Električna otpornost i Seebeckov koeficijent intermetalnog spoja GaPd2 na temperaturama višima od sobne

Latinčić, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:166:006055

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Science







Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno – matematički fakultet

ELEKTRIČNA OTPORNOST I SEEBECKOV KOEFICIJENT INTERMETALNOG SPOJA $GaPd_2$ NA TEMPERATURAMA VIŠIMA OD SOBNE

Diplomski rad

Kristina Latinčić

Split, rujan 2017.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno – matematički fakultet
Odjel za fiziku
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Diplomski rad

Električna otpornost i Seebeckov koeficijent intermetalnog spoja $GaPd_2$ na temperaturama višima od sobne

Kristina Latinčić

Sveučilišni diplomski studij Računarska fizika

Sažetak:
Električna otpornost i Seebeckov koeficijent, uz toplinsku vodljivost i Hallov efekt predstavljaju jedne od fundamentalnih i često istraživanih termoelektričnih transportnih svojstava materijala. Uslijed tehnološke i industrijske potrebe za novim materijalima koji bi mogli biti korisni za nove oblike energetskih napajanja ili hlađenja i koji bi mogli istodobno smanjiti industrijske energetske gubitke, često se ispituju upravo električna otpornost i Seebeckov koeficijent, kako bi se dobio faktor izvrsnosti, koji daje sliku efikasnosti uporabe materijala pri pretvorbi toplinske u električnu energiju, i obratno**.** U ovom radu obavljena su mjerenja temperaturne ovisnosti električne otpornosti i Seebeckovog koeficijenta duž intermetalnog kristala $GaPd_2$, radi provjere termoelektričnih svojstava. Rezultati mjerenja električne otpornosti nastavljaju trend prethodnih istraživanja, dok Seebeckov koeficijent pokaziva odstupanja od dosadašnjih rezultata iz literatura.

Ključne riječi: električna otpornost, Seebeckov koeficijent, intermetalni spoj

Rad sadrži: 51 stranica, 35 slika, 10 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku

Mentor: prof. dr. sc. Ante Bilušić

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Larisa Zoranić
dr. sc. Marjan Krstić
prof. dr. sc. Ante Bilušić

Rad prihvaćen: 20. rujna. 2017.

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu.

Basic documentation card

University of Split
Faculty of Science
Department of Physics
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Master thesis

High-temperature electrical resistivity and Seebeck coefficient of $GaPd_2$ intermetallic

Kristina Latinčić

University graduate study programme Computational Physics

Abstract:
Electrical resistance and Seebeck coefficient, with thermal conductivity and Hall effect, are one of the fundamental and frequently explored thermoelectric transport properties of the material. Due to the technological and industrial needs for new materials that could be useful for new forms of power supply or cooling and which could simultaneously reduce industrial energy losses, electrical resistances and Seebeck coefficients are often tested in order to obtain a factor of excellence that gives an image of efficiency of use heat transfer materials in electrical energy, and vice versa. In this paper, we measure the temperature dependence of electrical resistance and the Seebeck coefficient along the intermetal $GaPd_2$ crystal, to check the thermoelectric properties. The results of the measurement of electrical resistances continue with the trend of previous research, while Seebeck's coefficient shows deviations from previous literature results.

Keywords: electrical resistivity, Seebeck coefficient, intermetallics

Thesis consists of: 51 pages, 35 figures, 10 references. Original language: Croatian

Supervisor: Prof. Dr. Ante Bilušić

Reviewers: Assist. Prof. Larisa Zoranić
Dr. Marjan Krstić
Prof. Dr. Ante Bilušić

Thesis accepted: September 20th, 2017.

Thesis is deposited in the library of the Faculty of Science, University of Split.

SADRŽAJ

1 UVOD ... 1

2 TEORIJSKA POZADINA ... 3

2.1 Uzorak **GaPd2** ... 3

2.1.1 Struktura i priprema uzorka ... 3

2.1.2 Elektronska gustoća stanja **GaPd2** ... 5

2.2 Električna otpornost ... 6

2.2.1 Električna svojstva kristala ... 6

2.2.2 Električna vodljivost ... 7

2.2.2.1 Drudeova teorija električne vodljivosti ... 8

2.2.2.2 Sommerfeldov model metala ... 10

2.2.2.3 Blochova teorija; Matthiessenovo pravilo ... 11

2.3 Seebeckov koeficijent ... 12

3 EKSPERIMENTALNE METODE MJERENJA ... 19

3.1 Mjerenje temperaturne ovisnosti električne otpornosti **GaPd2** ... 19

3.1.1 Montiranje uzorka ... 19

3.1.2 Mjerni uređaji ... 21

3.1.3 Metoda mjerenja otpora (otpornosti) uzorka **GaPd2** ... 26

3.2 Mjerenje temperaturne ovisnosti Seebeckovog koeficijenta **GaPd2** ... 28

4 REZULTATI ... 32

4.1 Električna otpornost **GaPd2** ... 32

4.2 Apsolutni Seebeckov koeficijent **GaPd2** ... 46

5 ZAKLJUČAK ... 49

6 LITERATURA ... 51

1 UVOD

Električna otpornost i Seebeckov koeficijent, uz toplinsku vodljivost i Hallov efekt predstavljaju jedne od fundamentalnih i često istraživanih termoelektričnih transportnih svojstava materijala. Uslijed tehnološke i industrijske potrebe za novim materijalima koji bi mogli biti korisni za nove oblike energetskih napajanja ili hlađenja i koji bi mogli istodobno smanjiti industrijske energetske gubitke, često se ispituju upravo električna otpornost i Seebeckov koeficijent, kako bi se dobio faktor izvrsnosti, koji daje sliku efikasnosti uporabe materijala pri pretvorbi toplinske u električnu energiju**.**

Ovaj fenomen direktne pretvorbe toplinske energije u električnu, tako što uslijed temperaturne razlike među dvjema točkama u vodičima ili poluvodičima dolazi do razlike potencijala među njima, zove se Seebeckov efekt. Seebeckov koeficijent odražava faktor ove energetske konverzije.

S druge strane, heterogena kataliza u kemijskoj industriji zahtijeva proučavanje površine materijala i općenito uključuje tri temeljna procesa: apsorpciju reaktanata, rekaciju istih s površinom materijala i desorpciju produkata. Površinska apsorpcijska svojstva materijala imaju glavnu ulogu u heterogenoj katalizi, a elektronska i geometrijska svojstva materijala su ta koja ih određuju.

Ovaj diplomski rad nastavak je istraživačkog rada (pog. Prilog 1) čija je zadaća bila uspostaviti metodu mjerenja Seebeckovog koeficijenta na intermetalnom kristalu $GaPd_2$.

U ovom radu mjeriti ćemo temperaturnu ovisnost električne otpornosti i priložiti ćemo rezultate mjerenja apsolutnog Seebeckovog koeficijenta intermetalnog spoja $GaPd_2$ duž kritalografskog smjera [001] na temperaturama višima od sobne. Detaljna eksperimentalna metoda mjerenja i rezultati duž dva kristalografska smjera [001] i [010] opisani su u istraživačkom radu priloženom u dodatku na kraju rada (pog. Prilog 1).

U drugom poglavlju govoriti ćemo o električnoj otpornosti i teorijskim modelima koji su kroz povijest nastojali opisati mehanizam električne otpornosti materijala. Nadalje, opisati ćemo ukratko značenje Seebeckovog koeficijenta materijala, kao i termin termoelektrične moći (učinkovita pretvorba električne energije u toplinsku, i obratno).

U trećem dijelu detaljno ćemo opisati eksperimentalnu metodu mjerenja električne otpornosti i opisat ćemo ukratko i metodu mjerenja Seebeckovog koeficijenta. Detaljna

eksperimentalna metoda mjerenja Seebeckovog koeficijenta opisana je u istraživačkom radu (pog. Prilog 1).

U četvrtom dijelu predstavit ćemo rezultate mjerenja temperaturne ovisnosti električne otpornosti duž tri kristalografska smjera uzorka [001], [010], [100] i rezultate mjerenja temperaturne ovisnosti Seebeckovog koeficijenta duž kristalografskog smjera uzorka [001].

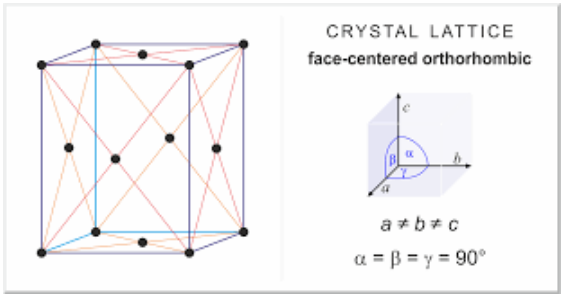
Naše rezultate ćemo naposljetku usporediti sa dosadašnjim rezultatima mjerenja.

2 TEORIJSKA POZADINA

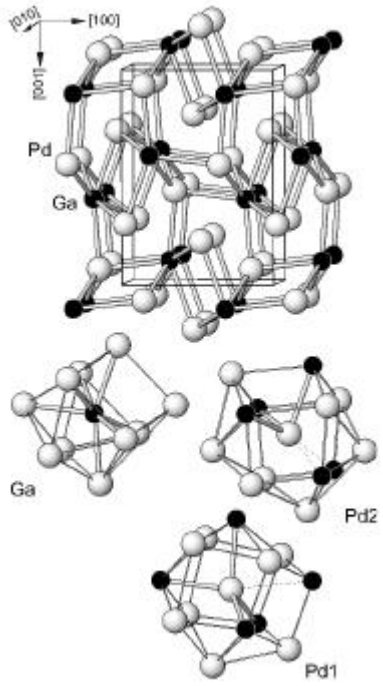
2.1 Uzorak $GaPd_2$

2.1.1 Struktura i priprema uzorka

$GaPd_2$ kristalizira u ortorompskoj kristalnoj strukturi (tipa $SiCo_2$) s parametrima rešetke $a = 5.48\,Å$, $b = 4.06\,Å$ i $c = 7.79\,Å$, čime mjerenja fizikalnih svojstava ovise o kristalografskom smjeru u kojem se mjere. Spoj $GaPd_2$ predstavlja stehiometrijsku ($x = 0$) kompoziciju formule $Ga_{1-x}Pd_{2+x}$, širokog raspona homogenosti u intervalu od $-0.04 \leq x \leq 0.02$ na temperaturi od 873 K. Jedinična ćelija sadržava 4 formulske jedinke, sa dvama različitim Pd položajima i jednim Ga položajem. [1]



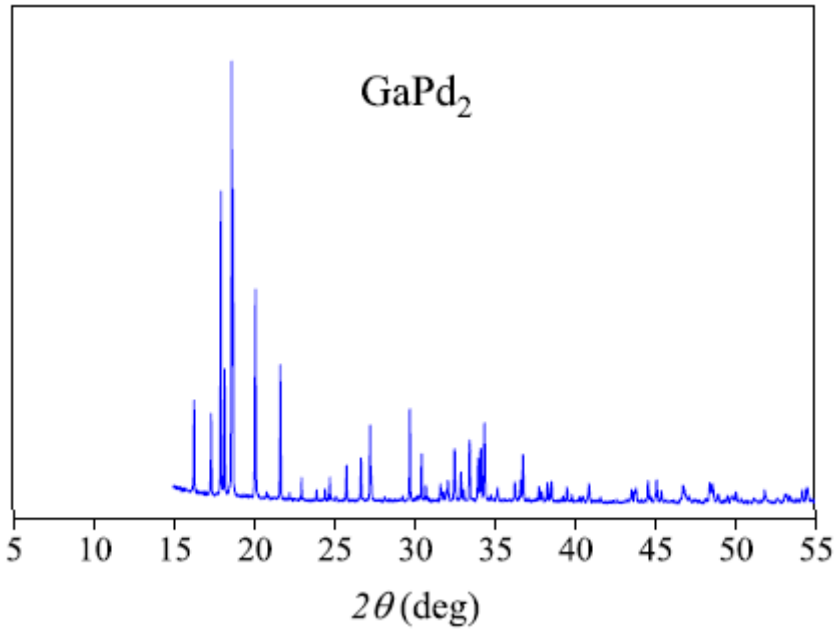
Slika 1. Ortorompska kristalna rešetka. (Preuzeto iz literature [2])



Slika 2. Kristalna struktura $GaPd_2$. (Preuzeto iz literature [3])

Postupci pripreme pojedinčanih kristala $GaPd_2$ Czochralski metodom detaljno su opisani u literaturi [3]. Kristali $GaPd_2$ se pripremaju iz nestehiometrijskog spoja bogatog galijem i pokazuju veliku faznu čistoću i relativno veliku radijalnu homogenost. Za provedbu eksperimenata mjerenja otpornosti i termoelektrične moći (Seebeckova koeficijenta) izrežu se tri kvadra iz matičnog kristala, s najdužim osima duž [100], [010] i [001] kristalografskih osi ortorompske strukture.[1]

Stupanj kristalnosti i prostornog uređenja (strukturnog uređenja) $GaPd_2$ prikazan je na slici iz ref. [1]. Rendgenski difrakcijski spektar sastoji se od oštrih difrakcijskih maksimuma koji ukazuju na dobru kristalnost i strukturno uređenje, a širine linija su usporedivih dimenzija.[1]



Slika 3. Rendgenski difrakcijski spektar $GaPd_2$ dobiven Mo Kα_1 zračenjem. (preuzeto iz [1]).

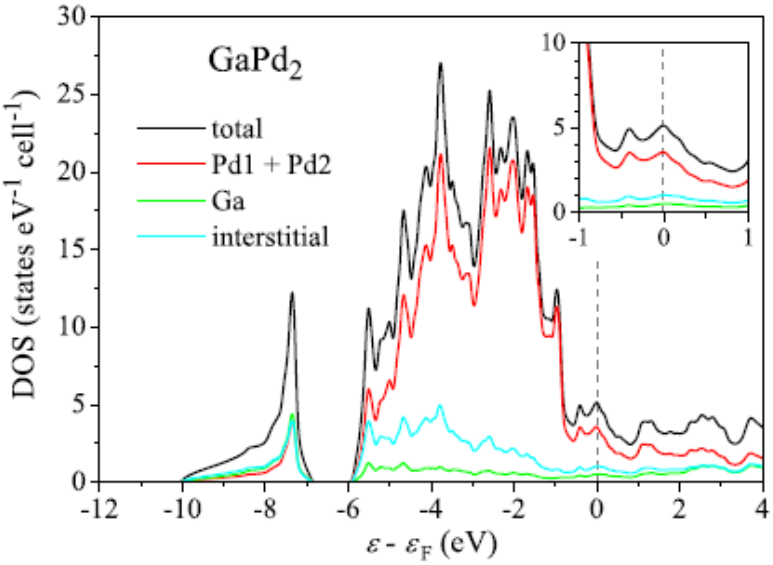
2.1.2 Elektronska gustoća stanja $GaPd_2$

Širinu zauzetih elektronskih stanja i gustoću elektronskih stanja možemo odrediti spektralnom analizom rentgenskih zraka. Intezitet pojedinog dijela spektra ovisi o gustoći stanja tog dijela energetske zone, uz to da je faktor proporcionalnosti inteziteta određen vjerojatnošću prijelaza. [4]

Elektronska gustoća stanja $GaPd_2$, izračunata pomoću teorije funkcionala gustoće (eng. DFT, *density functional theory*), koristeći WIEN2k programski paket, prikazana je na slici 4. Na slici je prikazana ukupna elektronska gustoća stanja (eng. DOS, *density of states*), uz pojedinačne gustoće stanja za Pd, Ga i intersticijska stanja. Valentna vrpca u području od -10 eV do -7 eV sastoji se uglavnom od 5s(Pd) i 4s(Ga) stanja, dok u ostalom intervalu valentne vrpce dominiraju 4d(Pd) stanja. Vrijednost gustoće stanja za Fermijevu energiju ukazuje na metalni karakter elektronskih transportnih svojstava. Ukupna gustoća stanja na ε_F iznosi $g(\varepsilon_F) = 5.0$ stanja/(eV · ćeliji). Jedinična primitivna ćelija sadrži 12 atoma, pa je gustoća stanja $g(\varepsilon_F) = 0.42$ stanja/(eV · atom). Vrijednost DOS-a na razini Fermijeva nivoa je ujedno i

lokalni maksimum elektronske gustoće stanja. Derivacija gustoće stanja na Fermijevom nivou povezana je s predznakom termostruje i u ovom slučaju ona je $\left(\frac{dg(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} = 0$. [1]

O samoj vezi derivacije DOS-a u ε_F detaljnije naknadno.



Slika 4. Proračun ukupne elektronske gustoće stanja $GaPd_2$. Pojedinačno su prikazane i gustoće stanja za Pd, Ga i intersticijska stanja. (preuzeto iz [1]).

2.2 Električna otpornost

2.2.1 Električna svojstva kristala

Izolatori, poluvodiči i metali razlikuju se prema stupnju električne provodnosti. Električni otpor metala pri temperaturi apsolutne nule naziva se rezidualni otpor i za metale je minimalan otpor, dok bi za savršene izolatore električni otpor na temperaturi apsolutne nule bio beskonačan. Rezidualni otpor ovisi o defektima unutar kristalne rešetke. Pravilnija struktura kristalne rešetke smanjuje rezidualni otpor metala. Dok se za metale električna vodljivost smanjuje povećanjem koncentracije defekata, u izolatorima se povećanjem defekata električna vodljivost povećava. Razlike električnih vodljivosti za izolatore i metale su velike i iznose od $10^{-18}\ \Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$ do $10^{-6}\ \Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$ za izolatore i $10^{7}\ \Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$ za metale. Zaključno, otpor metala i izolatora pokazuje različito ponašanje pri povećanju koncentracije defekata i povišenjem

temperature. Povišenjem temperature i povećanjem koncentracije defekata vodljivost metala se smanjuje, dok se kod izolatora ista povećava. [4]

Klasična i kvantna fizika drugačije objašnjavaju razliku između metala i izolatora. Klasična teorija navodi postojanje slobodnih elektrona u kristalu koji imaju veću energiju od potencijalnog bedema koji razdvaja dva atoma. Ti elektroni pridonose električnoj struji, dok elektroni niže energije od potencijalnog bedema ostaju vezani za atome. Za razliku od metala, koncentracija slobodnih elektrona je zanemarivo niska u izolatorima. [4]

Naspram klasičnog objašnjenja, kvantna fizika negira strogo čvrsto vezanje valentnih elektrona uz atome u izolatorima i uvodi vjerojatnost tuneliranja prema kojoj i elektroni nižih energija mogu prijeći potencijalni bedem. Razliku između izolatora i metala, kvantna fizika je objasnila popunjenošću energijskih zona. U odsutnosti vanjskog polja, kristalom neće protjecati električna struja jer su elektroni ravnopravno raspoređeni po pozitivnim i negativnim vrijednostima valnih vektora, tako da će rezultantna struja biti jednaka nuli. Ako elektrone stavimo u vanjsko polje, elektroni u djelomično popunjenim energijskim zonama i oni u potpuno popunjenim energijskim zonama drugačije će se ponašati. Elektroni u potpuno popunjenoj energijskoj zoni mogu samo zamijeniti svoja kvantna stanja, pa će i u vanjskom polju raspodjela brzina ostati simetrična i rezultantna struja će biti jednaka nuli. U djelomično popunjenoj energijskoj vrpci, dio elektrona može povećati svoju energiju, pa time i raspodjela elektrona po kvantnim stanjima postaje asimetrična što rezultira električnom strujom. [4]

2.2.2 Električna vodljivost

Mehanizam električne vodljivosti jedan je od najznačajnijih svojstava metala, tako da su i početna istraživanja metala bila bazirana upravo na ovoj pojavi. 1900.- te godine Drude je primjenom modela idealnog plina izveo Ohmov zakon, koji povezuje električno polje $\vec{F}$ sa gustoćom struje $\vec{j}$:

$$\vec{j} = \sigma\overrightarrow{F}. \tag{2.1}$$

gdje je σ električna vodljivost i jednaka je

$$\sigma = \frac{ZN\tau e^2}{m}, \tag{2.2}$$

s tim da je ZN koncentracija elektrona, τ relaksacijsko vrijeme, e naboj, a m masa elektrona.

Drudeovu teoriju poboljšao je Lorentz 1906. g. primjenjujući Boltzmannov formalizam na elektronski plin, a 1928. g. razvojem kvantne fizike Sommerfeld je izračunao električnu i toplinsku vodljivost primjenjujući Fermi – Diracovu statistiku. Nadalje, Bloch je 1928. g. na temelju analize međudjelovanja elektrona s fononima izveo relaciju koja daje ovisnost električnog otpora o temperaturi. [4]

2.2.2.1 Drudeova teorija električne vodljivosti

U odsutstvu vanjskog polja, pretpostavlja se da su kinetičke energije elektrona jednake, tj. elektroni se gibaju jednakim brzinama u nasumičnim smjerovima. Zbog ravnopravnosti svih smjerova vektorski zbroj brzina jednak je nuli. Ako postavimo vodič u vanjsko polje, ono će mijenjati elektronske brzine. Promjena brzine elektrona uslijed djelovanja polja naziva se driftna brzina elektrona ili brzina zanošenja i prema [4] jednaka je :

$$\vec{u} = -\frac{e}{m}\overrightarrow{F}\,\Delta t. \tag{2.3}$$

Električna vodljivost elektrona u vanjskom polju bi kontinuirano rasla, međutim elektroni se raspršuju, gubeći pritom dodatnu brzinu dobivenu u vanjskom polju. Vrijeme efektivnog ubrzavanja elektrona u vanjskom polju naziva se relasakcijskim vremenom i definira se kao vremenski interval između dva uzastopna sudara, τ. [4]

Tada je vremenski prosjek driftne brzine između dva sudara, koja se mijenja od nule do $(-2e\vec{F}\tau)/m$, prema [4] jednak:

$$\overline{\vec{u}} = -\frac{e\,\vec{F}\tau}{m}. \tag{2.4}$$

Gustoća električne struje unutar vodiča u vanjskom električnom polju prema [4] tada iznosi

$$\vec{j} = -e\,Z\,N\,\overline{\vec{u}}. \tag{2.5}$$

Uvrštavajući izraz (2.4) za driftnu brzinu u (2.5) dobivamo Ohmov zakon u obliku :

$$\vec{j} = \sigma\,\vec{F}. \tag{2.6}$$

Faktor proporcionalnosti gustoće struje $\vec{j}$ sa električnim poljem $\vec{F}$ naziva se električna provodnost (vodljivost) σ i iznosi [4]:

$$\sigma = \frac{ZN\,\tau e^2}{m}. \tag{2.7}$$

Klasična teorija navodi da je prema Boltzmannovoj raspodjeli srednja termička brzina elektrona na temperaturi 300 K jednaka $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \approx 10^5$ m/s, no takva klasična procjena daje premalu vrijednost za brzinu elektrona u metalu. Prema Sommerfeldovom modelu procjene iznosa brzina elektrona u metalima su otprilike 10^6 m/s, prema tome za elektrone ne vrijedi klasična Boltzmannova raspodjela. [4]

Brzine zanošenja elektrona pri djelovanju vanjskog polja puno su manje od nasumičnih brzina elektrona, stoga se iznos rezultantne brzine elektrona može se aproksimirati približno nasumičnom brzinom v. Kako je električna provodnost jednaka

$$\sigma = \frac{ZNe^2\Lambda}{2mv}, \tag{2.8}$$

prema klasičnoj teoriji električna otpornost bi trebala biti proporcionalna kvadratnom korijenu temperature $\rho = \frac{1}{\sigma} \sim \sqrt{T}$, međutim eksperimenti pokazuju kako je pri sobnim temperaturama električna otpornost metala približno linearno proporcionalna temperaturi. Drudeova teorija nije objasnila temperaturnu ovisnost električnog otpora metala, niti zašto je srednji elektronski put bitno veći od razmaka između susjednih iona (srednji slobodni put u klasičnoj teoriji definira se kao udaljenost koju elektron prijeđe između dva uzastopna raspršenja elektrona). Objašnjenje je donijela tek kvantna teorija (Blochova teorija, Matthienssovo pravilo). [4]

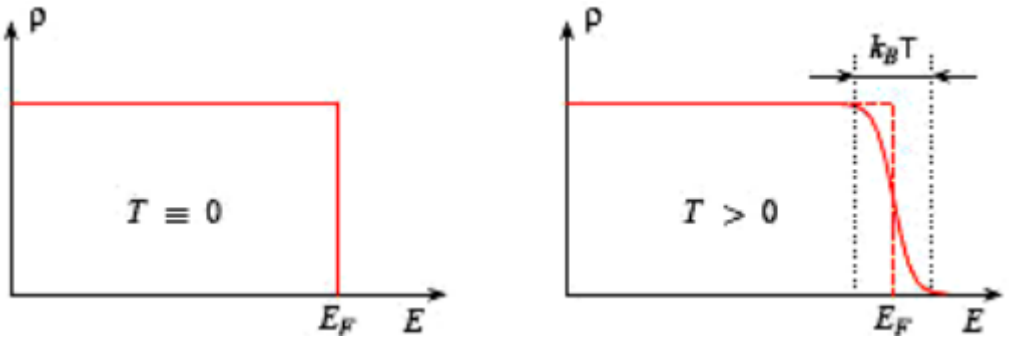
Prije nego što navedemo kvantno pojašnjenje električne otpornosti, navesti ćemo ukratko temeljne pretpostavke Sommerfeldova modela metala (1928.).

2.2.2.2 Sommerfeldov model metala

Kao što smo već napomenuli, Drudeov model slobodnih elektrona nije uspio objasniti ovisnost električnog otpora metala o temperaturi, iznos elektronskog srednjeg slobodnog puta, elektronski doprinos toplinskom kapacitetu metala i paramagnetsku susceptibilnost elektrona. Sommerfeld je, za razliku od Drudea, na elektrone primjenio Fermi-Diracovu statistiku. U ovom modelu metala, jezgra i elektroni unutrašnjih ljusaka shvaćaju se kao jedna cjelina koja djeluje kao pozitivni ioni, a valentni elektroni kao druga cjelina. Ti pozitivni ioni u metalu su jednoliko „razmazani“, a na tom jednoliko pozitivnom naboju elektroni se gibaju međusobno nezavisno. Zanemaruje se bilo koji oblik međudjelovanja elektrona i promatra se gibanje neovisnog elektrona u pravokutnoj potencijalnoj jami. Ovdje se elektroni tretiraju kao i molekule idealnog plina, pa se kaže da je ovo i plin slobodnih elektrona, no ova dva plina razlikuju se prema statističkoj raspodjeli čestica. [4]

Fermi-Diracova statistika otkrila je nove karakteristike elektronskih sustava. Paulijev princip zahtijeva da jedno kvantno stanje (određeno spinom i valnim vektorom) može okupirati samo jedan elektron. Zbog toga se pri temperaturi apsolutne nule, raspodjela elektrona bitno razlikuje od klasične Boltzmannove raspodjele i takav plin nazivamo potpuno degeneriranim elektronskim plinom. Pri apsolutnoj nuli, elektroni redom zaposjedaju najniža kvantna stanja sve do valnog vektora koji je pridružen stanju maksimalne zauzete energije pri temperaturi apsolutne nule. Taj vektor naziva se Fermijev valni vektor, $\overrightarrow{k_F}$, a pripadna energija najvišeg zauzetog stanja pri temperaturi apsolutne nule, Fermijeva energija, E_F. Iznad Fermijeva valnog vektora, stanja su nezaposjednuta. Tipične vrijednosti Fermijevih energija u metalima jesu nekoliko eV, tako da je za Fermijevu energiju od 1 eV pripadna temperatura iznosi $T_0 = \frac{1\,eV}{k_B} = 11600$ K. [4]

Vidljivo je da su Fermijeve energije u metalima mnogo veće od termičkih energija, stoga se energiju elektrona u metalima pri svim temperaturama može izračunati primjenom aproksimacije apsolutne nule. Dakle, Fermijeve energije pri svim temperaturama ispod tališta mnogo su veće od termičke energije $E_F \gg k_B T$, pa su promjene u funkcije raspodjele ograničene na interval približe širine nekoliko $k_B T$ oko Fermijeve energije. Samo elektroni u području oko Fermijeve energije mogu biti „pobuđeni“ i na taj način samo ti elektroni doprinose transportnim svojstvima metala i toplinskom kapacitetu. [4]



Slika 5. Funkcija raspodjele u jako degeneriranom Fermijevu plinu. Na konačnoj temperaturi pobuđene su samo čestice u području energija oko Fermijeve energije. Širina područja je $\sim k_B T$. (Preuzeto iz literature [5])

2.2.2.3 Blochova teorija; Matthiessenovo pravilo

Prema Blochovoj teoriji, elektronski se valovi u idealnoj periodičnoj strukturi kristala nesmetano šire. To je u suprotnosti sa klasičnom teorijom koja električni otpor objašnjava sudarima elektrona s ionima kristalne rešetke. Kada bi raspored kristalne rešetke bio savršeno periodičan, elektroni bi se nesmetano gibali kristalom i njihov slobodni elektronski put bio bi beskonačan. Međutim, elektroni nailaze na „smetnje“ u kristalu, što dovodi do neperiodičnog potencijala kristalne rešetke. Električni otpor se povećava sa koncentracijom nepravilnosti koje uvode neperiodičnost potencijala. Te smetnje možemo grupirati u dvije skupine. Prva skupina okuplja smetnje uzrokovane termičkim pobuđenjem kristala. Tu se pretežno misli na fonone kao centre raspršenja, koji su zapravo termički pobuđeni ioni koji titraju oko ravnotežnog položaja. Druga skupina smetnji uključuje defekte koji su izazvani, primjesama, dislokacijama, konačnim dimenzijama kristala ili nepravilnim razmještajem iona unutar kristala. [4]

Ukupna vjerojatnost raspršenja elektrona prema [4] jednaka je zbroju vjerojatnosti raspršenja na rezidualnim defektima rešetke, w_r, i vjerojatnosti raspršenja na fononima, w_f :

$$w = w_r + w_f \, . \tag{2.9}$$

Što je vjerojatnost raspršenja veća to je relaksacijsko vrijeme između dva uzastopna sudara manje, pa slijedi [4]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_f}. \tag{2.10}$$

Veza električne otpornosti tj. električne vodljivosti i relaksacijskog vremena je

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ZNe^2\tau}{m}, \tag{2.11}$$

pa možemo zaključiti:

$$\rho = \rho_r + \rho_f. \text{ [4]} \tag{2.12}$$

Ovo pravilo izveo je 1862. g. Matthiessen, a ono nalaže da je ukupni otpor metala jednak zbroju rezidualnog otpora koji ne ovisi o temperaturi, ρ_r , i temperaturno ovisnog člana, ρ_f, do kojeg dolazi zbog termičkog pobuđenja kristalne rešetke, pa se elektroni raspršuju na fononima. „Fononski“ doprinos otporu metala opada smanjenjem temperature. Na dovoljno niskim temperaturama rezidualni otpor metala, ρ_r, postaje mnogo veći od fononskog, ρ_f, tj. u zbroju ova dva otpora rezidualni otpor na temperaturi apsolutne nule postaje dominantan, a fononski doprinos je zanemarivo mali. Sniženje temperature i smanjenje koncentracije defekata produljuje srednji slobodni put elektrona, tako da on pri temperaturama u blizini apsolutne nule i pri niskim koncentracijama defekata može biti i do 10^6 puta veći od međuatomskih razmaka.[4]

2.3 Seebeckov koeficijent

Sljedeće poglavlje preuzeli smo iz istraživačkog rada (pog. Prilog 1).

U proteklih nekoliko desetljeća, uslijed potrebe za novim oblicima energetskih izvora koji bi, za razliku od fosilnih goriva, smanjili onečišćenje, veliki interes okupirali su termoelektrični materijali. Sve veća potreba za novim alternativnim energetskim tehnologijama dovela je do pojačanog istraživanja onih materijala koji toplinske gubitke mogu konvertirati u električnu energiju. Ovi materijali efikasni su kao termoelektrični generatori i hladila. Istraživanja se provode uglavnom na materijalima koji imaju što manju toplinsku vodljivost ili na onima koja pokazuju veliku termoelektričnu moć. Industrijske i vojne potrebe za

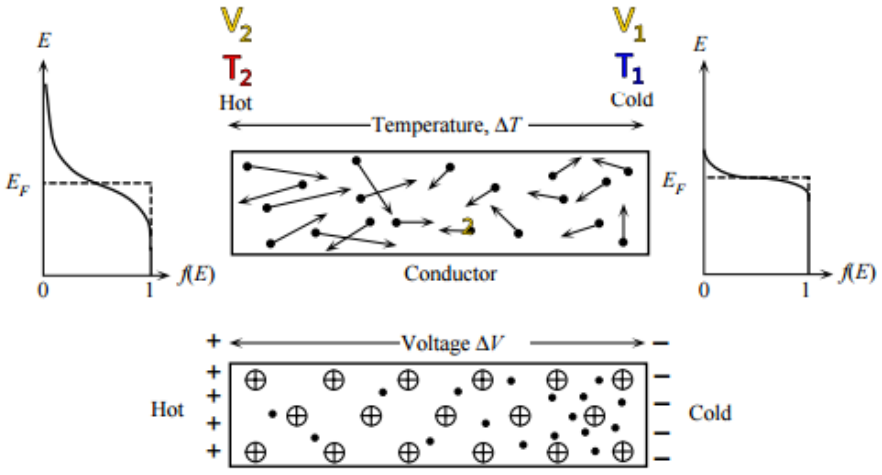
materijalima što veće efikasnosti na višim temperaturama dovele su do povećane aktivnosti u ovom području istraživanja. (pog. Prilog 1)

Jedna od fundamentalnih termoelektičnih pojava je upravo Seebeckov efekt. U ranim godinama 19. -tog stoljeća Estonac njemačkog podrijetla, Seebeck, uočio je da kada dva različita materijala spojimo i njihove spojeve držimo na različitim temperaturama T i ΔT, inducira se razlika potencijala, ΔV, proporcionalna temperaturnom gradijentu, ΔT. (pog. Prilog 1)

Uslijed temperaturne razlike, ΔT, duž metala dolazi do razlike potencijala između krajeva, ΔV, i taj efekt se naziva Seebeckovim efektom. Thomas Seebeck je ovaj termoelektrični efekt uočio 1821. g. eksperimentom na termočlanku, koristeći dva različita materijala, što je zapravo i jedini način da se ovaj fenomen detektira. Koeficijent koji prikazuje ovisnost uspostavljene razlike potencijala uslijed temperaturnog koeficijenta jest Seebeckov koeficijent i iznosi (pog. Prilog 1):

$$S = \frac{dV}{dT}. \tag{2.133}$$

Sljedeća slika prikazuje Seebeckov efekt duž vodiča (pog. Prilog 1):



Slika 6. Seebeckov efekt metala. (pog. Prilog 1).

Potencijal hladnijeg kraja naspram potencijala toplijeg kraja određuje predznak Seebeckova koeficijenta. Ako su elektroni ti koji difundiraju od toplijeg prema hladnijem kraju, tada je Seebeckov koeficijent negativan. Sa slike vidimo ako je $T_2 > T_1$ i $S < 0$ za elektrone, tada će $V_2 < V_1$, tj. u slučaju elektronske struje topliji kraj biti će na nižem potencijalu (pozitivan kraj vodiča u odnosu na hladni kraj koji će biti negativan).(pog. Prilog 1)

Ako su većinski nositelji šupljine, one će difundirati od toplijeg prema hladnijem kraju vodiča, pa će hladniji kraj biti pozitivan u odnosu na topliji kraj, pa će Seebeckov koeficijent biti pozitivan. Seebeckov koeficijent je fizikalno svojstvo svakog materijala i ovisi o temperaturi.(pog. Prilog 1)

U metalu u kojem je gustoća stanja $g(E) \propto E^{1/2}$, srednja energija $\bar{E}$ po elektronu biti će jednaka

$$\bar{E}(T) = \frac{3}{5} E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} (\frac{kT}{E_F})^2\right], \tag{2.14}$$

gdje je E_F Fermijeva energija. Iz prethodne relacije uočava se da se Fermi- Diracova raspodjela povišenjem temperature proširuje na veće energije, kao što se i vidi na lijevom kraju slike 1. Prosječne energije elektrona na toplijem kraju su veće nego na hladnijem kraju što je razlog difundiranja elektrona prema hladnijem kraju. (pog. Prilog 1)

Razmotrimo gibanje elektrona iz tople područja, $T + \delta T$, prema hladnijoj području, T, pri kojem elektron moraobaviti rad $-e\delta V$ da bi savladao razliku potencijala, δV. Pri tom radu energija elektrona se smanji za iznos $\delta E = -e\delta V$, tj.$-e\delta V = \bar{E}(T + \delta T) - \bar{E}(T)$.

Zanemarimo li član uz $(\delta T)^2$, prethodni izraz svede se na

$$-e\delta V = \frac{\pi^2 k^2 T \delta T}{2E_F}. \tag{2.15}$$

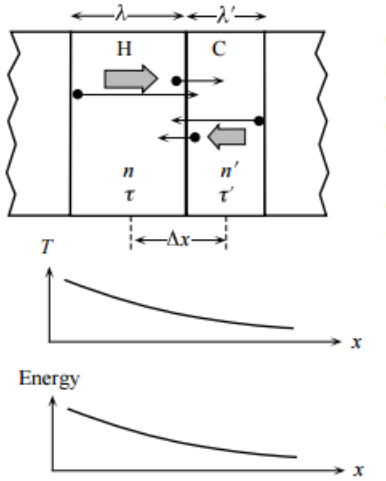
Seebeckov koefiicijent definira se kao $S = \delta V / \delta T$, pa slijedi (pog. Prilog 1) :

$$S \approx -\frac{\pi^2 k^2 T}{2E_F}. \tag{2.16}$$

Ovaj proračun Seebeckova koeficijenta izveden je unutar modela slobodnog elektronskog plina, jer smo pretpostavili da je gustoća stanja u okolini Fermijeve energije proporcionalna $g(E) \propto E^{1/2}$. Ovaj Sommerfeldov model elektronskog plina pretpostavlja i da je kinetička energija elektrona jednaka $E = \frac{1}{2} m_e^* v^2$, uz $m_e^* = const.$. Tako elektroni unutar ovog modela imaju veće srednje puteve i veće srednje brzine na toplijem kraju od elektrona na hladnijem kraju. Ovaj model primjenjiv je na „normalne metale“ kao što su Na, K, Al, itd.(pog. Prilog 1)

Sommerfeldov model nije uključio raspršenje vodljivih elektrona na ionima metala i fononima, stoga gornji proračun nije pogodan za izračunavanje predznaka Seebeckova koeficijenta, osim za pojedine metale. Stoga ćemo razmotriti klasični model koji uključuje raspršenja elektrona (pog. Prilog 1):

Razmatranje ćemo obaviti na metalu tako da ćemo ga podijeliti na dva područja, toplo (h) i hladno (c). Svaka od njih sadrži pripadne koncentracije elektrona, n i n', koji imaju različite odgovarajuće srednje puteve, λ i λ'.



Slika 7. Skica metala koji se grije sa lijeve strane, podijeljenog na dvije područja(h-hot i c-cold). Širina toplog područja jednaka je srednjem slobodnom putu λ elektrona koncentracije n, a širina hladnog područja jednaka je srednjem slobodnom putu λ' , elektrona koncetracije n'. Elektronima lijevog i desnog područja odgovaraju relaksacijska vremena τ i τ', redom. (pog. Prilog 1).

Pola elektrona iz toplog područja kretat će se u pozitivnom smjeru x osi, a pola elektrona hladnog područja gibat će se u negativnom smjeru x osi, tako da je tok elektrona koji prelaze iz toplog područja u hladnu (c) jednak $1/2\,(n\lambda)/\tau$, i analogno za elektrone koji prelaze iz c područja u h područje, $1/2\,(n'\lambda)/\tau$.(pog. Prilog 1)

Rezultantni tok iz toplog područja u hladno tada je jednak (pog. Prilog 1):

$$\Gamma = \frac{n\lambda}{2\tau} - \frac{n'\lambda}{2\tau'}, \tag{2.17}$$

Razvijemo li n', λ', τ' preko n, λ, τ kao $n' \approx n + \left(\frac{dn}{dx}\right)\Delta x, \lambda' = \lambda + \left(\frac{d\lambda}{dx}\right)\Delta x, \tau' = \tau + (\frac{d\tau}{dx})\Delta x$, rezultantni tok će konačno biti jednak:

$$\Gamma \approx -\frac{\lambda^2}{2\tau}\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right) - \frac{n\lambda}{2\tau}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial x}\right) + \frac{n\lambda^2}{2\tau}\left(\frac{\partial \tau}{\partial x}\right). \tag{2.18}$$

Iz prethodne relacije vidljivo je da rezultantni tok elektrona ovisi o koncentraciji elektrona, srednjem slobodnom putu i relaksacijskom vremenu.(pog. Prilog 1)

Mott i Jones su izveli sljedeći izraz uključujući raspršenja elektrona na fononima i ionima kristala:

$$S \approx -\frac{\pi^2 k^2 T x}{3eE_F}, \tag{2.19}$$

gdje je *x* numerička konstanta koja ovisi o energetskoj ovisnosti o različitim parametrima transporta naboja. Gornja relacija ne odnosi se na prijelazne metale u kojima elektroni mogu prijeći iz jedne vodljive vrpce u drugu.(pog. Prilog 1)

Nešto drugačija forma Mott-Jones izraza za termoelektrični koeficijent , uz poznavanje Hallovog koeficijenta, govori o predznaku nositelja naboja. Na taj se način može odrediti da li su nositelji naboja u vodičima odnosno poluvodičima elektroni ili šupljine. Za izotropne kristale na niskim temperaturama vrijedi sljedeći oblik Mott-Jones relacije (pog. Prilog 1):

$$S(T) = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e}\left(\frac{d\ \ln\sigma(\varepsilon)}{d\ \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} T, \tag{2.20}$$

gdje je $\sigma(\varepsilon)$ spektralna funkcija vodljivosti, koja je povezana s elektronskom gustoćom stanja Einsteinovom relacijom kao

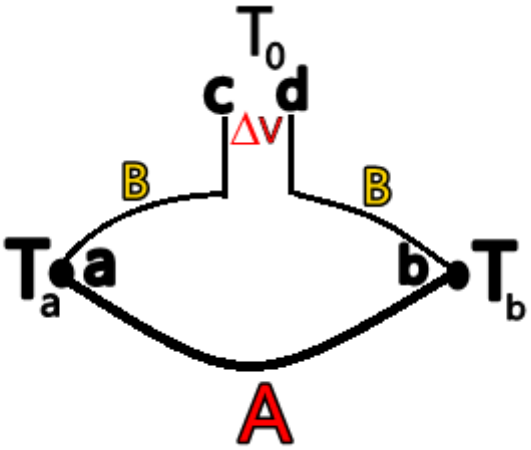
$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{V} g(\varepsilon) D(\varepsilon), \tag{2.21}$$

gdje je V volumen uzorka, a funkcija $D(\varepsilon)$ funkcija elektronske spektralne difuzivnosti.

U blizini Fermijeve razine vrijedi $D(\varepsilon) \approx D(\varepsilon_F)$, energijska ovisnost o difuzivnosti elektrona može se zanemariti, pa se izraz $\left(\frac{d\ \ln\sigma(\varepsilon)}{d\ \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F}$ može aproksimirati sa $\left(\frac{d\ \ln g(\varepsilon)}{d\ \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F}$. Na taj način deriviranjem elektronske gustoće na Fermijevom nivou, dobivamo djelomičnu informaciju o predznaku nositelja naboja. Primjerice, ako je derivacija $\left(\frac{d\ \ln g(\varepsilon)}{d\ \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} < 0$,a

konačni predznak Seebeckova koeficijenta eksperimentalno utvrđen $S(T) < 0$, to bi iz (2.20) značilo da nositelji naboja e moraju biti pozitivnog predznaka, što bi se dodatno eksperimentalno potvrdilo predznakom Hallova koeficijenta, koji bi u tom slučaju morao biti pozitivan. Potpunu informaciju dobivamo saznanjem Hallova koeficijenta, R_H.[1]

Kada se danas govori o Seebeckovom efektu, obično se podrazumijeva otvorena petlja koju ćemo preuzeli iz (pog. Prilog 1):



Slika 8. Skica otvorene petlja koja demonstrira Seebeckov efekt.(pog. Prilog 1)

Napon koji se inducira na krajevima petlje c i d, $\Delta V = V_d - V_C$, je termoelektrični napon koji inducira spoj ovih dvaju vodljivih ili poluvodljivih materijala.(pog. Prilog 1)

Navodimo i izvod iz istraživačkog rada (pog. Prilog 1):
Termoelektromotorna sila ili Seebeckov koeficijent ove petlje definira se kao

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \to 0} {}^{\Delta V}/_{\Delta T}\,. \qquad (2.22)$$

Otvorena petlja sastavljena je od dvaju različitih vodljivih ili poluvodljivih materijala. (pog. Prilog 1)

Pretpostavlja se da su materijali homogeni i izotropni. Za krajeve c i d pretpostavlja se da su na istoj temperaturi T_0, dok je točka a spoja dvaju materijalana temperaturi T_a, a spoj b na temperaturi T_b. Zbog različitog odziva ovih dvaju materijala na temperaturnu razliku

otvorene petlje, može se definirati apsolutni Seebeckov koeficijent S koji je specifično fizikalna svojstvo za svaku pojedinu vrstu materijala, koji se definira kao

$$\vec{E} = S\,\nabla T, \tag{2.23}$$

gdje je $\vec{E}$ električno polje u materijalu, a ∇T temperaturni gradijent duž materijala, a S je apsolutni Seebeckov koeficijent. Pošto vrijedi da je $\vec{E} = -\nabla V$, slijedi $\nabla V = -S\,\nabla T$ tj.

$$dV = -S\,dT. \tag{2.24}$$

Prema skici spoja (slika 6.) imamo

$$\Delta V = V_d - V_c = (V_d - V_b) + (V_b - V_a) + (V_a - V_c) =$$

$$= \int_b^d dV + \int_a^b dV + \int_c^a dV$$

$$= -\int_b^d S_B dT - \int_a^b S_A dT - \int_c^a S_B dT.$$

Pošto su krajevi *c* i *d* na istoj temperaturi T_0, vrijedi

$$-\int_b^d S_B dT - \int_c^a S_B dT = -\int_b^a S_B dT.$$

Slijedi

$$\Delta V = -\int_b^a S_B dT - \int_a^b S_A dT = \int_a^b S_B dT - \int_a^b S_A dT.$$

Konačno, (pog. Prilog 1)

$$\Delta V = \int_{T_a}^{T_b} (S_B - S_A)\,dT\,. \tag{2.25}$$

3 EKSPERIMENTALNE METODE MJERENJA

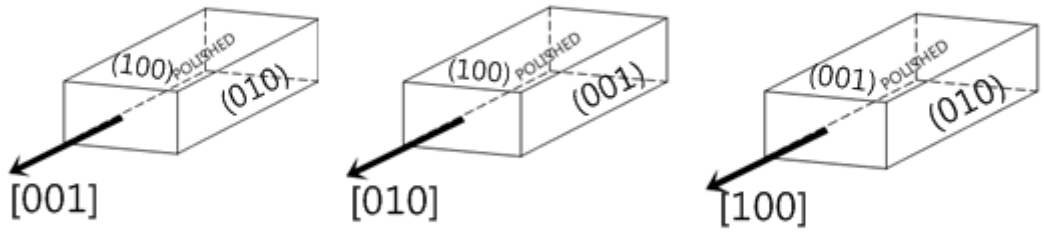
3.1 Mjerenje temperaturne ovisnosti električne otpornosti $GaPd_2$

U ovom poglavlju detaljno ćemo opisati postupak mjerenja električne otpornosti preko naponske ovisnosti o struji $V(I)$ koristeći Ohmov zakon i pojasniti ćemo tehničke postavke eksperimenta. Ohmov zakon navodi da je jakost struje proporcionalna razlici potencijala duž vodiča V, a obrnuto proporcionalna otporu R. Nadalje, električni otpor R ovisi o karakteristikama materijala, tj. o dužini vodiča l, specifičnoj električnoj otpornosti materijala ρ i presjeku vodiča S:

$$R = \rho \frac{l}{S} \ [\Omega]. \tag{3.1}$$

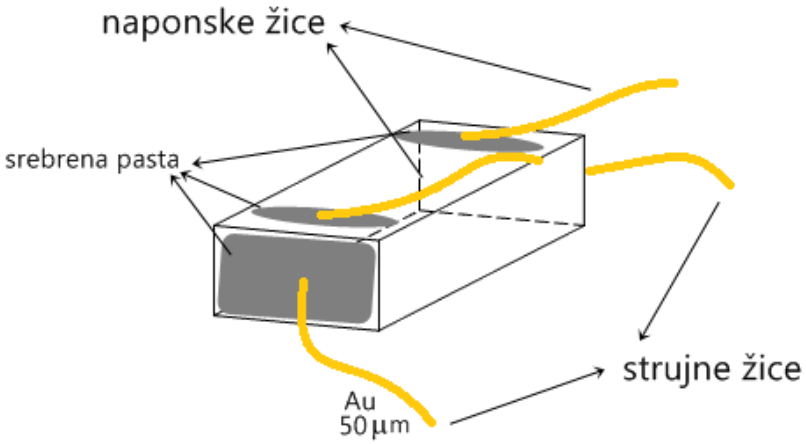
3.1.1 Montiranje uzorka

Za mjerenje električne otpornosti koristili smo tri kristala $GaPd_2$, orijentiranih duž tri kristalografske osi redom [001], [010], [100].



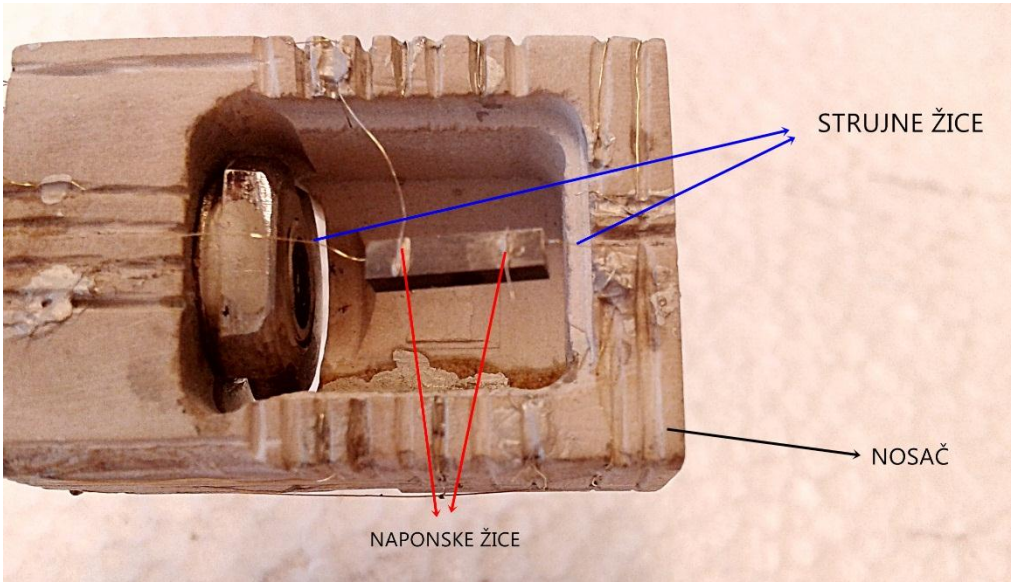
Slika 9. Skica uzoraka $GaPd_2$ pripravljenih duž kristalografskih osi [001], [010], [100].

Otpor R na svakom pojedinom uzorku dobiven je iz omjera razlike potencijala duž vodiča, V, i jakosti struje, I, metodom četiri kontakta. Dva kontakta koriste se za dovođenje i odvođenje struje, a dva kontakta za mjerenje pada napona tokom prolaska struje duž vodič.



Slika 10. Shematski prikaz metode četiri kontakta.

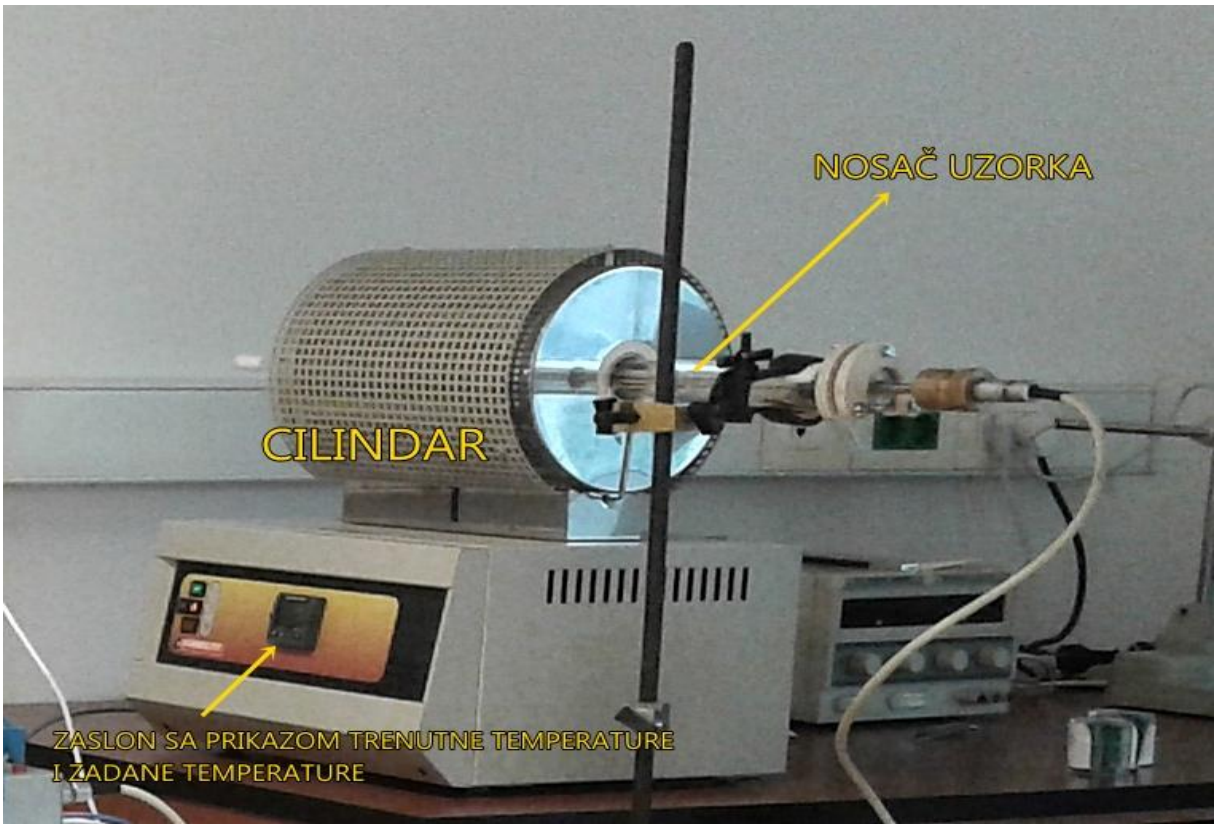
Za četiri kontakta koristili smo zlatne žice promjera 50 µm, koje smo srebernom pastom lijepili na uzorak kristala. Koristili smo što tanje zlatne žice da bismo smanjili njihov utjecaj na eksperimentalne rezultate mjerenja. Srebrena pasta je pogodna za ljepljenje kontakta jer je otporna na visoke temperature i ima dobru električnu provodnost. Tako pripravljen uzorak namontirali na nosač koji se postavlja unutar staklene cijevi peći.



Slika 11. Nosač sa uzorkom $GaPd_2$, na koji su srebrenom pastom zaljepljene četiri zlatne žice (50 μm). Dvije žice dovode i odvode struju kroz uzorak $GaPd_2$, a dvije naponske žice mjere pad napona uslijed protoka struje.

3.1.2 Mjerni uređaji

Kao što smo već naveli, nosač uzorka postavili smo unutar cilindra peći Carbolite MTF, koja nam osigurava mogućnost mjerenja ispitivanih karakteristika uzorka u ovisnosti o temperaturi. Nosač uzorka postavlja se unutar cilindra, po sredini,jer je tu temperatura okoline uzorka najvjerodostojnija zadanoj temperaturi peći.



Slika 12. Peć Carbolite MTF održava temperaturu okoline uzorka kontrolerom Eurotherm 3216.

Pri mjerenjima pretpostavljali smo da je temperatura uzorka približno jednaka temperaturi okoline koju reguliramo preko grijača unutar cilindra peći. Regulaciju temperature vršili smo pomoću preko postojećeg programa u sklopu programskog paketa LabVIEW iz literature [6] kojeg smo djelomično modificirali (pojašnjenje promjena u nastavku). Unutar programa koji kontrolira cijeli eksperiment postoje već gotovi potprogrami za kontrolu parametara peći kao što su interval početne i konačne temperature u kojem se cijeli eksperiment proveo, brzine promjena temperatura, PID parametri peći itd. Sam proces kontrole temperature unutar cilindra peći vrši se preko PID algoritma (proporcionalno, integralno, diferencijalno djelovanje).

Proporcionalno-integracijska-diferencijalna kontrola je općeprihvaćena i vrlo često korištena u industriji pri kontroli procesa uređaja, zbog funkcionalne jednostavnosti i snažnih performansi koje omogućavaju inženjerima relativno lako kontroliranje ovih parametara. PID algoritam koristi tri temeljna koeficijenta kako bi se postigla optimalna reakcija na tražene vrijednosti varijabli procesa. [7]

Temeljna ideja regulacije procesa PID kontrolama bazira se na očitavanju realne vrijednosti varijable preko senzora, nakon čega se vrši proračun vrijednosti izlaznog aktuatora (pokretača), tako da se zbroje tri doprinosa: proporcionalni, integracijski i deferencijalni [8], gdje je $u(t)$ izlazni signal aktuatora:

$$u(t) = K_P e(t) + K_i \int_0^t e(\tau)d\tau + K_d \frac{de(t)}{dt}. \quad (3.2)$$

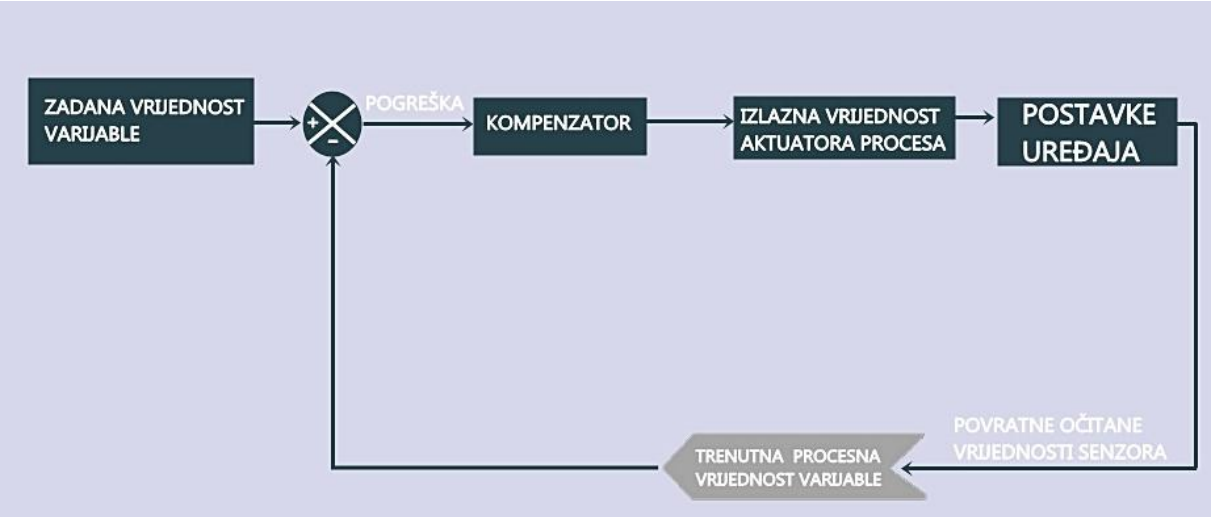
Proporcionalni doprinos, $K_P e(t)$, ovisi samo o razlici zadane vrijednosti (eng. *Set Point*) i trenutne vrijednosti (eng. *Proces Value*). Ta se razlika u tekstu navodi kao pogreška (eng. *error*). Proporcionalni parametar, K_P, određuje omjer izlaznog signala i pogreške. Povećanjem proporcionalnog parametra povećava se brzina odgovora kontrole sistema. Ako je vrijednost parametra prevelika, trenutna vrijednost varijable početi će oscilirati i oscilacije će postati sve veće što će dovesti do nestabilnosti sustava. [7]

Integralni doprinos akumulira pogreške $e(t)$ tokom vremena i time pridonosi robusnosti sistema na vanjske podražaje. To rezultira time što će i mala pogreška $e(t)$ (razlika zadane i stvarne procesne vrijednosti varijable) utjecati na slabo povećanje integralnog pribrojnika. Integralni doprinos ce kontinuirano rasti s vremenom, osim ako razlika zadane i trenutne vrijednosti varijable nije jednaka nuli. [7]

Derivabilni doprinos uzrokuje smanjenje izlaznog signala kontrolera (aktuatora) ako se trenutna vrijednost varijable brzo povećava. Ovaj doprinos proporcionalan je brzini promjene procesne varijable. Ako se vremenski period ovog doprinosa povećava to će utjecati na kontrolu sustava tako što će se ubrzati djelovanje kontolera na sistem. [7]

Temperatura je jedna takva varijabla čije promjene možemo regulirati mjereći trenutnu vrijednost (*Proces Value*) senzorom. Senzor daje povratne informacije sustavu kako bi se ustanovila razlika trenutne (*Proces Value*) vrijednosti varijable i zadane, željene vrijednosti varijable (*Set Point*). Razlika ove dvije vrijednosti koristi se kako bi se odredila izlazna vrijednost aktuatora/okidača (u našem slučaju grijač) uređaja koji će pokrenuti željeni proces (pr. grijanje).

U našem eskperimentu iskoristili smo vrijednosti parametra koje je odredio proizvođač kontrolera (aktuatora) Eurotherm 3216, a one su jednake: $K_p = 8.73427, K_i = 128.736, K_d = 21.456$.

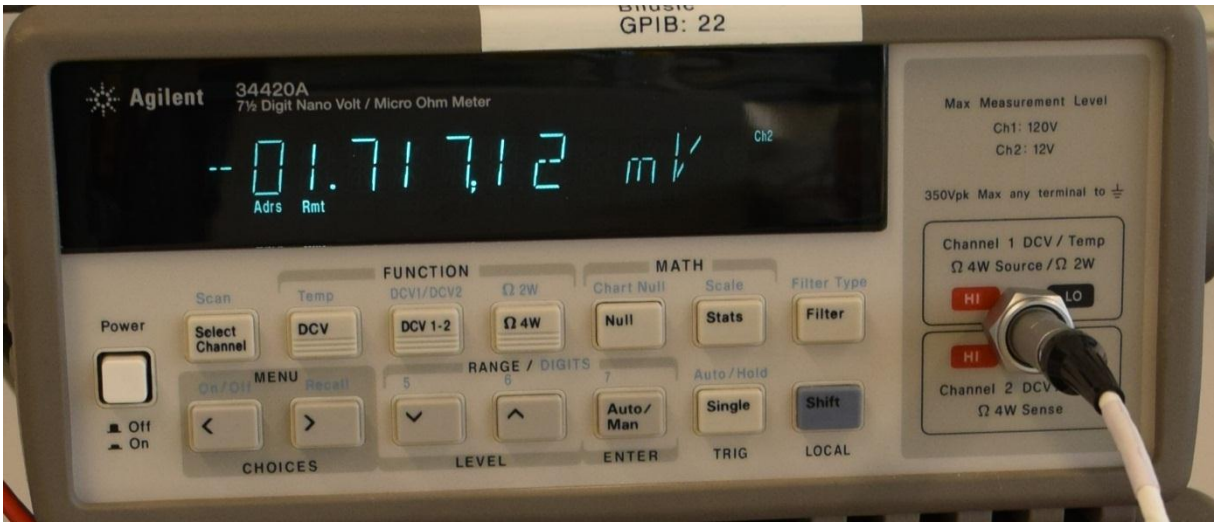


Slika 13. Skica rađena po uzoru na literaturu [7] blok dijagrama tipične kružne petlje PID kontrole.

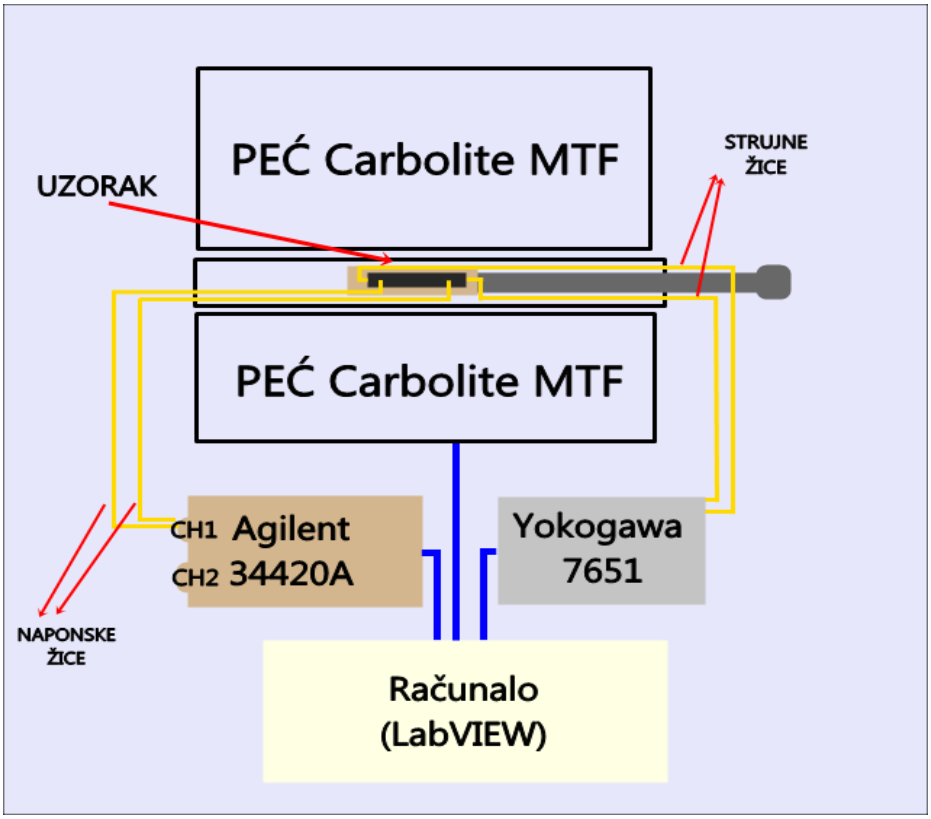
Aktuator u našem slučaju uključuje grijač, čime se trenutna procesna temperatura (*Proces Value*) unutar peći povećava. Nedostatak peći Carbolite MTF jest u tome što nema ugrađen sustav hlađenja, pa se premašene vrijednosti zadanih temperatura zahtijevaju spor proces samoohlađivanja.

Kao strujni izvor koristili smo Yokogawa 7651, za kojeg postoje gotovi programi unutar programskog paketa LabVIEW.

Napon među žicama duž uzorka mjerili smo nanovoltmetrom Agilentom 34220A (slika 14.). Agilent 34220A sadrži dva kanala za mjerenje napona, a u ovom dijelu eksperimenta mjerenja napona, koristili smo samo jedan kanal. Rezolucija ovog mjernog uređaja je 0,1 nV. Kroz nanovoltmetar prolazi relativno slaba struja koja nije bitno utjecala na druge elemente strujnog kruga, što je postignuto veliki unutarnjim otporom nanovoltmetra. Za kontrolu ovog uređaja isto tako postoje gotovi potprogrami u sklopu LabVIEW programskog paketa autora literature [6].



Slika 14. Nanovoltmetar Agilent 34420A kojim se mjeri razlika napona duž uzorka. Rezolucija mjernog uređaja je 0,1 nV.



Slika 15. Shematski prikaz postave mjernih uređaja.

3.1.3 Metoda mjerenja otpora (otpornosti) uzorka $GaPd_2$

Namontirani uzorak postavili smo, kako je već spomenuto, unutar cilindra peći. Spojili smo mjerne uređaje peć Carbolite MTF, strujni izvor Yokogawa 7651 i nanovoltmetar Agilent 34420A na računalo, a istima ćemo upravljati preko programskog paketa LabVIEW. U prilagođenom programu Ž. Musinov [6] , postavljamo početne parametre na sljedeći način: zadajemo parametre na rad peći Carbolite MTF preko ulaznih varijabli *Slope_Threshold* (maksimalni nagib promjene temperature u vremenu), *PV_treshold* (rang odstupanja na početnu temperaturu), *tresh_PV_T* (rang odstupanja na zadanu temperaturu), *Ramp_rate* (dvije vrijednosti brzine porasta temperature u vremenu $[\Delta T/t]$ (1. brzina jest brzina porasta do početne zadane temperature mjerenja, 2. brzina jest brzina porasta temperature tokom mjerenja naponsko-strujne ovisnosti od početne temperature do konačne temperature).

Program uključuje peć koja podiže temperaturu sa prvom *Ramp_rate* brzinom poštujući zadane intervale odstupanja. Nakon što su zadovoljeni uvjeti maksimalnih odstupanja i nakon što je dostignuta početna temperatura mjerenja (*SETPOINT* #1), uključuju se strujni izvor Yokogawa 7651 i nanovoltmetar Agilent 34420A. Yokogawa 7651 pušta zadani broj struja (*N_current*) u intervalu od maksimalne pozitivne struje (I_1), minimalne negativne struje (I_2) kroz uzorak. Na spoju zlatnih žica preko srebrene paste na uzorku stvaraju se dodatni naponi koje smo nastojali umanjiti šaljući struje u oba smjera kroz uzorak. Nakon svake pojedine struje nanovoltmetrom Agilent 34220A mjerili smo napon na krajevima žica na uzorku. Potrebno je sačekati stabilizaciju sustava nakon svakog mjerenog napona za pojedinu struju, tako da smo postavili vrijeme stabilizacije od 1 s parametrom na korisničkom sučelju programa (*wait_for_next_current*). Iz navedenog omjera napona i struje proračunava se srednja vrijednost otpora pri određenoj temperaturi za navedeni broj struja i napona, koji se potom zapisuju u datoteku. Nakon izračuna otpora za danu struju, peć podiže temperaturu grijača, i ponavlja se proces kružno.

Mi smo mjerili otpor uzoraka od $35\ ^{o}\mathrm{C}$ do $200\ ^{o}\mathrm{C}$ (*SETPOINT* #1, #2), s korakom od $2\ ^{o}\mathrm{C}$ (*DELTA_T*). Peć je povećava temperaturu većom brzinom $0{,}05\ ^{o}\mathrm{C/s}$ do početne temperature, zatim smo usporili grijanje snižavajući brzinu na $0{,}0028\ ^{o}\mathrm{C/s}$. Puštali smo 10 struja u rangu od $-0{,}01$ mA do $0{,}01$ mA i za svaku pojedinu struju mjerio se napon. Nakon svakog mjerenog napona čekali smo 1 sekundu da se sustav stabilizira, nakon čega bi puštali sljedeću struju.

Kao što smo već ustanovili, preko 10 izmjerenih napona za danih 10 struja pri određenoj temperaturi, metodom linearne regresije izračunavali smo otpor i njegovu pogrešku uz korištenje Ohmovog zakona.

Vrijedi

$$U = RI + U_{šum}. \tag{3.3}$$

Metodom linearne regresije uvodimo

$$y = ax + b, \tag{3.4}$$

i pridružujemo $y = U, a = R, x = I, b = U_{šum}$.

Srednja vrijednost otpora pri određenoj temperaturi izračunava se kao:

$$a = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}, \tag{3.5}$$

uz pripadnu pogrešku

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{1}{n}\left(\frac{\overline{y^2} - \bar{y}^2}{\overline{x^2} - \bar{x}^2} - a^2\right)}. \tag{3.6}$$

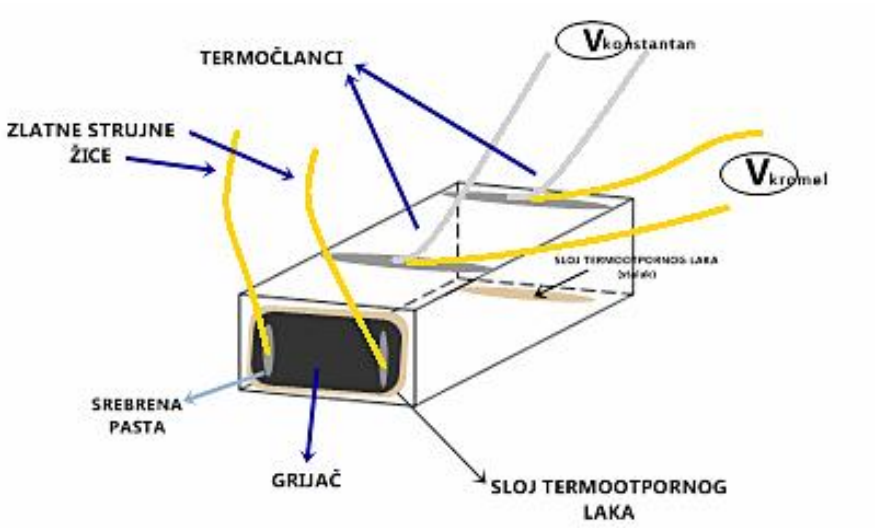
Na ovom dijelu proračuna srednje vrijednosti otpora pri danoj temperaturi modificirali smo program autora literature [6], koji nije uvodio unutarnje napone $U_{šum}$ pri proračunu, a on je vidljiv već pri samom eksperimentu na korisničkom sučelju programa u sklopu paketa LabVIEW.

3.2 Mjerenje temperaturne ovisnosti Seebeckovog koeficijenta $GaPd_2$

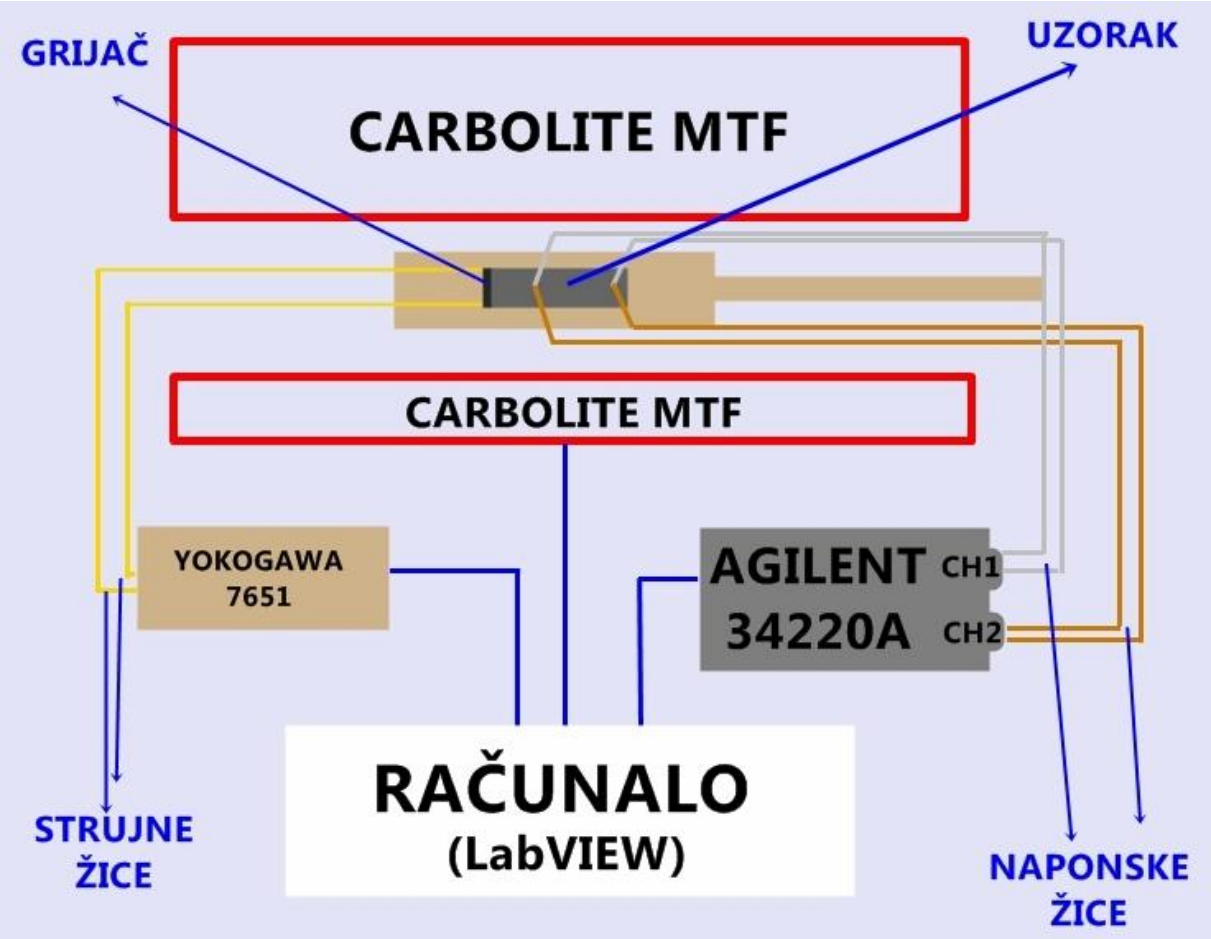
Za mjerenje apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka bila su nam potrebna dva termočlanka koje smo elektrootpornim zavarivanjem žica konstantana i kromela spojili u laboratoriju. Preko njih smo mjerili razliku potencijala i razliku temperaturnog gradijenta na dvama spojištima termočlanaka na uzorak. Mjerili smo ovisnost apsolutnog Seebeckovog koeficijenta o temperaturi duž dva uzorka kristala u smjeru ravnina [001], [010]. (pog. Prilog 1)

Detaljan postav eksperimenta, monitranje uzorka, spajanje i kontrola mjernih uređaja i sama metoda mjerenja opisani su u sklopu istraživačkog rada (pog. Prilog 1).

Ovdje ćemo ukratko priložiti skicu uzorka pripremljenog za eksperiment, shemu sklopa mjernih uređaja i glavne relacije pomoću kojih izračuvanamo vrijednost Seebeckovog koeficijenta pri danoj temperaturi.



Slika 16. Shema priprave uzorka za mjerenje Seebeckova koeficijenta. Na bočnoj strani uzorka zalijepili smo grijač tj.otpornik otpora 75 kΩ, kroz koji smo strunjim izvorom Yokogawa 7651 puštali struju. Struja protječe kroz dvije tanke zlatne žice promjera 50 μm tako da otpornik služi kao distributer topline duž uzorka. Grijač smo termootpornim lakom lijepili na uzorak. Istim smo uzorak lijepili na stalak s donje strane. Termočlanke od konstantana i kromela lijepili smo tako da smo prvi članak lijepili bliže kraju uz stalak, a drugi termočlanak smo lijepili na polovici stranice kvadra uzorka koja je bliže grijaču. Pazili smo da drugi termočlanak ne bude blizu grijača, jer bi to dovelo do velikih fluktuacija toplinskog toka. Termočlanci su lijepljeni na uzorak srebrenom pastom. (Preuzeto iz literature (pog. Prilog 1)).



Slika 17. Shematski prikaz postave mjernih uređaja.(Preuzeto iz literature (pog. Prilog 1)).

Uzorak smo namontirali na nosač s vodljivim signalnim kanalima. Mi smo koristili šest vodljivih kanala, od toga dva strujna kanala i četiri kanala za očitavanje razlike potencijala preko termočlanka. Nosač je dalje spojen na konektor sa 24 ulaza/ izlaza koji se dalje spaja na mjerne uređaje. Mjerili smo temperaturnu ovisnost Seebeckovog koeficijenta, tako da smo temperaturu okoline uzorka regulirali peći Carbolite MTF. Razliku potencijala između dvije grane kromela i dvije grane konstantana mjerili smo preko dva kanala nanovoltmetra Agilent 34220A koji napone može mjeriti istovremeno. Kao strujni izvor koristili smo Yokogawa 7651.(pog. Prilog 1)

Apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka računa se preko sljedećeg izraza izvedenog u istraživačkom radu (pog. Prilog 1):

$$\boldsymbol{S_{uzorak}} = \frac{V_1 S_2 - V_2 S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel} S_{konstantan} - V_{konstantan} S_{kromel}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}}. \qquad (3.7)$$

Kako bi odredili apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka, morali smo poznavati apsolutne Seebeckove koeficijente konstantana i kromela, $S_{konstantan}$ i S_{kromel} , i razlike potencijala na granama konstantana i kromela, V_{kromel} i $V_{konstantan}$.
Preko napona se nadalje izračunavaju temperaturni gradijent, ΔT, apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka, S_U, i razlika potencijala duž uzorka, ΔV, generirana postojanjem temperaturnog gradijenta, ΔT , uz poznavanje apsolutnih Seebeckovih koeficijenata kromela i konstantana (pog. Prilog 1):

$$\Delta T = \frac{V_1 - V_2}{S_2 - S_1}, \tag{3.8}$$

$$S_U = \frac{S_2 V_1 - S_1 V_2}{V_1 - V_2}, \tag{3.9}$$

i

$$\text{i } \Delta V = S_U \Delta T. \tag{3.10}$$

Za temperaturu na kojoj smo mjerili Seebeckov koeficijent koristili smo procesnu temperaturu peći, T_{pv}, koja je bila unutar kriterija za zadanu temperaturu i polovinu vrijednosti odstupanja od procesne temperature , ΔT, na način (pog. Prilog 1):

$$T = T_{pv} + \frac{\Delta T}{2}. \tag{3.11}$$

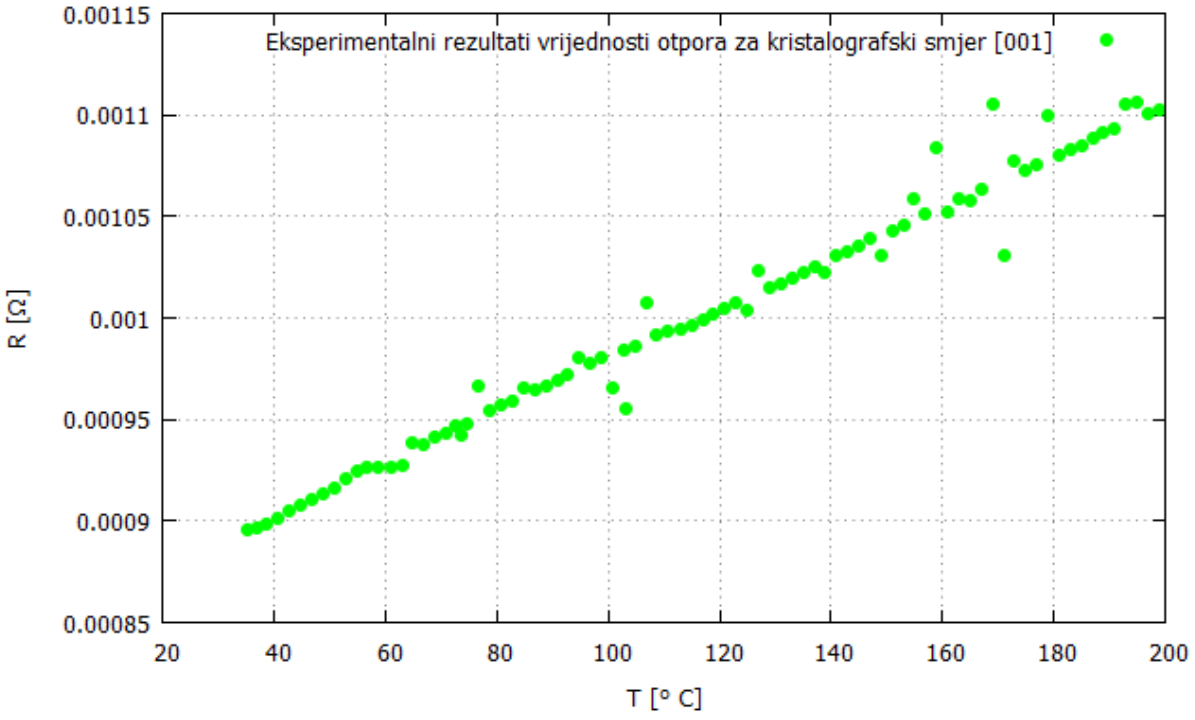
4 REZULTATI

4.1 Električna otpornost $GaPd_2$

Kao što smo već spomenuli mjerili smo električnu otpornost $GaPd_2$ u ovisnosti o temperaturi duž tri ortogonalna kristalografska smjera [100], [010], [001]. Mjerenja smo obavili na temperaturama od 35 ℃ do 200 ℃. Naše rezultate usporedili smo s rezultatima iz literature [1]. Koristili smo alat za digitaliziranje podataka iz slike, Web Plot Digitizer [9] kako bismo prikupili podatke iz literature.

Prije toga dodatno smo analizirali vrijednosti otpora pri određenim temperaturama koji ne prate opći trend.

Na sljedećem grafu, prikazane su vrijednosti otpora prije analize.

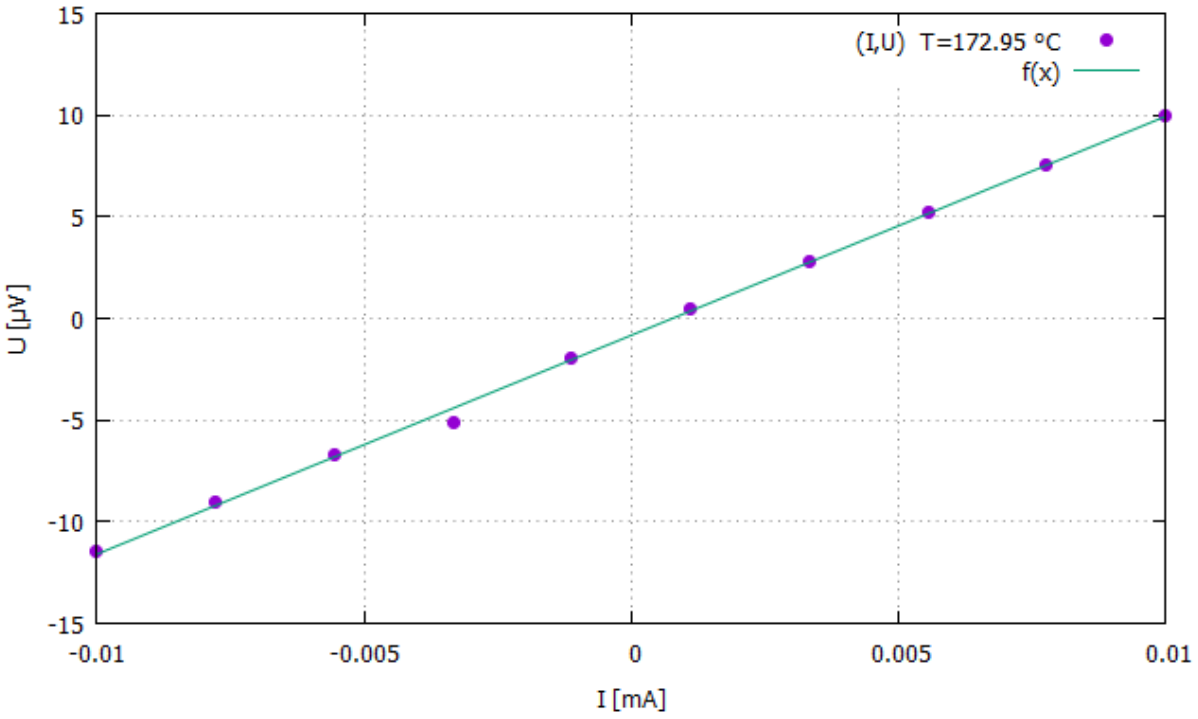


Slika 18. Ovisnost električne otpornosti o temperaturi duž kristalografskog smjera [001].

Uočavamo da za pojedine temperature vrijednost otpora ne prati opći trend.

Analizirali smo setove struja i pripadnih napona za pojedine srednje vrijednosti otpora koji odstupaju od općeg trenda, a koje računamo metodom linearne regresije. Ovisnost napona za

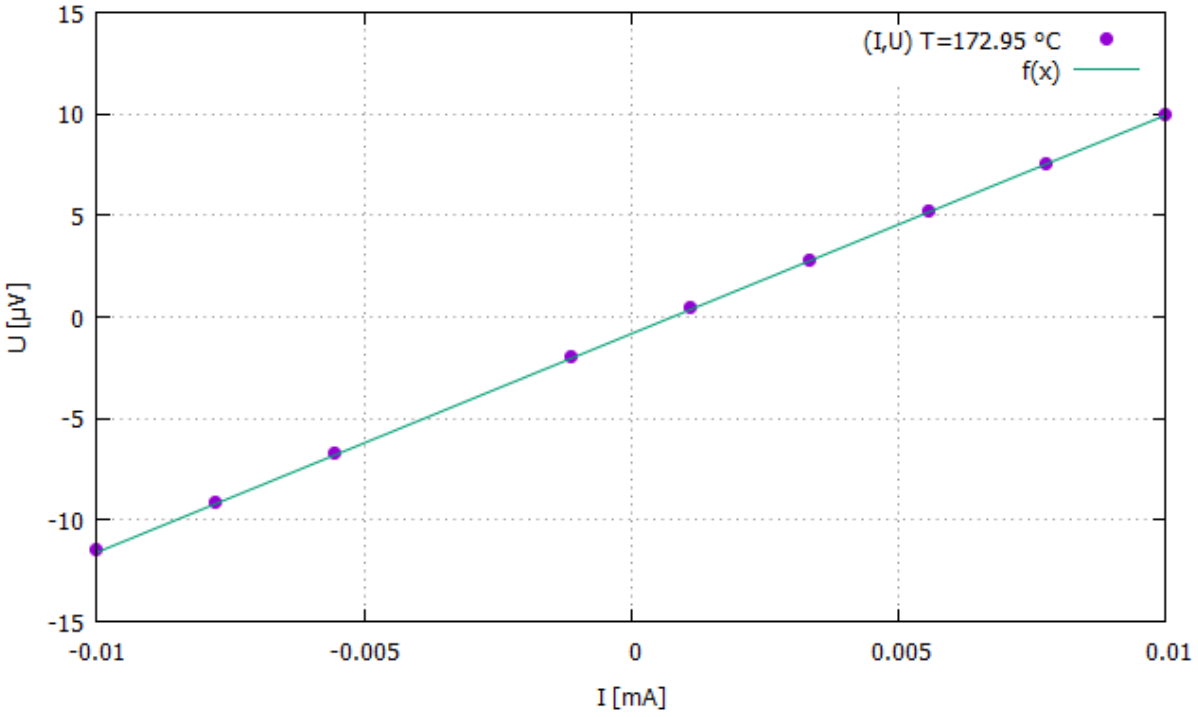
dane struje treba biti linearna, što se vidi pri sljedećoj analizi funkcijske ovisnosti napona o električnoj struji:



Slika 19. Analiza vrijednosti napona za 10 puštenih struja pri temperaturi $T = 172.95$ °C iz kojih se metodom linearne regresije proračunava srednja vrijednost otpora za pojedinu temperaturu.

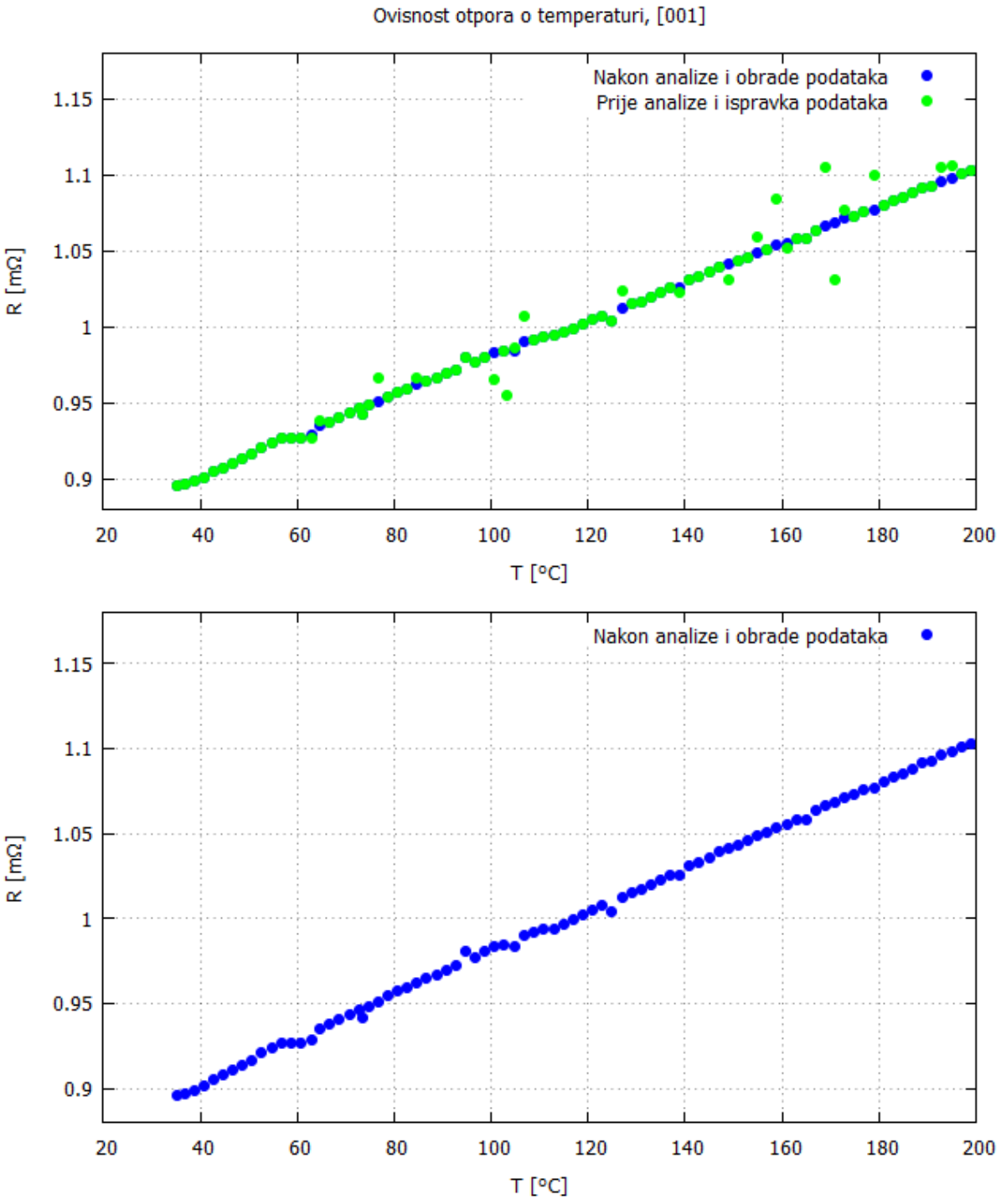
Uočeno je odstupanje mjerenog napona za četvrtu distribuiranu struju $I_4 = -0.00333333$ mA.

Općenito, uklanjanjem vrijednosti napona koji odstupaju od linearne ovisnosti o struji dobivamo srednje vrijednosti otpora koje se uklapaju u opći trend porasta otpora sa temperaturom.



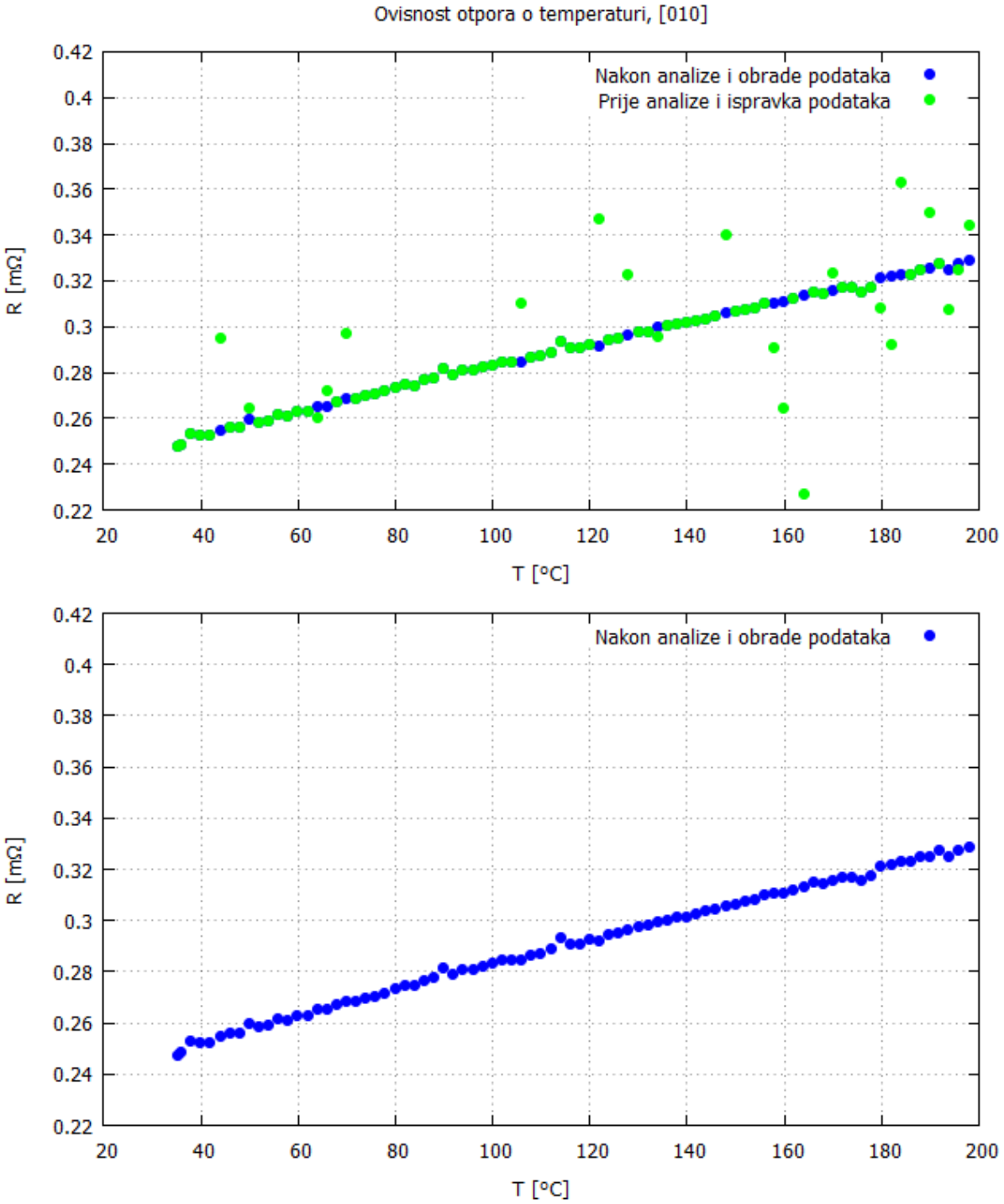
Slika 20. Vrijednosti mjerenih napona za pripadne struje nakon uklanjanja vrijednosti napona koji odstupaju od linearnog trenda.

Na isti način smo proveli analizu setova struja i pripadnih vrijednosti napona za sve vrijednosti otpora koji odstupaju od općeg trenda.

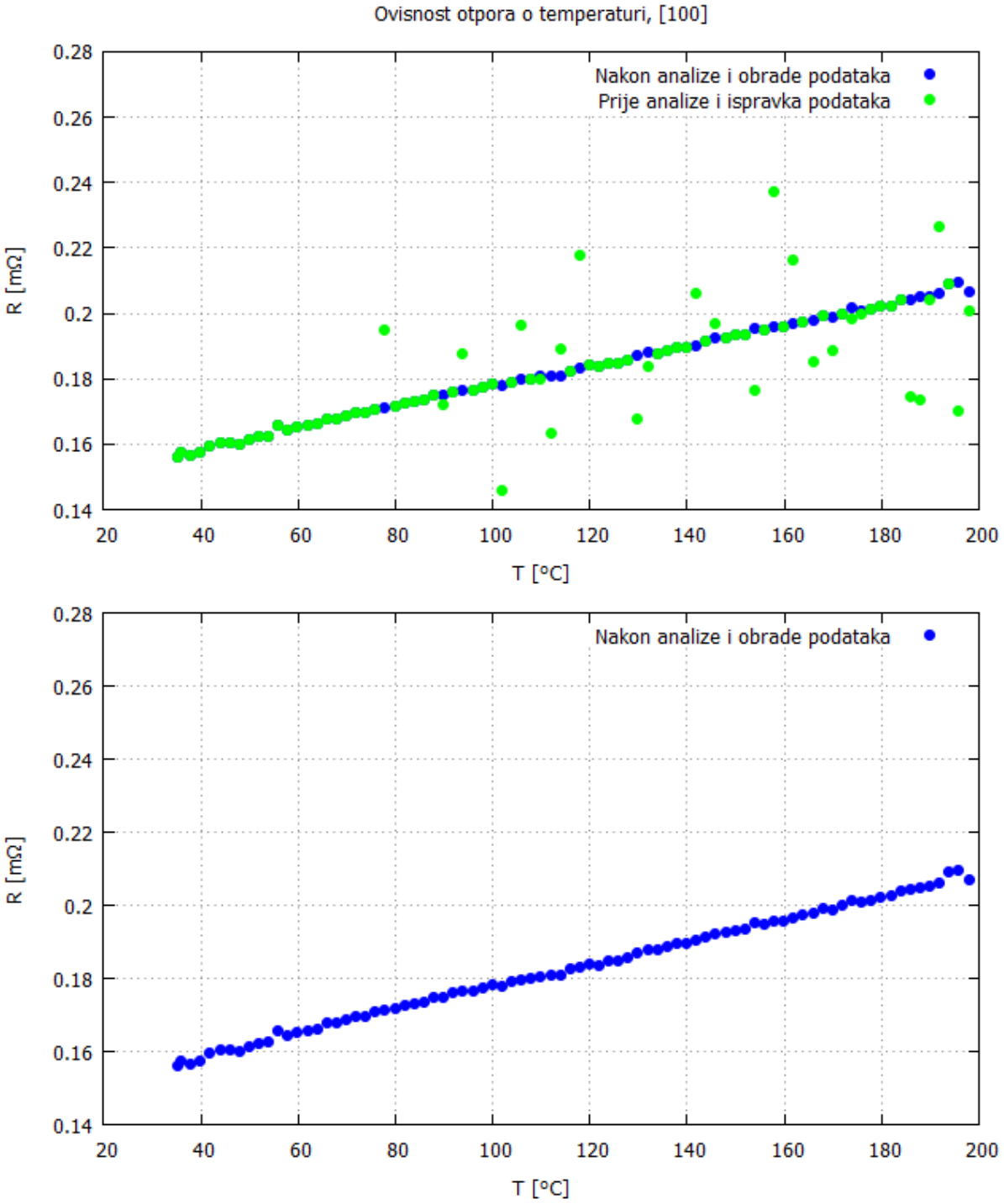


Slika 21. Usporedba ovisnosti otpora o temperaturi za kristalografski smjer [001]. Gornji graf prikazuje oba slučaja tj. vrijednosti otpora prije uklanjanja mjerenih napona za pripadne distribuirane struje koji odstupaju. Na donjem grafu vidljivo je da se srednja vrijednost otpora, nakon uklanjanja vrijednosti mjerenih napona koji odstupaju, dobro uklapa u opći trend.

Isti postupak analize setova podataka za računate otpore iz mjerenih podataka napona i uklanjanje onih vrijednosti napona za koje otpor ne prati opći trend ponovili smo i za smjerove [010], [100].



Slika 22. Usporedba ovisnosti otpora o temperaturi za kristalografski smjer [010]. Gornji graf prikazuje oba slučaja tj. vrijednosti otpora prije uklanjanja mjerenih napona za pripadne distribuirane struje koji odstupaju. Na donjem grafu vidljivo je da se srednja vrijednost otpora, nakon uklanjanja vrijednosti mjerenih napona koji odstupaju, dobro uklapa u opći trend.



Slika 23. Usporedba ovisnosti otpora o temperaturi za kristalografski smjer [100]. Gornji graf prikazuje oba slučaja tj. vrijednosti otpora prije uklanjanja mjerenih napona za pripadne distribuirane struje koji odstupaju. Na donjem grafu vidljivo je da se srednja vrijednost otpora, nakon uklanjanja vrijednosti mjerenih napona koji odstupaju, dobro uklapa u opći trend.

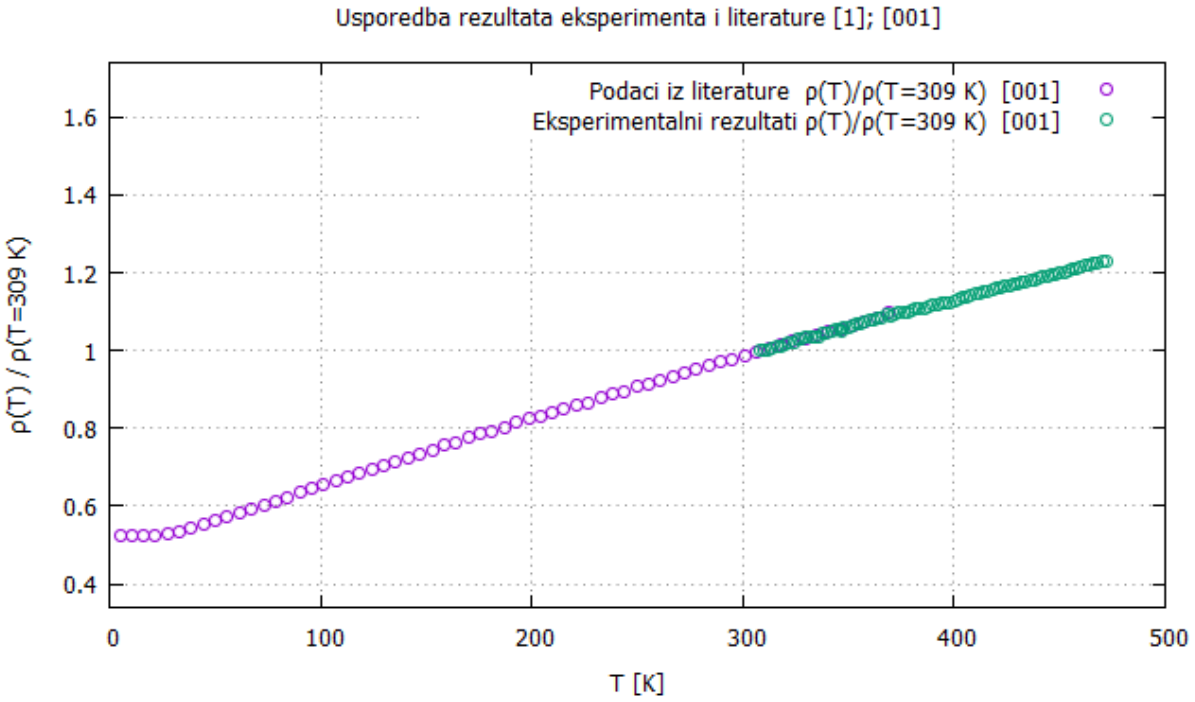
Također, kako bi naše podatke usporedili sa podacima iz literature, bilo je ih potrebno skalirati.

Skalirali smo ih na sljedeći način, zbog uklanjanja pogreški pri određivanju geometrijskih parametara:

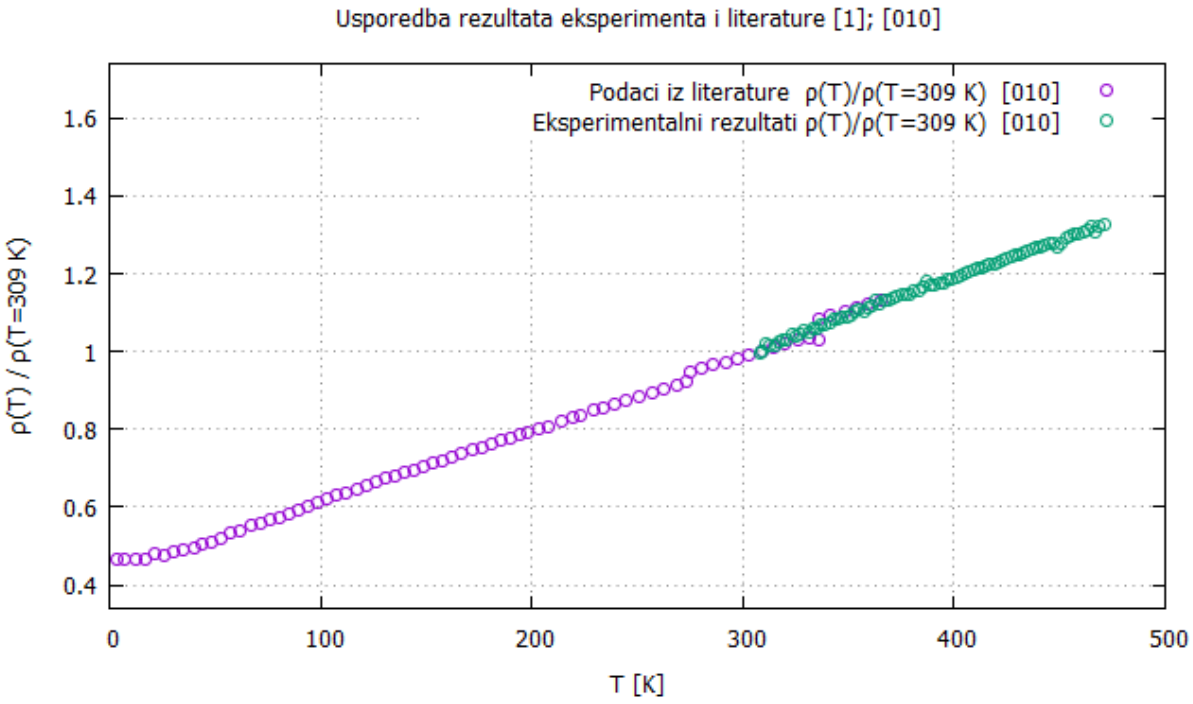
$$\frac{\boldsymbol{R}\,(\boldsymbol{T})}{\boldsymbol{R}\,(\boldsymbol{T}=\boldsymbol{T_{ref}})}=\frac{\boldsymbol{\rho}\,(\boldsymbol{T})\,\frac{\boldsymbol{l}}{\boldsymbol{S}}}{\boldsymbol{\rho}\,(\boldsymbol{T}=\boldsymbol{T_{ref}})\,\frac{\boldsymbol{l}}{\boldsymbol{S}}}=\frac{\boldsymbol{\rho}\,(\boldsymbol{T})}{\boldsymbol{\rho}\,(\boldsymbol{T}=\boldsymbol{T_{ref}})}, \tag{4.1}$$

gdje je vrijednost referentne temperature $T_{ref} = 309$ K.

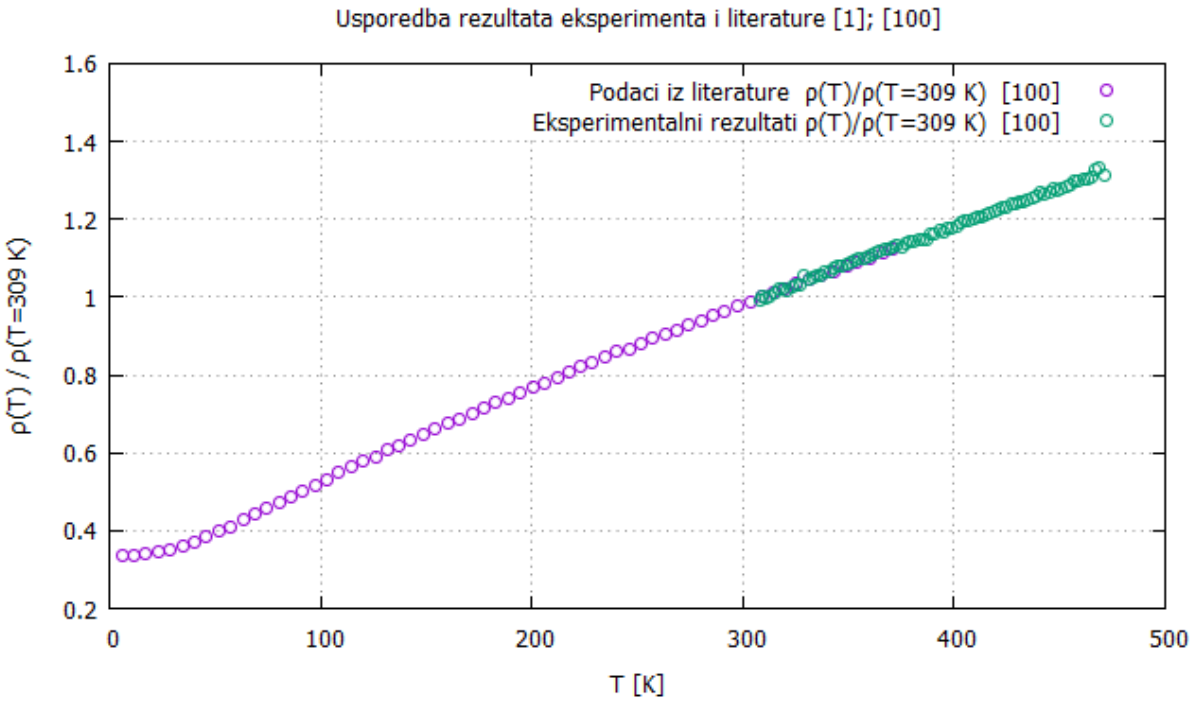
Na taj smo način mogli usporediti naše podatke sa podacima iz literature [1] bez poznavanja dimenzija uzorka.



Slika 24. Ovisnost električne otpornosti o temperaturi duž kristalografske orijentacije [001]. Zelenom bojom prikazani su skalirani eksperimentalni podaci, $R(T)/R(T = 309\ \text{K}) = \rho(T)/\rho(T = 309\ \text{K})$, a ljubičastom bojom skalirani rezultati iz literature [1], $\rho(T)/\rho(T = 309\ \text{K})$.

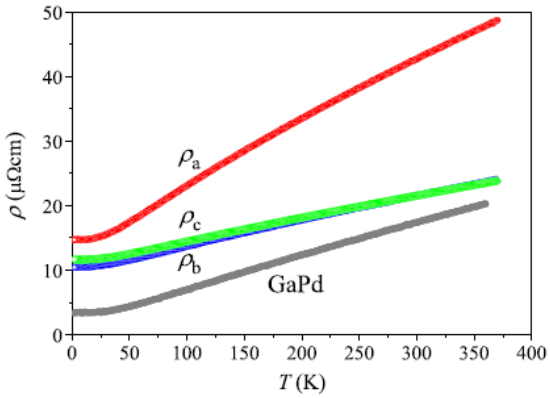


Slika 25. Ovisnost električne otpornosti o temperaturi duž kristalografske orijentacije [010]. Zelenom bojom prikazani su skalirani eksperimentalni podaci, $R(T)/R(T = 309\ \mathrm{K}) = \rho(T)/\rho(T = 309\ \mathrm{K})$, a ljubičastom bojom skalirani rezultati iz literature [1], $\rho(T)/\rho(T = 309\ \mathrm{K})$.



Slika 26. Ovisnost električne otpornosti o temperaturi duž kristalografske orijentacije [100]. Zelenom bojom prikazani su skalirani eksperimentalni podaci, $R(T)/R(T = 309\ \mathrm{K}) = \rho(T)/\rho(T = 309\ \mathrm{K})$, a ljubičastom bojom skalirani rezultati iz literature [1], $\rho(T)/\rho(T = 309\ \mathrm{K})$.

Na gornjim grafovima (slika 24., slika 25., slika 26.) skaliranih električne otpornosti duž kristalografskih osi [001], [010] i [100] uočavamo dobro preklapanje rezultata eksperimenta sa postojećim podacima iz literature [1].

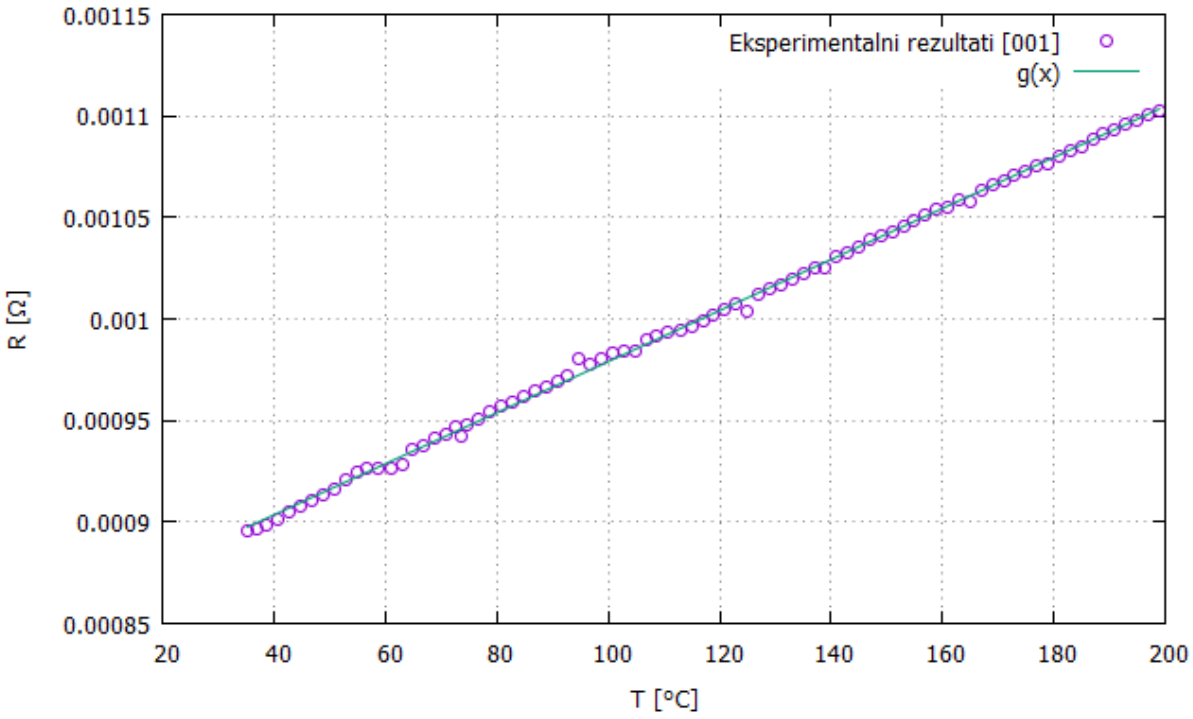


Slika 27. Temperaturna ovisnost električne otpornosti, ρ, $GaPd_2$ duž tri ortogonalna kristalografska smjera „a“ ([100]), „b“ ([010]), „c“ ([001]). (Preuzeto iz literature [1], slika 5. str. 37.)

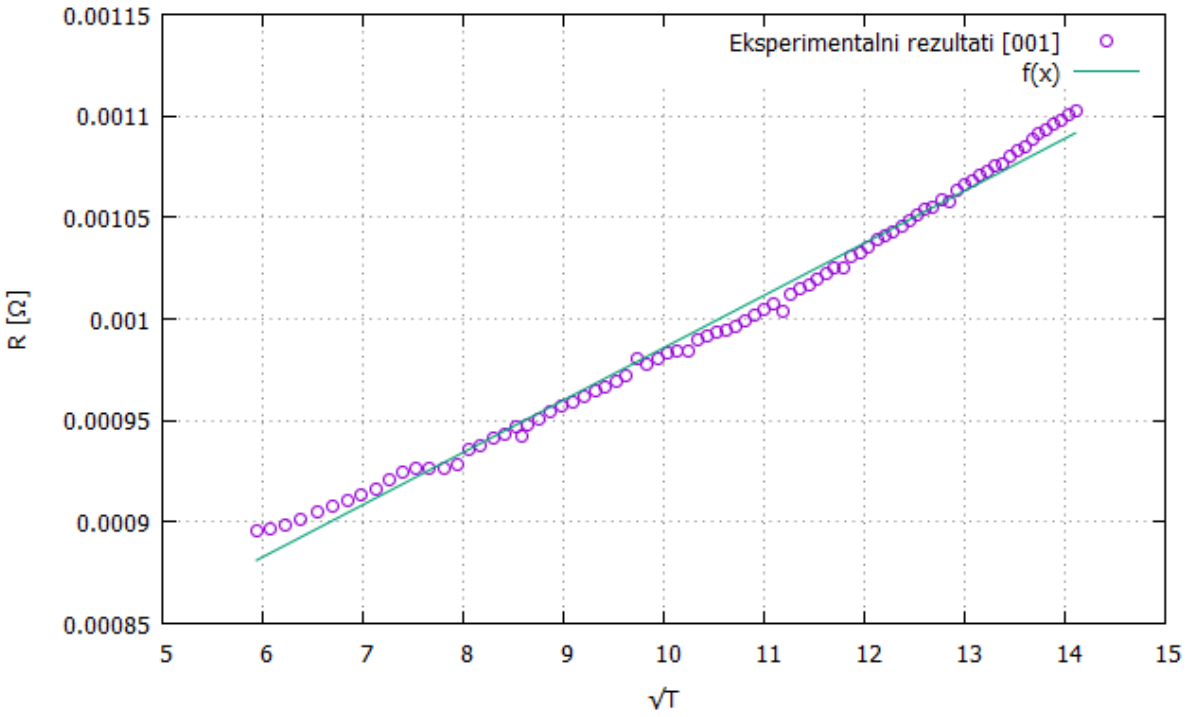
Mjerenja koja su prikazana na gornjoj slici iz literature [1] ukazuju na „umjereni“ metalni karakter $GaPd_2$. Ona ukazuju na izotropnost među (b,c) ravninom, ali značajna anizotropnost između ovih ravnina i smjera „a“ [100] vidljiva je na slici. Vrijednosti rezidualnih otpornosti duž tri smjera neznatno se razlikuju, pa bi male razlike među njima mogle biti opravdane pogreškama pri proračunu dimenzija tokom eksperimenta, no isto tako mogu biti posljedica nešto drugačijih koncentracija defekata u različitim smjerovima. Pozitivan koeficijent povećanja otpornosti s temperaturom u smjeru „a“ [100] znatno se razlikuje od pozitivnih koeficijenata otpornosti u smjerovima „b“ i „c“, pa je razlika ovih koeficijenata proporcionalnosti otpornost s temperaturom veća od eksperimentalnih nepouzdanosti. Pozitivan temperaturni koeficijent otpornosti znak je dominantnog neelastičnog elektronskog raspršenja na fononima, tako da anizotropnost pozitivnog temperaturnog koeficijenta otpornosti smjera „a“ naspram (b,c) ravnine odražava anizotropiju fononskog spektra. [1]

Naša mjerenja prate trend porasta električne otpornosti s temperaturom mjerenja iz literature [1].

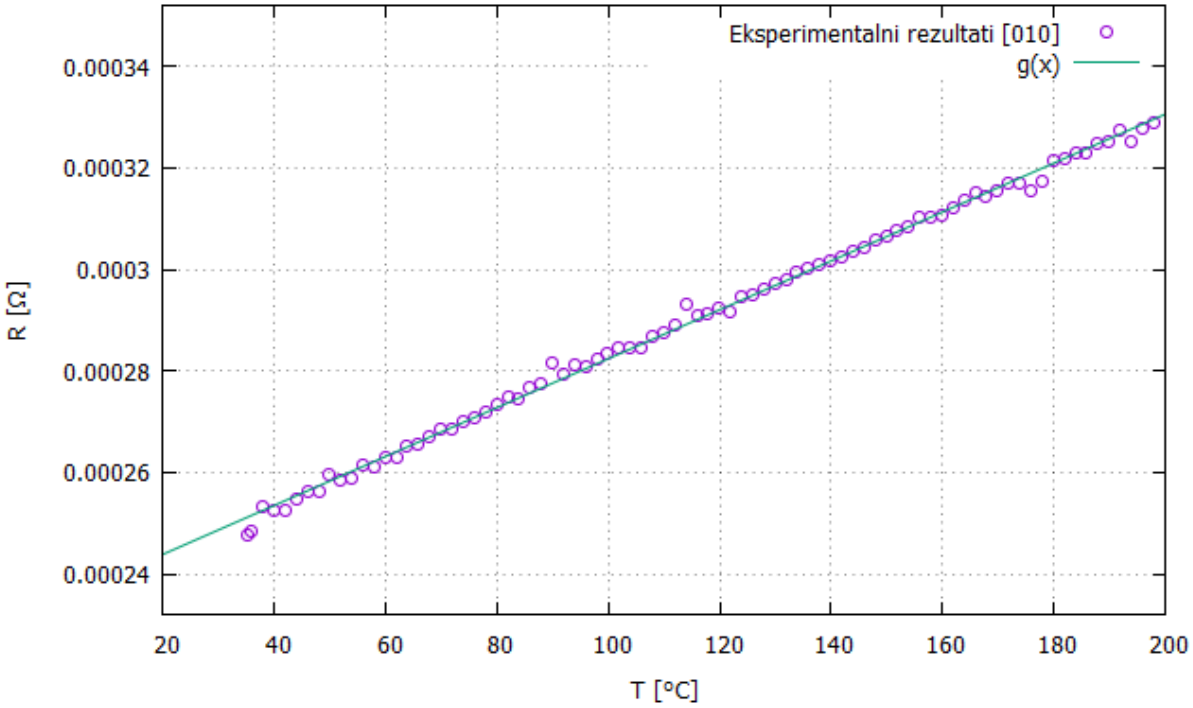
Provedena je dodatna analiza funkcijske ovisnosti otpora o temperaturi uzorka. Provjeravali smo linearnu ovisnost otpora o temperaturi, $R(T) \sim T$, i funkcijsku ovisnost otpora R o $\sqrt{T}$, $R(T) \sim \sqrt{T}$.



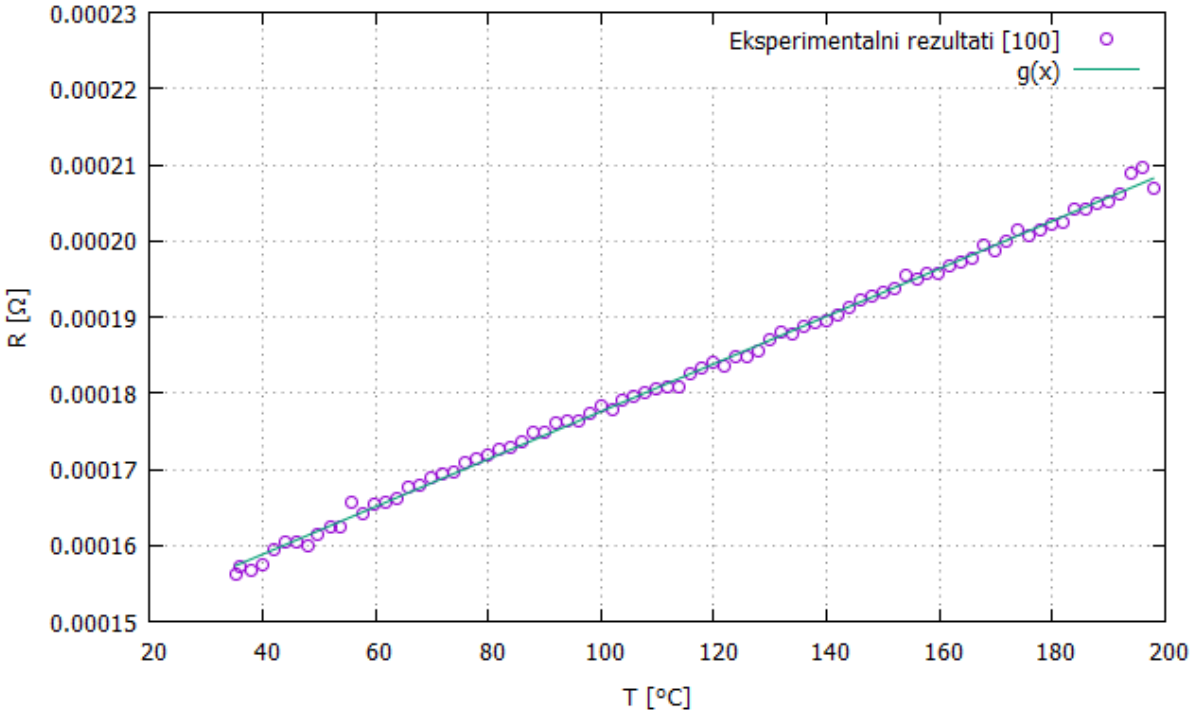
Slika 28. Eksperimentalni rezultati otpora za kristalografski smjer [001]. Zelenom linijom prikazana je odgovarajuća linearna funkcija, $g(x) = 1.26 \cdot 10^{-6} \cdot x + 8.53 \cdot 10^{-4}, x = T$ koja najbolje prati funkcijsku ovisnost otpora o temperaturi.



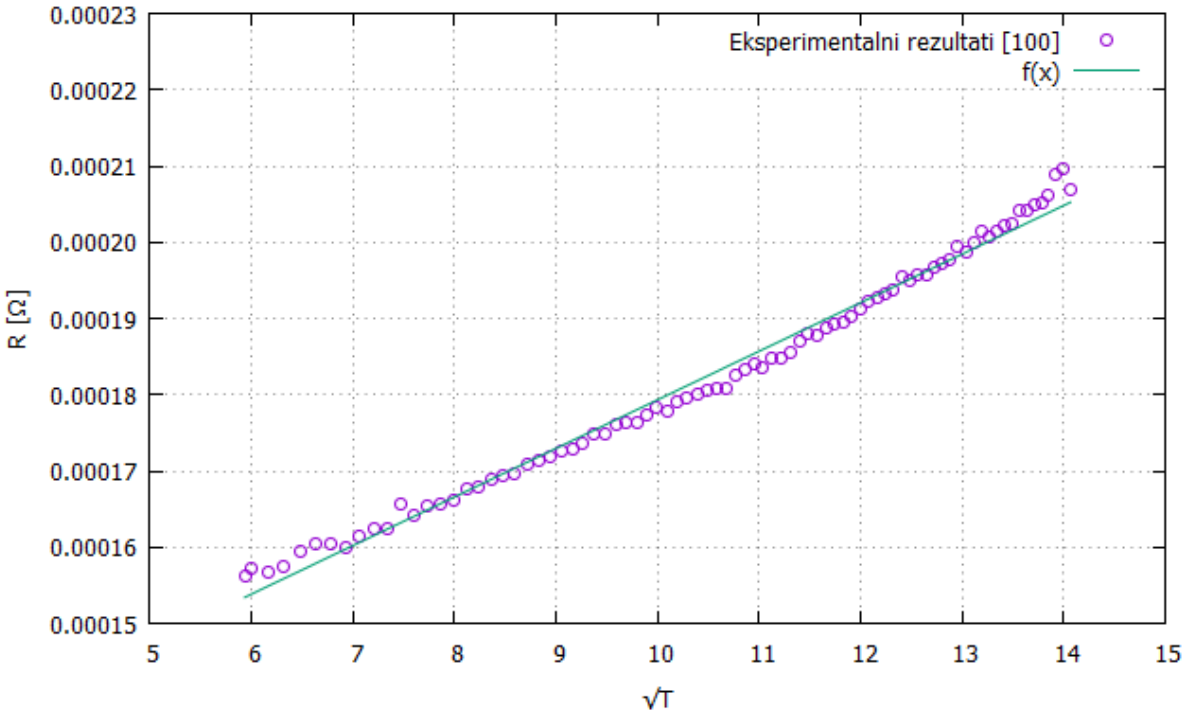
Slika 29. Eksperimentalni rezultati otpora za kristalografski smjer [001]. Zelenom linijom prikazana je odgovarajuća funkcija, $f(x) = 2.57 \cdot 10^{-8} \cdot x + 7.28 \cdot 10^{-4}, x = \sqrt{T}$ koja najbolje prati funkcijsku ovisnost otpora o temperaturi.



Slika 30. Eksperimentalni rezultati otpora za kristalografski smjer [010]. Zelenom linijom prikazana je odgovarajuća linearna funkcija, $g(x) = 4.82 \cdot 10^{-7} \cdot x + 2.34 \cdot 10^{-4}, x = T$ koja najbolje prati funkcijsku ovisnost otpora o temperaturi.



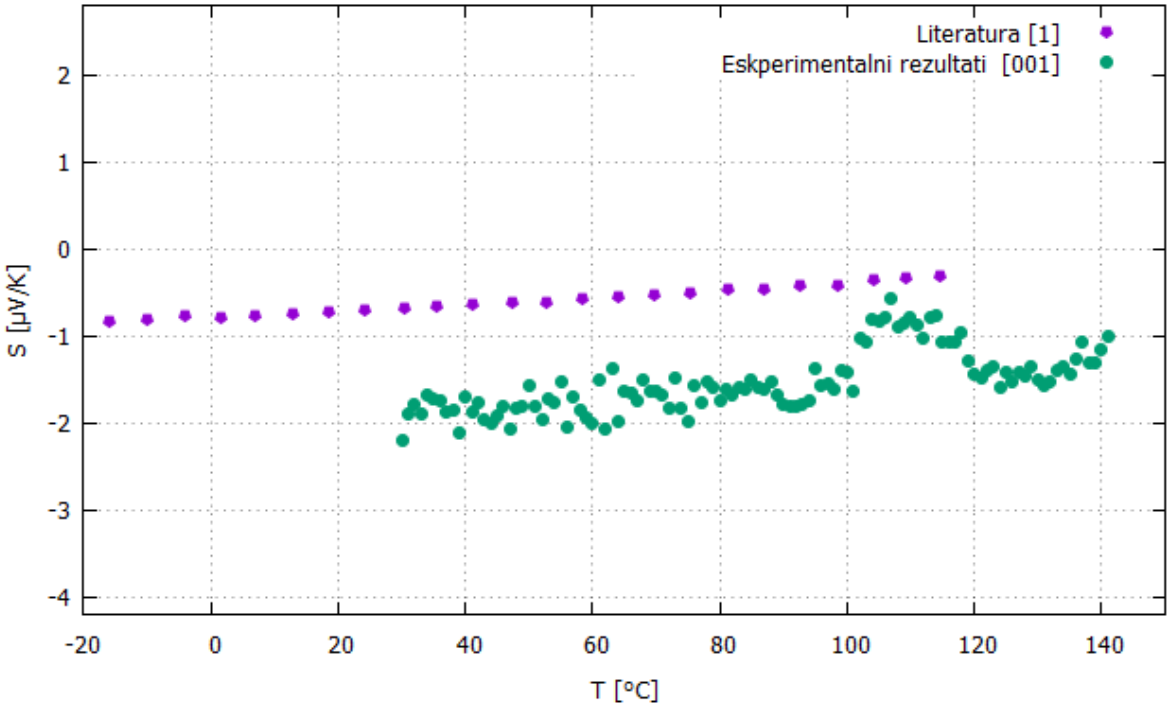
Slika 31. Eksperimentalni rezultati otpora za kristalografski smjer [100]. Zelenom linijom prikazana je odgovarajuća linearna funkcija, $g(x) = 3.13 \cdot 10^{-7} \cdot x + 1.46 \cdot 10^{-4}, x = T$ koja najbolje prati funkcijsku ovisnost otpora o temperaturi.



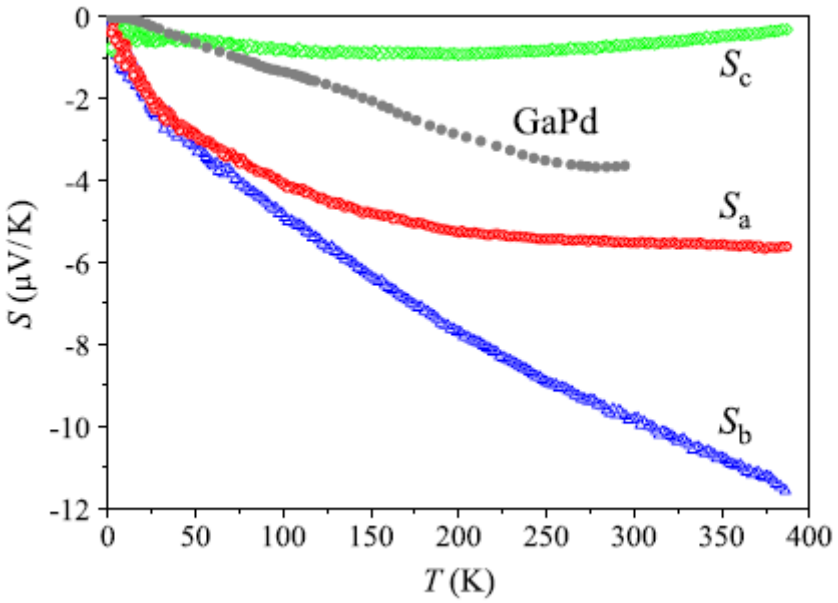
Slika 32. Eksperimentalni rezultati otpora za kristalografski smjer [100]. Zelenom linijom prikazana je odgovarajuća funkcija, $f(x) = 6.37 \cdot 10^{-6} \cdot x + 1.16 \cdot 10^{-4}, x = \sqrt{T}$ koja najbolje prati funkcijsku ovisnost otpora o temperaturi.

4.2 Apsolutni Seebeckov koeficijent $GaPd_2$

Rezultate mjerenja apsolutnog Seebekovog koeficijenta uzorka $GaPd_2$ iz istraživačkog rada (pog. Prilog 1) u kristalografskim smjerovima [001] u intervalu temperatura [35 ℃, 140 ℃] prikazani su na sljedećim slikama:

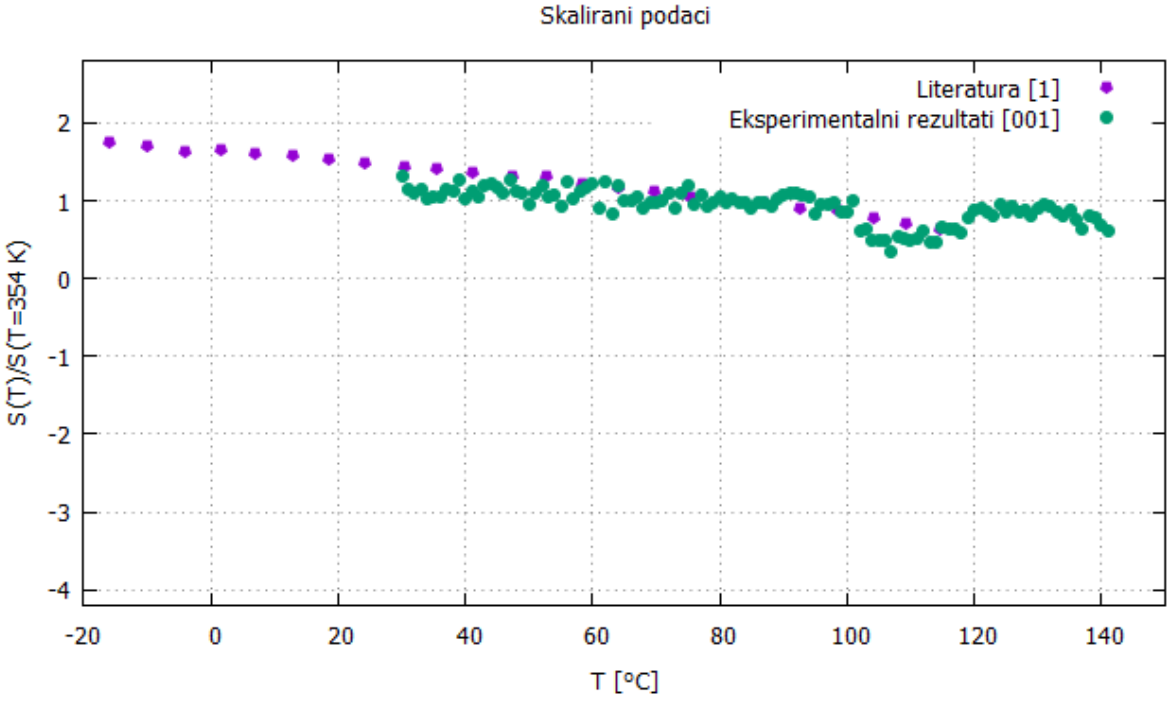


Slika 33. Rezultati mjerenja temperaturne ovisnosti Seebeckovog koeficijenta u intervalu [35 ℃, 140 ℃] za kristalografski smjer [001] uzroka $GaPd_2$. (Preuzeto iz (pog. Prilog 1))



Slika 34. Temperaturna ovisnost Seebeckovog koeficijenta S duž tri ortogonalna kristalografska smjera „a“ [100], „b“ [010], „c“ [001]. (Preuzeto iz literature [1], Slika 7., str. 37.)

Usporediti ćemo naše rezultate mjerenja s rezultatima literature [1]. Pri prikupljanju podatka sa slike koristili smo alat Web Plot Digitizer [9].



Slika 35. Usporedba rezultata eksperimenta i rezultata iz literature [1] Seebeckovog koeficijenta u smjeru kristalografske osi [001] uzorka $GaPd_2$. (Preuzeto iz (pog. Prilog 1))

Očigledno je da se naši rezultati mjerenja ne slažu s dosadašnjim podacima iz literature [1]. Možemo zaključiti da je greška u mjerenju apsolutnih Seebeckovih koeficijenata kromela i konstantana najviše pridonijela ukupnoj pogreški mjerenja, što je detaljnije objašnjeno u istraživačkom radu (pog. Prilog 1), međutim bitno je naglasiti i da sustav nije bio termički izoliran što je moglo stvarati temperaturne fluktuacije duž uzorka. Isto tako sami spojevi termočlanaka na uzorak i na nosač jako su osjetljivi, i moguće je da su povećanjem temperature oslabili. Sam mehanizam spajanja uzroka na nosač poprilično je nezahvalan, tako da se preporuča osmisliti novi mehanizam nosača za mjerenje Seebeckova koeficijenta.

5 ZAKLJUČAK

Glavna zadaća ovog rada bila je izmjeriti temperaturnu ovisnost električne otpornosti uzorka $GaPd_2$ na temperaturama od 35 ℃ do 200 ℃ duž tri ortogonalna kristalografska smjera [001], [010], [100]. Priloženo je i mjerenje temperaturne ovisnosti apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka $GaPd_2$ duž ortogonalnog kristalografska smjera [001].

Rezultati mjerenja električne otpornosti $GaPd_2$ ukazuju na umjerena metalna svojstva uzorka, jer električna otpornost $GaPd_2$ veća nego električna otpornost elementarnog Pd metala pri sobnim temperaturama. Rezultati mjerenja poklapaju se s dosadašnjim rezultatima prema literaturi [1] i potvrđuju linearnu temperaturnu ovisnost električne otpornosti na temperaturama većima od sobne temperature. Povjerena je i ovisnost otpora o korijenu temperature, $R(T) \sim \sqrt{T}$. Pokaže se da linearna ovisnost otpora o temperaturi vjerodostojnije prati rezultate eksperimenta. Na temperaturama većima od sobne prevladava fononski doprinos otporu, zbog termičkog raspršenja nosioca naboja na fononima. Uočena je anizotropnost između kristalografskog smjera [100] i ravninom koju zatvaraju kristalografski smjerovi [010], [001] koja odražava anizotropnost fononskog spektra. Blaga odstupanja pri eksperimentu mogla su biti uzrokovana nehomogenom toplinskom raspodjelom duž uzorka uslijed termičke neizoliranosti sustava. Isto tako moguće je da je bilo potrebno duže vrijeme stabilizacije sustava među setovima mjerenja parova napona i jakosti struje za srednju vrijednost otpora na pojedinoj temperaturi. Isto tako program autora literature [6] zahtijevao je dugotrajnu optimizaciju parametara za kontrolu temperature i bilo je kompliciranо pronaći optimalne parametre koji će producirati razumno vrijeme mjerenja.

Rezultati mjerenja temperaturne ovisnosti Seebeckovog koeficijenta $GaPd_2$ izvršena su na temperaturama od 35 ℃ do 140 ℃ za kristalografske smjerove [001] i uočeno je neslaganje s dosadašnjim rezultatima iz literature [1]. Apsolutni Seebeckov koeficijent naših rezultata je negativnog predznaka i povećava se povećanjem temperature. Moguće je da su potrebni novi podaci za apsolutne Seebeckove koeficijente kromela i konstantana, ali i utjecaj termičke neizoliranosti sustava od okoline važan je faktor koji je mogao pridonijeti pogrešci mjerenja. Veliko raspršenje podataka za aposlutni Seebeckov koeficijent duž kristalografskog smjera [010] može biti posljedica slabljenja spoja termočlanaka na uzorak srebrenom pastom.

Također utjecaj na povećanje pogreške tokom mjerenja mogao je imati klima uređaj koji se automatski uključivao, a pošto je eksperiment mjerenja Seebeckova koeficijenta trajao više od jednog radnog dana, nismo mogli smanjiti utjecaj klime na eksperimentalnu pogrešku.

6 LITERATURA

[1] M. Wencka, J.Schwerin, M. Klanjšek, M.Krnel, S. Vrtnik, P. Koželj, A. Jelen, G.Kapun, Z. Jagličić, I. Chorkendorff, P. Gille, J. Dolinšek. Physical properties of the $GaPd_2$ intermetallic catalyst in bulk and nanoparticle morphology // Intermetallics 67, 35-46, 2015.
[2] https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=face-centered+orthorhombic+lattice [pristupljeno 21.02.2017]
[3] J. Schwerin, D. Müller, S. Kiese, P. Gille. Single crystal growth in the Ga–Pd system // Journal of Crystal Growth 401, 613–616, 2014.
[4] V. Šips, Uvod u fiziku čvrstog stanja, 2. izdanje, Zagreb: Školska knjiga, 2003., str. 84-93, 105, 126-133, 138-143, 151-153.
[5] A. Tonjec, Nastavna predavanja, www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/4%20FCS%20Sommerfeldov%20model%20metala.pdf [pristupljeno 13.02.2017.]
[6] Ž. Musinov, Diplomski rad: Svojstva električnog otpora katalizatora indij-paladija pri visokim temperaturama, Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2015.
[7] National Instruments, PID Theory explained, http://www.ni.com/white-paper/3782/en/ [pristupljeno 21.02.2017.]
[8] Wikipedia: The Free Encyclopedia, PID controller, https://en.wikipedia.org/wiki/PID_controller, [pristupljeno 21.02.2017.]
[9] WebPlotDigitizer, Web based tool to extract data from plots, images, and maps, Launch App, http://arohatgi.info/WebPlotDigitizer/app/?, [pristupljeno 06.03.2017.]

PRILOG 1

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno – matematički fakultet

SEEBECKOV KOEFICIJENT INTERMETALNOG SPOJA $GaPd_2$ NA TEMPERATURAMA VIŠIMA OD SOBNE

Istraživački rad iz računarske fizike I

Studentica: Kristina Latinčić
Voditeljica kolegija: prof. dr. sc. Leandra Vranješ Markić
Mentor: prof. dr. sc. Ante Bilušić

Split, rujan 2016.

Sadržaj

1 Uvod 1

2 Teorijska pozadina 2

2.1 Seebeckov koeficijent 2

2.1.1 Termoelektrični efekt metala 2

3 Eksperimentalne metode mjerenja 9

3.1 Mjerenje temperaturne ovisnosti Seebeckovog koeficijenta **GaPd2** 9

3.1.1 Montiranje uzorka 9

3.1.2 Mjerni uređaji 12

3.1.3 Metoda mjerenja Seebeckovog koeficijenta **GaPd2** 15

3.1.3.1 Metoda određivanja razlike potencijala na granama konstantana i kromela 17

3.1.3.2 Metoda određivanja potrebnih struja kroz grijač 20

3.1.3.3 Apsolutni Seebeckovi koeficijenti konstantana i kromela 26

4 Rezultati 34

5 Zaključak 40

6 Literatura 41

1 Uvod

Posljednjih desetak godina, veliki interes odnijela su istraživanja termoelektričnih svojstava materijala. Ono što je korisno jest da Seebeckov koeficijent odražava inducirani napon koji se pojavljuje među spojevima dvaju različitih materijala, na različitim temperaturama. Materijali koji imaju relativno veliku vrijednost Seebeckovog koeficijenta nadalje se razmatraju kao potencijalni termoelektrični generatori ili hladila.

U ovom istraživačkom radu glavni cilj je bio izmjeriti Seebeckov koeficijent intermetalnog spoja, $GaPd_2$, u dva ortogonalna kristalografska smjera [001], [010].

U drugom poglavlju, detaljno je opisan Seebeckov efekt i Seebeckov koeficijent materijala općenito.

U trećem dijelu iznijeli smo detalje eksperimentalne metode mjerenja, postupak montiranja i priprave uzorka za eksperimentalnu analizu, detaljan opis korištenja mjernih uređaja, metode proračuna razlike potencijala među granama termočlanaka, potrebne jakosti električnih struja distribuiranih kroz grijač radi ostvarivanja temperaturnog gradijenta duž uzorka.

U četvrtom poglavlju iznijeli smo rezultate eksperimenta mjerenja Seebeckovog koeficijenta duž dva kristalografska smjera [001] i [010].

2 Teorijska pozadina

2.1 Seebeckov koeficijent

U proteklih nekoliko desetljeća, uslijed potrebe za novim oblicima zelenih energetskih izvora, veliki interes okupirali su termoelektrični materijali. Ovi materijali efikasni su kao termoelektrični generatori i hladila. Istraživanja se provode uglavnom na materijalima koji imaju što manju toplinsku provodnost ili na onima koja pokazuju veliku termoelektričnu moć. Industrijske i vojne potrebe za materijalima što veće efikasnosti na višim temperaturama dovele su do povećane aktivnosti u ovom području istraživanja. Sve veća potreba za novim alternativnim energetskim tehnologijama dovela je do pojačanog istraživanja onih materijala koji toplinske gubitke mogu konvertirati u električnu energiju. [1]

Jedna od fundamentalnih termoelektičnih pojava je upravo Seebeckov efekt. U ranim godinama 19.-tog stoljeća Estonac njemačkog podrijetla, Seebeck, uočio je da kada dva različita materijala spojimo i njihove spojeve držimo na različitim temperaturama, T i ΔT, inducira se razlika potencijala, ΔV, proporcionalna temperaturnom gradijentu, ΔT. [1]

2.1.1 Termoelektrični efekt metala

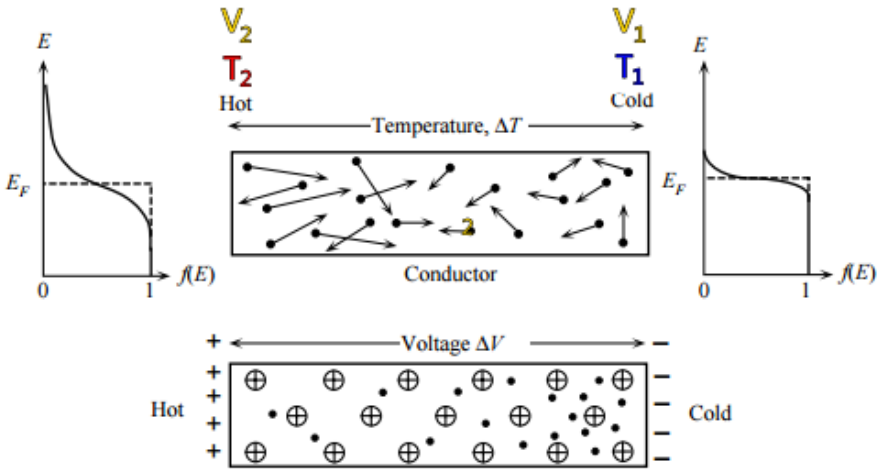
Zagrijemo li metalnu žicu na jednom kraju, a drugi kraj ne grijemo, duž metala uspostaviti će se temperaturni gradijent. Tada će elektroni na toplijem kraju imati veću energiju (time i veće brzine) od elektrona na hladnijem kraju što će rezultirati tokom elektrona sa toplijeg prema hladnijem kraju. Vodljivi elektroni koji imaju energije u okolini Fermijeve energije imaju srednje brzine koje imaju relativno malu ovisnost o temperaturi. No ipak, ova mala promjena srednje brzine s temperaturom je važna za razumijevanje Seebeckova efekta.
Tok elektrona s toplijeg na hladniji kraj dominirati će sve dok električno polje između pozitivnih iona na toplijem kraju i višak elektrona na hladnijem kraju ne spriječi gibanje elektrona od toplijeg kraja prema hladnijem.[2]

Uslijed temperaturne razlike, ΔT, duž metala dolazi do razlike potencijala između krajeva, ΔV, i taj efekt se naziva Seebeckovim efektom. Thomas Seebeck je ovaj termoelektrični efekt uočio 1821. g. eksperimentom na termočlanku, koristeći dva različita materijala, što je zapravo i jedini način da se ovaj fenomen detektira. Koeficijent koji prikazuje

ovisnost uspostavljene razlike potencijala uslijed temperaturnog koeficijenta jest Seebeckov koeficijent i iznosi [2]:

$$S = \frac{dV}{dT}. \tag{2.1}$$

Sljedeća slika prikazuje Seebeckov efekt duž vodiča i isto tako preuzeta je iz [2] s dodatnim preinakama radi boljeg razumijevanja predznaka Seebeckova koeficijenta:



Slika 1. Seebeckov efekt metala. Preuzeto iz [2] sa preinakama.

Potencijal hladnijeg kraja naspram potencijala toplijeg kraja određuje predznak Seebeckova koeficijenta. Ako su elektroni ti koji difundiraju od toplijeg prema hladnijem kraju, tada je Seebeckov koeficijent negativan. Sa slike vidimo ako je $T_2 > T_1$ i $S < 0$ za elektrone, tada će $V_2 < V_1$, tj. u slučaju elektronske struje topliji kraj biti će na nižem potencijalu (pozitivan kraj vodiča u odnosu na hladni kraj koji će biti negativan).

Ako su većinski nositelji šupljine, one će difundirati od toplijeg prema hladnijem kraju vodiča, pa će hladniji kraj biti pozitivan u odnosu na topliji kraj, pa će Seebeckov koeficijent biti pozitivan. Seebeckov koeficijent je fizikalno svojstvo svakog materijala i ovisi o temperaturi.[2]

U metalu u kojem je gustoća stanja $g(E) \propto E^{1/2}$, srednja energija $\bar{E}$ po elektronu biti će jednaka

$$\bar{E}(T) = \frac{3}{5}E_F\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right], \tag{2.2}$$

gdje je E_F Fermijeva energija. Iz prethodne relacije uočava se da se Fermi- Diracova raspodjela povišenjem temperature proširuje na veće energije, kao što se i vidi na lijevom kraju slike 1. Prosječne energije elektrona na toplijem kraju su veće nego na hladnijem kraju što je razlog difundiranja elektrona prema hladnijem kraju. [2]

Razmotrimo gibanje elektrona iz tople područja, $T + \delta T$, prema hladnijoj području, T, pri kojem elektron moraobaviti rad $-e\delta V$ da bi savladao razliku potencijala, δV. Pri tom radu energija elektrona se smanji za iznos $\delta E = -e\delta V$, tj.$-e\delta V = \bar{E}(T + \delta T) - \bar{E}(T)$.

Zanemarimo li član uz $(\delta T)^2$, prethodni izraz svede se na

$$-e\delta V = \frac{\pi^2 k^2 T \delta T}{2E_F}. \tag{2.3}$$

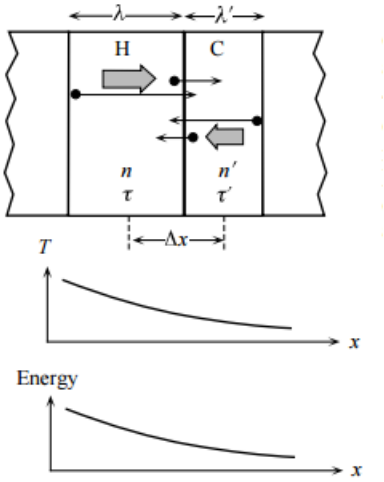
Seebeckov koefiicijent definira se kao $S = \delta V/\delta T$, pa slijedi

$$S \approx -\frac{\pi^2 k^2 T}{2E_F}. \tag{2.4}$$

Ovaj proračun Seebeckova koeficijenta izveden je unutar modela slobodnog elektronskog plina, jer smo pretpostavili da je gustoća stanja u okolini Fermijeve energije proporcionalna $g(E) \propto E^{1/2}$. Ovaj Sommerfeldov model elektronskog plina pretpostavlja i da je kinetička energija elektrona jednaka $E = \frac{1}{2} m_e^* v^2$, uz $m_e^* = const.$. Tako elektroni unutar ovog modela imaju veće srednje puteve i veće srednje brzine na toplijem kraju od elektrona na hladnijem kraju. Ovaj model primjenjiv je na „normalne metale“ kao što su Na, K, Al, itd.[2]

Sommerfeldov model nije uključio raspršenje vodljivih elektrona na ionima metala i fononima, stoga gornji proračun nije pogodan za izračunavanje predznaka Seebeckova koeficijenta, osim za pojedine metale. Stoga ćemo razmotriti klasični model koji uključuje raspršenja elektrona po literaturi [2]:

Razmatranje ćemo obaviti na metalu tako da ćemo ga podijeliti na dva područja, toplo (h) i hladno (c). Svaka od njih sadrži pripadne koncentracije elektrona, n i n', koji imaju različite odgovarajuće srednje puteve, λ i λ'.



Slika 2. Skica metala koji se grije sa lijeve strane, podijeljenog na dvije područja(h-hot i c-cold). Širina toplog područja jednaka je srednjem slobodnom putu λ elektrona koncentracije n, a širina hladnog područja jednaka je srednjem slobodnom putu λ' , elektrona koncentracije n'. Elektronima lijevog i desnog područja odgovaraju relaksacijska vremena τ i τ', redom. (preuzeto iz literature [2]).

Pola elektrona iz toplog područja kretat će se u pozitivnom smjeru *x* osi, a pola elektrona hladnog područja gibat će se u negativnom smjeru *x* osi, tako da je tok elektrona koji prelaze iz toplog područja u hladnu (c) jednak $1/2\,(n\lambda)/\tau$, i analogno za elektrone koji prelaze iz c područja u h područje, $1/2\,(n'\lambda)/\tau$.[2]
Rezultantni tok iz toplog područja u hladno tada je jednak [2]:

$$\Gamma = \frac{n\lambda}{2\tau} - \frac{n'\lambda}{2\tau'}, \tag{2.5}$$

Razvijemo li n', λ', τ' preko n, λ, τ kao $n' \approx n + \left(\frac{dn}{dx}\right)\Delta x, \lambda' = \lambda + \left(\frac{d\lambda}{dx}\right)\Delta x, \tau' = \tau + (\frac{d\tau}{dx})\Delta x$, rezultantni tok će konačno biti jednak:

$$\Gamma \approx -\frac{\lambda^2}{2\tau}\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right) - \frac{n\lambda}{2\tau}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial x}\right) + \frac{n\lambda^2}{2\tau}\left(\frac{\partial \tau}{\partial x}\right). \tag{2.6}$$

Iz prethodne relacije vidljivo je da rezultantni tok elektrona ovisi o koncentraciji elektrona, srednjem slobodnom putu i relaksacijskom vremenu.[2]

Mott i Jones su izveli sljedeći izraz uključujući raspršenja elektrona na fononima i ionima kristala:

$$S \approx -\frac{\pi^2 k^2 T x}{3eE_F}, \tag{2.7}$$

gdje je *x* numerička konstanta koja ovisi o energetskoj ovisnosti o različitim parametrima transporta naboja. Gornja relacija ne odnosi se na prijelazne metale u kojima elektroni mogu prijeći iz jedne vodljive vrpce u drugu.[2]

Nešto drugačija forma Mott-Jones izraza za termoelektrični koeficijent , uz poznavanje Hallovog koeficijenta, govori o predznaku nositelja naboja. Na taj se način može odrediti da li su nositelji naboja u vodičima odnosno poluvodičima elektroni ili šupljine. Za izotropne kristale na niskim temperaturama vrijedi sljedeći oblik Mott-Jones relacije prema [1]:

$$S(T) = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e}\left(\frac{d\,\ln\sigma(\varepsilon)}{d\,\varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} T, \tag{2.8}$$

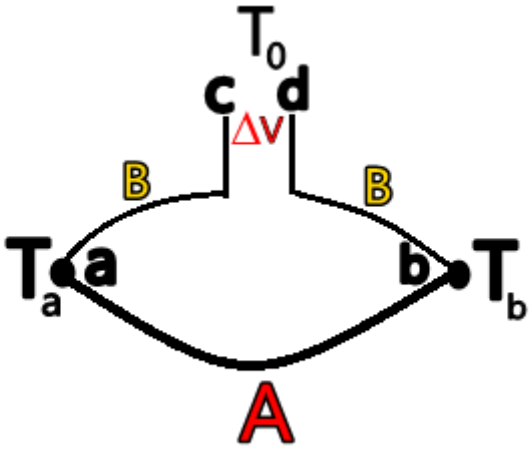
gdje je $\sigma(\varepsilon)$ spektralna funkcija vodljivosti, koja je povezana s elektronskom gustoćom stanja Einsteinovom relacijom kao

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{V} g(\varepsilon) D(\varepsilon), \tag{2.9}$$

gdje je V volumen uzorka, a funkcija $D(\varepsilon)$ funkcija elektronske spektralne difuzivnosti.

U blizini Fermijeve razine vrijedi $D(\varepsilon) \approx D(\varepsilon_F)$, energijska ovisnost o difuzivnosti elektrona može se zanemariti, pa se izraz $\left(\frac{d\,\ln\sigma(\varepsilon)}{d\,\varepsilon}\right)_{\varepsilon_F}$ može aproksimirati sa $\left(\frac{d\,\ln g(\varepsilon)}{d\,\varepsilon}\right)_{\varepsilon_F}$. Na taj način deriviranjem elektronske gustoće na Fermijevom nivou, dobivamo djelomičnu informaciju o predznaku nositelja naboja. Primjerice, ako je derivacija $\left(\frac{d\,\ln g(\varepsilon)}{d\,\varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} < 0$,a konačni predznak Seebeckova koeficijenta eksperimentalno utvrđen $S(T) < 0$, to bi iz (2.8) značilo da nositelji naboja e moraju biti pozitivnog predznaka, što bi se dodatno eksperimentalno potvrdilo predznakom Hallova koeficijenta, koji bi u tom slučaju morao biti pozitivan. Potpunu informaciju dobivamo saznanjem Hallova koeficijenta, R_H.[1]

Kada se danas govori o Seebeckovom efektu, obično se podrazumijeva otvorena petlja koju ćemo prikazati po uzoru na literaturi [3]:



Slika 4. Skica otvorene petlja koja demonstrira Seebeckov efekt izrađena po uzoru na literaturu [3] (vidi slika 1.1., str. 1.).

Napon koji se inducira na krajevima petlje c i d, $\Delta V = V_d - V_C$, je termoelektrični napon koji inducira spoj ovih dvaju vodljivih ili poluvodljivih materijala.

Termoelektromotorna sila ili Seebeckov koeficijent ove petlje definira se kao

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \to 0} {}^{\Delta V}/_{\Delta T}\,. \tag{2.10}$$

Otvorena petlja sastavljena je od dvaju različitih vodljivih ili poluvodljivih materijala. Pretpostavlja se da su materijali homogeni i izotropni. Za krajeve c i d pretpostavlja se da su na istoj temperaturi T_0, dok je točka a spoja dvaju materijala na temperaturi T_a, a spoj b na temperaturi T_b. Zbog različitog odziva ovih dvaju materijala na temperaturnu razliku otvorene petlje, može se definirati apsolutni Seebeckov koeficijent S koji je specifično fizikalna svojstvo za svaku pojedinu vrstu materijala,

$$\vec{E} = S\,\nabla T, \tag{2.11}$$

gdje je $\vec{E}$ električno polje u materijalu, a ∇T temperaturni gradijent duž materijala, a S je apsolutni Seebeckov koeficijent. Pošto vrijedi da je $\vec{E} = -\nabla V$, slijedi$\nabla V = -S\,\nabla T$ tj.

$$dV = -S\,dT. \tag{2.12}$$

Prema skici spoja (slika 4.) imamo

$$\Delta V = V_d - V_c = (V_d - V_b) + (V_b - V_a) + (V_a - V_c) =$$
$$= \int_b^d dV + \int_a^b dV + \int_c^a dV$$
$$= -\int_b^d S_B dT - \int_a^b S_A dT - \int_c^a S_B dT.$$

Pošto su krajevi *c* i *d* na istoj temperaturi T_0, vrijedi

$$-\int_b^d S_B dT - \int_c^a S_B dT = -\int_b^a S_B dT.$$

Slijedi

$$\Delta V = -\int_b^a S_B dT - \int_a^b S_A dT = \int_a^b S_B dT - \int_a^b S_A dT.$$

Konačno

$$\Delta V = \int_{T_a}^{T_b} (S_B - S_A)\, dT. \qquad (2.13)$$

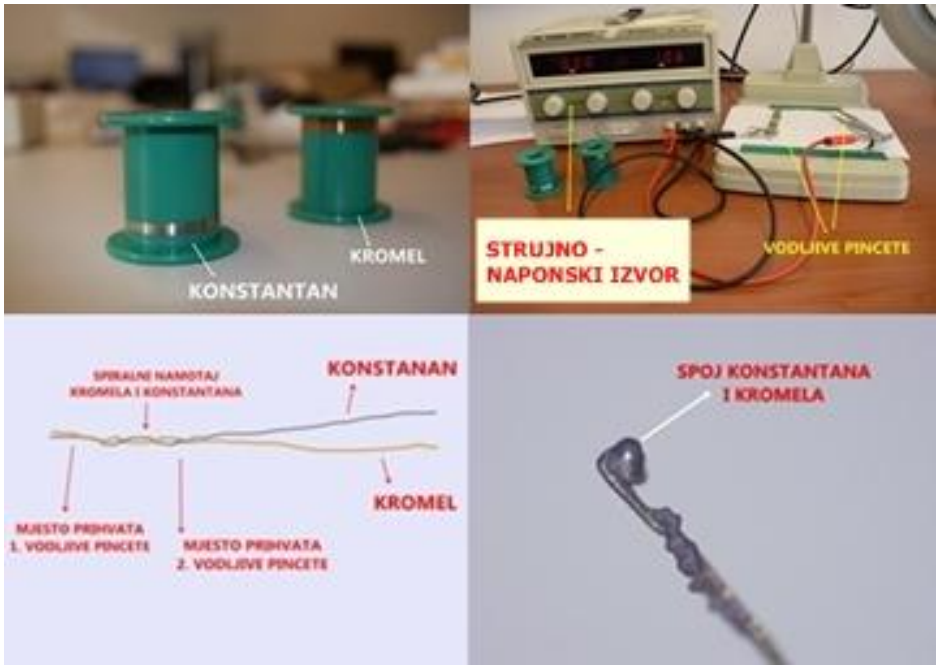
3 Eksperimentalne metode mjerenja

3.1 Mjerenje temperaturne ovisnosti Seebeckovog koeficijenta $GaPd_2$

Metodu mjerenja apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka naslijedili smo iz literature [4]. Za mjerenje apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka bila su nam potrebna dva termočlanka koje smo elektrootpornim zavarivanjem žica konstantana i kromela spojili u laboratoriju. Preko njih smo mjerili razliku potencijala i razliku temperaturnog gradijenta na dvama spojištima termočlanaka na uzorak. Mjerili smo ovisnost apsolutnog Seebeckovog koeficijenta o temperaturi duž dva uzorka kristala u smjeru ravnina [001], [010].

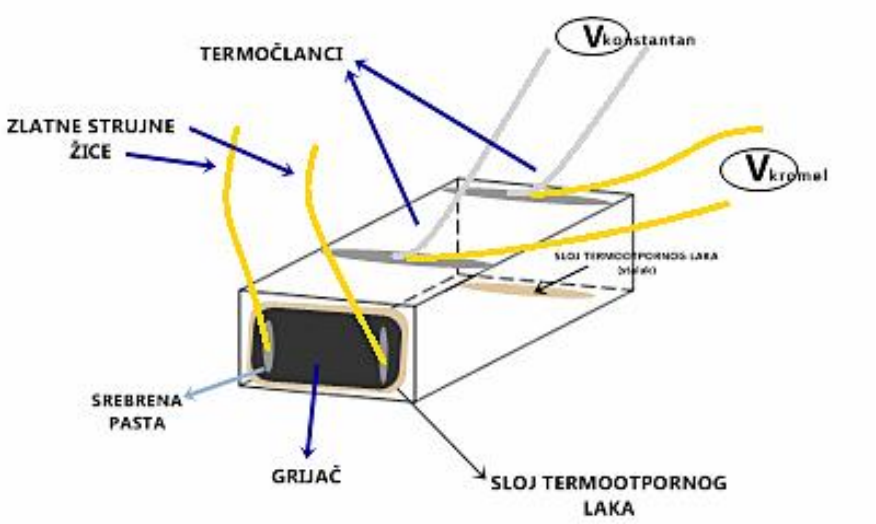
3.1.1 Montiranje uzorka

Na svaki smo uzorak termootpornim lakom kao grijač lijepili otpornik od 75 kΩ na bočnu stranu kvadra. Na otpornik smo spajali dvije zlatne žice promjera 50 μm koje su nam služile za dovod i odvod struja na grijač (otpornik) koje smo puštali izvorom struje Yokogawa 7651. Prolaskom struje kroz otpornik oslobađa se toplina koja se dalje širi kondukcijom duž uzorka čime smo ostvarili temperaturni gradijent. Za sušenje laka bilo je potrebno pričekati dvadesetak minuta. Za određivanje razlike temperature u uzorku i razlike potencijala koristili smo dva termočlanka koje smo lijepili na uzorak srebrenom pastom. Termočlanke smo spojili elektrootpornim zavarivanjem žica konstantana i kromela. Kromel je legura kroma i nikla, u omjeru 1:9 redom, a konstantan je legura nikla i bakra u omjeru 45:55 redom. Koristili smo žice promjera 25 μm, jer smo nastojali smanjiti gubitak topline kroz same žice. Žice kromela bile su izolirane slojem laka kojeg smo morali pri krajevima odstraniti radi uspostavljanja kontakta srebrenom pastom na nosač sa signalnim kanalima. Žice smo na jednom kraju spiralno uvijali i tako uvijene vodljivim pincetama prihvaćali. Jednom vodljivom pincetom držali smo jedan kraj spojenih uvijenih žica, a drugom smo prihvaćali uzorak po sredini. Puštajući istosmjernu struju iz elektrootpornog zavarivača kroz vodlijve pincete duž uvijenih žica pojavile bi se iskre tj. žice bi se taljenjem počele lijepiti u homogeni spoj. Jakost struje koju je distribuirao elektrootporni zavarivač iznosila je od 0,01 mA do 0,02 mA, a napon je iznosio oko 10 V do 12 V, ovisno o udaljenosti dviju vodljivih pinceta. Spoj kromela i konstantana smo provjerili optičkim mikroskopom Microsope Axio Imager.A2m.



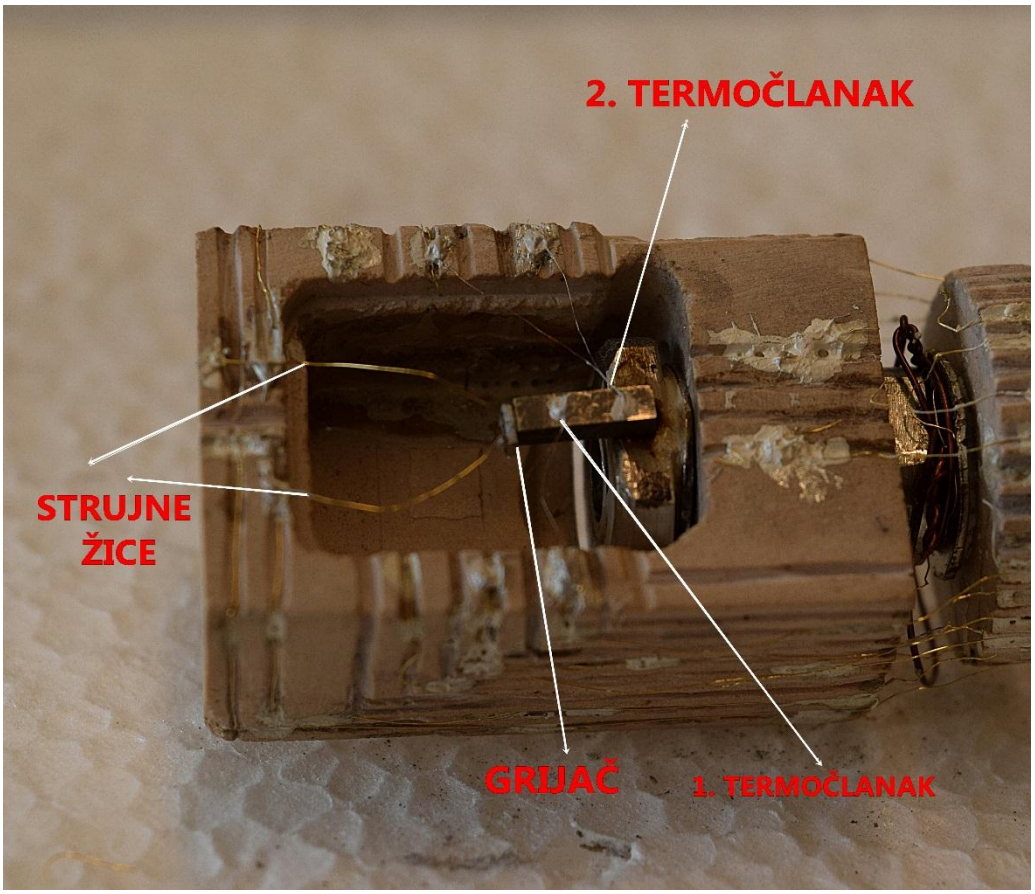
Slika 5. Postupak izrade termočlanaka od konstantana i kromela.

Jedan termočlanak lijepili smo na kraj duže stranice uzorka koji je pričvršćen na stalak, a drugi termočlanak smo lijepili na drugoj polovici duže stranice, pazeći da bude dovoljno daleko od prvog članka, ali i od grijača kako bi smanjili oscilacije u temperaturi.



Slika 6. Shema priprave uzorka za mjerenje Seebeckova koeficijenta. Na bočnoj strani uzorka zalijepili smo grijač tj.otpornik otpora 75 kΩ, kroz koji smo strujnim izvorom Yokogawa 7651 puštali struju. Struja protječe kroz dvije tanke zlatne žice promjera 50 μm tako da otpornik služi kao distributer topline duž uzorka. Grijač smo termootpornim lakom lijepili na uzorak. Istim smo uzorak lijepili na stalak s donje strane. Termočlanke od konstantana i kromela lijepili smo tako da smo prvi članak lijepili bliže kraju uz stalak, a drugi termočlanak smo lijepili na polovici stranice kvadra uzorka koja je bliže grijaču. Pazili smo da drugi termočlanak ne bude blizu grijača, jer bi to dovelo do velikih fluktuacija toplinskog toka. Termočlanci su lijepljeni na uzorak srebrenom pastom.

Tako pripravljen uzorak zalijepili smo termootpornim lakom s donje strane nasuprot grijaču na stalak radi nesmetanog daljnjeg protoka topline s uzorka. Pretpostavlja se da je stalak visokog toplinskog kapaciteta, pa preuzima toplinu s uzorka bez velikog zagrijavanja. Dvije zlatne žice i četiri žice termočlanaka spojili smo srebrenom pastom na nosač koji dalje provodi signale preko konektora do uređaja Yokogawa 7651 i Agilenta 34220A.

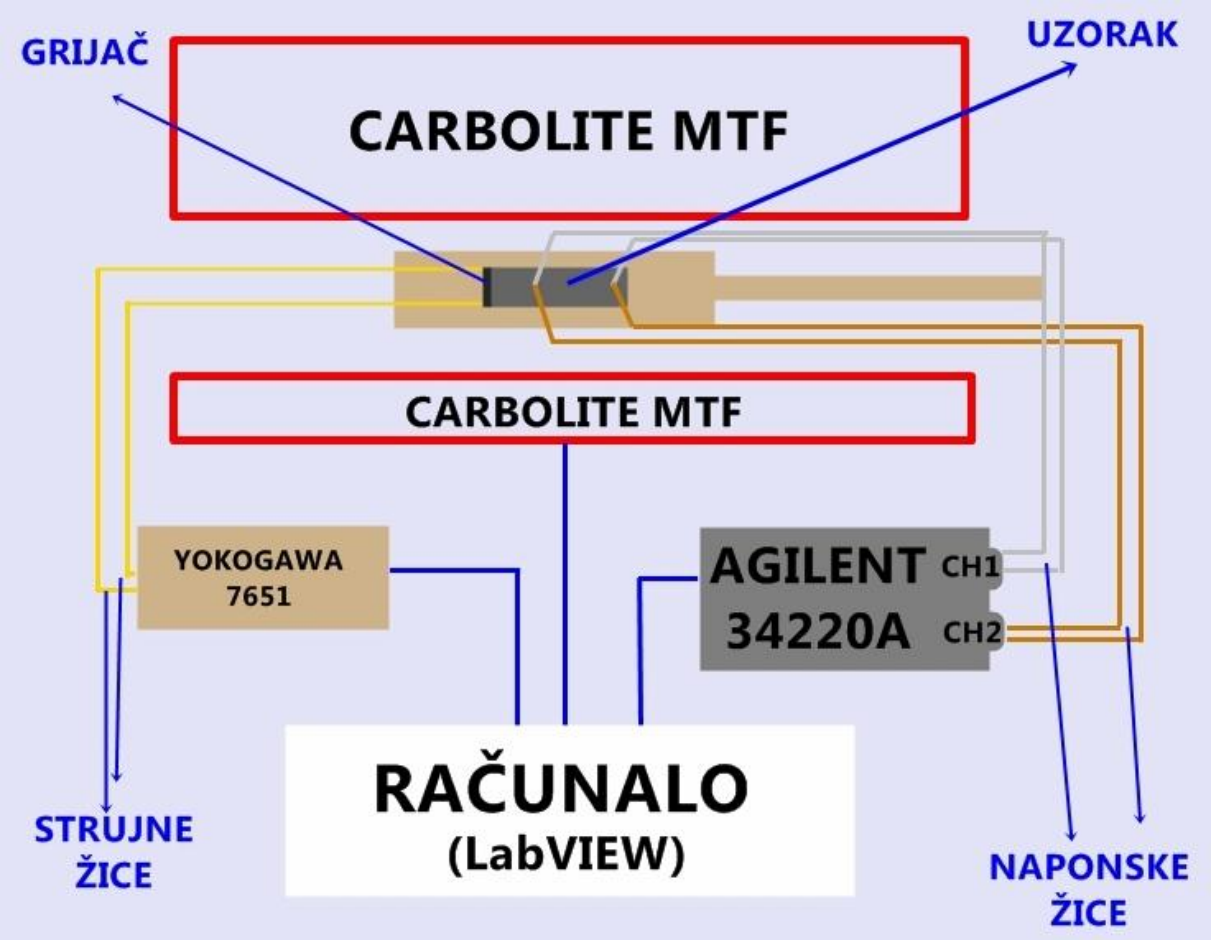


Slika 7. Namotirani uzorak za mjerenje Seebeckova koeficijenta.

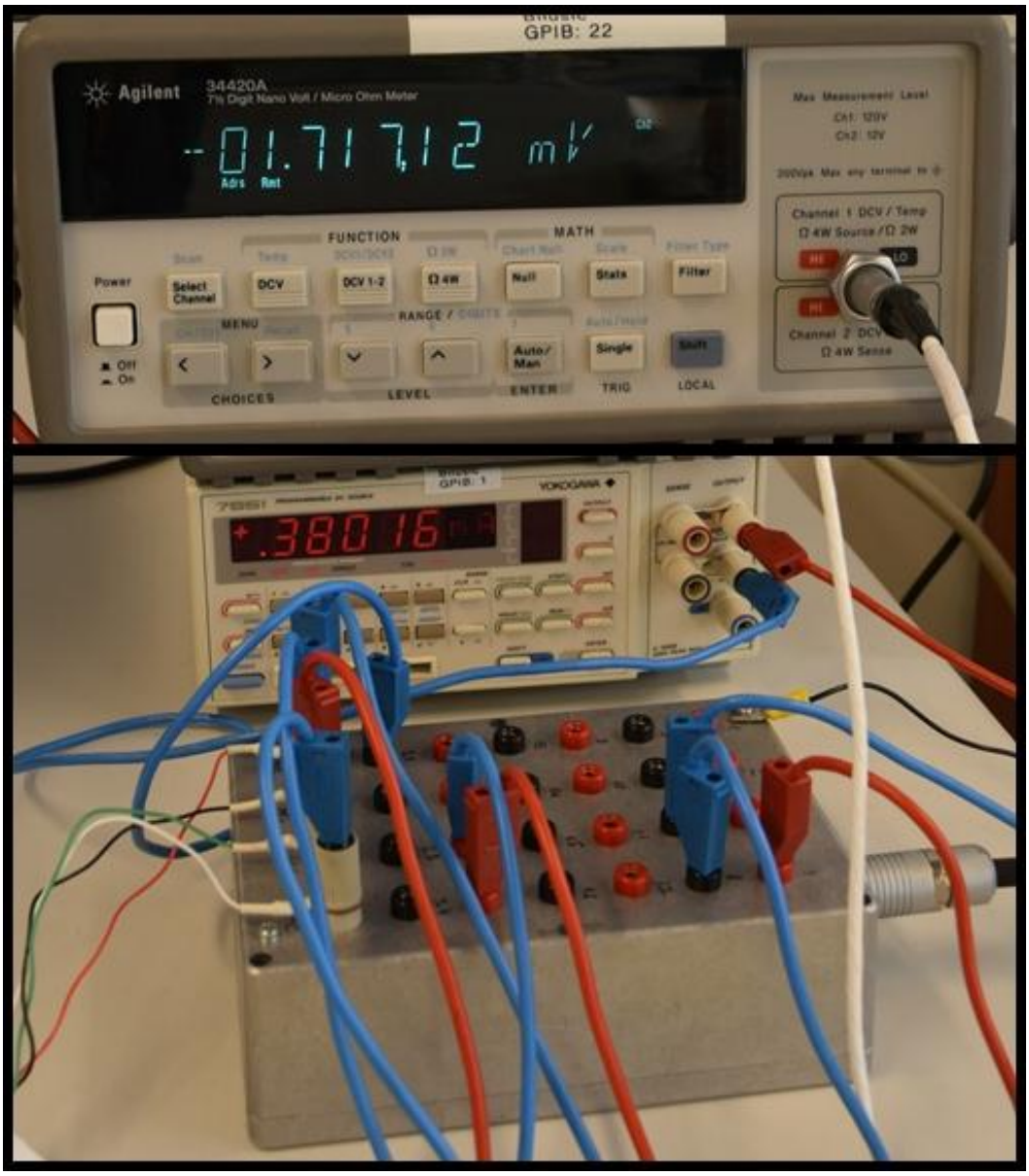
3.1.2 Mjerni uređaji

Uzorak smo namontirali na nosač s vodljivim signalnim kanalima. Mi smo koristili šest vodljivih kanala, od toga dva strujna kanala i četiri kanala za očitavanje razlike potencijala preko termočlanka. Nosač je dalje spojen na konektor sa 24 ulaza/ izlaza koji se dalje spaja na mjerne uređaje. Mjerili smo temperaturnu ovisnost Seebeckovog koeficijenta, tako da smo temperaturu okoline uzorka regulirali pomoću peći Carbolite MTF. Nosač uzorka je smješten na sredini cijevi unutar peći, jer je tu temperatura okoline najmanje odstupala od zadane temperature peći. Razliku potencijala između dvije grane kromela i dvije grane konstantana mjerili smo preko dva kanala nanovoltmetra Agilent 34220A koji napone može mjeriti istovremeno. Kao izvor struje kroz otpornik koristili smo uređaj Yokogawa 7651. Cijelim sklopom uređaja upravljali smo preko računala modificiranim programom autora literature [4]

u sklopu programskog paketa LabVIEW. Mjerili smo Seebeckov koeficijent oba uzorka u rasponu od [35 °C, 140 °C].



Slika 8. Shematski prikaz postave mjernih uređaja.

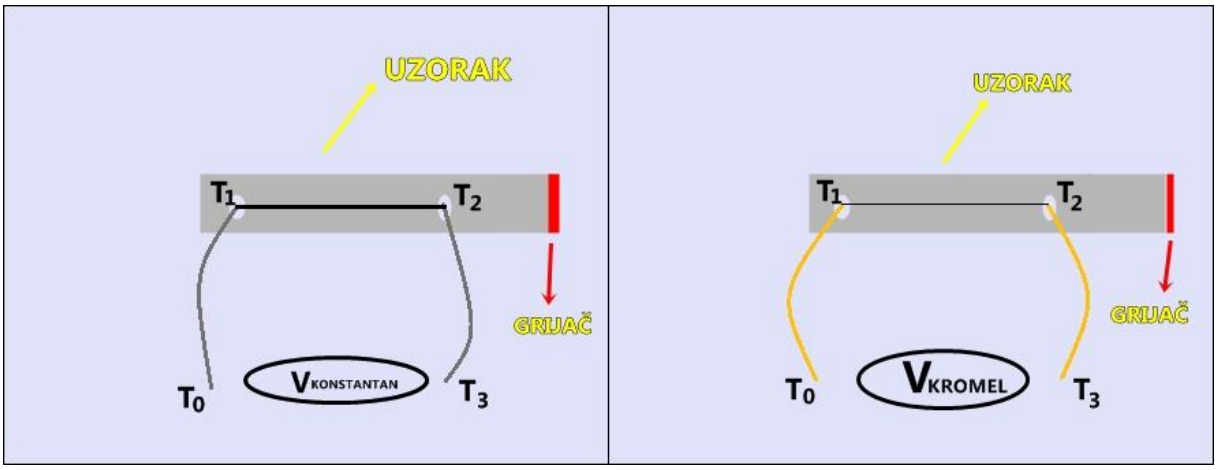


Slika 9. Gore: Nanovoltmetar Agilent 34220A, kojim preko dva kanala mjerimo razlike potencijala na granama konstantana, odnosno kromela. (crvena + pol/crna – pol,kanal 1; zelena + pol/ bijela – pol, kanal 2). Dolje: Yokogawa 7651 strujni izvor spojen na grijaču u svrhu stvaranja temperaturnog gradijenta duž uzorka. Ispred strujnog izvora Yokogawa je konektor koji je spojen na nosač uzorka sa signalim kanalima.

3.1.3 Metoda mjerenja Seebeckovog koeficijenta $GaPd_2$

Kao što je spomenuto, mjerili smo Seebeckov koeficijent dva uzorka kristala $GaPd_2$, duž kristalografskih osi [001] i [010] na temperaturama od [35 °C, 140 °C] s korakom od 1 °C. Termočlanci su spojeni srebrenom pastom na dva mjesta na uzorku, čime smo postigli da se razlike potencijala konstantana i kromela, a i razlike temperature mjere na istim pozicijama na uzorku. Po uzoru na [4], bilo je dovoljno izmjeriti razlike potencijala među granama konstantana, odnosno kromela kako bi odredili apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka.

Razmotriti ćemo razliku potencijala pojedinačno za konstantan i kromel. Međutim, kao što je pojašnjeno svaki termočlanak sastoji se od dvije grane ovih materijala tj. u realnosti žice kromela i konstantana jednog termočlanka su na istom točkama spajanja na uzorak.



Slika 10. Skica razlike potencijala gledano pojedinačno za konstantan (lijevo) i kromel (desno).

Iz definicije $\Delta V = -S\Delta T$, prateći gornju skicu možemo pisati

$$V_{konstantan} = -S_{konstantan}(T_0 - T_1) - S_{uzorak}(T_1 - T_2) - S_{konstantan}(T_2 - T_3). \tag{3.1}$$

Vrijedi

$$T_0 = T_3 = T,$$

gdje je T temperatura okoline uzorka koju reguliramo preko peći Carbolite MTF.

Nadalje,

$$V_{konstantan} = S_{konstantan}(T_1 - T) + S_{uzorak}(T_2 - T_1) + S_{konstantan}(T - T_2). \quad (3.2)$$

Pišemo

$$V_{konstantan} = S_{konstantan}(T_1 - T_2) + S_{uzorak}(T_2 - T_1). \quad (3.3)$$

Vrijedi $\Delta T = T_2 - T_1$, pa slijedi

$$V_{konstantan} = \Delta T(S_{uzorak} - S_{konstantan}). \quad (3.4)$$

Analogno vrijedi i za razliku potencijala među granama kromela:

$$V_{kromel} = \Delta T(S_{uzorak} - S_{kromel}). \quad (3.5)$$

Zbrojimo li posljednje izraze za $V_{konstantan}$ i V_{kromel} dobivamo

$$V_{konstantan} + V_{kromel} = 2\Delta T S_{uzorak} - \Delta T(S_{kromel} + S_{konstantan}).$$

$$2\Delta T S_{uzorak} = V_{konstantan} + V_{kromel} + \Delta T(S_{kromel} + S_{konstantan})$$

Slijedi

$$\boldsymbol{S_{uzorak} = \frac{1}{2}\frac{V_{konstantan} + V_{kromel}}{\Delta T} + \frac{1}{2}(S_{kromel} + S_{konstantan})}. \quad (3.6)$$

Nadalje, oduzmemo li izraze (3.4) i (3.5) za $V_{konstantan}$ i V_{kromel} dobivamo

$$V_{kromel} - V_{konstantan} = \Delta T(S_{konstantan} - S_{kromel}).$$

Slijedi

$$\boldsymbol{\Delta T = \frac{V_{kromel} - V_{konstantan}}{S_{konstantan} - S_{kromel}}}. \quad (3.7)$$

Uvesti ćemo oznake $V_{kromel} = V_1$, $V_{konstantan} = V_2, S_{kromel} = S_1, S_{konstantan} = S_2$, i uvrstiti (3.7) u (3.6):

$$S_{uzorak} = \frac{1}{2}\frac{(V_1 + V_2)(S_2 - S_1)}{(V_1 - V_2)} + \frac{1}{2}(S_1 + S_2)$$

$$S_{uzorak} = \frac{1}{2}\frac{(V_1 + V_2)(S_2 - S_1)}{(V_1 - V_2)} + \frac{1}{2}\frac{(S_1 + S_2)(V_1 - V_2)}{(V_1 - V_2)}$$

$$S_{uzorak} = \frac{1}{2}\frac{V_1S_2 + V_2S_2 - V_1S_1 - V_2S_1 + S_1V_1 + S_2V_1 - S_1V_2 - S_2V_2}{(V_1 - V_2)}$$

Konačno

$$\boldsymbol{S_{uzorak}} = \frac{V_1 S_2 - V_2 S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel} S_{konstantan} - V_{konstantan} S_{kromel}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}}. \tag{3.8}$$

U gornjem izrazu Seebeckovi koeficijenti su apsolutni Seebeckovi koeficijenti pojedinih materijala.

U nastavku ćemo detaljnije obrazložiti kontrolu snage grijača, i postupak mjerenja razlike potencijala duž grana konstantana i kromela.

Ograničenje nagiba rasta temperature tokom vremena (*Slope Threshold*) i maksimalni prag odstupanja trenutne vrijednosti temperature (*PV_treshold*) definirali su uvjete stabilizacije temperature. Nakon zadovoljene postignute početne temperature eksperimentalnog mjerenja (35 ℃) (T1), Yokogawa započinje puštanjem početne struje 0,2 mA (*OUTPUT1*), koja se nadalje tokom eksperimenta povećava linearno po pravcu, sve do krajnje struje 0,4 mA (*OUTPUT2*) čime se osigurava temperaturni gradijent duž uzorka. Temperatura kontrolirana peći Carbolite MTF povećava se brzinom (*RampRate)* 0,01 ℃/s. Za svaku temperaturu obavlja se metoda mjerenja razlike potencijala na granama kromela i konstantana, koja će detaljno biti u sljedećem poglavlju.

3.1.3.1 Metoda određivanja razlike potencijala na granama konstantana i kromela

U poglavlju 3.1.3. izveli smo izraz (3.8) za apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka

$$\boldsymbol{S_{uzorak}} = \frac{V_1 S_2 - V_2 S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel} S_{konstantan} - V_{konstantan} S_{kromel}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}}.$$

Kako bi odredili apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka, morali smo poznavati apsolutne Seebeckove koeficijente konstantana i kromela, $S_{konstantan}$ i S_{kromel} , i razlike potencijala na granama konstantana i kromela, V_{kromel} i $V_{konstantan}$. O apsolutnim Seebeckovim koeficijentima konstantana i kromela govoriti ćemo više u poglavlju 3.1.3.3. u nastavku.

Kao što smo već napomenuli, cjelokupnu metodu nasljedili smo iz literature [4], pa tako i metodu mjerenja razlike potencijala na granama konstantana i kromela. Koristili smo Agilent

34420A koji ima dva kanala za istodobno mjerenje razlike potencijala , $V_{konstantan}$ i V_{kromel} . Podaci o naponima prikupljeni su programom autora literature [4]. Program vrši mjerenja napona u slučaju kada je grijač isključen, V_1^{off}, V_2^{off}, i kada je grijač uključen, V_1^{on}, V_2^{on}**.** Program repetitivno računa srednju vrijednost 30 izmjerenih vrijednosti napona V_1^{off}, V_2^{off}**,** $\boldsymbol{V_1^{on}}$**,** $\boldsymbol{V_2^{on}}$. Na temelju 30 mjerenih vrijednosti V_1^{off}, V_2^{off} proračunava se nagib izmjerenih vrijednosti i odstupanje od srednje vrijednosti i ako su te vrijednosti u okviru nametnutih uvjeta program pali grijač i ponavlja se isti postupak za $\boldsymbol{V_1^{on}, V_2^{on}}$.

Standardne devijacije za $V_1^{on/off}, V_2^{on/off}$ računaju se preko izraza

$$\sigma_{1,2}^{off/on} = \sqrt{\sum_{j=1}^{30} \frac{(V_{j,i=1,2}^{on/off} - V_{j.i=1,2}^{on/off})^2}{30^2}}, \tag{3.9}$$

u sklopu programa autora literature [4].

Metodom najmanjih kvadrata proračunavaju se uvjeti na nagib napona:

$$\begin{aligned} a_V &= 2 \cdot 10^{-2}\,\mu\mathrm{V/s} \\ \sigma_V &= 3 \cdot 10^{-1}\mu\mathrm{V} \end{aligned} \tag{3.10}$$

Standardnu devijaciju raspodjele 30 mjerenih napona kojom smo zadavali uvjet stabilizacije napona računali smo preko izraza:

$$\sigma_{1,2}^{off/on} = \sqrt{\sum_{j=1}^{30} \frac{(V_{j,i=1,2}^{on/off} - V_{j.i=1,2}^{on/off})^2}{30}}. \tag{3.11}$$

Nakon što naponi zadovolje ova dva uvjeta računaju se srednje vrijednost V_1^{off} i V_2^{off} i pripadne devijacije i potom se uključuje grijač . Tokom uključenog grijača pri danoj konstantnoj struji mjere se razlike potencijala, $\boldsymbol{V_1^{on}}$ i V_2^{on} . Nakon što i $\boldsymbol{V_1^{on}}$ i V_2^{on} zadovolje gornja dva uvjeta proračunavaju se srednje vrijednosti i pripadne devijacije za $\boldsymbol{V_1^{on}, V_2^{on}}$**.** Iz srednjh vrijednosti $\bar{V}_1^{on}$ i $\bar{V}_1^{off}$, računa se razlika potencijala $V_1 = \bar{V}_1^{on} - \bar{V}_1^{off}$ za temperaturu T. Na isti način se računa razlika potencijala, V_2. Na ovaj način djelomično smanjujemo utjecaj šuma uređaja na iznos potencijala. Svi podaci se spremaju u tekstualne datoteke. Preko napona se nadalje izračunavaju temperaturni gradijent, ΔT, apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka, S_U i

razlika potencijala duž uzorka, ΔV, generirana postojanjem temperaturnog gradijenta, ΔT, uz poznavanje apsolutnih Seebeckovih koeficijenata kromela i konstantana:

$$\Delta T = \frac{V_1 - V_2}{S_2 - S_1}, \tag{3.12}$$

$$S_U = \frac{S_2 V_1 - S_1 V_2}{V_1 - V_2} \tag{3.13}$$

i

$$\Delta V = S_U \Delta T. \tag{3.14}$$

Za temperaturu T na kojoj smo mjerili Seebeckov koeficijent koristili smo procesnu temperaturu peći, T_{pv}, koja je bila unutar kriterija za zadanu temperaturu i polovinu vrijednosti proračunatih odstupanja od procesne temperature, ΔT, na način:

$$T = T_{pv} + \frac{\Delta T}{2}. \tag{3.15}$$

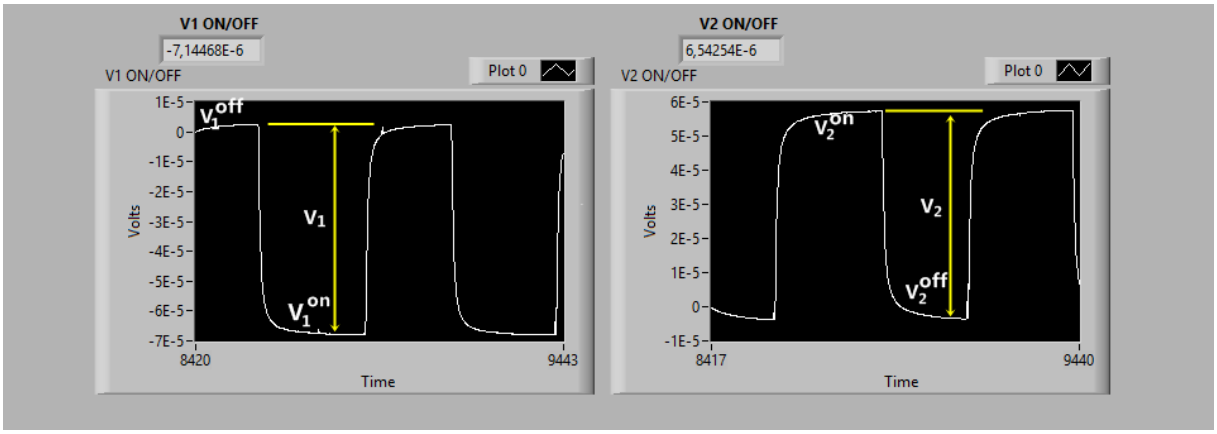
Standardnu devijaciju razlike potencijala na granama kromela, V_1, i konstantana , V_2, računali smo preko izraza za standardnu devijaciju izvedene veličine:

$$\sigma_{1,2} = \sqrt{(\sigma_{1,2}^{on})^2 + (\sigma_{1,2}^{off})^2}, \tag{3.16}$$

I naposljetku standardnu devijaciju apsolutnog Seebeckovog koeficijenta računali smo preko:

$$\sigma_{S_{uzorak}} = \sqrt{(\frac{V_2(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)^2})^2 \sigma_1^2 + (\frac{V_1(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)^2})^2 \sigma_2^2}. \tag{3.17}$$

Na slici ispod prikazan je proces stabilizacije napona tokom vremena. Proces stabilizacije napona na granama kromela, V_1, odnosno konstantana, V_2, moguće je pratiti preko prednjeg panela programa autora [4] u sklopu programskog paketa LabVIEW.



Slika 11. Slika prikazuje prednje sučelje programa autora literature [4]. Na grafovima su prikazani mjereni naponi na granama konstantana (lijevo) i kromela (desno) tokom vremena proces stabilizacije.

Promotriti ćemo detaljnije gornju sliku i to slučaj konstantana (lijevo). Na slici se vidi da je u prvom periodu grijač bio isključen sve dok naponi V_1^{off} nisu zadovoljili zadane uvjete stabilizacije na nagib napona i devijaciju. Vremenski period stabilzacije napona V_1^{off} trajao je otprilike 3,5 min. Nakon toga se uključuje grijač i V_1^{on} raste u negativnom smjeru sve dok se opet ne stabilizira unutar zadanih uvjeta. Stabilizacija napona dok je grijač bio uključen trajala je oko 4 minute.

Što se tiče samog mehaničkog spajanja žica termočlanka, potrebno je paziti na spajanje polova nanovoltmetra. Grane termočlanka bližeg grijaču spajali smo na pozitivne polove nanovoltmetra (crvena/zelena žica), a grane bliže stalku na negativne polove nanovoltmetra (crna/bijela žica). U suprotnom krivo bi se proračunao predznak temperaturnog gradijenta.

3.1.3.2 Metoda određivanja potrebnih struja kroz grijač

Kako je spomenuto u prethodnom poglavlju, koristili smo grijač koji nam je osiguravao uspostavu temperaturnog gradijenta duž uzorka. Kao grijač smo koristili otpornik otpora 75 kΩ, kroz koji smo puštali električnu struju koristeći strujni izvor Yokogawa 7651. Yokogawa 7651

pušta struje kroz grijač tek nakon što se V_1^{off} i V_2^{off} ne stabiliziraju u okviru nametnutih uvjeta stabilizacije napona. Bilo je potrebno proračunati struje koje će se puštati kroz otpornik jer bi snaga koju grijač disipira mogla biti prevelika, što će dovesti do prevelike oslobođene topline i pregrijavanja uzorka. Isto tako ako je snaga grijača premala, oslobođena toplina će uzrokovati premali temperaturni gradijent duž uzorka, a time i premale vrijednosti razlike napona duž uzorka. Tako male vrijednosti napona teško će se izolirati od unutarnjih napona uređaja tj. šum uređaja narušiti će mjerenja jako malih razlika napona.

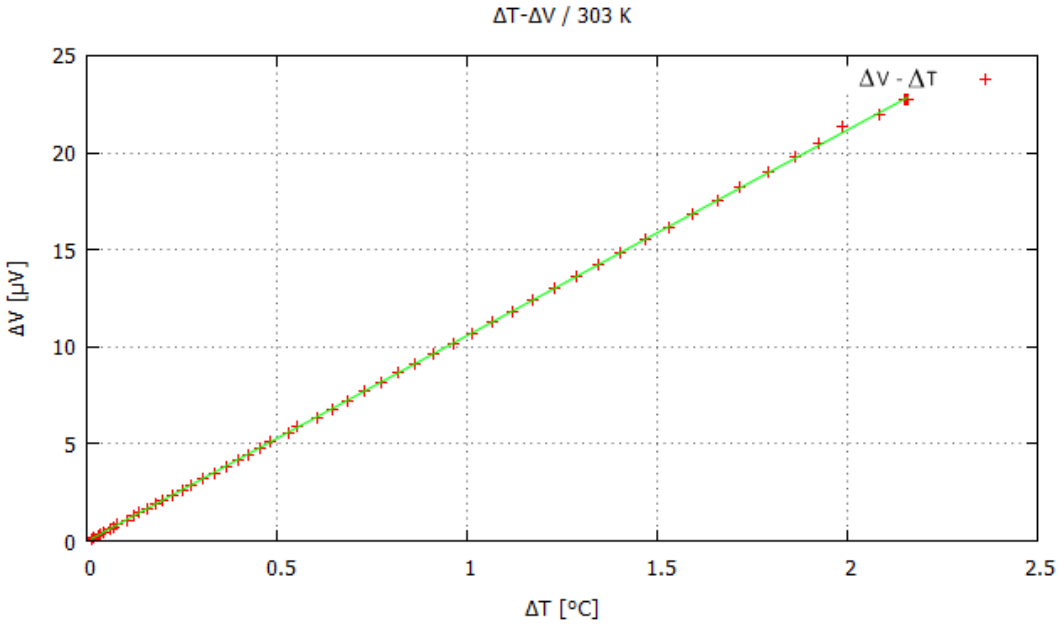
Toplina koju oslobađa grijač proporcionalna je temperaturnom gradijentu koji se formira duž uzroka, $\Delta Q \sim \Delta T$.

Kako je $\Delta Q = \int P dt$, gdje je P snaga grijača, $P = I \cdot R^2$, vidimo da ćemo potrebne temperaturne gradijente regulirati električnom strujom kroz otpornik tj. grijač.

Pošto mjerimo apsolutni Seebeckov koeficijent u ovisnosti o temperaturi, jednom procijenjena potrebna snaga grijača neće biti jednaka za sve temperature uzorka. Stoga smo odredili najefikasniju snagu na nižim temperaturama, a potom na višim temperaturama.

Prvo smo mjerili razlike potencijala na granama kromela i konstantana metodom prethodnog poglavlja pri temperaturi od 30 °C za 58 struja u rasponu od 0,03 mA do 0,436 mA sa korakom od $\Delta I = 0{,}007$ mA.

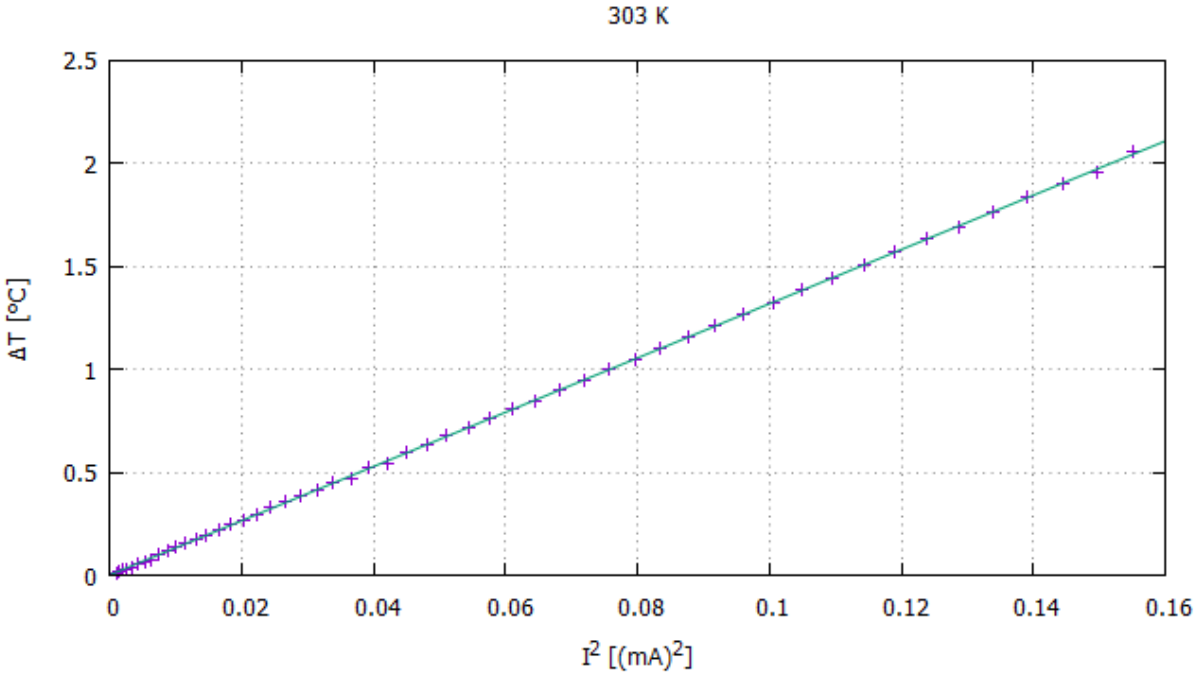
Za različite struje, izračunavala se razlika napona ΔV na uzroku duž temperaturnog gradijenta ΔT.



Slika 12. Ovisnost razlike potencijala ΔV o temperaturnom gradijentu ΔT pri 30 ℃, koji generiramo puštanjem različitih vrijednosti električne struje kroz grijač.

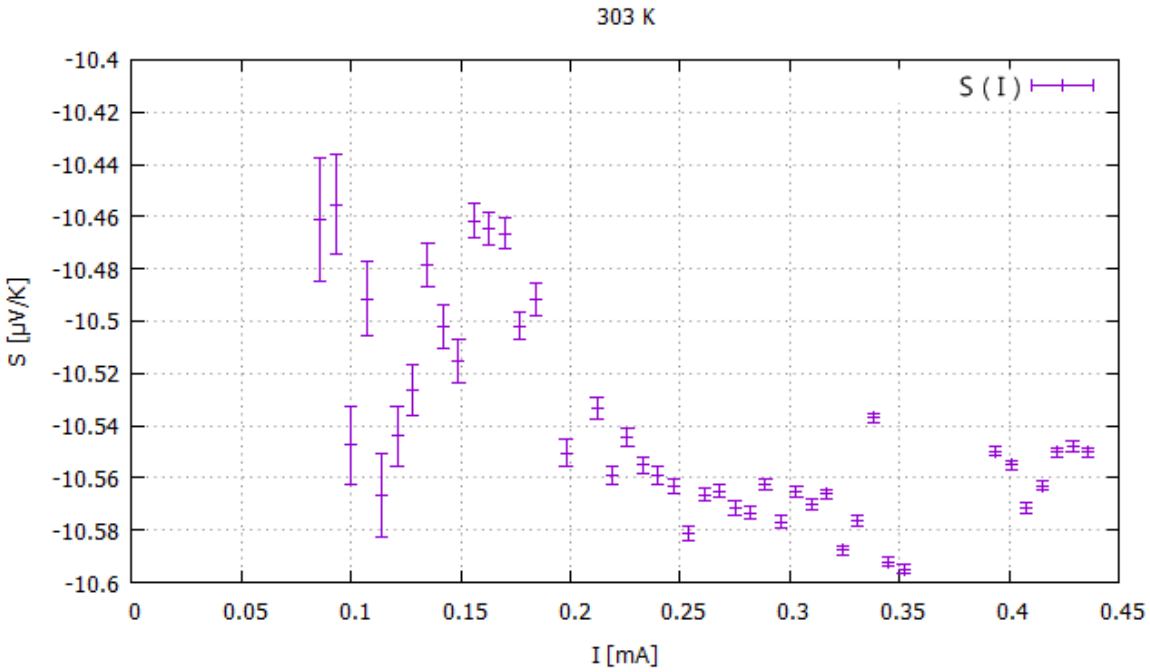
Prema $\Delta V = -S\Delta T$, pri konstantnom Seebeckovom koeficijentu, ΔV bi trebao linearno ovisiti o ΔT. S gornje slike uočavamo blaga odstupanja od pravca, stoga ćemo napraviti dodatnu analizu korištenih struja.

Kako smo već napomenuli, $\Delta T \sim P \sim I^2$, odnosno temperaturna razlika među spojevima termočlanaka na uzorak proporcionalna je kvadratu električne struje puštene kroz grijač. Da bi provjerili ovisnost $\Delta T - I^2$, spremljene vrijednosti prikazali smo donjim grafom.



Slika 13. Ovisnost razlike temperature među spojevima termočlanaka o kvadratu električne struje koja prolazi grijačem na temperaturi 30 ℃.

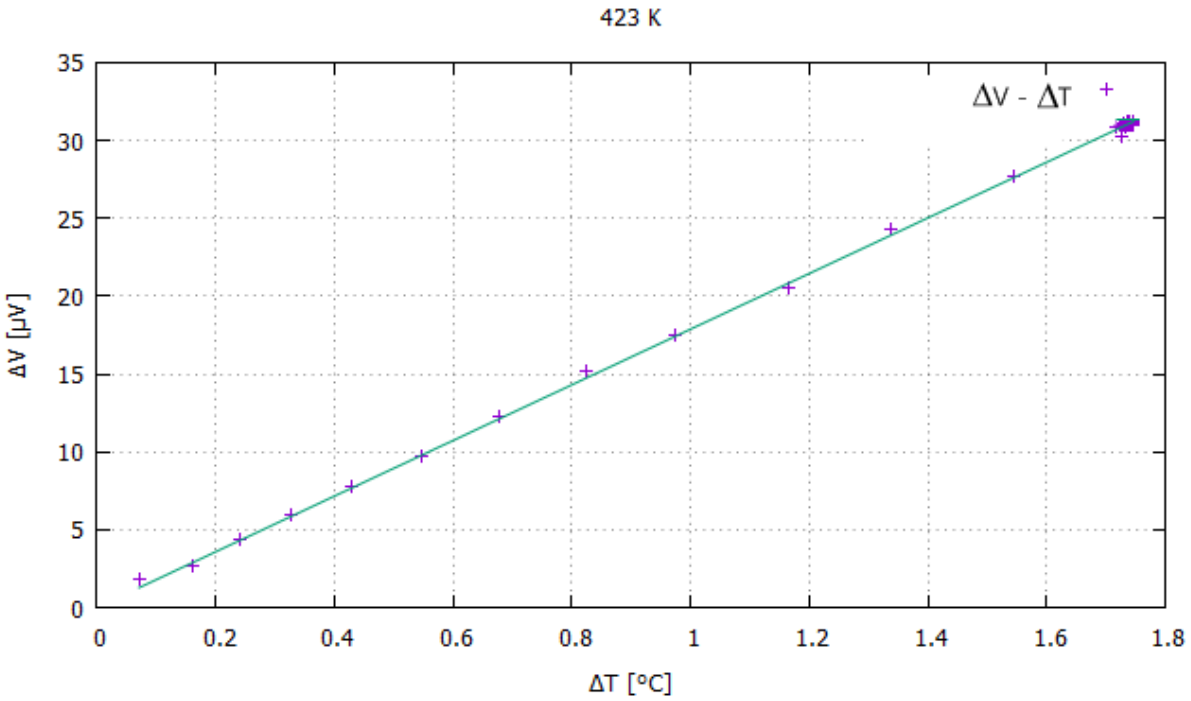
Očekivana je linearna ovisnost temperaturne razlike ΔT o kvadratu električne struje I^2 puštene kroz grijač. Linearna ovisnost relativno je zadovoljena, uz blaga odstupanja što može biti posljedica neizoliranosti sustava od vanjskih utjecaja na temperaturu.



Slika 14. Ovisnost Seebeckovog koeficijenta o električnoj struji koja prolazi grijačem pri temperaturi 30 ℃.

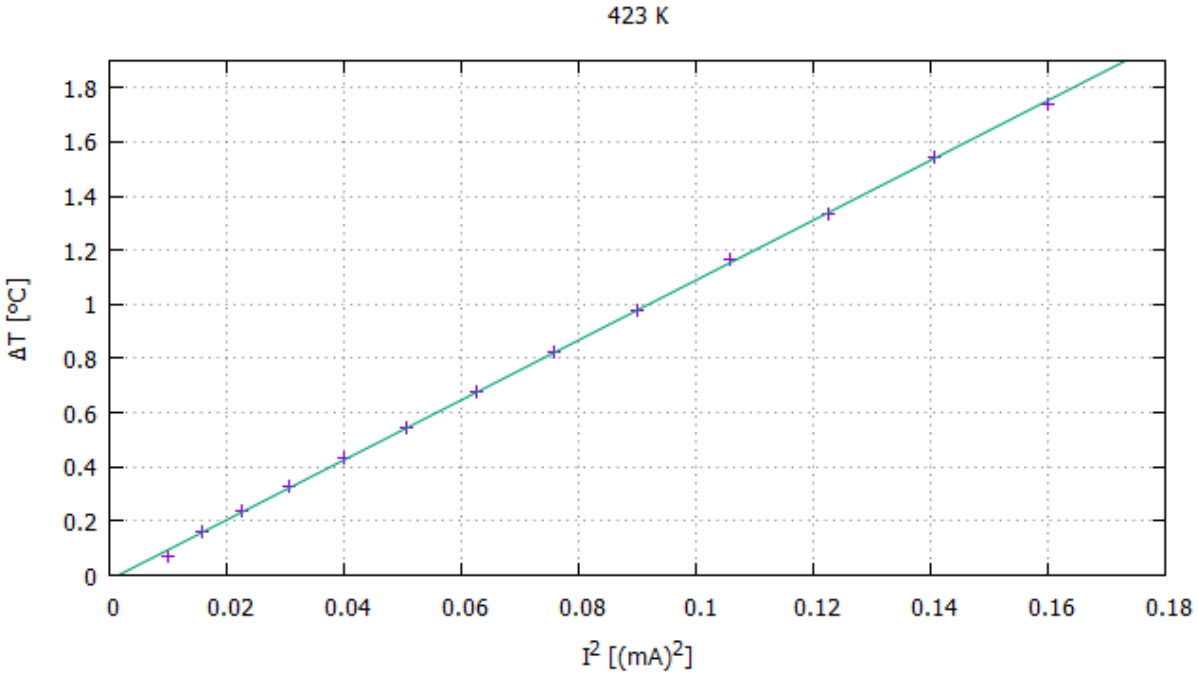
Iz prethodnog grafa zaključili smo da je najbolje uzeti struje u intervalu od 0,2 mA do 0,3 mA. Mi smo odabrali struju u iznosu od 0,2 mA pri temperaturi od 30 ℃. Ova struja predstavlja početnu struju pri početku eksperimenta tj. na početnoj temperaturi 30 ℃. Trebalo je još odrediti koliko će se povećavati struja s temperaturom uzorka *T*, odnosno morali smo obaviti analizu ovisnosti razlike potencijala, razlike temperature duž uzorka i Seebeckovog koeficijenta na višoj temperaturi. Struje će se potom linearno puštati kroz grijač s početnom strujom 0,2 mA.

Sljedeću analizu obavili smo na temperaturi 150 °C:



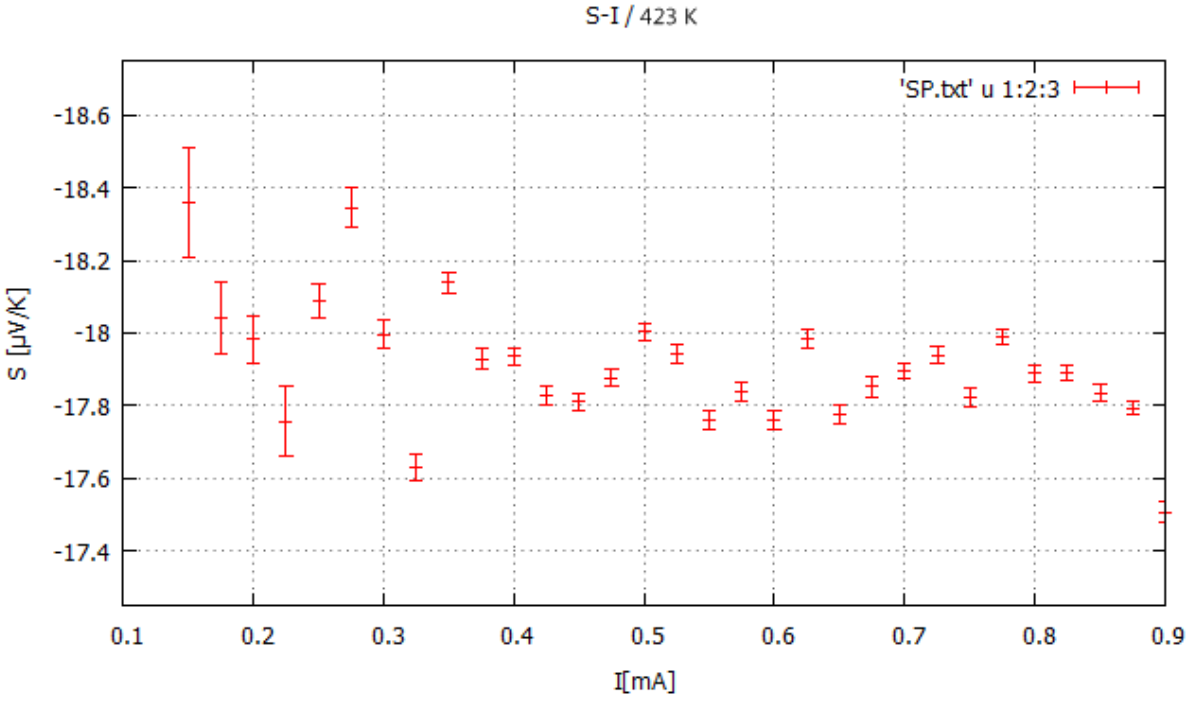
Slika 15. Ovisnost razlike potencijala ΔV o temperaturnom gradijentu ΔT pri 150 °C, koji generiramo puštanjem različitih vrijednosti električne struje kroz grijač.

Iz prethodne slike vidimo kako je razlika potencijala među granama termočlanaka relativno linearno proporcionalna sa razlikom temperature među spojevima istih. Ono što se iz gornje slike može uočiti je da je maksimalan temperaturni gradijent u intervalu [1.6 °C, 1.8 °C]. Stoga ćemo iz daljnih grafova pronaći struju koja generira tu temperaturnu razliku.



Slika 16. Ovisnost razlike temperature među spojevima termočlanaka o kvadratu električne struje koja prolazi grijačem na temperaturi 150 °C.

Ovisnost temperaturne razlike ΔT o kvadratu iznosa električne struje kroz grijač isto pokazuje relativni linearni trend sve do iznosa $I^2 = 0{,}16\ (\mathrm{mA})^2$, tj. $I = 0{,}4$ mA. Isto tako ta struja generira maksimalan temperaturni gradijent, pa smo stoga kao maksimalnu struju odabrali struju u iznosu od $I = 0{,}4$ mA.



Slika 17. Ovisnost Seebeckovog koeficijenta o električnoj struji koja prolazi grijačem pri temperaturi 150 °C.

Već smo u ovoj analizi ustanovili da je iznos struje $I = 0{,}4$ mA efikasan iznos struje grijača na višim temperaturama.

Konačno, struju na grijaču ćemo tokom eksperimenta linearno povećavati od iznosa 0,2 mA do 0,4 mA.

Ovu metodu smo odradili po uzoru na literaturu [4].

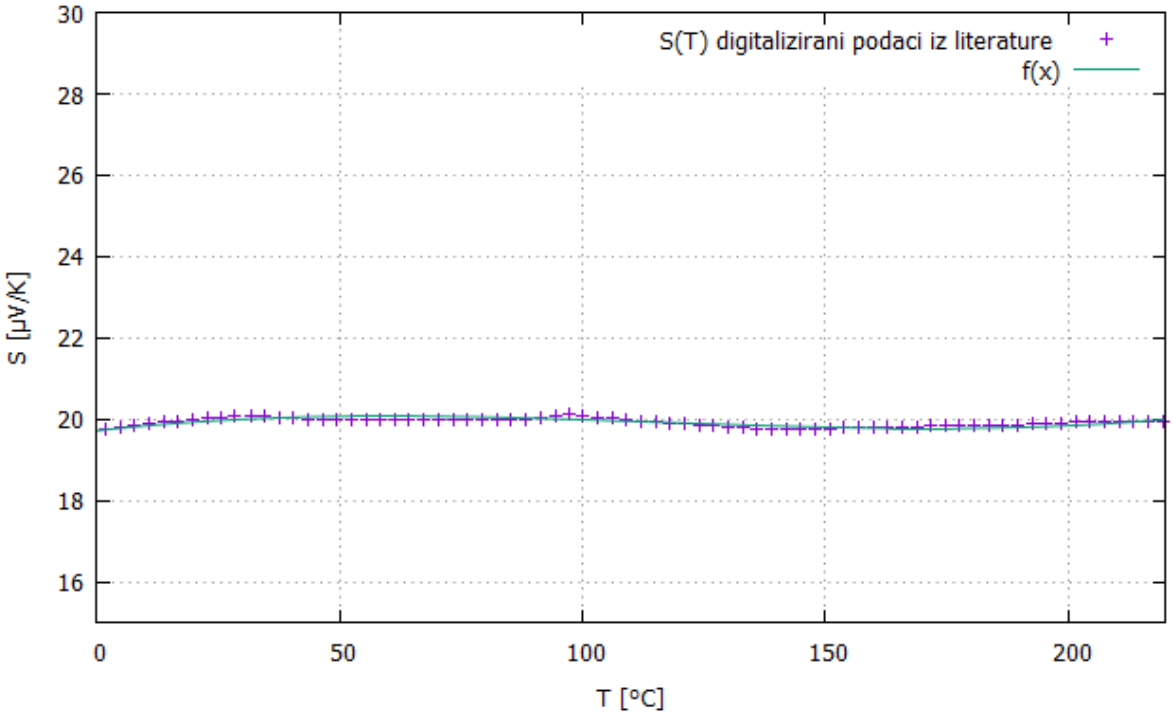
3.1.3.3 Apsolutni Seebeckovi koeficijenti konstantana i kromela

Za izračun apsolutnog Seebeckovog koeficijenta bilo je neophodno poznavati apsolutne Seebeckove koeficijente konstantana, $S_{konstantan}$, i kromela, S_{kromel}, prema (3.8):

$$\boldsymbol{S_{uzorak}} = \frac{V_1 S_2 - V_2 S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel} S_{konstantan} - V_{konstantan} S_{kromel}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}}.$$

U ovom dijelu smo modificirali program autora literature [4], tako što smo omogućili istodobno mjerenje aposlutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka kombinirajući više izvora literature za apsolutne Seebeckove koeficijente konstantana i kromela, točnije dva izvora za

ovisnost apsolutnog Seebeckovog koeficijenta kromela o temperaturi i tri izvora za ovisnost apsolutnog Seebeckovog koeficijenta konstantana o temperaturi. Pri obradi podataka iz literature koristili smo alat Web Plot Digitizer [5]. Dobivene podatke ovisnosti apsolutnih Seeebeckovih koeficijenata smo grafički prikazali na donjim slikama, uz funkcije koje relativno dobro opisuju ponašanje apsolutnih Seebeckovih koeficijenata u ovisnosti o temperaturi. Funkcije smo pronalazili metodom *fit* u programskom paketu *gnuplot*.



Slika 18. Digitalizirani podaci ovisnosti apsolutnog Seebeckovog koeficijenta **kromela** o temperaturi iz literature [6] na slici su prikazani simbolom „+“ (ljubičasta boja). Zelenom linijom je prikazana odgovarajuća funkcija koja relativno dobro odgovara podacima iz literature.

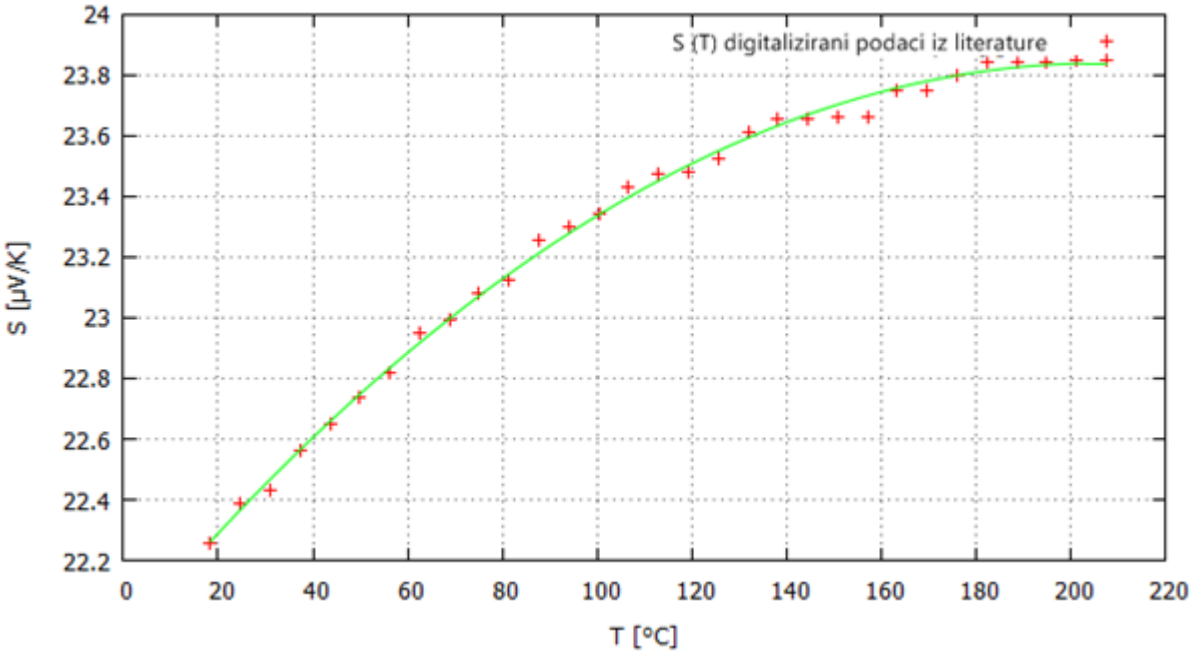
Gornja slika prikazuje digitalizirane podatke za aposolutni Seebeckov koeficijent kromela iz literature [6] i funkciju dobivenu programskim paketom *gnuplot*. Prikazani su podaci u intervalu $[0\ °C, 230\ °C]$ jer taj interval uključuje naš rang mjerenja ($[35\ °C, 140\ °C]$)

Za ovaj slučaj metodom *fit* u sklopu programskog paketa *gnuplot*, pronašli smo koeficijente za funkciju $f(T) = dT^3 + cT^2 + bT + a$:

$$d = 4.35004 \cdot 10^{-7}\,\frac{\mu V}{K^4}, c = -0.000151253\,\frac{\mu V}{K^3}, b = 0.0134763\,\frac{\mu V}{K^2}, a = 19.7138\,\frac{\mu V}{K},$$

tj.

$$S_{kromel\,1}(T) = 4.35004 \cdot 10^{-7}T^3 - 0.000151253\,T^2 + 0.0134763\,T + 19.7138\ \left[\frac{\mu V}{K}\right]. \quad (3.18)$$



Slika 19. Digitalizirani podaci ovisnosti apsolutnog Seebeckovog koeficijenta **kromela** o temperaturi iz literature [7] na slici su prikazani simbolom „+“ (crvena boja). Zelenom linijom je prikazana odgovarajuća funkcija koja relativno dobro odgovara podacima iz literature.

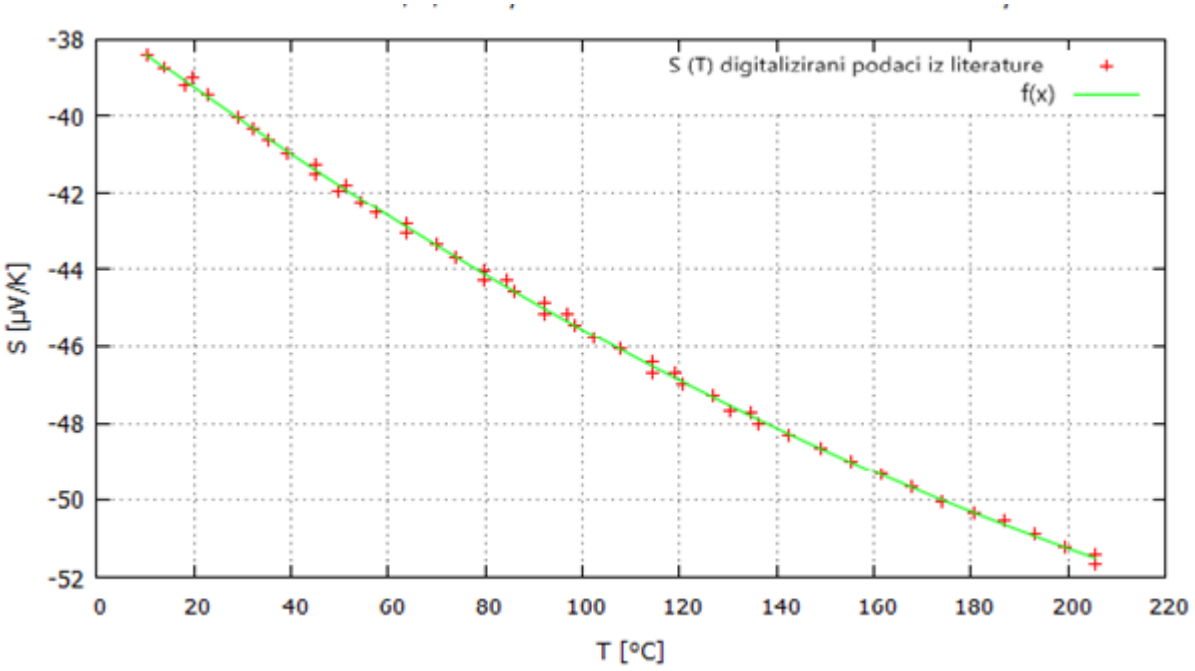
Gornja slika prikazuje digitalizirane podatke za apsolutni Seebeckov koeficijent kromela iz literature [7] i funkciju dobivenu programskim paketom *gnuplot*. Prikazani su podaci u intervalu $[20\ °C, 210\ °C]$ jer taj interval uključuje naš rang mjerenja ($[35\ °C, 140\ °C]$).

Za ovaj slučaj metodom *fit* u sklopu programskog paketa *gnuplot*, pronašli smo koeficijente za funkciju $f(T) = cT^2 + bT + a$:

$$c = 4.48408 \cdot 10^{-5}\frac{\mu V}{K^3}, b = 0.0184687\ \frac{\mu V}{K^2}, a = 21.9375\ \frac{\mu V}{K},$$

tj.

$$S_{kromel\,2}(T) = 4.48408 \cdot 10^{-5}T^2 + 0.0184687\,T + 21.9375\ \left[\frac{\mu V}{K}\right]. \quad (3.19)$$



Slika 20. Digitalizirani podaci ovisnosti apsolutnog Seebeckovog koeficijenta **konstantana** o temperaturi iz literature [7] na slici su prikazani simbolom „+“ (crvena boja). Zelenom linijom je prikazana odgovarajuća funkcija koja relativno dobro odgovara podacima iz literature.

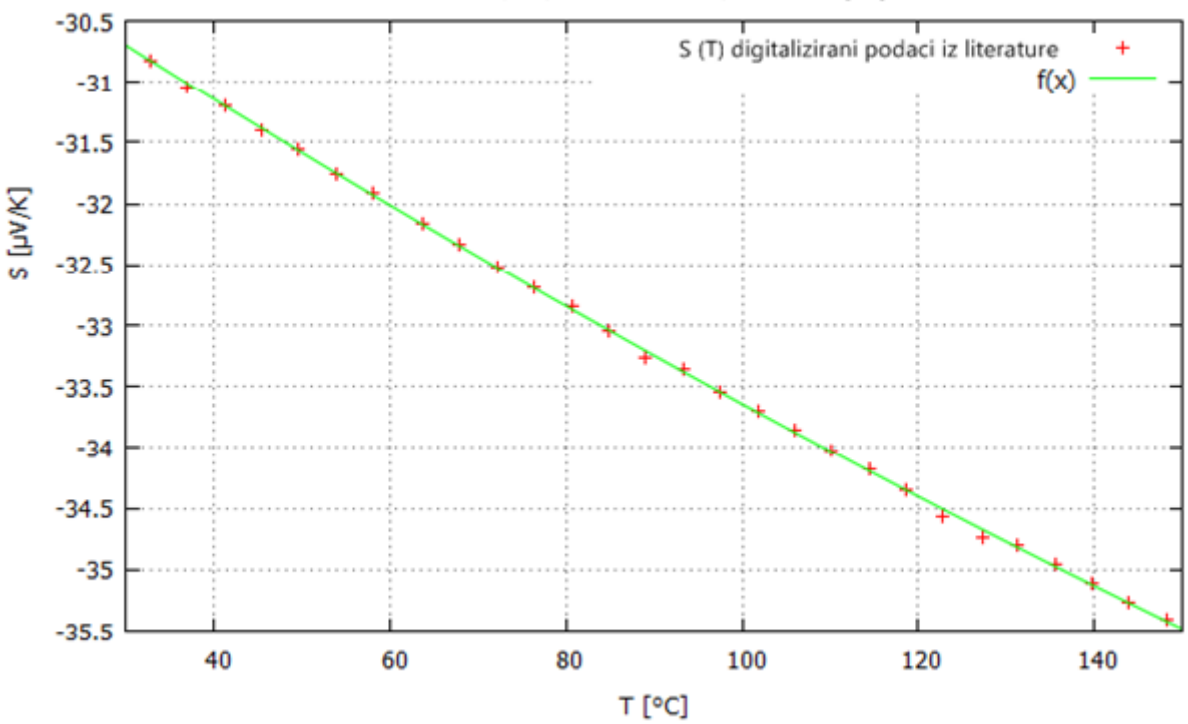
Gornja slika prikazuje digitalizirane podatke za aposolutni Seebeckov koeficijent konstantana iz literature [7] i funkciju dobivenu programskim paketom *gnuplot*. Prikazani su podaci u intervalu [10 ℃, 210 ℃] jer taj interval uključuje naš rang mjerenja ([35 ℃, 140 ℃]).

Za ovaj slučaj metodom *fit* u sklopu programskog paketa *gnuplot*, pronašli smo koeficijente za funkciju $f(T) = cT^2 + bT + a$:

$$c = 1{,}20211 \cdot 10^{-4}\,\frac{\mu V}{K^3}, b = -0.0930404\,\frac{\mu V}{K^2}, a = -37.4584\,\frac{\mu V}{K},$$

tj.

$$S_{konstantan\,1}(T) = 1{,}20211 \cdot 10^{-4}T^2 - 0.0930404T \quad - 37.4584\,\left[\frac{\mu V}{K}\right] \qquad (3.20)$$



Slika 21. Digitalizirani podaci ovisnosti apsolutnog Seebeckovog koeficijenta **konstantana** o temperaturi iz literature [8] na slici su prikazani simbolom „+“ (crvena boja). Zelenom linijom je prikazana odgovarajuća funkcija koja relativno dobro odgovara podacima iz literature.

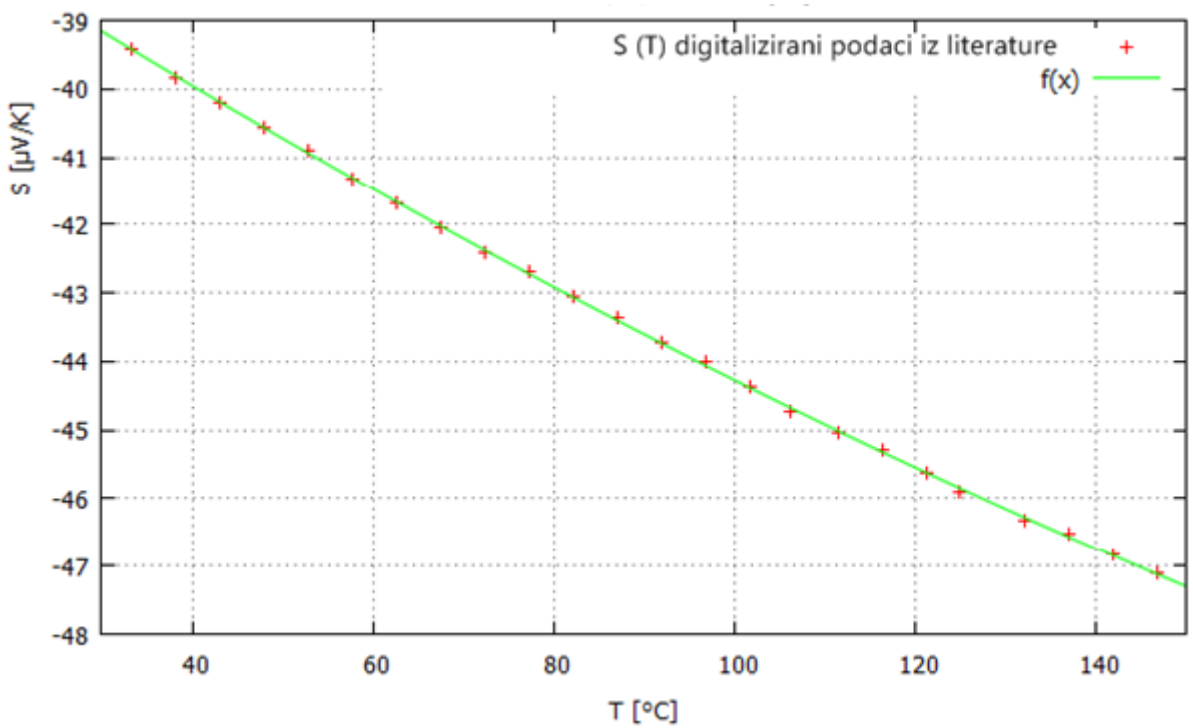
Gornja slika prikazuje digitalizirane podatke za aposolutni Seebeckov koeficijent konstantana iz literature [8] i funkciju dobivenu programskim paketom *gnuplot*. Prikazani su podaci u intervalu [30 ℃, 150 ℃] jer taj interval uključuje naš rang mjerenja ([35 ℃, 140 ℃]).

Za ovaj slučaj metodom *fit* u sklopu programskog paketa *gnuplot*, pronašli smo koeficijente za funkciju $f(T) = cT^2 + bT + a$:

$$c = 1{,}05364 \cdot 10^{-4}\,\frac{\mu V}{K^3}, \mathrm{b} = -0.0901427\,\frac{\mu V}{K^2}, \mathrm{a} = -37.5874\,\frac{\mu V}{K},$$

tj.

$$S_{konstantan\,2}(T) = 1{,}05364 \cdot 10^{-4}T^2 - 0.0901427T \quad - 37.5874\ \left[\frac{\mu V}{K}\right]. \qquad (3.21)$$



Slika 22. Digitalizirani podaci ovisnosti apsolutnog Seebeckovog koeficijenta **konstantana** o temperaturi iz literature [9] na slici su prikazani simbolom „+“ (crvena boja). Zelenom linijom je prikazana odgovarajuća funkcija koja relativno dobro odgovara podacima iz literature.

Gornja slika prikazuje digitalizirane podatke za aposolutni Seebeckov koeficijent konstantana iz literature [9] i funkciju dobivenu programskim paketom *gnuplot*. Prikazani su podaci u intervalu [30 °C, 150 °C] jer taj interval uključuje naš rang mjerenja ([35 °C, 140 °C]).

Za ovaj slučaj metodom *fit* u sklopu programskog paketa *gnuplot*, pronašli smo koeficijente za funkciju $f(T) = cT^2 + bT + a$:

$$c = 1{,}03361 \cdot 10^{-4}\,\frac{\mu V}{K^3}, b = -0.0864628\,\frac{\mu V}{K^2}, a = -36.657\,\frac{\mu V}{K}.$$

tj.

$$S_{konstantan\,3}(T) = 1{,}03361 \cdot 10^{-4}T^2 - 0.0864628T \quad - 36.657\ \left[\frac{\mu V}{K}\right]. \qquad (3.22)$$

Dobivene funkcije za $S_{kromel}(T)$ i $S_{konstantan}(T)$ kombinirali smo na šest različitih načina i uvrštavali u izraz (3.8) za apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka tokom eksperimenta:

$$\boldsymbol{S_{uzorak}} = \frac{V_1S_2 - V_2S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel}S_{konstantan} - V_{konstantan}S_{kromel}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}},$$

1) $S_{kromel}(T) = S_{kromel\,2}(T)$ i $S_{konstantan}(T) = S_{konstantan\,1}(T)$

$$\boldsymbol{S_{uzorak\,1}} = \frac{V_1S_2 - V_2S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel}S_{konstantan\,1} - V_{konstantan}S_{kromel\,2}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}}. \quad (3.23)$$

2) $S_{kromel}(T) = S_{kromel\,2}(T)$ i $S_{konstantan}(T) = S_{konstantan\,2}(T)$

$$\boldsymbol{S_{uzorak\,2}} = \frac{V_1S_2 - V_2S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel}S_{konstantan\,2} - V_{konstantan}S_{kromel\,2}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}}. \quad (3.24)$$

3) $S_{kromel}(T) = S_{kromel\,2}(T)$ i $S_{konstantan}(T) = S_{konstantan\,3}(T)$

$$\boldsymbol{S_{uzorak\,3}} = \frac{V_1S_2 - V_2S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel}S_{konstantan\,3} - V_{konstantan}S_{kromel\,2}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}}. \quad (3.25)$$

4) $S_{kromel}(T) = S_{kromel\,1}(T)$ i $S_{konstantan}(T) = S_{konstantan\,1}(T)$

$$\boldsymbol{S_{uzorak\,4}} = \frac{V_1S_2 - V_2S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel}S_{konstantan\,1} - V_{konstantan}S_{kromel\,1}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}}. \quad (3.26)$$

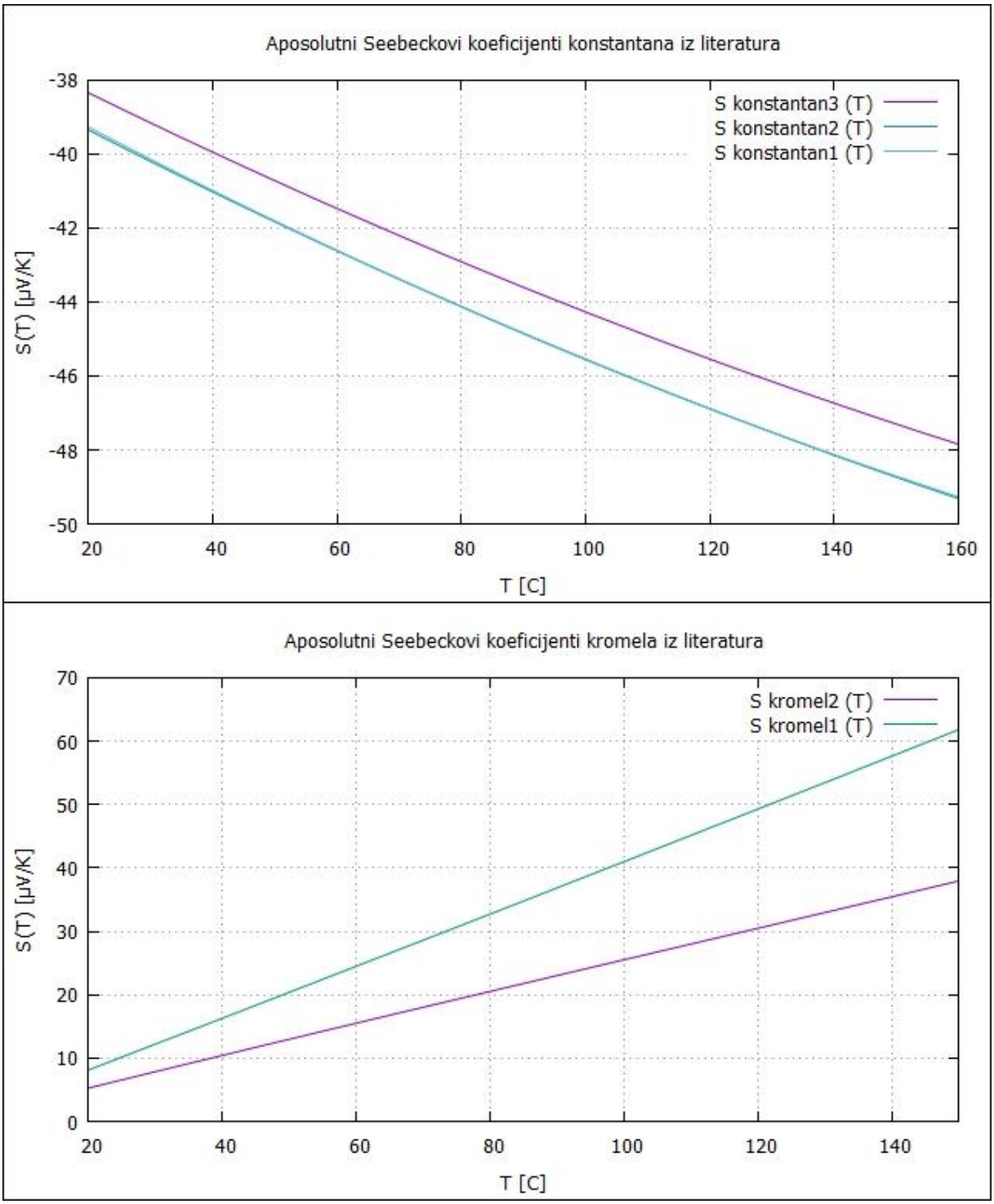
5) $S_{kromel}(T) = S_{kromel\,1}(T)$ i $S_{konstantan}(T) = S_{konstantan\,2}(T)$

$$\boldsymbol{S_{uzorak\,5}} = \frac{V_1S_2 - V_2S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel}S_{konstantan\,2} - V_{konstantan}S_{kromel\,1}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}}. \quad (3.27)$$

6) $S_{kromel}(T) = S_{kromel\,1}(T)$ i $S_{konstantan}(T) = S_{konstantan\,3}(T)$

$$\boldsymbol{S_{uzorak\,6}} = \frac{V_1S_2 - V_2S_1}{V_1 - V_2} = \frac{\boldsymbol{V_{kromel}S_{konstantan\,3} - V_{konstantan}S_{kromel\,1}}}{\boldsymbol{V_{kromel} - V_{konstantan}}}. \quad (3.28)$$

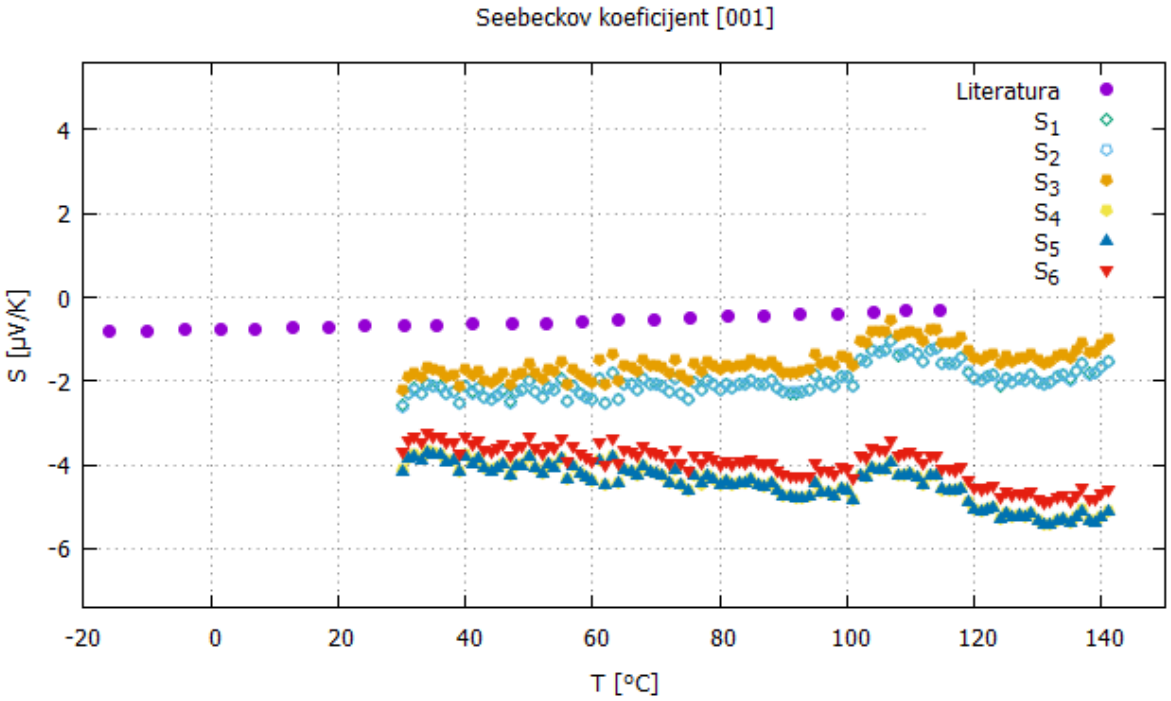
Ovih šest kombinacija, ovisno o izvorima za apsolutne Seebeckove koeficijente kromela i konstantana, ugradili smo u program i spremali podatke za svih šest apsolutnih Seebeckovih koeficijenata u ovisnosti o temperaturi.



Slika 23. Usporedba apsolutnih Seebeckovog koeficijenata konstantana, gore, i kromela, dolje, iz literatura.

4 Rezultati

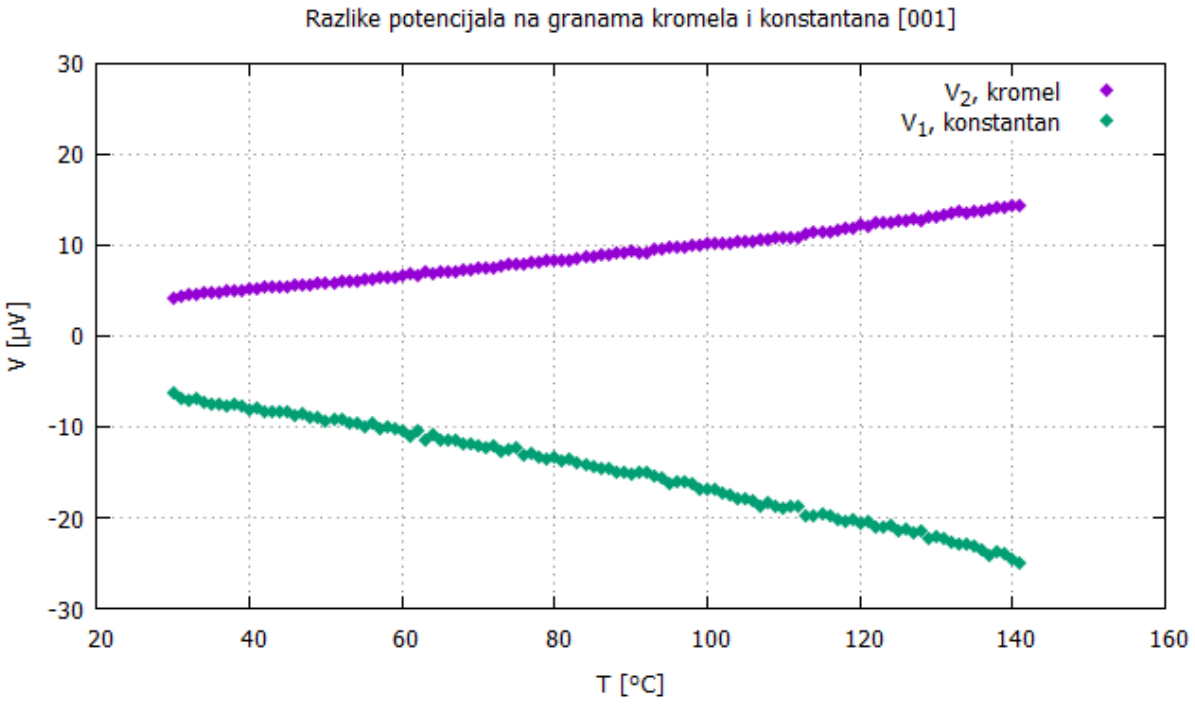
Rezultate mjerenja apsolutnog Seebekovog koeficijenta uzorka $GaPd_2$ u kristalografskim smjerovima [001] i [010] u intervalu temperatura $[35\ ℃, 140\ ℃]$ prikazani su na sljedećim slikama:



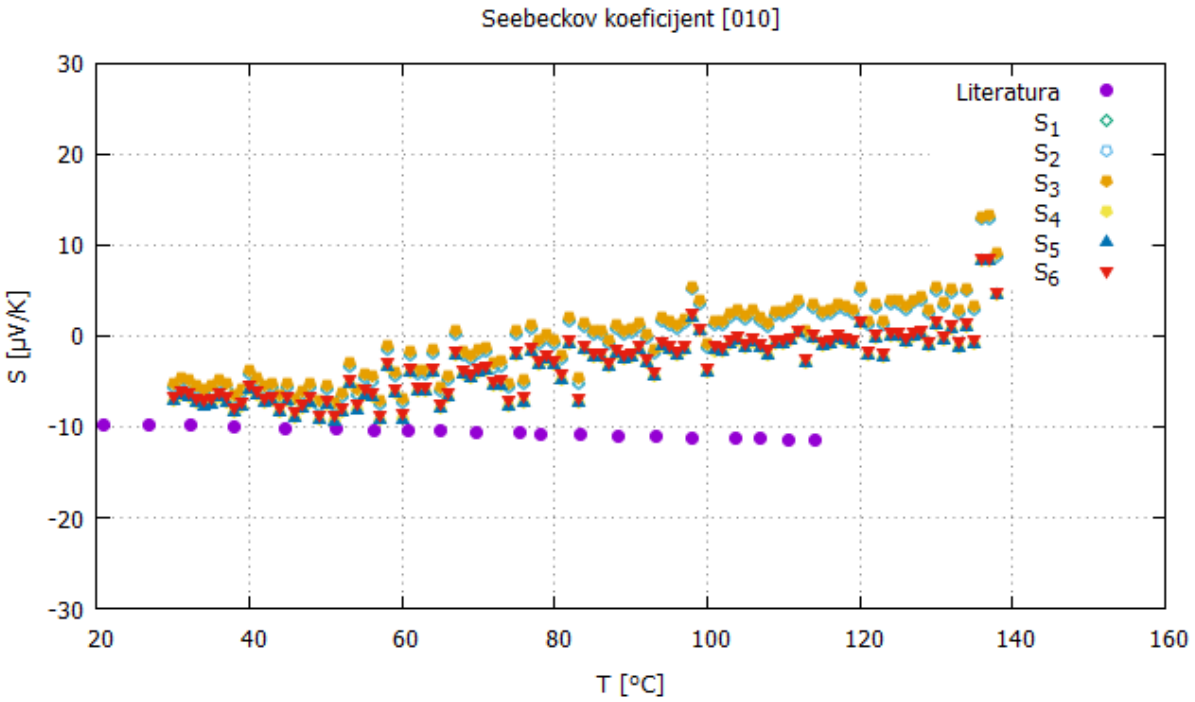
Slika 24. Rezultati mjerenja temperaturne ovisnosti Seebeckovog koeficijenta u intervalu $[35\ ℃, 140\ ℃]$ za kristalografski smjer [001] uzroka $GaPd_2$. Prikazano je šest različitih mjerenja Seebeckovog koeficijenta, kombinirajući više izvora literature za podatke o apsolutnim Seeebeckovim koeficijenata kromela i konstantana (vidi poglavlje 3.1.3.3.).

Kombinacija apsolutnih Seebeckovih koeficijenata, $S_{uzorak\ 4}(T)$, daje rezultate koji najmanje odstupaju od rezultata literature.

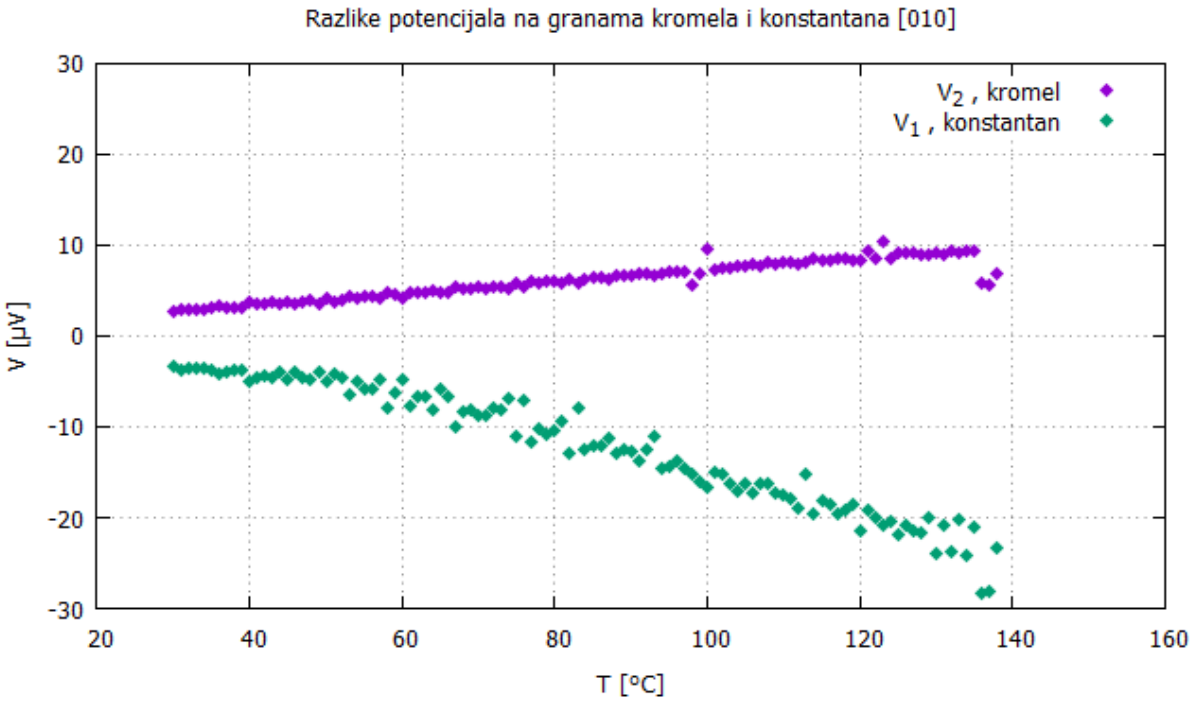
Nadalje, priložili smo grafove ovisnosti razlike potencijala na granama konstantana, V_1, i kromela, V_2. Pošto se ovisnost Seebeckovog koeficijenta o temperaturi dobiva iz (3.8) tj. ovisi o podacima apsolutnih Seebeckovih koeficijenata i o razlikama potencijala na granama kromela i konstantana, provjerili smo ponašanje razlike potencijala kromela i konstantana.



Slika 25. Rezultati mjerenja razlike potencijala na granama konstantana, V_1, i kromela, V_2, u ovisnosti o temperaturi u intervalu [35 ℃, 140 ℃] za kristalografski smjer [001] uzorka $GaPd_2$ uz kombinaciju apsolutnih Seebeckovih koeficijenata za $\boldsymbol{S_{uzorak\,4}}$.



Slika 26. Rezultati mjerenja temperaturne ovisnosti Seebeckovog koeficijenta u intervalu [35 °C, 140 °C] za kristalografski smjer [010] uzroka $GaPd_2$. Prikazano je šest različitih mjerenja Seebeckovog koeficijenta, kombinirajući više izvora literature za podatke o apsolutnim Seeebeckovim koeficijenata kromela i konstantana (vidi poglavlje 3.1.3.3.). Kombinacija apsolutnih Seebeckovih koeficijenata, $S_{uzorak\,5}(T)$, daje rezultate koji najmanje odstupaju od rezultata literature.

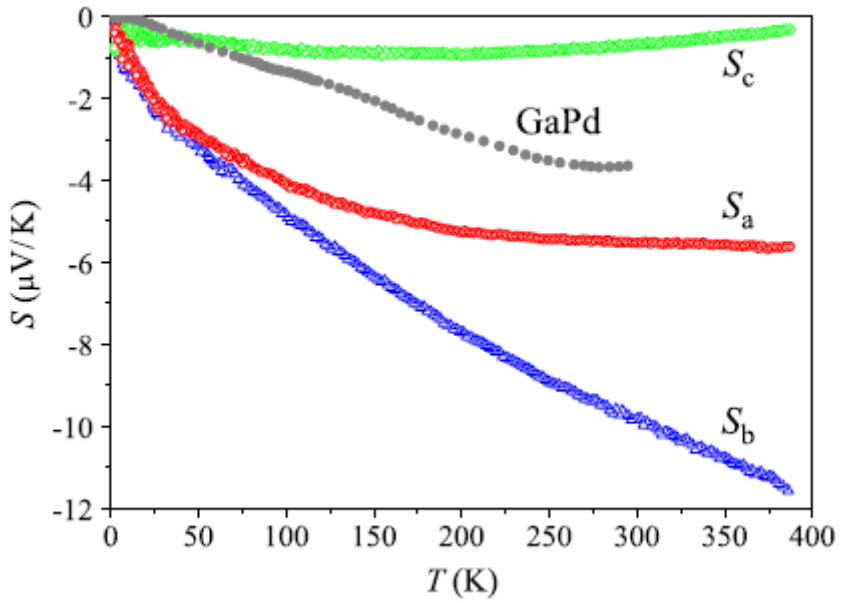


Slika 27. Rezultati mjerenja razlike potencijala na granama konstantana, V_1, i kromela, V_2 , u ovisnosti o temperaturi u intervalu [35 ℃, 140 ℃] za kristalografski smjer [010] uzorka $GaPd_2$ uz kombinaciju apsolutnih Seebeckovih koeficijenata za $\boldsymbol{S_{uzorak\,4}}$.

Što se tiče razlike potencijala na granama konstanatana i kromela, vidimo malo veće raspršenje podataka za razlike potencijala na granama konstantana. Ono može biti posljedica blagog popuštanja kontakta srebrene paste na spoju konstantana na nosač ili uzorak.

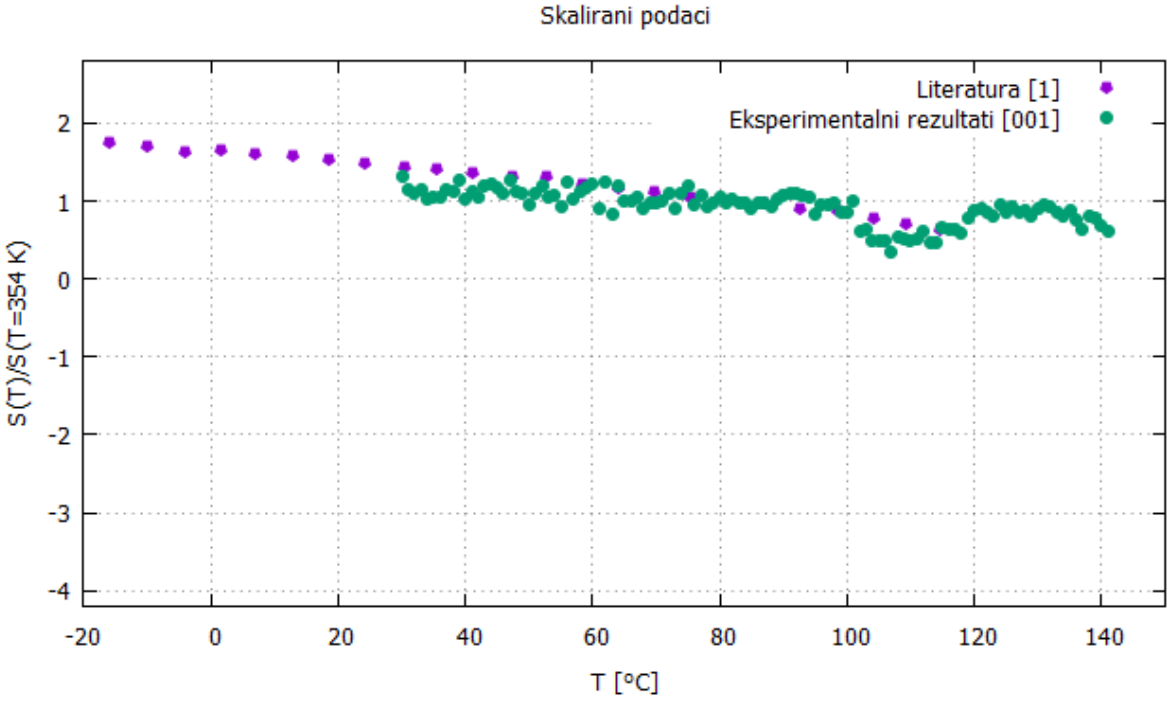
Raspršenja dobivenih eksperimentalnih rezultata što se tiče Seebeckovog koeficijenta duž kristalografskog smjera [010], mogu biti posljedica raspršenja podataka za razliku potencijala duž grane konstantana, međutim još i više su mogli utjecati podaci o apsolutnim Seebeckovim koeficijentima iz literature.

Raspršenja eksperimentalnih podataka Seebeckovog koeficijenta duž kristalografskog smjera [001], dodatno ukazuju na veliki utjecaj podataka o apsolutnim Seebeckovim koeficijentima kromela i konstantana iz literature na konačni rezultat Seebekovog koeficijenta uzorka, jer su pri tim mjerenjima razlike potencijala imale jako mali broj zanemarivih odstupanja.

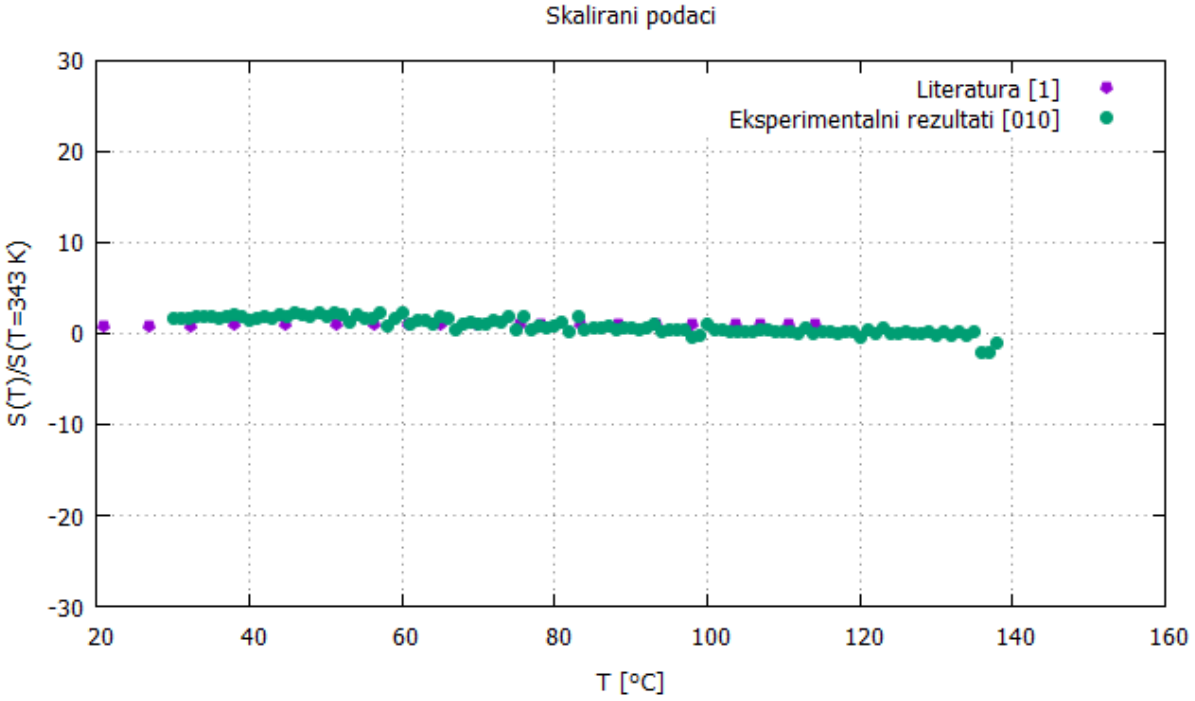


Slika 28. Temperaturna ovisnost Seebeckovog koeficijenta duž tri ortogonalna kristalografska smjera „a“ [100], „b“ [010], „c“ [001].(Preuzeto iz literature [1], Slika 7., str. 37.)

Usporediti ćemo naše rezultate mjerenja s rezultatima literature [1]. Pri prikupljanju podatka sa slike koristili smo alat Web Plot Digitizer.



Slika 29. Usporedba rezultata eksperimenta i rezultata iz literature [1] Seebeckovog koeficijenta u smjeru kristalografske osi [001] uzorka $GaPd_2$ uz kombinaciju apsolutnih Seebeckovih koeficijenata za $\boldsymbol{S_{uzorak\ 4}}$.



Slika 30. Usporedba rezultata eksperimenta i rezultata iz literature [1] Seebeckovog koeficijenta u smjeru kristalografske osi [010] uzorka $GaPd_2$ uz kombinaciju apsolutnih Seebeckovih koeficijenata za $\boldsymbol{S_{uzorak\,5}}$.

Možemo zaključiti da je greška u mjerenju apsolutnih Seebeckovih koeficijenata kromela i konstantana najviše pridonijela ukupnoj pogreški mjerenja, međutim bitno je naglasiti i da sustav nije bio termički izoliran što je moglo stvarati temperaturne fluktuacije duž uzorka. Sam mehanizam ljepljenja termočlanaka izrazito je osjetljiv i zahtijeva veliku preciznost stoga je moguće da su spojevi termočlanaka na nosač utjecali na mjerenja.

5 Zaključak

Glavni cilj ovog istraživačkog rada bio je izmjeriti apsolutni Seebeckov koeficijent $GaPd_2$ u dva ortogonalna kristalografska smjera [001] i [010] pri temperaturama na intervalu od 35 ℃ do 140 ℃.

Na naše rezultate, koji relativno odstupaju od dosadašnjih rezultata mjerenja, utječe odabir funkcija koje opisuju ovisnost apsolutnih Seebeckovih koeficijenata konstantana i kromela, jer se uočava da pri različitim kombinacijama ovih ulaznih parametara dobivamo drugačije rezultate. Vidljiva je i promjena nagiba Seebecovog koeficijenta u slučaju [001] smjera, gdje se vidi da se različitom kombinacijom ulaznih funkcija za apsolutne Seebeckove koeficijente konstanana i kromela nagib mijenja. U nekim kombinacijama apsolutni se Seebeckov koeficijent povećava sa povećanjem temperature, a u drugim se isti smanjuje porastom temperature.

Isto tako potrebno je navesti da sustav nije bio termički izoliran, što pri ovako osjetljivom eksperimentu utječe na raspršenost dobivenih rezultata. Toj greški pridonio je i rad klima uređaja koji je na taj način stvarao veće temperaturne oscilacije u okolini eksperimenta. Raspršenost podataka mjerenih napona u slučaju kristalografskog smjera [010] ukazuje na potrebu za preciznijm mehanizmom montiranja uzorka na nosač.

6 Literatura

[1]T. M.Tritt, M.A. Subramanian, (et. al.). Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view // MRS BULLETIN 31, 2006, str. 188-191.

[2] Web Materials, Material and devices webmaterials for scientists and engineers, est. 1996, M&D Web Resources,Selected Topics and Web-Booklets in Materials Science, Electronic Materials, Electronic Devices and Physics, Thermoelectric Effects in Metals (PDF), http://www.kasap.usask.ca/samples/Thermoelectric-Seebeck.pdf, [pristupljeno 15.09.2016.]

[3] F. J. Blatt, Thermoelectric power of metals, Plenum Press, New York, 1976, str.1-2.

[4]K. Dželalija, Diplomski rad: Seebeckov koeficijent dekagonalnog kvazikristala *d*-AlCoNi na temperaturama višima od sobne, Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2015.

[5]WebPlotDigitizer, Web based tool to extract data from plots, images, and maps, Launch App, http://arohatgi.info/WebPlotDigitizer/

[6] T. S. Tripathi, M. Bala, A. Kandasami. An experimental setup for the simultaneous measurement of thermoelectric power of two samples from 77 K to 500 K // Review of Scientific Instruments 85, 2014.

[7]R. E. Bentley, Theory and practice of thermoelectric thermometry, Springer, New York, 1998, Pog. 2.3., str. 31

[8] J. Martin, W. Wong-Ng, T. Caillat,M. Green.Thermocyclic stability of candidate Seebeck coefficient standard reference materials at high temperature // Journal of Applied Physics 115(19), 2014.

[9] A. Guan, H. Wang, H. Jin, W. Chu, Y. Guo, G. Lu. An experimental apparatus for simultaneously measuring Seebeck coefficient and electrical resistivity from 100 K to 600 K // Review of Scientific Instruments 84, 2013, str. 1-5.