

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238822**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419240**

(22) Data zgłoszenia: **24.10.2016**

(51) Int.Cl.

**G01R 27/00 (2006.01)**

**G01R 1/067 (2006.01)**

**G01N 27/00 (2006.01)**

**H01L 35/34 (2006.01)**

(54)

**Sposób pomiaru właściwości materiałów termoelektrycznych  
oraz sonda pomiarowa dla tego sposobu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**07.05.2018 BUP 10/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**11.10.2021 WUP 28/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF WOJCIECHOWSKI,  
Więckowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Andrzej Rogowski**

**PL 238822 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób pomiaru właściwości materiałów termoelektrycznych wykorzystywanych dla uzyskania efektu termoelektrycznego umożliwiającego przetwarzanie energii cieplnej w energię elektryczną. Dla wytwarzania elementów termoelektrycznych konieczne są materiały o odpowiednich i jednorodnych właściwościach elektronowych, tj. współczynnika Seebecka oraz przewodnictwie elektrycznym. Ocena jakości materiałów termoelektrycznych, polega na badaniu m.in. rozkładu tych parametrów na powierzchni próbek materiałów termoelektrycznych.

Przedmiotem wynalazku jest również konstrukcja sondy i jej obwód pomiarowy, mające zastosowanie w sposobie pomiaru właściwości materiałów termoelektrycznych według wynalazku.

Efekt termoelektryczny umożliwia przetwarzanie energii cieplnej na energię elektryczną. Podstawowym urządzeniem, realizującym taką konwersję, jest termopara. Składa się ona z dwóch ramion, zbudowanych z różnych materiałów, połączonych końcami. Różnica temperatury między złączami powoduje pojawienie się prądu elektrycznego.

Zjawiska termoelektryczne opisują wzajemne relacje między efektami elektrycznymi i cieplnymi występującymi w materiałach. Powszechnie znany jest *efekt Joule'a*, polegający na wydzielaniu się ciepła przy przepływie prądu elektrycznego o natężeniu  $I$  przez materiał o rezystancji  $R$ , zgodnie z zależnością:

$$P = R \cdot I^2$$

Jest to nieodwracalne zjawisko termoelektryczne. Przemiana energii zachodzi tylko w jednym kierunku – z elektrycznej na cieplną. Znane są również trzy zjawiska odwracalne – *efekty Seebecka*, *Peltiera* i *Thomsona*. Na zjawiskach tych opiera się działanie urządzeń stosowanych m.in. w metrologii i chłodnictwie oraz termoelektrycznych generatorów energii elektrycznej.

Zgodnie ze stanem obecnej wiedzy najlepszymi termoelektrykami są takie półprzewodniki jak  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  czy  $\text{SiGe}$ . Na bazie tych materiałów konstruowane są dodatkowe źródła energii dla sond kosmicznych NASA. Cały czas trwają poszukiwania i badania nowych, lepszych materiałów termoelektrycznych. Podejmuje się też próby polepszania właściwości termoelektryków już istniejących przez modyfikacje ich struktury wewnętrznej. Wszystkie te działania powodują, że współczesne materiały termoelektryczne stają się coraz bardziej efektywne.

Do produkcji efektywnych elementów termoelektrycznych wymagane są materiały o jednorodnych właściwościach elektronowych, tj. współczynnika Seebecka oraz przewodnictwie elektrycznym. W celu oceny jakości materiałów bada się m.in. rozkład tych parametrów na powierzchni próbek litych materiałów za pomocą urządzeń pomiarowych tzw. sond Seebecka oraz sond oporu elektrycznego. Zwykle pomiary te wykonuje się na osobnych urządzeniach, choć znane są rozwiązania, w których obie te funkcje realizowane są jednocześnie.

W patencie US 2013/0044788 A1. został opisany sposób i układ do pomiaru współczynnika Seebecka. W układzie według tego patentu badana próbka jest nagrzewana, a sonda posiada temperaturę niższą od próbki. Opisane rozwiązanie umożliwia charakteryzowanie właściwości materiałów w podwyższonych temperaturach. W przedmiotowym rozwiązaniu elementem pomiarowym jest termopara, która poprzez odpowiedni układ połączeń elektrycznych pełni podwójną rolę czujnika temperatury oraz elektrycznej sondy pomiarowej mierzącej potencjał Seebecka powstający pomiędzy próbką a sondą. Rozwiązanie to ma na celu dokonanie możliwie dokładnych pomiarów temperatury w miejscu, w którym generuje się siła termoelektryczna.

Typowe urządzenie do pomiarów jednorodności współczynnika Seebecka oraz rezystancji opisuje np. publikacja Platzeck et al. „Potential-Seebeck-Microprobe (PSM): Measuring the Spatial Resolution of the Seebeck Coefficient and the Electric Potential” przedstawiona na konferencji 2005 International Conference on Thermoelectrics.

Urządzenie to składa się z tzw. gorącej sondy wykonanej z metalu, w której ostrzu umieszczone są elementy termopar nikiel-miedź, konstantan-miedź. Badana próbka, odpowiednio wcześniej przygotowana, umocowana jest w uchwycie na ruchomym stoliku XY. Odpowiedni układ mechaniczny opuszcza i podnosi sondę. Ruch ten jest zsynchronizowany z przesuwem stolika XY. W niektórych rozwiązaniach alternatywnie próbka jest nieruchoma, a przesuwana jest sonda pomiarowa. W momencie dotknięcia próbki przez ostrze sondy pomiędzy ostrzem a próbką wytwarza się siła termoelektryczna  $U$ . Teoretycznie, dla różnicy temperatur  $\Delta T = T_1 - T_2$  zmierzającej do 0:

$$U = (T_1 - T_2) \cdot \alpha_r = \Delta T \cdot \alpha_r \quad (1)$$

gdzie  $\alpha_r$  jest tzw. względnym współczynnikiem Seebecka materiału:

$$\alpha_r = \alpha_m - \alpha_s \quad (2)$$

a  $\alpha_m$  – bezwzględny współczynnik Seebecka badanego materiału w miejscu kontaktu z ostrzem pomiarowym,

$\alpha_s$  – bezwzględny współczynnik Seebecka materiału, z którego wykonane jest ostrze sondy.

Na podstawie zmierzonej różnicy temperatur  $\Delta T$ , wielkości napięcia  $U$  oraz bezwzględnego współczynnika Seebecka materiału sondy  $\alpha_s$ , ze wzorów (1) i (2) można wyliczyć współczynnik Seebecka dla badanego materiału  $\alpha_m$  w danym punkcie.

W trybie pomiaru rezystancji próbka umieszczona jest w uchwycie pomiędzy dwiema elektrodami, do których podłączone jest źródło prądowe o zmiennej polaryzacji. Podobnie jak w pomiarach współczynnika Seebecka próbka jest przesuwana w płaszczyźnie X-Y a mikrosonda jest cyklicznie opuszczana i podnoszona. W chwili pomiaru przez próbkę przepływa prąd stały o znanym natężeniu  $I$ . W czasie badań mierzy się różnicę potencjałów  $U_x$  pomiędzy stacjonarną elektrodą odniesienia umieszczoną w pewnej odległości od jednej z elektrod a ruchomą sondą.

Efektom końcowym pomiarów są mapy obrazujące rozkład współczynnika Seebecka oraz rezystancji na powierzchni próbki.

W prezentowanych rozwiązaniach, w trakcie pomiaru, różnica temperatur w miejscu styku ostrza sondy z próbką badanego materiału może w rzeczywistości znacznie odbiegać od zmierzonej wartości różnicy  $\Delta T$ . Różnica ta będzie zależna m.in. od szybkości przekazu ciepła od ostrza sondy do materiału próbki w miejscu styku. Na efekt ten będą miały zasadniczy wpływ czynniki takie jak: przewodnictwa cieplne materiałów próbki i sondy oraz powierzchnia styku ostrza sondy z próbką. W wyniku wywieranego nacisku ostrze sondy zawsze w pewnym stopniu zagłębia się w próbkę. Dlatego powierzchnia styku i wymiany ciepła będzie zależała od stanu ostrza sondy, lokalnej twardości badanego materiału, lokalnej chropowatości powierzchni, siły nacisku sondy i wielu innych czynników. Umieszczone w ostrzu sondy elementy termopar mają w miejscu połączenia dwóch metali współczynnik Seebecka nie do końca precyzyjnie określony.

Uwzględnienie tych czynników jest bardzo trudne, lub też wręcz niemożliwe do określenia i skorygowania w trakcie pomiaru, w związku z tym wyniki pomiarów współczynnika Seebecka, za pomocą opisanych urządzeń, są obciążone znaczącymi błędami.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu pomiaru właściwości elektronowych, tj. współczynnika Seebecka oraz przewodnictwa elektrycznego, który w znacznym stopniu zredukuje wpływ czynników zakłócających na dokładność pomiarów wielkości termoelektrycznych.

Celem wynalazku jest również opracowanie sondy o nowej konstrukcji, gwarantującej pewność i stabilność współczynnika Seebecka sondy oraz umożliwiającej zrealizowanie sposobu pomiaru właściwości elektronowych według wynalazku.

Istotę wynalazku stanowi sposób pomiaru materiałów termoelektrycznych polegający na skanowaniu powierzchni badanych próbek w celu określenia jednorodności właściwości elektronowych poprzez pomiar lokalnych parametrów termoelektrycznych, tj. współczynnika Seebecka oraz przewodnictwa elektrycznego za pomocą „gorącej sondy” wyposażonej w czujnik temperatury ostrza oraz w regulowany mikrogrzejnik. Określenie jednorodności właściwości elektronowych, poprzez pomiar lokalnych parametrów termoelektrycznych, tj. współczynnika Seebecka oraz przewodnictwa elektrycznego charakteryzuje się tym, że dokonuje się pomiaru temperatury ostrza sondy pomiarowej, w warunkach ustalonych, przed dotknięciem przez sondę pomiarową powierzchni badanej próbki materiału oraz równocześnie dokonuje się pomiaru temperatury elektrody odniesienia i wyznacza się składową stałą napięcia Seebecka  $U_0$  w chwili ( $t=0$ ), dotknięcia przez sondę powierzchni próbki, na podstawie zarejestrowanej w czasie  $t_c$  zależności funkcyjnej  $U(t) = E_s(t) - E_i(t)$ , gdzie  $E_s(t)$  stanowi wartość chwilowa potencjału termoelektrycznego sondy pomiarowej, a  $E_i(t)$  stanowi wartość chwilowa potencjału termoelektrycznego elektrody odniesienia oraz wyznacza się składową zmienną napięcia Seebecka  $U_{alt}$  w chwili ( $t=0$ ). Lokalny bezwzględny współczynnik Seebecka materiału badanej próbki  $\alpha_m$  oblicza się według zależności  $\alpha_m = U_0 / (T_2 - T_1) - \alpha_s$ , gdzie  $\alpha_s$  jest współczynnikiem Seebecka materiału, z którego wykonana jest sonda,  $T_2$  jest temperaturą sondy w chwili  $t_0$ , a  $T_1$  temperaturą elektrody odniesienia w chwili  $t_0$ , natomiast rezystancję lokalną  $R$  oblicza się według zależności  $R = U_{alt} / I$ , gdzie  $I$  jest wartością skuteczną natężenia prądu zmiennego płynącego przez badaną próbkę.

Parametr  $a_s$  wyznaczany jest na podstawie wcześniej przeprowadzonej procedury kalibracyjnej przy użyciu materiału wzorcowego o znanym współczynniku Seebecka  $\alpha_{ref}$ .

Składową stałą napięcia Seebecka  $U_0$  w chwili ( $t=0$ ) wyznacza się ze zbioru danych eksperymentalnych opisywanych funkcją postaci:

$$f(t, U_0) = (U_0 - A) \cdot \exp(-kt) + A$$

gdzie zmienna  $U_0$  oraz parametry  $A$  i  $k$  wyznaczane są poprzez dopasowanie powyższej zależności do punktów eksperymentalnych metodą najmniejszych kwadratów.

Składową zmienną napięcia Seebecka  $U_{alt}$ , w chwili ( $t=0$ ) wyznacza się według wzoru:

$$U_{alt} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot U_{max}$$

Zależność funkcyjną  $U(t) = E_s(t) - E_i(t)$  rejestruje się w czasie  $t_c$  odpowiadającym, co najmniej wartości czasu połówkowego  $t_{1/2}$ , tj. czasu, po którym wartość  $U(t)$  osiąga połowę wartości maksymalnej. Wartość czasu połówkowego wyznacza się według zależności:

$$t_{1/2} = \ln(2)/k$$

Korzystnie dla przebiegu procedury pomiarowej jest wyznaczenie czasu  $t_c$  z zależności  $2t_{1/2} < t_c < 12 t_{1/2}$ . Na zakończenie procedury pomiarowej określa się wartość rzeczywistą  $t_{1/2}$  i sprawdza, czy spełniona jest zależność  $t_{1/2} < t_c$ , jeśli nie, to zwiększa się czas  $t_c$  dwukrotnie i powtarza procedurę pomiarową dla danego punktu badanego materiału.

Pomiaru zależności funkcyjnej  $U(t) = E_s(t) - E_i(t)$  dokonuje się w komorze izotermicznej, do której wartość różnicy potencjałów doprowadza się przewodami kompensacyjnymi, o współczynniku Seebecka identycznym jak współczynnik Seebecka ostrza sondy.

Istotą wynalazku dotyczącego konstrukcji sondy pomiarowej, stosowanej w realizacji sposobu pomiaru właściwości materiałów termoelektrycznych według wynalazku, jest sonda w postaci litego korpusu wykonanego z twardego materiału o niskim absolutnym współczynniku Seebecka oraz wysokim przewodnictwem cieplnym i elektrycznym, korzystnie ze stopów metali szlachetnych np. PtRh, IrRh, węglików pierwiastków bloku  $d$  (TiC, WC, ...) w kształcie stożka prostego odwróconego o  $h \geq 2r$ , na podstawie którego zamontowany jest czujnik termoelektryczny, a na nim regulowany mikrogrzejnik o stabilizowanej temperaturze. Sonda według wynalazku zamocowana jest do ramienia dźwigni układu opuszczania i podnoszenia sondy, napędzanego mechanizmem krzywkowym. Siłę nacisku ostrza sondy ustala się za pomocą ciężarka przesuwanego wzdłuż ramienia dźwigni.

Zaletą wynalazku jest pomiar współczynnika Seebecka oraz przewodnictwa elektrycznego za pomocą „gorącej sondy” o nowej konstrukcji, polegający na pomiarze temperatury ostrza sondy pomiarowej – wykonywanym przed dotknięciem powierzchni próbki badanego materiału przez sondę i wyznaczeniu napięcia Seebecka  $U_0$  dla chwili  $t = 0$ , dzięki czemu obliczona wartość współczynnika Seebecka nie zależy od wymiany ciepła pomiędzy ostrzem sondy a próbką. W związku z tym na pomiar nie mają bezpośredniego wpływu takie czynniki jak: przewodnictwo cieplne materiałów próbki i sondy, wielkość powierzchni styku ostrza z próbką, a co za tym idzie lokalna twardość i chropowatość powierzchni próbki oraz stopień zużycia ostrza sondy.

Przedmiot wynalazku jest uwidocznionym w przykładowym wykonaniu uwidocznionym na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia schemat układu pomiarowego dla realizacji sposobu pomiaru właściwości materiałów termoelektrycznych, Fig. 2 przedstawia schematycznie konstrukcję głowicy pomiarowej dla realizacji sposobu pomiaru właściwości materiałów termoelektrycznych według wynalazku dotyczącego sposobu, Fig. 3 przedstawia poglądowy schemat elektryczny pomiaru wartości  $R$ , Fig. 4 przedstawia wykres przebiegu sygnału oraz ilustrację wyznaczania wartości  $U_0$ .

Pomiary lokalnych parametrów termoelektrycznych próbki materiału termoelektrycznego (7) realizuje się na stanowisku wyposażonym w stół  $x$ - $y$ , na którym próbka (7), w postaci prostokątnej płytki, jest trwale zamocowana. Do jednej krawędzi w osi  $x$  próbki (7) przymocowana jest, na stałe, płaska elektroda (5) do pomiaru referencyjnego potencjału elektryczny  $E_2$  oraz przylegający do elektrody (5) czujnik temperatury (6) próbki (7). Pomiaru dokonuje się za pomocą głowicy pomiarowej składającej się z sondy pomiarowej (1) skierowanej ostrzem w kierunku badanej próbki (7), do podstawy której przymocowany jest czujnik temperatury (2) ostrza sondy (1) oraz mikrogrzejnik (3), a głowica

pomiarowa zamocowana jest na dźwigni układu mechanicznego z mechanizmem krzywkowym (10). Głowica pomiarowa jest opuszczana na próbkę (7) i podnoszona za pomocą układu mechanicznego. Siła nacisku ostrza sondy ustalana jest za pomocą ciężarka (9) przesuwanego wzdłuż ramienia dźwigni. Temperatura ostrza sondy (1) regulowana jest za pomocą kontrolera temperatury. Różnica potencjałów  $U(t) = E_3(t) - E_1(t)$ , sondy (1) –  $E_3(t)$  oraz elektrody odniesienia (5) –  $E_1(t)$ , mierzona jest w komorze izotermicznej (11), a połączenie urządzenia pomiarowego z sondą (1) realizowane jest przewodem kompensacyjnym (4) wykonanym z materiału o współczynniku Seebecka takim samym jak materiał ostrza sondy (1), zaś połączenie urządzenia pomiarowego z elektrodą odniesienia (5) realizowane jest przewodem kompensacyjnym wykonanym z materiału o współczynniku Seebecka takim samym jak materiał elektrody odniesienia (5).

Do próbki (7) przymocowana jest na stałe, do krawędzi leżącej naprzeciw krawędzi, do której przymocowana elektroda (5), płaska elektroda pomiarowa (8), pomiędzy które włączony jest obwód prądowy składający się z szeregowo połączonego generatora prądu zmiennego oraz amperomierza mierzącego wartość skuteczną natężenia prądu płynącego przez badaną próbkę (7).

W przypadku jednoczesnego pomiaru rezystancji i współczynnika Seebecka, przetwornik A/C umieszczony w komorze izotermicznej (11) digitalizuje sygnał napięciowy w postaci;  $U(t) = U_{\text{Seebeck}}(t) + U_{\text{max}}\sin(\omega t)$ .

Cyfrowe wartości sygnałów napięcia  $U(t)$ ,  $I(t)$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  oraz parametry współrzędnych  $x - y$  przesyłane są do niewidocznego na rysunkach mikrokomputera, w którym oblicza się wartość współczynnika Seebecka oraz  $R$  dla punktu pomiarowego o współrzędnych  $x - y$  oraz zapisuje się w pamięci mikrokomputera.

Sonda pomiarowa, wchodząca w skład głowicy pomiarowej, składa się z korpusu w postaci ostrza (1) wykonanego z twardego materiału o niskim absolutnym współczynniku Seebecka oraz wysokim przewodnictwem cieplnym i elektrycznym, korzystnie ze stopów metali szlachetnych np. PtRh, IrRh, węglików pierwiastków bloku  $d$  (TiC, WC, ...) w kształcie stożka prostego odwróconego o  $h \geq 2r$ .

Pomiary lokalnych parametrów termoelektrycznych próbki materiału termoelektrycznego (7).

Pomiar lokalnych parametrów termoelektrycznych jednego punktu badanej próbki materiału termoelektrycznego wykonywany jest według następującej procedury pomiarowej; od momentu, w którym ostrze sondy (1) znajduje się nad próbką (7):

- 1) W pozycji podniesionej głowicy pomiarowej nad punktem pomiarowym próbki badanego materiału ustala się temperaturę ( $T_2$ ) ostrza sondy (1).
- 2) Dokonuje się pomiaru temperatury  $T_2$  ostrza (1) w warunkach ustalonych i przesyła się wartość pomiaru do mikrokomputera.
- 3) Dokonuje się pomiaru temperatury  $T_1$  elektrody odniesienia (5) i przesyła się wartość pomiaru do mikrokomputera.
- 4) Opuszcza się głowicę pomiarową na powierzchnię badanej próbki (7) i umieszczenie ostrza sondy (1) w punkcie próbki o znanych współrzędnych  $x-y$  na powierzchnię próbki (7).
- 5) Mierzy się przez czas  $t_c$  napięcia Seebecka  $U(t) = E_3(t) - E_1(t)$ , digitalizuje się za pomocą przetwornika A/C (12) przez okres czasu  $t_c$  i przesyła się wartość pomiaru do mikrokomputera,
- 6) Wyznacza się, przy pomocy mikrokomputera, na podstawie zarejestrowanej krzywej  $U(t)$ , składową stałą napięcia  $U_0$  w chwili dotknięcia powierzchni próbki przez sondę dla chwili  $t = 0$  i zapisanie wartości w pamięci mikrokomputera.
- 7) Wyznacza się, przy pomocy mikrokomputera, składową zmienną napięcia  $U_{\text{alt}}$  i zapisanie wartości w pamięci mikrokomputera.
- 8) Wyznacza się, przy pomocy mikrokomputera, bezwzględny współczynnik Seebecka badanego materiału w punkcie  $x-y$ :  $\alpha_m = U_0/(T_2 - T_1) - \alpha_s$  i zapisanie wartości w pamięci mikrokomputera.
- 9) Wyznacza się, przy pomocy mikrokomputera, rezystancji badanego materiału w punkcie  $x-y$ ;  $R = U_{\text{alt}} / I$  i zapisanie wartości w pamięci mikrokomputera.
- 10) Podnosi się głowicę pomiarową nad powierzchnię próbki badanego materiału (7).
- 11) Przesuwa się stolik  $x-y$  wraz z próbka badanego materiału względem głowicy pomiarowej w celu ustawienia następnego punktu pomiarowego i powtórzą się procedurę od kroku 1).

W przykładzie wykonania sonda w postaci stożka o wysokości 6,3 mm wykonana jest ze stopu platyna (90%) rod (10%) o średnicy podstawy  $\varnothing 2,5$  mm. Koniec ostrza sondy zaokrąglony jest pod kątem  $30^\circ$  do wartości  $10 \mu\text{m}$ . Oprawę sondy w ramieniu głowicy pomiarowej stanowią dwa mikrosensory pt-100 klasy C o dokładności  $\pm 2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Przylegające sensory pt-100 bezpośrednio do sondy pełnią funkcję

grzania oraz bezpośredniego odczytu temperatury na wysokości 5 mm nad wierzchołkiem stożka. Kolejny sensor pt-100 umieszczony jest na elektrodzie odniesienia, służy do wyznaczenia temperatury referencyjnej badanej próbki o wymiarach  $200 \times 200$  mm wykonanej z materiału termoelektrycznego. Proces rozgrzewania sondy do temperatury  $\Delta T = 5$  K następuje przez podanie napięcia 0–6 V na jeden z sensorów pt-100 przylegający bezpośrednio do korpusu sondy.

Pomiary wykonywane są dynamiczne, dzięki temu rejestruje się proces wychładzania się ostrza sondy przy kontakcie z próbką. Zastosowanie wysokiej klasy niskoszumowego wzmacniacza operacyjnego w układzie rejestrującym pozwala na akwizycję danych pomiarowych z wysoką częstotliwością, co pozwala zaobserwować również proces kontaktu ostrza sondy z powierzchnią badanego materiału.

Pomiar temperatury ostrza sondy (1) wykonywany jest przed dotknięciem powierzchni próbki (7) przez sondę, a napięcie Seebecka  $U_0$  wyznaczone jest dla chwili  $t = 0$ , dzięki temu wyznaczona wartość współczynnika Seebecka nie zależy od wymiany ciepła pomiędzy ostrzem a próbką.

Pomiar według wynalazku pozwala wyeliminować bezpośredni wpływ takich czynników jak: przewodnictwo cieplne materiałów próbki i sondy, wielkość powierzchni styku ostrza z próbką oraz: lokalna twardość, chropowatości powierzchni próbki i stopień zużycia ostrza sondy, co powoduje, że pomiar sposobem według wynalazku, z wykorzystaniem nowej konstrukcji sondy, jest pomiarem dokładniejszym i precyzyjniejszym niż pomiary wykonywane dotychczas stosowanymi metodami.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób pomiaru właściwości materiałów termoelektrycznych polegający na skanowaniu powierzchni badanych próbek w celu określenia jednorodności właściwości elektronowych poprzez pomiar lokalnych parametrów termoelektrycznych, tj. współczynnika Seebecka oraz przewodnictwa elektrycznego za pomocą pomiarów realizowanych sondą pomiarową wyposażoną w czujnik temperatury ostrza i w regulowany mikrogrzejnik, na stanowisku pomiarowym wyposażonym w mikrokomputer oraz urządzenie do pozycjonowania badanej próbki, **znamienny tym, że**
  - mierzy się temperaturę ( $T_1$ ) sondy odniesienia,
  - ogrzewa się ostrze sondy pomiarowej do temperatury ( $T_2$ ), gdzie ( $T_2 = T_1 + \Delta T$ ),
  - zapisuje się temperaturę odniesienia ( $T_1$ ) oraz temperaturę ostrza sondy pomiarowej ( $T_2$ ), w warunkach ustalonych, w rejestrze mikrokomputera,
  - opuszcza się sondę pomiarową na wybrany punkt powierzchni badanej próbki o ustalonych współrzędnych x-y,
  - mierzy się napięcie Seebecka w chwili dotknięcia powierzchni próbki pomiarowej przez ostrze sondy pomiarowej  $U_0$  i zapisuje się jego wartość,
  - mierzy się napięcie Seebecka w wyznaczonym czasie  $t_c$  i zapisuje się jego zmierzone wartości,
  - mierzy się w wyznaczonym czasie  $t_c$  różnicę pomiędzy wartością chwilową potencjału termoelektrycznego sondy pomiarowej  $E_s(t)$  a wartością chwilową potencjału termoelektrycznego elektrody odniesienia  $E_i(t)$  i zapisuje się wartości funkcji  $U(t) = E_s(t) - E_i(t)$ ,
  - mierzy się wartość skuteczną natężenia prądu  $I(t)$  płynącego przez badaną próbkę,
  - sprawdza się, czy wyznaczony czas  $t_c$  mieści się w przedziale  $2t_{1/2} < t_c < 12 t_{1/2}$ , gdzie  $t_{1/2}$  jest wartością czasu połówkowego, tj. czasu, po którym wartość  $U(t)$  osiąga połowę wartości maksymalnej,
  - w przypadku gdy wartość rzeczywista  $t_{1/2} > t_c$  zwiększa się czas  $t_c$  dwukrotnie i powtarza procedurę pomiaru dla danego punktu badanego materiału,
  - na podstawie uzyskanych wartości mierzonych lokalnych parametrów termoelektrycznych oraz danych wejściowych oblicza się za pomocą mikrokomputera wartość współczynnika Seebecka oraz wartość przewodnictwa elektrycznego dla mierzonego punktu badanej próbki,
  - kończy się pomiar lokalnych parametrów termoelektrycznych, dla danego punktu mierzonej próbki materiału termoelektrycznego, podnosząc sondę pomiarową,
  - ustala się położenie (x - y) kolejnego punktu pomiarowego i powtarza procedurę pomiaru wartości lokalnych parametrów termoelektrycznych dla kolejnego punktu pomiarowego.

2. Sonda pomiarowa do pomiaru właściwości materiałów termoelektrycznych wyposażona w czujnik temperatury oraz regulowany mikrogrzejnik, **znamienna tym**, że zbudowana jest, jako ostrze (1) o litym korpusie wykonanym z twardego materiału o niskim absolutnym współczynniku Seebecka oraz wysokim przewodnictwie cieplnym i elektrycznym, korzystnie ze stopów metali szlachetnych np. PtRh, IrRh, węglików pierwiastków bloku *d* (TiC, WC, ...) w postaci stożka prostego odwróconego o  $h \geq 2r$ , na podstawie, którego zamontowany jest czujnik termoelektryczny (2), a na nim regulowany mikrogrzejnik (3) o stabilizowanej temperaturze.
3. Sonda pomiarowa do pomiaru właściwości materiałów termoelektrycznych według zastrzeżenia 2, **znamienna tym**, że zamocowana jest do ramienia dźwigni układu opuszczania i podnoszenia sondy, napędzanym mechanizmem krzywkowym (10), a siłę nacisku ostrza sonda ustalana się za pomocą ciężarka (9) przesuwanego wzdłuż ramienia dźwigni.
4. Sonda pomiarowa do pomiaru właściwości materiałów termoelektrycznych według zastrzeżenia 2, **znamienny tym**, że pomiary różnicy wartości chwilowej potencjału termoelektrycznego sondy pomiarowej  $E_s(t)$  a wartości chwilowej potencjału termoelektrycznego elektrody odniesienia  $E_i(t)$  dokonuje się w komorze izotermicznej (11), do której różnica potencjałów doprowadza się przewodami kompensacyjnymi o współczynniku Seebecka identycznym jak współczynnik Seebecka ostrza sondy.

## Rysunki

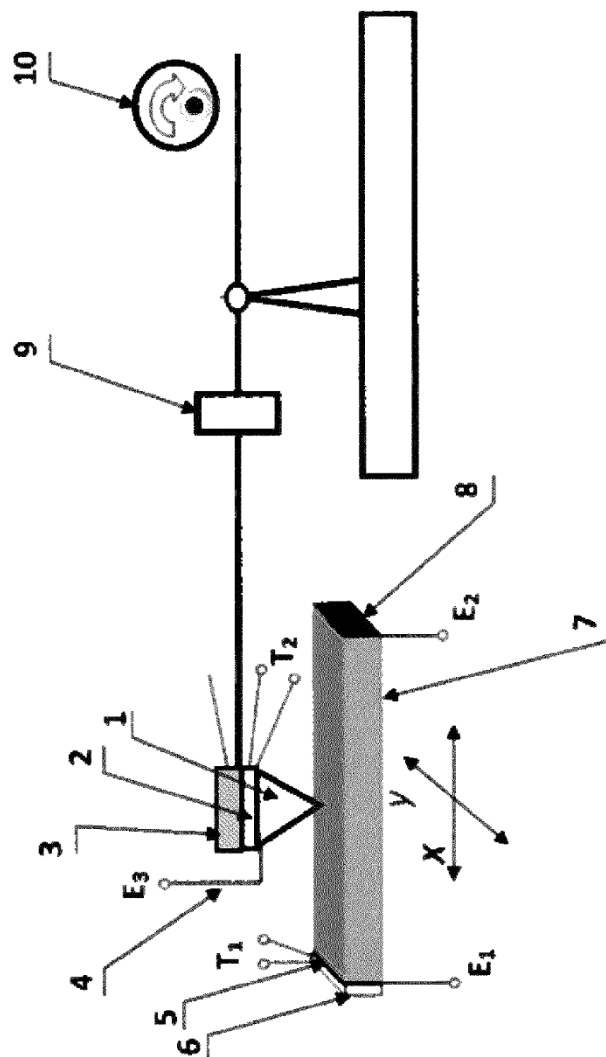


Fig. 1

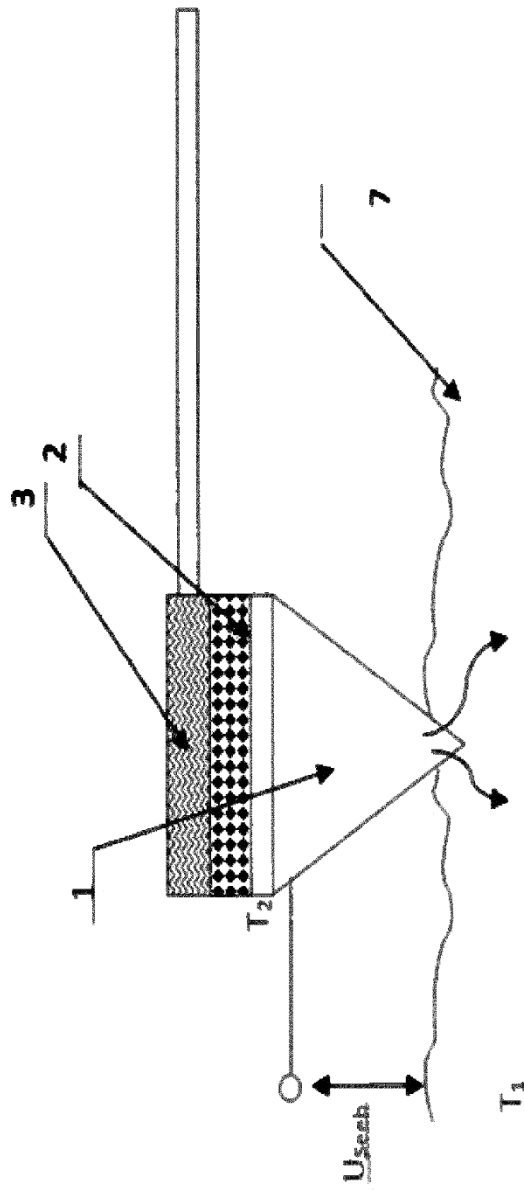


Fig. 2



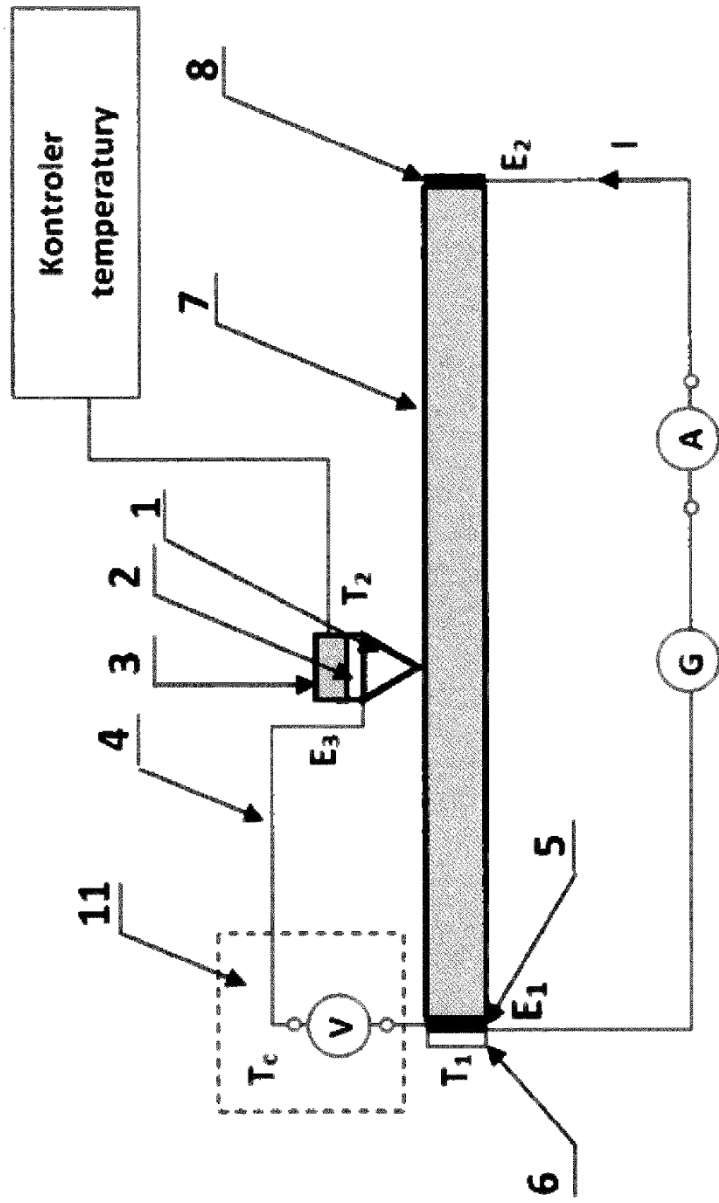


Fig. 3

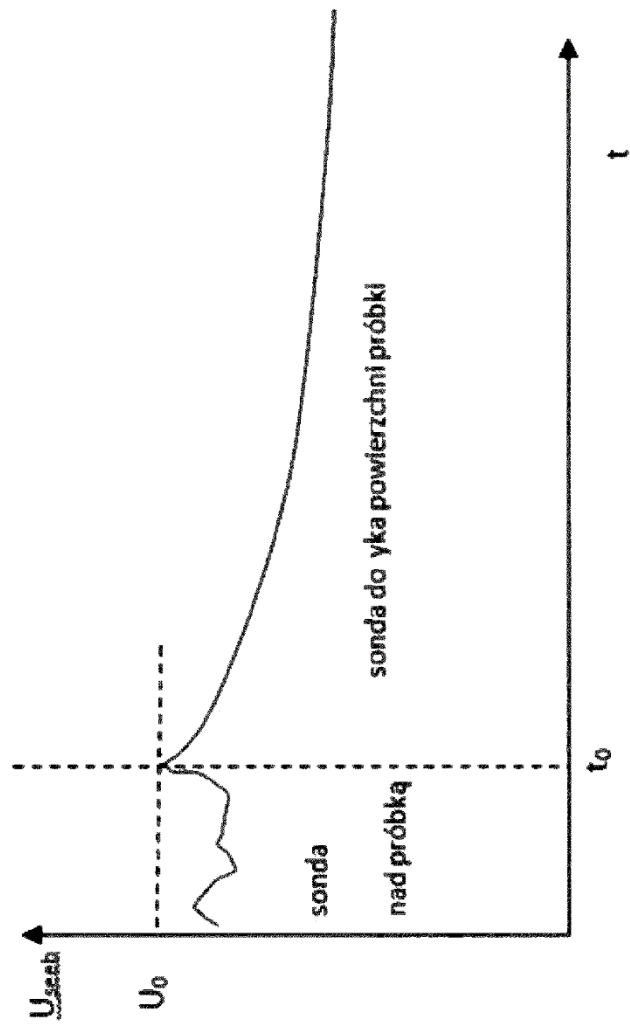


Fig. 4