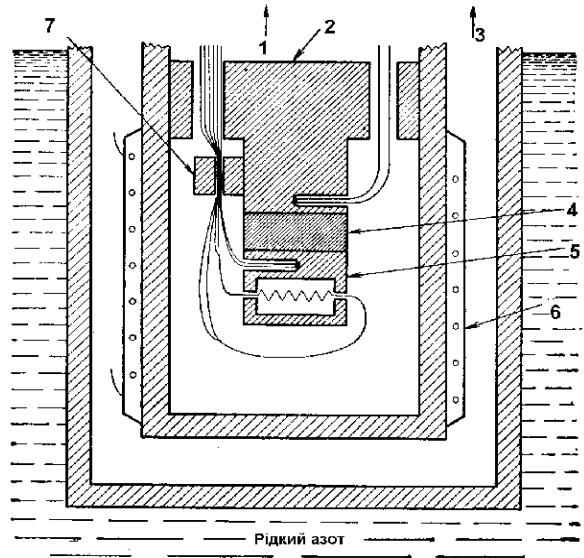


Рис. 5. Прилад для вимірювання теплопровідності поганих провідників тепла абсолютним методом [15].

Тому частіше досліджується область температур нижче за кімнатну. Прилад, який ми опишемо, дозволяє проводити вимірювання при температурах від 130 К до 330 К на речовинах, що мають теплопровідність в межах від менше 0,01 Вт/см·К до більше 0,1 Вт/см·К. Схема цього приладу показана на рис. 5 [15].

Джерело тепла 5 є ізолюваною ніхромовою котушкою, яка складена усередині мідного блоку. Використана потужність визначається за вимірюваними величинами струму і напруги. Зразки 4 мали поперечний переріз близько 1 см<sup>2</sup>. Їх поверхні за допомогою електрополіровки робилися плоскопаралельними. Тепловий контакт поліпшувався за допомогою сплаву Вуда.

Теплоприймачем 2 був мідний циліндр, який знизу переходить у менший циліндр, що безпосередньо з'єднувався з верхнім кінцем зразка. Температури джерела 5 і теплоприймача 2 вимірювалися за допомогою мідь-константанових термopар. Всі електричні вводи знаходяться при температурі теплоприймача. Прилад знаходився у безповітряному об'ємі 1. Втрати тепла від джерела, крім зразка 4, мали малу і відому величину. Ця величина вимірювалася у всьому інтервалі температур у відсутність 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 із зразками різної довжини.

Температура теплоприймача регулювалася зміною ступеня вакууму 3 в просторі, що відділяє його від зовнішнього циліндра, зануреного в рідке повітря, а також зміною сили струму, що проходить через нагрівник. Було встановлено, що для зразків з теплопровідністю порядку 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.

#### 2.2.4. Високотемпературний метод

Високотемпературна модифікація установки використовується для вимірювання теплопровідності в інтервалі температур (300-1300) К [16,17]. Її схема подана на рис. 6. Вимірюваний зразок 4 розміщується на підставі у вигляді сталевій шайби 6 з молібденовим сердечником у центрі, для кращого відводу 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 представляє собою молібденовий стакан з електронагрівником. Компенсація теплових втрат градієнтної печі досягається тим, що температура охоронної печі автоматично прирівнюється до температури градієнтної печі.

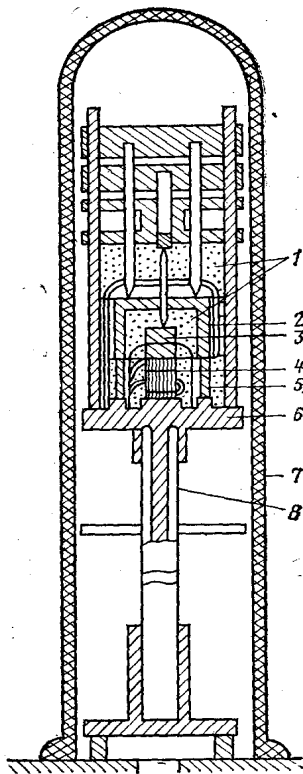


Рис. 6. Схема високотемпературної установки для вимірювання теплопровідності абсолютним методом [16].

Охоронна піч стає на кварцове кільце 5, розташоване зовні зразка і має однакову з ним висоту. Перепади температур на зразку і кільці внаслідок близькості їх теплопровідностей і площ поперечного перерізу приблизно однакові, а температури в однакових перетинах рівні, що усуває втрати теплоти з бічної поверхні зразка. З цією же 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. Однак при цьому потрібно враховувати теплоту, що йде від градієнтної печі паралельно зразку по засипці. Спосіб його розрахунку буде поданий нижче.

Всі контактні поверхні для зменшення теплового опору необхідно ретельно прошліфувати один до другого. Поліпшення теплового контакту досягається притисканням за допомогою вантажу. Вимірювання температури на зразку проводиться способом, аналогічним до способу, що проводиться у низькотемпературній модифікації установки, тільки замість срібних штифтів встановлюються платинові, нікелеві або молібденові. Весь пристрій закріплюється на алундовій трубі 8, що має кілька екранів, через які виводяться термопарові й електричні провідники. У шайбі 6 встановлена термопара для визначення загальної (фонової) температури установки. Установка закривається кварцовим ковпаком 7, внутрішній об'єм якого спочатку відкачується до  $10^{-3}$  мм.рт.ст., а потім 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. З метою прискорення процесів вимірювання конструкція установки, 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 дослідів і розбирання вимірювальної комірки потрібно затратити значний час. Тому для скорочення часу експерименту під час проведення вимірювань на одному з плечей установки на другому проводиться розбирання комірки й встановлення зразка.

Теплопровідність напівпровідника при використанні даної конструкції знаходиться за

$$\text{формулою: } \chi = \frac{(Q_{\text{гр}} - Q_{\text{тв}})^{\delta}}{\Delta T s}, \text{ де } Q_{\text{гр}} - \text{кількість}$$

теплоти градієнтної печі, що йде через зразок;  $\delta$  – відстань між штифтами термопар;  $s$  – площа поперечного перерізу зразка;  $\Delta T$  – перепад температур на зразку, рівний (5–15) К;  $Q_{\text{тв}}$  – теплові втрати.

Величина  $Q_{\text{тв}}$  містить декілька складових. По-перше, сюди входить потік теплоти по засипці

вздовж зразка:  $Q_{\text{зас}}^{\text{зас}} = \frac{1}{3} \chi_{\text{зас}} \frac{T_{\text{зас}} \Delta s}{L}$ , де  $\chi_{\text{зас}}$  – теплопровідність засипки;  $\Delta s$  – площа поперечного перерізу засипки між кварцовим кільцем і зразком;  $L$  – висота зразка;  $\Delta T_{\text{зас}}$  – різниця температур засипки за висотою зразка.

Величина  $\Delta T_{\text{зас}}$  – знаходиться з виразу  $\Delta T = \frac{\Delta T_{\text{зр}} 4}{L} + \frac{\omega}{0,08}$ , 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:

$$Q_{\text{тв}}^{\text{гр}} = \frac{\sum \chi_{\text{пр}} s_{\text{пр}} \Delta T_{\text{пр}}}{L_{\text{пр}}} \quad (3)$$

У формулі (3) усі величини під знаком суми відносяться до одного провідника. Величина  $\Delta T_{\text{пр}}$  при температурах, близьких до кімнатної визначається як  $T_{\text{гор}} - T_{\text{кім}}$ . При високих температурах для більш точного знаходження  $Q_{\text{тв}}$  можна використовувати градуировочну криву.

Похибка вимірювання теплопровідності цим 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  $\pm (5-7)\%$ .

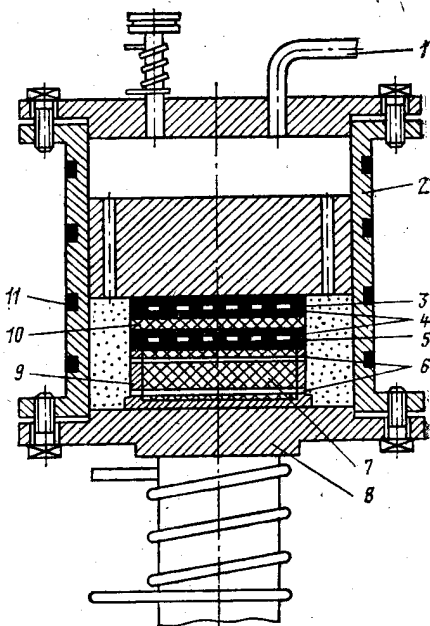


Рис. 7. Схема установки для вимірювання теплопровідності аморфних тіл [18].

Цей же метод застосовується для визначення теплопровідності аморфних тіл. Розглянемо найбільш вдалу, на наш погляд, схему, зображену на

рис. 7. Вимірювальна комір`а поміщається у циліндричний металевий кожух 2 з нагрівачем 11. В якості холодильника служить масивний фланець 8, який охолоджується термостатуючою рідиною.

Досліджуваний зразок 7 поміщається в асбоцементну кювету 9. Нагрівання зразка здійснюється градієнтною піччю 5. Термопар, встановлені в кварцові або скляні капіляри, проходять через отвори 6. За допомогою цих термопар вимірюється різниця температур у зразку. Через трубку 1 проводиться відкачка системи і заповнення її інертним газом. Диференціальна термопара 4, спаї якої відділені теплоізоляційною пластиною 10, з'єднана з гальванометром. Сталість температури на спаї термопар 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  $\pm 10\%$ .

### 2.2.5. 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. 8. 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.

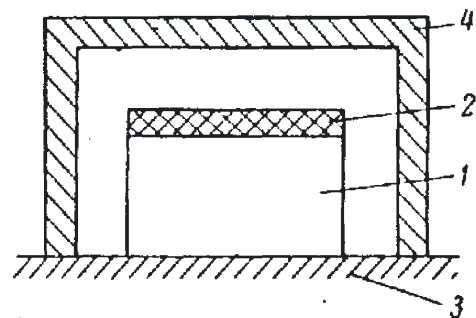


Рис. 8. Схема установки з радіаційним екраном [19].

При використанні радіаційних екранів оптимальним є таке їхнє розташування, коли щілина між поверхнями, що випромінюють, 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 показує, що при температурі приблизно 1000 К він може досягати (30-50) % від теплового потоку через зразок.

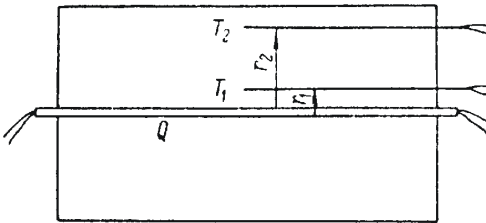
Якщо врахувати, що з  $1 \text{ см}^2$  поверхні з коефіцієнтом випромінювання 0,5 від абсолютно чорного тіла губиться майже  $6 \cdot 10^{-3}$  кал/с при перепаді в 1 К (при  $T = 1000 \text{ К}$ ), стає зрозумілим, якої обережності необхідно додержуватися при використанні подібних методів в області високих температур. Велика складність цього методу полягає в тому, що для більшості матеріалів невідомі інтегральні коефіцієнти випромінювання.

### 2.2.6. 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 самим надійним внаслідок відсутності в ньому втрат тепла. Ефективний тепловий потік визначається в цьому методі більш простіше. Здійснюється він у такий спосіб (рис. 9) [20]. Уздовж осі циліндричного зразка поміщається нагрівач, що створює градієнт температури в радіальному напрямку. Останній вимірюється двома термопарами, розташованими по радіусі. Теплопровідність обчислюється за такою формулою:

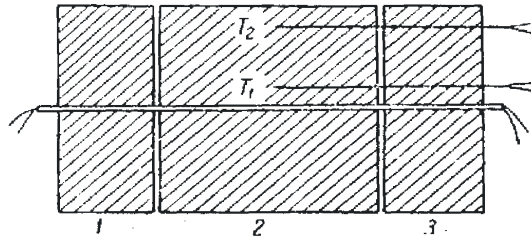
$$\chi = q \cdot \ln(r_1/r_2) / 2\pi(T_1 - T_2) \quad (4)$$

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



**Рис. 9.** Схема установки з використанням радіального теплового потоку  $Q$  – нагрівник;  $T_1$  і  $T_2$  – термопари [19].

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. 10). Таким шляхом створюється значний тепловий опір у повздовжньому 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



**Рис. 10.** Схема установки з використанням радіального теплового потоку зі складеним зразком [19].

зразків залишаються достатньо великими. Це пов'язано з тим, що по радіусу необхідно розмістити дві термопари, що повинні бути розташовані на відстані (5-6) мм одна від одної. З цього випливає, що практично важко зробити зразок діаметром менше 2 см.

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 легко можуть виникнути помилки і у температурному ході  $\chi$  по двох причинах:

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 термопарі помітно спотворюють вимірювану температуру. Це пов'язано зі значним градієнтом температури на довжині, яка рівна розміру спаю термопарі.

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), що треба монтувати для 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 [21].

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) К, радіальний метод є в тих або інших модифікаціях основним.

Вимірювання температур при цьому проводиться високотемпературними термопарами або оптичними пірометрами.

**2.2.7. Метод вимірювання властивостей термоелектричного матеріалу**

Основними параметрами, які визначають якість термоелектричних матеріалів, є електропровідність -  $\sigma$ , теплопровідність -  $\chi$  і коефіцієнт термо-е.р.с. -  $\alpha$ . Ці три коефіцієнти дають змогу також визначити величину термоелектричної добротності матеріалу  $Z$ :

$$Z = \frac{\alpha\sigma^2}{\chi} \quad (5)$$

Інформація про температурні залежності цих коефіцієнтів може бути використана при розробці нових термоелектричних пристроїв, наприклад, при проектуванні генераторних модулів з секційних термоелементів [22].

Опубліковано достатньо матеріалів з метрології термоелектричних матеріалів. Але ці методи використовуються в основному для визначення окремо кожного з цих параметрів та переважно за кімнатних температур. Зокрема створені установки для визначення окремо електропровідності, коефіцієнта термо-е.р.с. та теплопровідності [23,24]. У роботах [25] розглянуто методи вимірювання електропровідності стрижнів термоелектричних матеріалів, основні джерела похибок і способи їх мінімізації. У [26] описано установки для одночасного вимірювання електропровідності і коефіцієнта термо-е.р.с., за кімнатної температури. Існує метод безпосереднього вимірювання термоелектричної добротності, розроблений Харманом, і пізніше вдосконалений. Спроби створити установки для визначення температурних залежностей всіх трьох параметрів термоелектричних матеріалів (ТЕМ) згадані в роботах [27].

У роботі [28] розглядаються основні можливі джерела похибок вимірювання.

Схема методу показана на рис.11. На схемі: термостат 1, зразок 2, електричний нагрівник 3, проводи 4 і 7, через які проходить електричний струм, і термопари 5 та 6. Важливими допущеннями в цій схемі є:

- 1) адиабатична ізоляція зразка і нагрівника;
- 2) зразок має правильну геометричну форму;
- 3) властивості зразка за перепадів температури, використаних у вимірюваннях, не залежать від температури;
- 4) матеріал зразка однорідний.

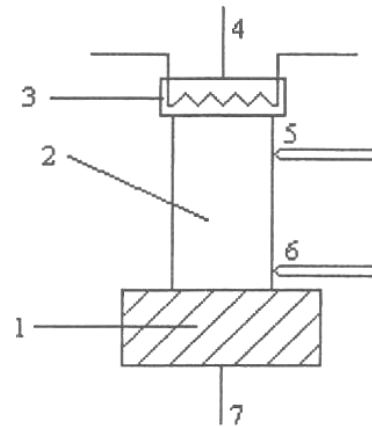


Рис. 11. Схема абсолютного методу [29].

В цьому випадку визначити значення електропровідності, коефіцієнта термо-е.р.с. і теплопровідності можна, використовуючи формули:

$$\sigma = \frac{I}{U} \frac{l}{S}; \alpha = \frac{E_{5-6}}{T_5 - T_6}; \chi = \frac{ql}{S(T_5 - T_6)} \quad (6)$$

Тут:  $I$  - струм, який, проходить через зразок під час вимірювань,  $U$  - різниця потенціалів в точках 5 і 6 (у разі вимірювання електропровідності),  $l$  - відстані між термопарами,  $S$  - площа поперечного перерізу зразка,  $E_{5-6}$  - термо-е.р.с. в точках 5 і 6 (у випадку вимірювання коефіцієнта термо-е.р.с.),  $T_5$  і  $T_6$  - температури в точках вимірювання термо-е.р.с. термопарами 5 і 6,  $q$  - значення потоку тепла, створеного нагрівником (для вимірювання коефіцієнта теплопровідності). Термопари можна також використовувати як зонди.

Відхилення від прийнятих умов 1) - 4), а також інструментальні похибки створюють цілу низку похибок вимірювань, які потрібно брати до уваги у разі використання вищенаведених формул.

Очевидно, що найбільші значення похибок слід очікувати під час вимірювань в неізотермічних умовах, за яких вимірюється коефіцієнт теплопровідності і коефіцієнт термо-е.р.с., а також у разі відхилення від однорідності густини струму, під час вимірювання електропровідності.

Рис. 12 показує основні причини відхилень від адиабатичних умов.

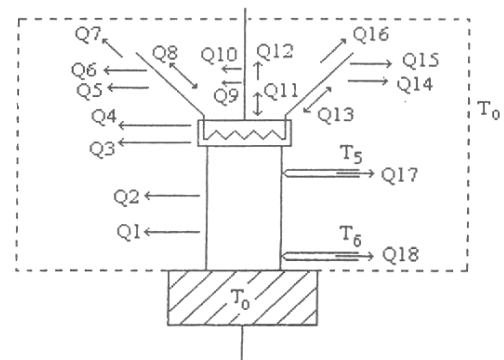


Рис. 12. Схема теплового балансу між зразком, оточуючим середовищем і вимірювальною установкою [29].

Ці причини представлені теплотами, які виникають як результат теплообміну між зразком та навколишнім середовищем і перенесення тепла через різні елементи вимірювальної схеми, які не прийняті до розгляду у схемі, показаній на рис. 11. Це:  $Q_1$  - передача тепла з поверхні зразка в оточуюче середовище через теплопровідність і конвекцію;  $Q_2$  - передача тепла від зразка випромінюванням;  $Q_3$  - передача тепла від нагрівника в навколишнє середовище через теплопровідність і конвекцію;  $Q_4$  - передача тепла від нагрівника випромінюванням;  $Q_5$ ,  $Q_{14}$  - передача тепла від проводів для підведення струму до нагрівника в навколишнє середовище конвекцією;  $Q_6$ ,  $Q_{15}$  - передача тепла від проводів для підведення струму до нагрівника випромінюванням;  $Q_7$ ,  $Q_{16}$  - передача тепла від проводів для підведення струму до нагрівник теплопровідністю;  $Q_8$ ,  $Q_{13}$  - передача тепла від проводів для підведення струму до нагрівник через ефект Джоуля;  $Q_9$  - тепло, що передається в навколишнє середовище від електрода зразка конвекцією;  $Q_{10}$  - передача тепла від електрода зразка випромінюванням;  $Q_{11}$  - тепло Джоуля, створене електродом зразка;  $Q_{12}$  - тепло, що передається в навколишнє середовище від електрода зразка теплопровідністю;  $Q_{17}$ ,  $Q_{18}$  - передача тепла від зразка по вітках термопар.

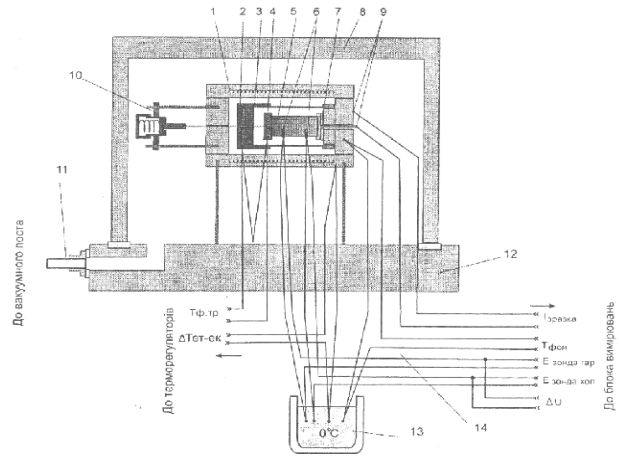
Загальний вигляд установки для вимірювання властивостей термоелектричного матеріалу зображений на рис. 13. В установці реалізовані абсолютні методи вимірювання електропровідності, теплопровідності і коефіцієнта термо-е.р.с. термоелектричних матеріалів (ТЕМ) в діапазоні температур від кімнатних до 500 К у вакуумі, чи в іншій газовій атмосфері. Високу точність вимірювання властивостей ТЕМ забезпечує мікропроцесорний двоканальний терморегулятор та оптимізація конструкції вимірювального термостата.



**Рис. 13.** Установка для вимірювання властивостей термоелектричних матеріалів [29].

Конструкція установки містить: вимірювальний термостат - 1, електронний блок вимірювань - 2, блок терморегулювання - 3, вакуумний пост - 4, комп'ютер - 5.

Основою установки є вимірювальний термостат з утримувачем зразка ТЕМ. Схематично вимірювальний термостат зображений на рис. 14, а його зовнішній вигляд на рис. 15.



**Рис. 14.** Схема вимірювального термостата установки [29].

1 - внутрішній термостат з фоновим нагрівником, 2 - екранна пічка, 3 - екранна трубка, 4 - еталонна пічка, 5 - зразок напівпровідникового термоелектричного матеріалу, 6 - термопари-зонди, 7 - посадочне місце для зразка термоелектричного матеріалу, 8- ковпак зовнішнього термостата, 9 - струмопідводи на зразок термоелектричного матеріалу, 10 - притисний вузол, 11- вакуумне з'єднання, 12 - основа корпусу з гермовиводами, 13 - дьюар, 14 - вимірювальні термопари, зонди.

Як видно з рис. 14, під час вимірювання параметрів зразок ТЕМ розміщується у внутрішньому термостаті загального пасивного вимірювального термостата. Цей внутрішній термостат виготовлений з мідних, досить товстих стінок, які для запобігання окислення за високих температур і для зменшення випромінювання тепла, мають блискучу, покриту нікелем поверхню. В товщі верхньої і нижньої стінок термостата вмонтовано нагрівальні елементи і спаї двох термопар - одна керує роботою терморегулятора, вихід якого йде на ці нагрівальні елементи, а інша — вимірювальна.



**Рис. 15.** Зовнішній вигляд вимірювального термостату [29].

Зразок ТЕМ кріпиться своїм торцем у центрі посадочного місця у внутрішньому термостаті. Слід зазначити, що посадочне місце має добрий тепловий

контакт з корпусом внутрішнього термостата, але електрично від нього ізольоване. Від посадочного місця є окремий електричний струмовідвід. До іншого торця притиснута еталонна пічка. В бокову поверхню зразка засверлено на певній відстані між собою і від країв два отвори, куди запресовують вимірювальні зонди. Зонди виготовлені з матеріалу, що має велику теплопровідність і не активні до матеріалу зразка. Вони містять в собі робочі спаї і вимірювальних диференціальних термопар. Інші спаї цих термопар знаходяться в дьюарі (за нульової температури). Робочі спаї термопар гальванічно контактують з зондами, тому їх заодно використовують і як потенціальні виводи, для вимірювання спаду напруги між точками на зразку ТЕМ, в яких розміщені ці зонди. Для зменшення теплових втрат навкруги зразка встановлена екранна трубка, яка одним своїм торцем контактує з корпусом внутрішнього термостата, а другим - з екранною пічкою. Призначення екранної пічки - мінімізувати теплові втрати з поверхні зразка. Між двома пічками вмонтовано спаї диференціальної термопари. Ця термопара під'єднана до терморегулятора, який керує нагрівом екранної пічки таким чином, щоб температури екранної і еталонної пічки були б однаковими. При цьому вздовж екранної трубки створюється такий самий градієнт температури як і градієнт температури вздовж зразка. Таким чином, бокова поверхня зразка адіабатично ізольована від навколишнього середовища. Екранна трубка, для зручності установки зразка, складається з двох половинок. Нижня частина закріплена кінцями на корпусі внутрішнього термостата та екранній пічці, а верхня - з'єднана. Через отвір в центрі екранної пічки проходить тонка нержавіюча трубка, яка є елементом пружинного механізму прижиму еталонної пічки до зразка. Ця трубка є заодно і струмовідводом, під час вимірювання електропровідності зразка. Тепловий контакт цієї трубки з екранною пічкою, що має таку саму температуру, як і еталонна пічка, забезпечує відсутність теплових втрат теплопровідності по прижиму. Для зменшення теплових втрат по провідникам термопар та пічок також використовують теплові ключі. Для цього ті частинки провідників, які виходять за межі корпусу внутрішнього термостата, пропускають, з проклеююю теплопровідним компаундом, через керамічні ізолятори в боковій стінці термостата. Таким чином, якщо теплових втрат через ці провідники все таки повністю не уникнути, то їх можна значно зменшити.

Внутрішній термостат, для зменшення передачі тепла на корпус зовнішнього термостата, розташований на тонких ніжках з нержавіючої сталі. Повністю ізольовувати щодо тепла внутрішній термостат від навколишнього середовища не слід, бо це ускладнює роботу терморегуляторів, особливо у вакуумі (не відпрацьовуються належним чином перегріві під час роботи терморегулятора).

Оскільки у разі стабілізації зразка, в початковий період на еталонну пічку не подається теплова потужність, тобто температура зразка однакова, то

всі термопари, які міряють абсолютну температуру, мають показувати одне і те ж значення температури. Цей стан можна використати для перевірки вкоркстаних термопар. Вимірювальна термопара корпусу внутрішнього термостата легко знімається, її можна прокалібрувати окремо і з достатньою точністю, в широкому діапазоні температур і тоді вже по ній, в складі установки, проградувати всі інші термопари.

Всі провідники, які йдуть від внутрішнього активного термостата виходять назовні, до роз'ємів, через гермовводи нижньої основи пасивного зовнішнього термостата. Гермовводи мідні і масивні, тому всі кінці провідників мають температуру основи корпусу. Це також зменшує похибки вимірювання.

Зверху внутрішній термостат закривається ковпаком, з під якого за допомогою вакуумного поста можна відкачати повітря, або замість нього напустити, наприклад, інертного газу.

Електронна частина установки складається з блоків терморегулювання і вимірювань.

Блок терморегулювання забезпечує підтримку температури внутрішнього термостата, має для цього відповідні блоки живлення, а також призначений для подачі регульованих і стабілізованих струму і напруги через зразок ТЕМ та на еталонну пічку. Терморегулювання здійснюється за допомогою мікропроцесорного двохканального терморегулятора. Дискретність встановлення температури – 1 К, а точність підтримки температури, яка визначається вимірювальними диференціальними термопарами, складає 0.01 К у всьому робочому діапазоні - від 300 К до 800 К.

Блок вимірювань побудований на основі високоточного 8-ми каналного мікроконтролерного АЦП, роздільна здатність якого за напругою складає 0.1 мкВ. Блок має елементи самокалібровки і входить зовнішньої калібровки. Блок вимірювань працює автоматично, але також має можливість неперервно передавати дані вимірювань на довільний сучасний комп'ютер по каналу USD, або за запитом - в ручному режимі передачі інформації. Обробку даних можна виконати на стандартному програмному забезпеченні, яке, зазвичай, встановлене в кожному комп'ютері (наприклад, MS EXCEL, або подібні).

Сумарна відносна похибка вимірювання теплопровідності складає 2.4%, електропровідності – 0.7%, коефіцієнта термо-е.р.с. - 0.8%.

### 2.3. Метод ізольованої гарячої пластинки і метод циліндрів

Метод ізольованої гарячої пластинки може бути використаний для визначення коефіцієнта теплопровідності неметалів, таких як скла, кераміки, полімерів і теплоізоляційних матеріалів, а також для рідин і газів в діапазоні температур від 80 К до 800 К. Геометрія зразка чи камери є плоскою або циліндричною з осьовим потоком тепла. В залежності від коефіцієнта теплопровідності і однорідності досліджуваного матеріалу, товщина зразка коливається від декількох міліметрів до

кількох дециметрів. Є дві різні технології ізолюваної гарячої пластинки: для двох зразків і одного зразка, що показано на рис. 16.

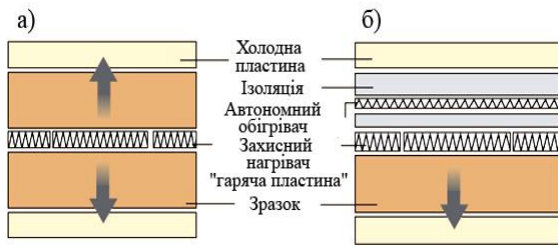


Рис. 16 а, б. Схема принципу методу ізолюваної гарячої пластини. (а) технологія двох зразків. (б) технологія одного зразка [5].

Технологія ізолюваної гарячої пластини складається з однієї або двох холодних пластин, гарячої пластини і системи ізолюваних нагрівачів і теплоізоляції. Холодні пластини з рідинним охолодженням радіаторів, гаряча пластина з електропідігрівом. Щоб переконатися, що тепло, що виділяється в гарячій пластині передається тільки на зразок, гаряча пластина оточена захисними нагрівачами і теплоізоляцією. Це зводить до мінімуму втрати тепла від гарячих пластин і забезпечує високу точність цього методу. За технологією ізолюваної гарячої пластини відносна похибка вимірювань коефіцієнта теплопровідності може бути досягнута близько 2%. Є два основних джерела виникнення похибок в теплових вимірюваннях коефіцієнта теплопровідності: потік тепла і визначення різниці температур. Основний внесок похибки теплового потоку це втрати тепла від гарячих пластин і теплообмін між зразком і навколишнім середовищем. Зі збільшенням теплового опору зразка (ізоляційні матеріали), ці джерела похибок стають домінуючими.

Перевага установки з двох зразків є те, що втрати тепла від гарячих пластин можна керувати більш ефективно, тому що зразки розташовані симетрично. На відміну від методу з одним зразком, тут можна досліджувати тільки тверді матеріали. Це тому, що є вплив конвекції на вимірювання коефіцієнта теплопровідності. Для того щоб уникнути конвекції, зразок повинен бути нагрітий зверху.

Циліндричний метод з осьовим потоком тепла може бути використаний для вимірювання коефіцієнта теплопровідності металів з коефіцієнтом теплопровідності до  $500 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  в діапазоні температур близько 4 К до 1000 К.

Порівнюючи принцип дії та математичні моделі, циліндричний метод і метод ізолюваної гарячої пластини є корисними. Найбільш важливою відмінністю є геометрія зразка, яка являє собою плоску пластину в методі ізолюваної гарячої пластини і довгий циліндричний диск або стержень в циліндричному методі. Це пов'язано з тим, що основною трудностю для вимірювань матеріалів з високою теплопровідністю (наприклад, металів) є

визначення різниці температур. У цьому випадку опір контактів між зразком і нагрівачем і між зразком і холодною пластиною повинні бути розглянуті. Мінімізація та визначення встановленого перепаду температур через наявні контактні термальні опори є найбільш важливим критерієм для оптимізації цього методу.

Таким чином, метод ізолюваної гарячої пластини і циліндричний метод реалізує один і той же принцип вимірювання різних діапазонів коефіцієнта теплопровідності.

## 2.4. Метод вимірювання теплового потоку

Основна ідея вимірювання теплового потоку заключається в вимірюванні перепаду температури за допомогою теплового опору. Це за аналогією з визначенням струму шляхом вимірювання падіння напруги електричного опору. Реалізація цієї ідеї для вимірювання потоку тепла здійснюється або за допомогою еталонного зразка з відомим (сертифікованим) тепловим опором або за допомогою датчика теплового потоку. Більшість теплових датчиків потоку складаються з послідовно з'єднаних термопар через термоопір, наприклад, тонкі керамічні або пластикові пластини. Вимірюваний сигнал являє собою термонапругу пропорційну температурі падіння напруги на пластині. Зазвичай датчик теплового потоку відкалібрований в стаціонарному температурному полі з відомим потоком тепла, наприклад, в установці ізолюваної гарячої пластини.

Конструкція установки вимірювання теплового потоку дуже схожа на установку ізолюваної гарячої пластини для одного зразка. Замість основного нагрівача використовується датчик теплового потоку. У деяких випадках другий датчик теплового потоку на холодній пластині застосовуються для визначення радіальної втрати тепла і зменшення тривалості вимірювання. Це має особливі переваги для вимірювання ізолюваних матеріалів. Щоб уникнути радіальні втрати тепла бічної поверхні зразка оточують теплоізоляцією або додатковими нагрівачами [5].

Якщо використовується еталонний зразка для вимірювання потоку тепла, то зразок і еталонний зразок складені один на одного в полі температури (послідовне з'єднання теплового опору). Перепади температури вимірюються на обох зразках та еталонному зразку і порівнюються (порівняльний метод). Для корекції радіальних теплових втрат зазвичай використовують два відомі зразки між якими затиснутий досліджуваний зразок. У стаціонарних умовах тепловий потік в кожній точці даної структури однаковий. У цьому випадку коефіцієнт теплового опору зразка та еталонного зразка дорівнює відношенню відповідних перепадів температури. На відміну від методу ізоляції гарячої пластини метод вимірювання теплового потоку та порівняльний метод є відносними, а не абсолютними. Метод вимірювання теплового потоку в основному

використовується для ізоляційних матеріалів і полімерів ( $\chi < 0.3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ), в деяких випадках для скла та кераміки, тобто для матеріалів з теплопровідністю менше  $5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . На відміну від класичного застосування порівняльний метод застосовується для дослідження металів, кераміки і скла, що мають теплопровідність вище  $1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Типові верхні межі температури близько  $500 \text{ К}$  для методу вимірювання теплового потоку і близько  $1600 \text{ К}$  для порівняльного методу. Похибки вимірювань складають близько 3% для ізоляційних матеріалів при кімнатних температурах і від 10% до 20% при високих температурах.

### 2.5. Метод Кольрауша

Більшість теплових втрат при абсолютному методі вимірювання теплопровідності відбувається безпосередньо в нагрівнику. Тому Кольрауш [30] 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 Діссельхорстом [31], застосував також до напівпровідників Біркхольц [32].

Теорія методу полягає в наступному. Розглянемо зразок у вигляді циліндричного стержня (рис. 17) довжиною  $2L$  і перетином  $s_{\text{сп}} = \pi R_{\text{сп}}^2$ . Зразок закріплений у торцях між двома шайбами, що є одночасно струмопровідниками, і розташований всередині циліндричної печі, внутрішні стінки якої радіусом  $R_{\text{п}}$  мають постійну температуру  $T_{\text{п}}$ . Для виключення тепловідводу конвекцією і випромінюванням простір між зразком і піччю заповнено теплоізоляцією з коефіцієнтом теплопровідності  $\chi_{\text{із}}$ . В одній конструкції використовувалося в якості теплоізоляції вакуум, але в цьому випадку, при 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  $700 \text{ К}$ .

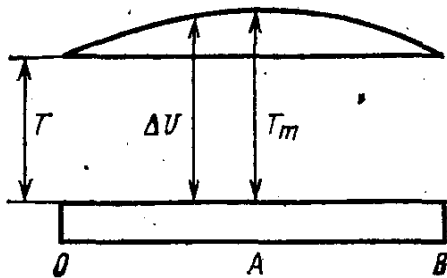


Рис. 17. Схема методу Кольрауша [30].

Кінці зразка, через який тече струм, підтримуються при заданій температурі. При цьому температура середньої частини зразка підвищується до тих пір, поки швидкість нагрівання за рахунок електричного струму не порівняється 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 і, отже, тим більше зростає температура. З другого боку, висока теплопровідність прагне зменшити підвищення температури. Температури  $T_1$  і  $T_2$  в яких-небудь двох точках зразка пов'язані з різницею потенціалів  $(V_2 - V_1)$  рівнянням

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\chi}{\sigma} dT + \frac{1}{2} (V_2 - V_1)^2 + A(V_2 - V_1) + B = 0, \quad (7)$$

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

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

Досліджуючи телурид вісмуту, Біркхольц знайшов, що в цьому випадку положення ускладнювалося внутрішнім ефектом Пельтье, 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. У результаті втрат на випромінювання з поверхні центр зразка мав більш низьку температуру, ніж його кінці; по розподілу температури в цьому випадку обчислювалася випромінювальна здатність речовини.

Схема найбільш простої і сприйнятливої конструкції установки для визначення теплопровідності методом Кольрауша подана на рис. 18. Досліджуваний зразок 4 закріплений між двома струмопровідними мідними шайбами 3, у які впресовані вставки 6 з нержавіючої сталі. Зроблено це з метою великого тепловідводу, що забезпечується міддю, і запобігання від хімічної взаємодії з нею матеріалу при високих температурах. Шайба 6 обладнана електронагрівником 7 для вирівнювання температур торців зразка і створення перепаду температур при зміні термо-е.р.с., а вся установка оточена загальною фоновим 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. Досить суттєва ліквідація асиметрії вимірювального пристрою, що досягається підбором глибини виточок на верхній шайбі під час попередніх вимірювань.

У зразку за допомогою штифтів встановлювалися три вимірювальні термомпари і симетрично їм – три

термопар на охоронному кільці. Установка дозволяє проводити одночасні вимірювання термо-е.р.с., електропровідності і теплопровідності.

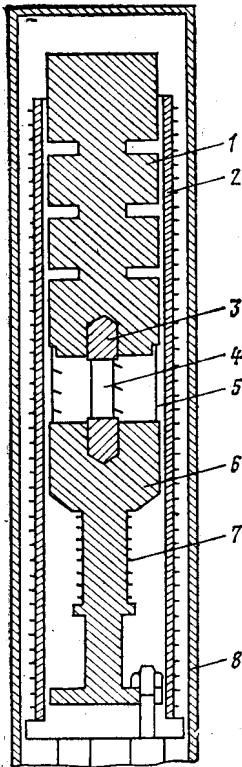


Рис. 18. Схема установки для вимірювання теплопровідності методом Кольрауша [32].

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 опромінення і високих температур може не контролюючим 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 К. Тому експеримент варто проводити при якомога більшій різниці температур екрана і зразка, що може бути досягнуто за рахунок оптимального вибору діаметра екрана і параметрів газу, який заповнює установку.

## 2.6. Метод прямого нагріву

До недоліків абсолютних методів вимірювання коефіцієнта теплопровідності є довгий час врівноваження, що необхідно для досягнення стаціонарних умов, і складна оцінка втрат тепла,

особливо при високих температурах. Їх можна уникнути, використовуючи метод прямого нагріву, хоча це і може бути використано тільки для матеріалів з досить високою електропровідністю, таких як метали. Зазвичай це зразки з проводів, труб або стержнів діаметром  $d$  між 0,5 і 20 мм і довжиною  $l$  між 50 мм і 500 мм. На рис. 19 показано схематичне зображення методу прямого нагріву.

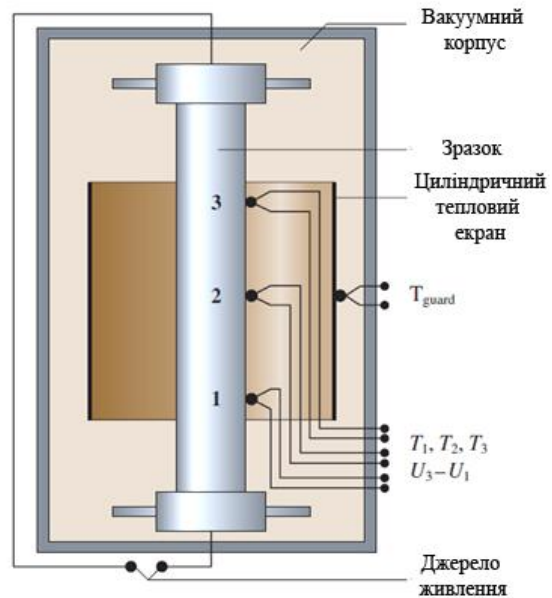


Рис. 19. Схема принципу методу прямого нагріву [5].

Зразок поміщають у вакуумну камеру, який затиснутий між двома радіаторами з рідинним охолодженням і нагрівають досить високим електричним струмом  $I$  для досягнення зразком температури в діапазоні (400–3000) К. Температури і перепади напруги вимірюються в трьох положеннях; одне положення знаходиться в середині стержня, в той час як інші розташовані симетрично на рівних відстанях від середнього положення. У більшості випадків термопар використовуються через їх подвійну зручність як датчики температури і для вимірювання спаду напруги. У результаті вимірювань методом прямого нагріву отримуємо коефіцієнт теплопровідності і питомий електричний опір  $\chi \cdot \rho_{\text{ел}}$ .

$$\chi \cdot \rho_{\text{ел}} = \frac{(U_3 - U_1)}{4[2T_2 - (T_1 + T_3)]}. \quad (9)$$

Питомий електричний опір можна визначити за допомогою довжини  $l$  і площі поперечного перерізу  $S$  зразка, струму  $I$ , який нагріває, і падіння напруги  $U$  за формулою

$$\rho_{\text{ел}} = \frac{US}{\Pi}. \quad (10)$$

## 2.7. Метод труби і гарячого дроту

Характерним для цього класу методів є радіальний тепловий потік у циліндричному зразку (діаметр  $d_1$ , довжина  $l$ ). На рис. 20 показано принцип

роботи методу труб. Отвір на центральній осі зразка містить ядро нагрівача (діаметр  $d_2$ ), яке є стержнем, трубкою чи дротом. У залежності від температури зразок оточений радіатором з рідинним охолодженням або комбінацією муфельного нагрівача та водяної сорочки охолодження.

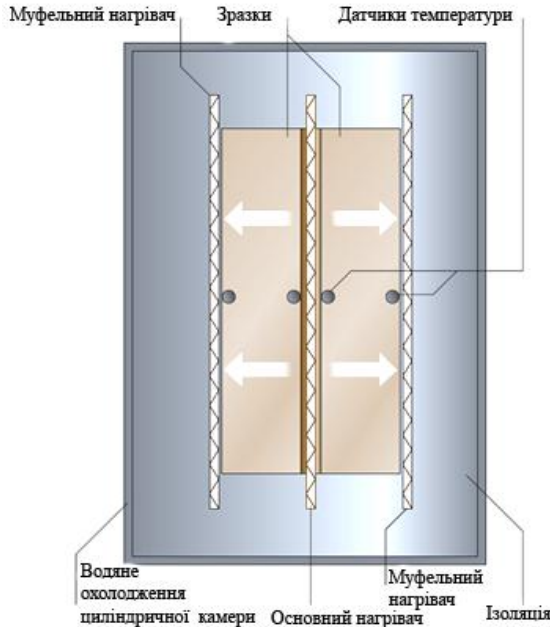


Рис. 20. Схема принципу методу труб [5].

Осьову втрату тепла можна звести до мінімуму додатковими кінцевими ізольованими обігрівачами або спеціальною геометрією зразка, тобто логарифмом співвідношення довжини на діаметр. Коефіцієнт теплопровідності визначається шляхом вимірювання радіального теплового потоку  $\Phi$  і різниці температур між внутрішньою і зовнішньою поверхнею зразка згідно:

$$\lambda = \frac{\Phi \cdot \ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right)}{2\pi l(T_1 - T_2)} \quad (11)$$

Завдяки своїй простій конструкції модифікована версія цієї технології була використана для твердих речовин, що охоплюють діапазон коефіцієнту теплопровідності між ізоляційними матеріалами ( $20 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) і металами ( $200 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) при температурах від кімнатної температури до  $2770 \text{ К}$ .

## 2.8. Метод динамічного калориметра

Теплова схема калориметра показана на рис. 21 [33].

Досліджуваний зразок 4, контактна пластина 3 і стержень 5 монотонно розігріваються тепловим потоком  $Q_0(\tau)$ , 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.

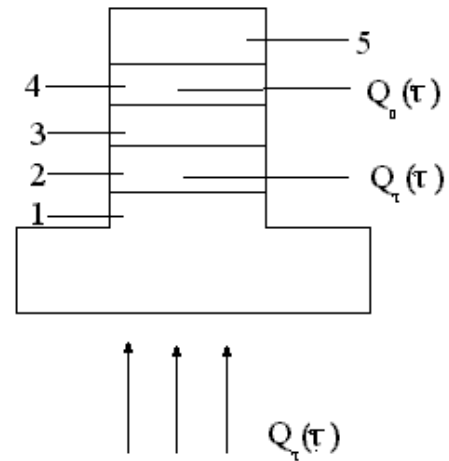


Рис. 21. Теплова схема динамічного калориметра [33].

Для будь-якого рівня справедливі формули:

$$Q_0(\tau) = V_0 S / P = (0,5C_0 + C_c) b, \quad (12)$$

де  $Q_0(\tau)$  – тепловий потік, що проходить через зразок і поглинається стержнем в Вт;

$V_0$  – перепад температури на зразку в К;

$P$  – тепловий опір між стержнем і контактною пластиною в  $\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}$ ;

$C_0$  – повна теплоємність зразка в Дж/К;

$C_c$  – повна теплоємність стержня в Дж/К;

$b$  – швидкість розігріву вимірювальної комірки в К/с;

$S$  – площа поперечного перерізу зразка в  $\text{м}^2$ .

$$Q_T(\tau) = K_T V_T = (0,5C_T + C_n + C_0 + C_c) b, \quad (13)$$

де  $Q_T(\tau)$  – тепловий потік, що проходить через середній переріз пластини 2 в Вт;

$K_T$  – коефіцієнт пропорційності, що характеризує ефективну теплову провідність пластини 2 в Вт/К;

$V_T$  – перепад температури на пластині 2 в К;

$C_T$  – повна теплоємність пластини 2 в Дж/К;

$C_n$  – повна теплоємність контактної пластини 3 в Дж/К;

Тепловий опір між стержнем і контактною пластиною визначається за формулою:

$$P = P_0 + P_k, \quad (14)$$

де  $P_0$  – тепловий опір зразка в  $\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}$ ;

$P_k$  – поправка, що враховує тепловий опір контакту в  $\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}$ .

Тепловий опір визначається за формулою:

$$P_0 = h / \chi, \quad (15)$$

де  $h$  – висота зразка в м;

$\chi$  – теплопровідність зразка в Вт/м К.

На основі формул (12)-(15) одержані робочі розрахункові формули для теплового опору зразка і його теплопровідності:

$$P_0 = (V_0 S (1 + \delta_c) / V_T K_T) - P_0, \quad (16)$$

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

$$\delta_c = C_0 (C_0 + C_c) / 2, \quad (17)$$

де  $C_0$  – повна теплоємність досліджуваного зразка в Дж/К;

$C_c$  – повна теплоємність стержня в Дж/К.

$$C_0 = c_0(T) m_0, \quad (18)$$

де  $c_0(T)$  – орієнтовне значення питомої теплоємності

зразка в Дж/кг·К,  
 $m_0$  – маса зразка в кг.

$$C_c = c_m(T) m_c, \quad (19)$$

де  $c_m(T)$  – питома теплоємність міді в Дж/кг·К;

$m_c$  – маса стержня в кг;

$K_T$  – теплова провідність пластин тепломіра в Вт/К.

Значення теплопровідності зразка визначається за формулою:

$$\chi = h/P_0. \quad (20)$$

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

### III. Динамічні та періодичні методи

Динамічні або нестационарні методи визначення теплопровідності, як правило, дозволяють безпосередньо вимірити температуропровідність, а шукана величина обчислюється з врахуванням відомої теплоємності і густини [1,6].

При наявності сучасних комп'ютерів і систем збору даних динамічні методи стають все більш популярними. Перевагами динамічного методу є те що необхідно набагато менше часу для експериментів і різні теплові властивості можуть бути визначені у тому ж циклі вимірювання. Типова тривалість вимірювання однієї години для стаціонарних методів зводиться до кількох хвилин або часток секунд для перехідного методу. У багатьох випадках для вимірювання температури на двох протилежних поверхнях зразка замінюється вимірюванням температури як функції часу тільки в одному положенні. Це робить конструкцію приладу для динамічного вимірювання простою в порівнянні з стаціонарними методами і може поліпшити точність результатів.

#### 3.1. Метод А.В. і А.Ф. Іоффе

Нестационарний метод, який дозволяє безпосередньо визначити теплопровідність і широко застосовується з цією метою при кімнатних і низьких температурах в різних модифікаціях. Він відомий як метод А.В. і А.Ф. Іоффе [34]. Автори зтверджують, що отримані на їх приладі дані вірні з точністю (3–5)%. Цей метод швидше підходить для поганих, ніж для добрих провідників тепла. Схема приладу показана на рис. 21. Досліджуваний зразок 3 є блоком з плоскопаралельними поверхнями. Він затиснений між двома мідними блоками 2 і 5 за допомогою вертикального гвинта 1. Гвинт закріплюється у кришці приладу, яка ізолювана від нижнього блоку метилметакрилатовими стінками 6. Мідь-константанові термопари 7 вводяться у мідні блоки 2 і 5 поблизу зразка 3. Тонка пластинка слюди 4 розташована між зразком 3 і нижнім блоком 5 для електроізоляції. Термопари з'єднуються диференціальним способом для вимірювання різниці температур.

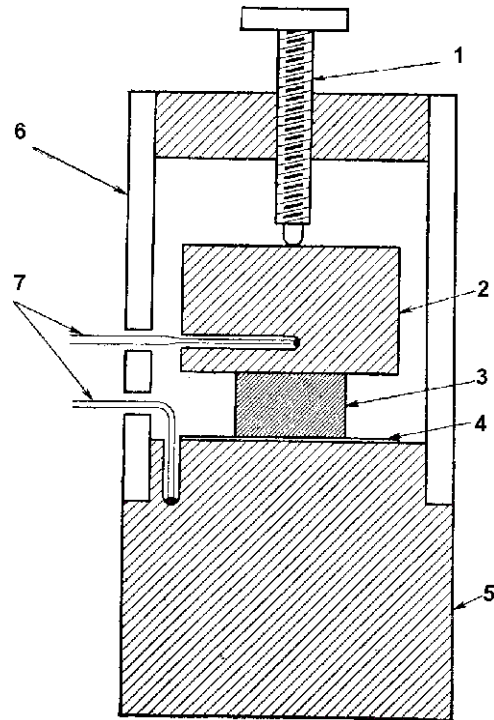


Рис. 21. Схема приладу А.В. Іоффе і А.Ф. Іоффе для вимірювання теплопровідності динамічним методом [35].

Спочатку у всіх точках приладу підтримується одна і та ж температура. Потім нижній блок занурюється в охолоджуючу ванну і різниця температур між блоками і абсолютна температура одного з них безперервно реєструється. Швидкість, з якою тепло відбирається від верхнього блоку з теплоємністю  $C_2$  і температурою  $T_2$ , дорівнює  $C_2 dT_2/dt$ , 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 принципі можна визначити  $\chi$ .

Проте деяка частина тепла, яка впадає в нижній блок, 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 показали, 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, яке проходить через зразок, рівне теплу, передаваному верхньому блоку від стінок. Бічні втрати тепла могли б бути зменшені відкачуванням приладу і підтримкою навколишнього середовища при температурі, яка не сильно відрізняється від температури холодної



ванни.

Перенесення тепла між двома мідними блоками шляхом конвекції було понижено максимальним зменшенням об'єму повітря всередині приладу. В усякому разі величина конвекції зменшувалася, оскільки нижній блок був холоднішим. Тепло, яке проходить через оточуючий зразок повітря, визначається 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 добивалися 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 [36]. В новому приладі бічні стінки були мідним циліндром, що підтримується при тій же температурі, що і верхній блок. При цьому усувалися бічні втрати тепла цим блоком.

Докладна теорія методу А.В. Іоффе і А.Ф. Іоффе була розвинута Кагановим [37] і Сванном [38]. Одним із наслідків цієї теорії є те, що був обмежений інтервал часу, протягом якого можна проводити вимірювання, який дає можливість отримати 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. У роботі Каганова цьому питанню надається особлива увага.

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

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{(T_2 - T_1)\lambda}{(C_2 + C_s/3)}(1 + a'a''), \quad (21)$$

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

### 3.2. Перехідний метод гарячого дроту і гарячої смужки

Більшість вимірювань коефіцієнта теплопровідності рідин, газів і порошоків за допомогою динамічного методу гарячого дроту, модифікованим стабільно-стаціонарним методом труб з циліндричною геометрією зразка і радіального теплового потоку. Труба замінена тонким платиновим дротом або нікелевою смужкою [39, 40]. Для вимірювань твердих тіл дріт вкладається в пази між двох однакових за розміром зразків. Значна увага необхідна в пробопідготовці для досягнення достатньо низького теплового опору контакту між твердими зразками та нагрівачим дротом. Таким

чином, використовується тонка смужка металевої фольги (метод гарячої смужки), а метод гарячого дроту стає все більш популярним для вимірювань на твердих тілах. У цьому випадку підготовка зразка спрощується за рахунок використання під'єданого тепловідводу. Недоліки відхилення від радіальної симетрії поля температур у порівнянні з проводимим методом компенсується адекватною математичною моделлю та процедурою оцінки [39,41,42].

У стандартній технології перехідного методу гарячого дроту (рис. 22) платиновий дріт виконує дві функції, як нагрівач і, як датчик температури.

Джерело тепла має мати сталу потужність, що забезпечується стабільним електричним живленням. З нахилу кривої підвищення температури в залежності від витраченого часу визначається коефіцієнт теплопровідності  $\lambda$  зразка. Температуропровідність  $a$  може бути знайдена з відрізка цієї лінійної залежності температури. Щоб виключити вплив осьової провідності використовують великого діаметру зразок, що прикріплений до кінців гарячого дроту, два гарячі дроти різної довжини, зазвичай працюють в диференціальному режимі. Подальшими модифікаціями цього методу є технології перехрещених дротів і паралельних дротів, де нагрівач і датчик температури відокремлені один від одного. Для технології перехрещених дротів, нагрівальний дріт та ноги термopари знаходяться в безпосередньому контакті один з одним і утворюють хрест. Перевага методу паралельних дротів у тому, що він може бути використаний для анізотропних матеріалів і для матеріалів з теплопровідністю вище  $2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Подальший розвиток подій є використання модульованого вхідного тепла, наприклад, імпульс або синусоїдальної модуляції.

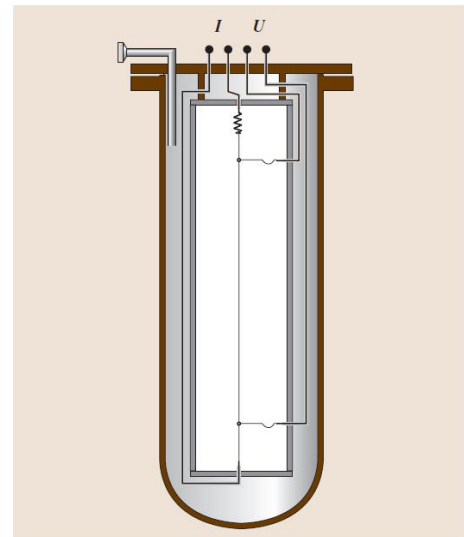


Рис. 22. Схема методу гарячого дроту [42].

Відносне збільшення ( $k = 2$ ) похибок вимірювань 0,38% для коефіцієнта теплопровідності і 1,7% для температуропровідності (відповідно  $\rho_{cp}$ ) для рідин згідно [42].

### 3.3. Зондові методи

Зондові методи базуються на розгляді поширення теплоти в досліджуваному зразку, який має вигляд необмеженого середовища, температурне поле якої прийнято рівномірним [43-45]. Всередину зразка вводиться джерело тепла – зонд у вигляді пластини, кулі або циліндра, який поділяє все тіло на два півпростори. При цьому обов'язково повинна виконуватися умова, згідно якої зонд має малий визначальний розмір (товщину або радіус) в порівнянні з розміром вимірювального зразка. У процесі експерименту проводиться вимірювання температури в деякій точці, віддаленій від зонда на фіксовану відстань. При цих умовах маємо

$$T(x\tau) - T_{\text{поч}} = \frac{Q_0}{2\sqrt{\lambda a_T \tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a_T \tau}\right), \quad (22)$$

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  $x$  міняється за наступним 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 (22) за часом і прирівняти його до нуля, то умови оптимуму будуть виражені в наступному чином:

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

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

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

Як видно, характерним для цього методу є точна фіксація часу, що відповідає максимальній температурі, а не визначення її абсолютного значення. Основними труднощами здійснення методу і, відповідно, основними джерелами похибок вимірювань є створення рівномірного температурного поля, який звичайно легше всього досягається застосуванням 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 використовувався як відносний внаслідок наявності цілого ряду поправок, які в умовах експерименту важко усунути [46].

Принципова схема установки показана на рис. 23. Зразок 3 встановлюється на тонкій ебонітовій або плексигласовій підставці 4 з 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 можливої не лінійності диференціюючого трансформатора. Тарувальні вимірювання показали, що установку можна використовувати в інтервалі вимірювальних температур від 300 К до 400 К для зразків, виготовлених у формі циліндра діаметром від 8 до 14 мм.

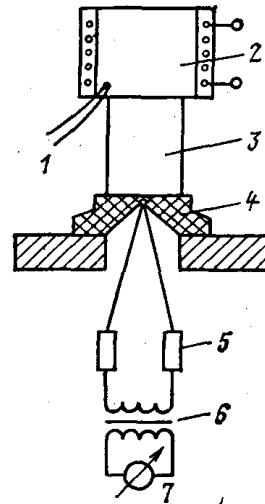


Рис. 23. Схема вимірювання температуропровідності динамічним методом [43].

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 сердечником із Ш-подібного пермалоя. 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 також і інші модифікації зондового методу для визначення температуропровідності, зокрема метод Гріна і Коулса. Грін і Коулс [47] знайшли, що в джерелі тепла зручніше використовувати ефект Пельтьє, а не ефект Джоуля. У їх приладі струм через термопару великого поперечного перетину (що складається з телуриду вісмуту р- і n-типу) періодично мінняв свій напрям, так що спай, який знаходився у контакті з одним кінцем зразка, попеременно нагрівався і охолоджувався. Ефектом Джоуля не можна повністю нехтувати, 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 має майже симетричну форму. Внаслідок цього парні гармоніки і, зокрема, друга гармоніка стають дуже малими; це сприяє створенню помітної синусоїдальної температурної хвилі на короткій відстані від джерела.

Схема приладу Гріна і Коулса була показана на рис. 24. 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 свій власний термометр підвищує чутливість методу.

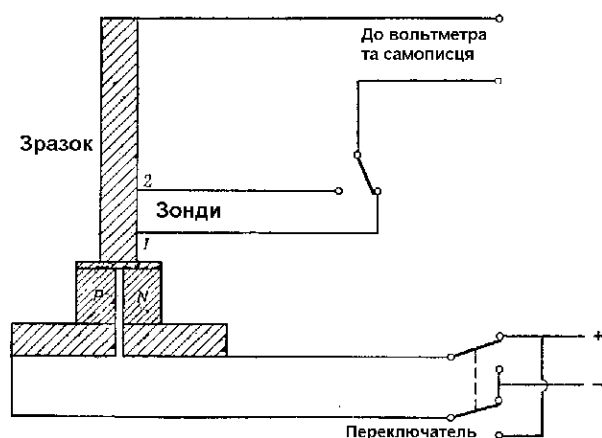


Рис. 24. Схема приладу Гріна і Коулса для вимірювання коефіцієнта теплової дифузії [47].

Грін і Коулс проводили свої 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, не дивлячись на 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.

### 3.4. Метод Ангстрема

Ангстрем [48] 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 [49]).

Припустимо, що на одному кінці дуже довгого бруска температура змінюється по синусоїдальному закону з періодом  $2\pi/\omega$ . Витікаючи з цього кінця температурні хвилі 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 є різниця фаз  $\beta$  ( $\beta > 0$ ). Якщо немає втрат тепла через бічну поверхню зразка, то коефіцієнт теплової дифузії може бути визначений за величиною  $\alpha$  або  $\beta$

$$k_d = \frac{\omega l^2}{2 \ln^2 \alpha} = \frac{\omega l^2}{2 \beta^2} \quad (23)$$

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

$$k_d = \frac{\omega l^2}{2 \beta \ln \alpha} \quad (24)$$

Таким чином, вимірюючи обидві величини  $\alpha$  і  $\beta$ , можна визначити коефіцієнт теплової дифузії, навіть якщо є істотні втрати тепла через бічну поверхню. Звідси витікає, 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.

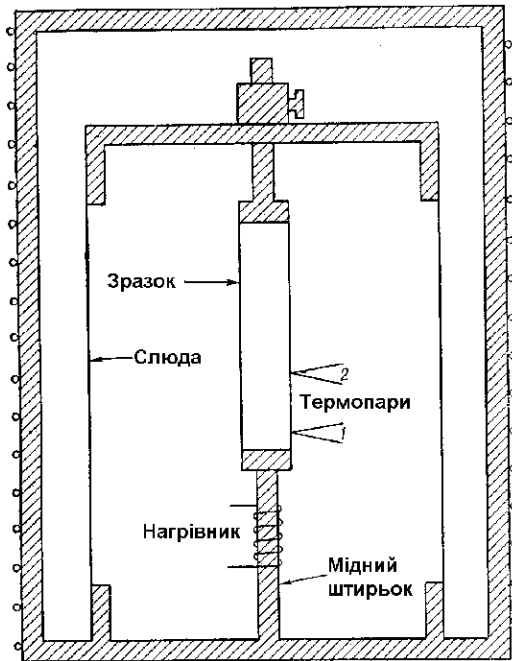


Рис. 25. Схема приладу у Ніі [50] для вимірювання теплової дифузії за методом Ангстрема [1,49].

Ніі [50,51] виміряв коефіцієнт теплової дифузії телуриду свинцю і телуриду вісмуту, використовуючи прилад, показаний на рис.25. Нижній кінець зразка припаювався до мідного штирька, навкруги якого був навитий дріт нагрівника. Струм через нагрівник то включався, 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.

### 3.5. Метод Хармана

Інтерес, що проявляється до вимірювань теплопровідності, у великій мірі був викликаний необхідністю знати цю величину для тих напівпровідників, які застосовуються в термоелектричних холодильниках і генераторах [52]. Дуже зручна експериментальна установка для цих речовин була створена Харманом [53]. Він показав, 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 джоулевим теплом можна нехтувати; Пельтьє тепло, що виділяється або поглинається в ефекті, залежить від першого ступеня струму, тоді як джоулеве тепло залежить від квадрату струму. Щоб можна було отримати достатню різницю температур між кінцями зразка, необхідно, щоб він мав достатньо високий параметр ефективності  $Z$ , який звичайно визначається як  $\alpha^2\sigma/\chi$ , де  $\alpha$  – термо-е.р.с., а  $\sigma$  – електропровідність.

У реальному приладі мідні струмові провідники і

хромель-алюмелеві термопари припаювалися до кінців прямокутного зразка, як показано на рис. 26. Пара алюмелевих зондів приєднувалася до поверхні зразка точковою зваркою.

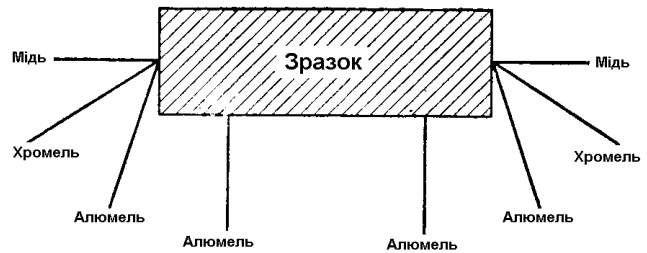


Рис. 26. Схема вимірювання теплопровідності термоелектричних матеріалів методом Хармана [53].

Перш за все через зразок пропускався певний змінний струм і вимірювалася різниці 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 і 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 з швидкістю  $\chi(\Delta T)A/l$ , де  $\Delta T$  – різниця температури між кінцями зразка,  $A$  – площа поперечного перетину, а  $l$  – довжина зразка. Згідно першому закону термоелектрики Кельвіна,  $\pi = \alpha T$ , де  $\alpha$  – термо-е.р.с., так що

$$I\alpha T = \frac{\chi \Delta T A}{l} \quad (25)$$

Термо-е.р.с. визначалася вимірюванням різниці потенціалів між кінцями зразка після встановлення постійної різниці температур  $\Delta T$ . Віднімаючи з 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. щодо алюмелі. Щоб отримати величину  $\alpha$ , яка підставляється в рівняння (25), потрібно ще додати термо-е.р.с. алюмелі щодо міді.

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

Згодом Харман із співробітниками [54] розробили докладну теорію цього методу з урахуванням теплових втрат шляхом випромінювання з поверхні зразка і з кінцевих

контактів. При цьому рівняння (25) включає ще декількох додаткових членів: з'являються ще дві невідомі величини – теплопровідність введень і потужність випромінювання з поверхні. Ці величини можуть бути визначені, якщо використовувати зразки різної довжини і площі поперечного перетину.

### 3.6. Методи регулярного режиму

У даний час досить добре розроблена теорія регулярного режиму і методи виміру термофізичних властивостей на її основі. У теорії прийнято поділ на перший, другий і третій методи регулярного режиму, які відрізняються один від одного граничними умовами, при яких відбувається процес теплообміну. Визначення температуропровідності проводиться на основі першого методу 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 [55].

Таким чином, вимірювання температуропровідності зводиться до створення в установці умов першого методу регулярного режиму і визначенню темпу охолодження  $m_\infty$ . Знак  $\infty$  вказує тут, що дослід проходить при умові  $a_k \rightarrow \infty$ . Розглянемо спочатку метод визначення темпу 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  $\tau_2$ .

Це вираз, природно, 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 [56].

Оскільки темп охолодження залежить від різниці температур, то найбільше 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 за допомогою гальванометра, потенціометра або осцилографа. 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 приводить до серйозних похибок.

### 3.7. Метод калориметра

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 служить 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 нижче кімнатної калориметр заповнюється відповідним рідким холодоагентом [57, 58].

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.

Принципова схема установки для визначення температуропровідності методом акалориметра подана на рис. 27. Акалориметр 7 являє собою металеву посудину, найчастіше циліндричної форми, закриту 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 провідників. Температура в цих точках для правильних показів термопари повинна бути строго однаковою.

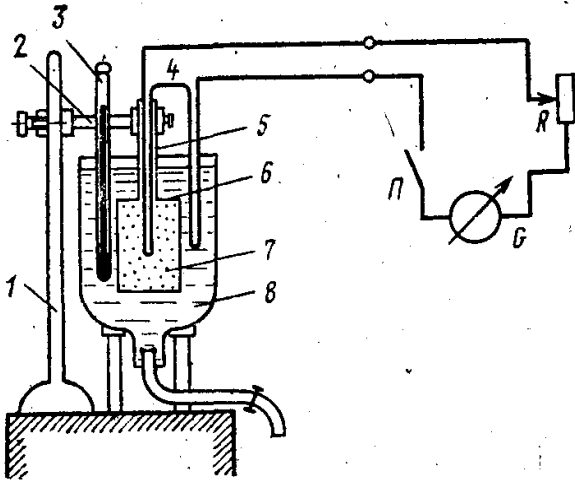


Рис. 27. Схема акалориметра [58].

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 повинна 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 короткий 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 досліджуваний зразок. Якщо спай термопар розміром навіть у десять міліметрів буде на спів розмірній відстані від стінок акалориметра, то це викликає зміну температурного поля в місці розміщення термопар в порівнянні з полем всього досліджуваного зразка і приведе до неправильних результатів. Показано, що найбільш вдалим розташуванням термопар слід вважати таке, коли її спай вилучений на (12–15) мм від стінок акалориметра.

Істотну похибку може викликати відведення теплота через вивідну трубку 5 на рис. 27 і провідники термопар. Зменшення цієї похибки досягається великою глибиною занурення акалориметра в термостат: відстань від верхньої 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 незмінної в межах  $\pm 0,1$  К. Більша її зміна приведе до похибок.

Зазначений метод дозволяє робити 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 визначити 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.

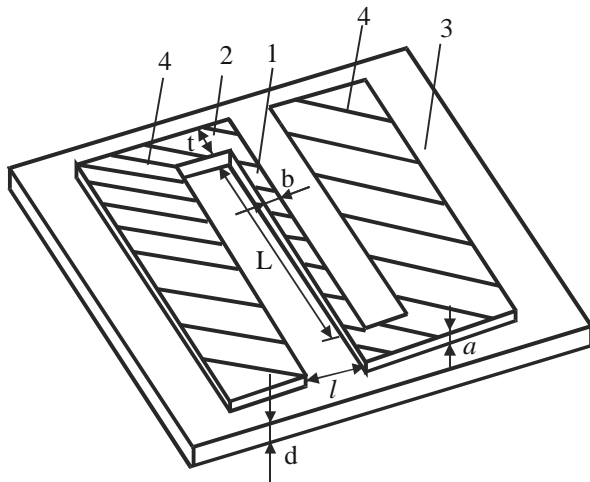
#### IV. Методи визначення теплопровідності тонких плівок

Величина теплопровідності тонких плівок важлива як при конструюванні елементів мікроелектронних схем, пліткових приймачів і джерел теплового випромінювання, так і при досліджуванні їх фізичного стану [59]. Вимірювання теплопровідності тонких плівок ускладнені тим, що у зв'язку з малою площею поперечного перерізу, температурне поле в них спотворене неконтрольованим відводом тепла дротинами термопар або термометрами опорів, які використовуються для вимірювання температури [60].

##### 4.1. Абсолютний метод

З метою реалізації методу авторами [60] запропоновано на вимірюваний зразок, який представляє собою непровідну плівку або вільну поверхню підкладки, наносити допоміжний шар S-подібної форми металу чи напівпровідника (рис. 28). При пропусканні через смужку I довжиною L струму I відбувається її нагрів, що залежить від підведеної електричної потужності і теплового потоку, який

поширюється від смужки 1 до ізотермічних електродів 4. Форму S-подібної структури вибирають такою, щоб виконувалися співвідношення  $L \gg l$ ,  $l \gg d$ ,  $t \gg b$ .



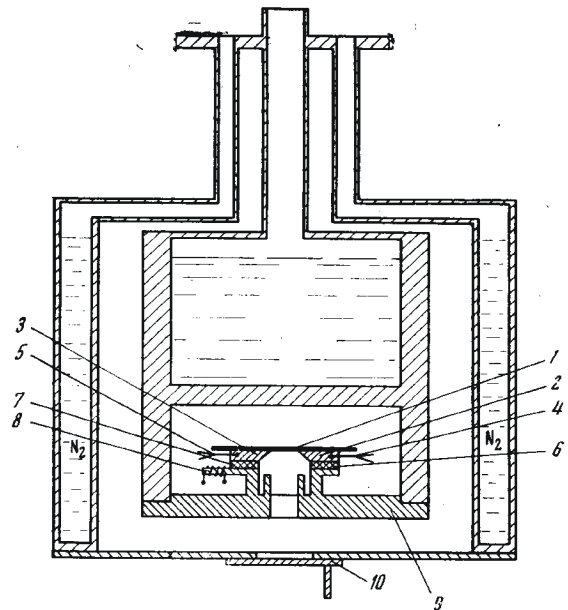
**Рис. 28.** Схема тонкоплівкової структури для вимірювання теплопровідності: 1 — вузька провідна смужка; 2 — перемичка, 3 — підкладка; 4 — ізотермічні електроди,  $L$  — довжина провідної смужки,  $l$  — ширина зазору,  $b$  — ширина провідної смужки,  $a$  — товщина провідного шару,  $d$  — товщина підкладки,  $t$  — ширина перемички [60,62].

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

В якості матеріалу провідного шару використовують платину, яка наноситься на підкладку катодним розпиленням при тиску  $5 \cdot 10^{-2}$  тор. Для приготування провідного шару може бути використаний і інший матеріал (Ni, Fe і т.д.) з достатньо великим температурним коефіцієнтом опору.

В описаній методиці [60] товщина платини провідного шару становила (0,1-0,2) мкм. Опір провідної смужки при її товщині 0,1 мкм був  $\sim 300$  Ом, а температурний коефіцієнт опору  $(1,3-1,4) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Для забезпечення ефективного нагріву провідного шару на (9-10) К, при вимірюваннях в області кімнатних температур теплопровідності поліамідної плівки товщиною 13 мкм потрібний струм нагріву  $2 \cdot 10^{-3}$  А.

Вимірювання проводяться в ізотермічній камері вакуумованого криостата (рис. 29). Тут же проводиться напилення досліджуваних плівок, що підвищує точність вимірювання і зменшується імовірність забруднення підкладки.



**Рис. 29.** Схема ізотермічної камери вакуумного криостата 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 [60,62].

Коефіцієнт теплопровідності у цьому випадку визначають так [60]:

$$\chi = \left( \frac{I^2 R_0^2 \beta l}{2Ld\Delta R} - k \right) \left( 1 - \frac{2}{nL} \right), \quad (26)$$

де  $R_0$  — опір смужки 1 (рис. 28) при відсутності струму нагріву;  $\beta$  — температурний коефіцієнт опору провідного шару;  $\Delta R$  — зміна опору смужки 1 під дією струму  $I$ ;  $k$  — поправка на випромінювання  $k = 2(l^2 + lb)\alpha/d$ ;  $\alpha$  — коефіцієнт тепловіддачі за рахунок випромінювання;  $(1 - 2/(nL))$  — поправка на крайові ефекти  $n^2 = (2\chi d + 2l^2\alpha)/bl(\chi_n\alpha + \chi d)$ ;  $\chi_n$  — теплопровідність провідного шару;  $\alpha$  — коефіцієнт теплопровідності за рахунок випромінювання. Величини  $l$ ,  $L$ ,  $b$ ,  $d$  вказані на рис. 28, а  $\alpha$  визначається по відхиленню температури провідної смужки при заданій зміні температури камери від температури ізотермічних електродів 4.

Похибка вимірювання коефіцієнта теплопровідності визначається похибками вимірювання  $R - 0,05\%$ ;  $I - 0,1\%$ ;  $T - 0,5\%$ ;  $\Delta H - 0,5\%$ ;  $b - 1\%$  та геометричних розмірів зразка  $d$ ,  $L$ ,  $l$ ,  $b$ .

При вимірюванні коефіцієнта теплопровідності тонких металічних або напівпровідникових плівок на підкладці попередньо визначають 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 точністю у визначенні геометричних розмірів, виключається.

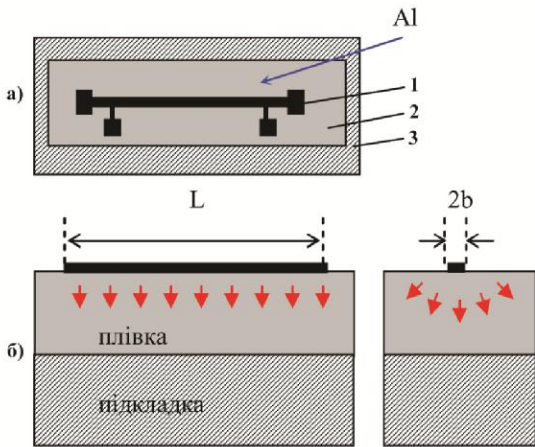
Запропонований метод дозволяє вимірювати питому теплоємність тонкоплівкових зразків. Для

цього після нагріву зразка до стаціонарного стану виключають струм і реєструють експоненціальне зменшення  $\Delta R$  в часі. За сталою часу визначають коефіцієнт теплопровідності і теплоємності.

### 4.2. 3 $\omega$ -метод

Цей метод спочатку був розроблений для вимірювання теплової провідності ізотропних масивних матеріалів з низькими значеннями теплопровідності. Пізніше цей метод був успішно застосований для вимірювання теплової провідності тонких плівок, нанесених на високо-теплопровідні підкладки [61].

Геометрія зразка для вимірювання теплопровідності плівок у 3- $\omega$  методі схематично зображено на рис. 30. На поверхню тонкої досліджуваної плівки наносять термічним напиленням вузьку металеву смужку завширшки  $2b$ , товшки  $h$ , завдовжки  $L$  і опором  $R_0$  (рис.30).



**Рис. 30.** Схема досліджуваної структури для вимірювання теплопровідності плівок (а) та розподіл теплового поля (б): 1 – металеві смужка, 2 – досліджуваний зразок (плівка), 3 – підкладка [62,63].

У цьому методі використовують змінний струм напругою  $U_\omega$  та частотою  $\omega$ , який нагріває металеву смужку–нагрівач нанесену на зразок (рис.30, а). Джоулевий нагрів зумовлює коливання температури частотою  $2\omega$  з амплітудою  $\Delta T_{2\omega}$  [62,63]:

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{Ph}{2\chi bL} \quad (27)$$

де  $P$  – потужність, що витрачається для нагріву металеві смужки.

Оскільки опір чистих металів зростає лінійно з температурою, то коливання температури створює осциляції опору металеві смужки і напруги також з частотою  $2\omega$ . Ця осцилююча напруга частотою  $2\omega$  разом із джерелом струму частотою  $\omega$  і створюють у металеві смужці невеликі сигнали напруги з частотою  $3\omega$  і амплітудою  $U_{3\omega}$  [62,63]:

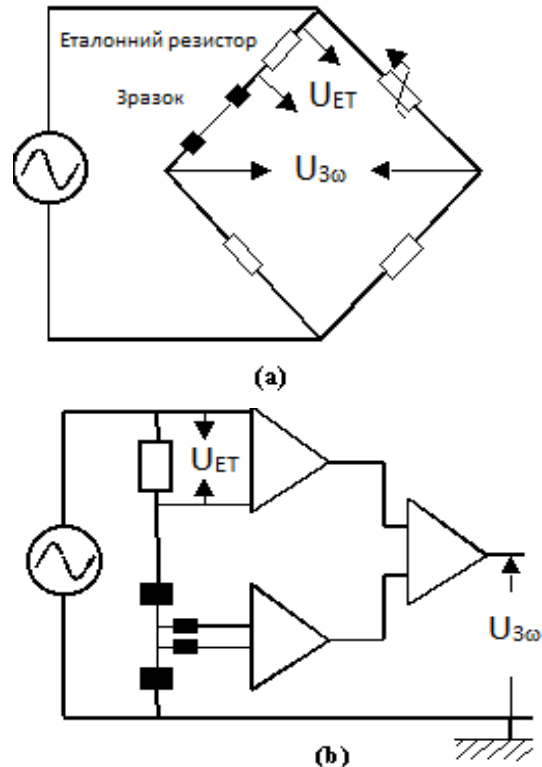
$$U_{3\omega} = \frac{4R^2 I^3 \alpha}{\pi^4 \chi \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}}, \quad (28)$$

де  $\chi$  – теплопровідність досліджуваної плівки;  $R$  – опір смужки;  $I$  – струм, що пропускається через смужку;  $\alpha$  – температурний коефіцієнт опору;  $\gamma$  – характеристичний термічний час релаксації системи.

Температурний коефіцієнт опору визначається за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial R}{\partial T} \quad (29)$$

За низьких частот  $\omega \ll 1/\gamma$  система перебуває у квазірівноважному режимі і величина напруги третьої гармоніки повністю визначається теплопровідністю плівки.



**Рис. 31.** Схеми погашення початкової напруги  $\omega$ : а – мості Уїтстона; б – диференціальних підсилювачах [59,63].

Використовуючи рівняння (3) і (4) для двох різних частот  $\omega_1$  і  $\omega_2$  та відповідних їм  $U_{3\omega 1}$ ,  $U_{3\omega 2}$ , можна визначити теплопровідність досліджуваного зразка  $\chi$  згідно співвідношення [62,63]:

$$\chi = \frac{U_\omega^3 \cdot \ln \omega_2 / \omega_1}{4\pi L R^2 (U_{3\omega 1} - U_{3\omega 2})}, \quad (30)$$

де індекси 1 і 2 стосуються двох різних частот,  $U_\omega$  – напруга живлення з частотою порядку 300 Гц.

Для вимірювання  $3\omega$  напруги використовують мост Уїтстона або технологію, яка заснована на диференціальних підсилювачах (рис. 31) [62,63].

За умови погашення напруги із частотою  $\omega$ ,  $3\omega$ -напругу можна виділити з решти сигналу за допомогою синхронного підсилення.



### 3.6. Лазерний флеш-метод (LFT).

Першу теорію лазерного флеш-методу в 60-х роках минулого століття розробив Паркер [64]. Метод ґрунтується на вимірюванні часу поширення теплової хвилі, створеної лазерним імпульсом від однієї сторони півки до протилежної. Джерелом тепла служить короткий імпульс Nd: YAG-лазера, а час проходження теплової хвилі визначається швидкодіючим HgCdTe інфрачервоним-приймачем, який вимірює температуру з іншого боку зразка. Таким чином, визначається температуропровідність  $D_{\perp}$  у напрямку по нормалі до поверхні, причому величина  $D_{\perp}$  виявляється усередненою за глибиною зразка. Для вимірювання температури використовуються швидкодіючі фотоприймачі або термопари [62,65].

Суть лазерного флеш-методу полягає в тому, що при світловому розігріві лицьової поверхні зразка лазерним імпульсом реєструється кінетика зміни температури на протилежній поверхні зразка шляхом реєстрації зміни інтенсивності теплового випромінювання в ІЧ-діапазоні. При цьому час лазерного імпульсу повинен як мінімум на порядок бути меншим від характерного часу виходу температури на стаціонарне значення. Виходячи з цього, найпростіша теорія методу ґрунтується на одновимірній моделі поширення тепла в напівобмеженому тілі. При використанні лазерного випромінювання одновимірна модель свідчить про те, що розміри плями значно більші від характерної глибини проникнення випромінювання в матеріал зразка і товщини зразка. У цьому випадку можна нехтувати також поширенням тепла в напрямках, паралельних поверхні. Не враховується також потік тепла через теплове випромінювання на межі з повітрям. Якщо енергія в лазерному імпульсі на одиницю поверхні дорівнює  $Q$ , то при дотриманні вищезазначених умов і за умови відносно невеликого нагрівання зразка можна записати вираз для тимчасового ходу температурного фронту на протилежній поверхні [59]:

$$\{T(t)=Q/dC\{1+2\sum(-1)^n \exp(-n^2\pi^2D_{\perp}t/d^2)\}, \quad (31)$$

де

$$D=1,38d^2/\pi^2t_{1/2}; \quad (32)$$

$d$  – товщина зразка;  $C$  - питома теплоємність;  $D$  визначається половиною часом  $t_{1/2}$ , і товщиною зразка, необхідним для досягнення  $T_{\max}$ .

Теплоємність  $C$  вважається сталою, оскільки вона визначається розігрівом зразка, який в експерименті є не більшим  $\sim 1$  К. Тоді можна записати вираз для коефіцієнта теплопровідності [65]:

$$\chi=\rho CD, \quad (33)$$

де  $\rho$  - густина речовини досліджуваних півок.

Для вимірювання температуропровідності і теплопровідності пластинок, тонких півок, мембран в діапазоні температур (370 – 520) К авторами статті змонтована установка (рис. 32), що складається з 4-х основних частин: лазера з блоком живлення,

оптичної частини, охолоджуваного рідким азотом КРТ-детектора і комп'ютера з платою АЦП і програмним забезпеченням. Метод безконтактний, вимагає мінімальної підготовки зразків і придатний для вимірювання матеріалів з теплопровідністю  $2,4 \cdot 10^{-3}$  Вт/м<sup>2</sup>К і вище.



Рис. 32. Загальний вигляд установки лазерного флеш-методу для вимірювання теплопровідності тонких півок [62,65].

Теплові імпульси генеруються компактным твердотілим лазером. Активним середовищем є кристал ітрію-алюмінієвого граната, легованого неодимом розміром  $5 \times 75$  мм<sup>2</sup>. Модуляція добротності лазера здійснюється акустичним кристалом LiNbO<sub>3</sub>. Лазерний імпульс фокусується лінзою на торець кварцового волокна діаметром 1 мм і довжиною 1 м, який служить для вирівнювання густини енергії в імпульсі. Після волокна другою лінзою лазерний промінь фокусується на лицьовій стороні зразка в пляму необхідного діаметра, що залежить від геометрії зразка (рис. 33).

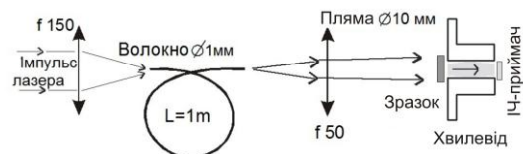
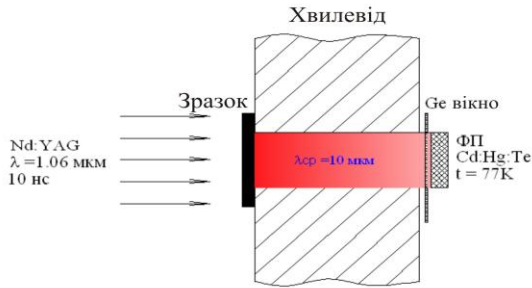


Рис. 33. Оптична система установки вимірювання теплопровідності тонких півок лазерним флеш-методом [62,65].

Для забезпечення однорідності теплового потоку в зразку необхідно, щоб область нагріву була більшою ніж діаметр хвилеводу (5 мм) (рис. 34).

Для великих зразків діаметр плями лазерного імпульсу вибирається довільно, але не менше 10 мм. У випадку, якщо вимірюються зразки малого розміру, нагрівається вся лицьова сторона зразка, а з тильного боку тепловий фон зразка обмежується діафрагмою (від 5 до 1 мм).



**Рис. 34.** Хвилевід із закріпленим на ньому зразком у флеш-методі [62,65].

## Висновки

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

2. Описано особливості визначення теплопровідності тонких плівок.

3. Детально проаналізовано теоретичні основи методів, особливості конструкцій відомих установок, які реалізують ці методи.

*Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задач досліджень та обговорення їх результатів.*

*Робота виконана у рамках наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0107U006768).*

**Галушак М.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор;

**В.Г. Ральченко** – завідувач лабораторією алмазних матеріалів, кандидат фізико-математичних наук;

**Ткачук А.І.** – аспірант кафедри технічної діагностики і моніторингу, старший лаборант навчально-дослідного центру напівпровідникового матеріалознавства;

**Д.М. Фреїк** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики твердого тіла, директор Фізико-хімічного інституту.

- [1] D.M. Freik, M.O. Galushhak, A.I. Tkachuk, Ju.V. Lisjuk, O.S. Krinic'kij. Prikarpat'skij visnik NTSh 1(13), 137 (2011).
- [2] J.D. Fogbes. Transactions of the Royal Society of Edinburgh 24(73), 73 (1865).
- [3] S.N. Lees. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A 208, 381 (1908).
- [4] S.N. Lees. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A 191, 399 (1898).
- [5] H. Czichos, T. Saito, L. Smith (Eds.) Springer Handbook of Materials Measurement Methods (Stürtz AG, Würzburg, 2006).
- [6] D.M. Freik, R.Ja. Mihajl'onka, V.M. Klanichka. Fizika i himija tvrdogo tila 5(1), 173 (2004).
- [7] A.D. Stuskes, R.P. Shasmar. Journal of Applied Physics 30(6), 930 (1959).
- [8] J. Francl, W.D. Kingery. Journal of the American Ceramic Society 37(2), 80 (1954).
- [9] H.M. Rosenberg. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A 247, 441 (1955).
- [10] H.M. Rosenberg. Proceedings of the Physical Society of London. Section A 67(9), 837 (1954).
- [11] S.A. Friedberg. Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry. V.2 (Reinhold, New York, 1955).
- [12] A.S. Ohotin, A.S. Pushkarskij, V.V. Gorbachev. Teplofizicheskie svojstva poluprovodnikov (Atomizdat, Mjcrdf, 1972).
- [13] Termojelektriki i ih primenenie (Fiz.-tehn. in-t., Sankt-Peterburg, 1997).
- [14] H.J. Goldsmid. Proceedings of the Physical Society of London. Section B 69(2), 203 (1956).
- [15] E.K. Iordanishvili. Termojelektricheskie istochniki pitaniya (Sovet. radio, Moskva, 1968).
- [16] L.I. Anatyuchuk. Termojelementy i termojelektricheskie ustrojstva: Spravochnik (Nauk. dumka, Kievb 1979).
- [17] P.I. Baranskij, I.S. Buda, I.V. Dahovskij. Teorija termojelektricheskij i termomagnitnyh javlenij v anizotropnyh poluprovodnikah (Nauk. Dumka, Kiev, 1987).
- [18] V.A. Semenjuk, V.A. Bevez, A.V. Garmashov. Fizicheskaja jelektronika 40, 18-22 (1990).
- [19] Ju.M. Ravich, B.A. Efimova, N.A. Smirnov. Metody issledovanija poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca PbTe, PbSe, PbS (Nauka, Moskva, 1968).
- [20] R.W. Fritts. Thermoelectric materials and devices. Reinhold Publ. Co, N.-Y. 143 p. (1960).
- [21] L.I. Anatyuchuk, L.N. Vihor, I.Ju. Ludchak, I.S. Termena. Termojelektrichestvo. 1, 62 (2010).
- [22] L.I. Anatyuchuk. Termojelementy i termojelektricheskie ustrojstva (Naukova dumka, Kiev, 1978).
- [23] Ju.V. Vorob'ev, V.N. Dobrovol'skij, V.I. Striha. Metody issledovanija poluprovodnikov (Vyshha shkola, Kiev, 1988).
- [24] L.I. Anatyuchuk, V.V. Lys'ko. Termojelektrichestvo 1, 74 (2008).

- [25] V.V. Razin'kov. Termoelektrika 4., 70 (2002).
- [26] L.I. Anatychuk. Issledovanie jelektricheskikh, termoelektricheskikh i gal'vanomagnitnykh svojstv antimonida kadmija. Diss. kand. fiz.-mat. Nauk (Chernovci, 1964).
- [27] L.I. Anatychuk, S.V. Pervozvansky, V.V. Razinkov. Proc. of the 12th Intern. conf thermoelectrics (Japan, 1993) p. 553
- [28] L.I. Anatichuk, M.V. Gavriljuk, V.V. Lis'ko. 3, 41-49.
- [29] F. Kohlrausch. Annalen der Physik 306(1), 132 (1900).
- [30] W. Jaeger, H. Diesselhorst. Wiss. Abhandl. physik.-techn. Reichsanstalt 3, 269 (1900).
- [31] U Birkholz. Zs. f. Naturforsch 13a, 780 (1958).
- [32] Materialy dlja termoelektricheskikh preobrazovatelej. III Mezhsosudarstvennyj seminar (Fiziko-tehnicheskij institut, Sankt-Peterburg, 1993).
- [33] A.F. Ioffe. Poluprovodnikovye termoelementy (Izd-vo AN SSSR, Moskva, Leningrad, 1960).
- [34] A.V. Ioffe, A.F. Ioffe. Zhurnal tehnicheckoj fiziki 22(12), 2005(1952).
- [35] A.V. Ioffe, A.F. Ioffe. Zhurnal tehnicheckoj fiziki 28(11), 2357 (1958).
- [36] M.A. Kaganov. Pribory i tehnika jeksperimenta 1, 145 (1958).
- [37] W.F.Q. Swann. Journal of the Franklin Institute 267(5), 363 (1959).
- [38] M.J. Assael, M. Dix, K. Gialou, L. Vozár, W.A. Wakeham. International Journal of Thermophysics 23, 615 (2002).
- [39] S.E. Gustafsson, E. Karawacki, M.N. Khan. Journal of Applied Physics 12, 1411 (1979).
- [40] U. Hammerschmidt, W. Sabuga. International Journal of Thermophysics 21, 217 (2000).
- [41] H. Watanabe. Metrologia 39, 65 (2002).
- [42] R. Heikes and W. Ure. Thermoelectricity: Science and Engineering (Interscience Publishers, New-York, 1961).
- [43] E.H. Putley. Materials Used in Semiconductor Devices (New York, 1968).
- [44] I.I. Balmush, Z.M. Dashevskij, A.I. Kasijan. Termoelektricheskije jeffekty v mnogoslojnykh poluprovodnikovyx strukturah (Shtiinca, Kishinev, 1992).
- [45] Termoelektricheskije materialy i preobrazovateli. Kurs lekcij. Pod red. A.I. Harchevskogo (Mir, Moskva, 1964).
- [46] A. Green, L.E.J. Cowles. Journal of Physics E: Scientific Instruments 37(9), 349 (1960).
- [47] A.J. Angstrom. Ann. d. Phys 114, 513 (1861).
- [48] H.S. Sarslaw, J.C. Jaeger. Conduction of Heat in Solids, 2nd ed. (Edition anglaise, Oxford, 1959).
- [49] R. Nii. Journal of the Physical Society of Japan 13(7), 769 (1958).
- [50] Y. Kanai, R. Nii. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 8, 338 (1959).
- [51] H.J. Goldsmid. Applications of Thermoelectricity (Methuen, London, 1960). (Div. pereklad: H. Goldsmid. Primenenie termoelektrichestva (Moskva, 1963)).
- [52] T.S. Narman. Journal of Applied Physics 29, 1373 (1958).
- [53] T.S. Harman, J.N. Sahn, M.J. Logan. Journal of Applied Physics 30, 1351 (1959).
- [54] Termoelektricheskije generatory. Pod red. A.R. Regelja (Avtomizdat, Moskva, 1976).
- [55] Termoelektricheskije materialy i plenki: materialy Vsesojuznogo soveshchnija po deformacionnym i razmernym jeffektam v termoelektricheskikh materialah i plenkah, tehnologii i primeneniju plenok (Nauka, Leningrad, 1976).
- [56] A.s.455702 (SSSR). Plenochnyj jelement (termobatareja) / 3.M. Dashevskij, Ja.A. Kaller, N.V. Kolomoec, I.V. Sgibnev. Zajavl. 06.12.73, №1975107/26-25; Opubl. v B.I., 1976. №29. Pat. v SShA № 3981751, Anglii № 1455340, Francii № 2254111.
- [57] A.S. Ohotin, A.A. Efremov, V.S. Ohotin, A.S. Pushkarskij. Termoelektricheskije generatory (Atomizdat., Moskva, 1976).
- [58] Ju.V. Timofeev, A.V. Kondratov, A.F. Chudnovskij. // Termoelektricheskije materialy i plenki: materialy Vsesojuznogo soveshchnija po deformacionnym i razmernym jeffektam v termoelektricheskikh materialah i plenkah, tehnologii i primeneniju plenok (Nauka, Leningrad, 1976).
- [59] Ju.A. Bojkov, B.M. Gol'cman, S.F. Sinenko. Pribory i tehnika eksperimenta 2, 230 (1975).
- [60] H. Wang, M. Sen. International Journal of Heat and Mass Transfer 52, 2102 (2009).
- [61] M.O. Galushhak, V.G. Ral'chenko, D.M. Freik, A.I. Tkachuk. Metodi ta priladi kontrolju jakosti. 1(28), 162 (2012).
- [62] I.V. Kurilo, I.C. Lopatinskij, I.O. Rudij, M.S. Fruzhinskij, I.S. Virt, T.P. Shkumbatjuk. Elektronika 646, 17 (2009).
- [63] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbot. J. Appl. Phys. 32, 1679 (1964).
- [64] G. Penco, D. Barni, P. Michelato; C. Pagani. Particle Accelerator Conference 2, 1231 (2001).

М.О. Haluschak<sup>1</sup>, V.G. Ralchenko<sup>2</sup>, A.I. Tkachuk<sup>1 3</sup>, D.M. Freik<sup>3</sup>

## Methods of Measuring the Thermal Conductivity of Bulk Solids and Thin Films (Review)

<sup>1</sup>*Ivano-Frankivsk National University of Oil and Gas, st. Carpathian, 15,  
Ivano-Frankivsk, 76019, e-mail: [galuschak@nung.edu.ua](mailto:galuschak@nung.edu.ua)*

<sup>2</sup>*Institut General Physics. AM Prokhorov, 119991, Moscow, ul. Vavilov, 38,  
tel. +79032590675, E-mail: [ralchenko@nsc.gpi.ru](mailto:ralchenko@nsc.gpi.ru)*

<sup>3</sup>*Prykarpatsky National University V.Stefanyk, str. , 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)  
Vasyl Stefanyk Prekarpathian University  
Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

The analysis of the main methods of measuring the thermal conductivity of solids and structures are circuit installations to implement these methods have been shown. The number of theoretical and empirical formulas for calculations the thermal conductivity of materials using the described methods have been given. Reviewed accuracy for each method and analyzed the reasons why there are errors in the measurement have been measured.

**Keywords:** thermal conductivity, radiation techniques, solids.