https://doi.org/10.1515/teme-2021-0041

Sebastian Haupt, Kai Huang, Frank Edler und Pawel Ziolkowski

Entwicklung von zertifizierten Referenzproben für den thermoelektrischen Leistungsfaktor

Development of certified reference samples for the thermoelectric power factor

Zusammenfassung: Thermoelektrische Generatoren (TEGs) ermöglichen es, ungenutzte Wärme mithilfe des Seebeck-Effektes in elektrische Energie zu überführen. Die Entwicklung von effizienten thermoelektrischen Materialien und TEGs wird durch den Mangel an geeigneten Referenzmaterialien und einer rückführbaren Messtechnik erschwert. An der Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) wird seit einigen Jahren an der Entwicklung von thermoelektrischen Referenzmaterialien und der zugehörigen Messtechnik geforscht [1]. Im Rahmen des Projektes "TEST-HT" (Thermoelektrische Standardisation für hohe Temperaturen), wird das weltweit erste halbleitende Referenzmaterial für den Leistungsfaktor im Bereich von 300 K bis 1000 K entwickelt. Als Material wurde Kobalt dotiertes β-Eisendisilizid (β-Fe0.95Co0.05Si2) (FeSi2) ausgewählt, welches von unserem Projektpartner, dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), hergestellt wird [2]. In diesem Artikel beschreiben wir den aktuellen Stand der Zertifizierung des FeSi2.

Summary: Thermoelectric generators (TEGs) convert unused heat into electrical energy with the help of the Seebeck effect. The development of efficient thermoelectric materials and TEGs suffer from the lack of suitable reference materials and traceable measurement technology. Therefore, the Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) has been developing thermoelectric reference materials and the associated measurement technology for several years [1]. The current "TEST-HT" project (Thermoelektrische Standardisation für hohe Temperaturen) has the objective to develop the first semiconducting reference material for the power factor in the range from 300 K to 1000 K. The material selected was cobalt-doped β-iron disilicide (β-Fe0.95Co0.05Si2) (FeSi2), which is manufactured by our project partner, the German Aerospace Center (DLR) [2]. In this article, we describe the status of the certification of FeSi2.

Schlüsselwörter: Seebeck Effekt, elektrische Leitfähigkeit, Zertifizierung, Referenzmaterial, Leistungsfaktor, Thermoelektrik

Keywords: Seebeck effect, electrical conductivity, standardization, reference material, power factor, thermoelectric,

1 Einführung

Die Grundlage der Bewertung von thermoelektrischen Referenzproben ist die präzise und rückführbare Messung der thermoelektrischen Transporteigenschaften Seebeck-Koeffizient (S), elektrische Leitfähigkeit (σ), und Wärmeleitfähigkeit (κ). Für die Zertifizierung von thermoelektrischen Referenzmaterialien für den Seebeck-Koeffizienten wurde bisher an der PTB das IPM-SRX-Messsystem eingesetzt [1] was vom Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik (IPM) entwickelt wurde. Mit diesem Messsystem kann der Seebeck-Koeffizient im Temperaturbereich zwischen 300 K und 860 K genau gemessen werden, die Genauigkeit der Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist jedoch begrenzt. Daher wurde ein neues Messsystem, das IPM-VdP-1100 K eingesetzt, welches höhere Messtemperaturen von bis zu 1100 K ermöglicht und durch Anwendung der Van-der-Pauw Methode Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mit höherer Genauigkeit erlaubt. Darüber hinaus wurde das IPM-SRX-Messsystem so aufgerüstet, dass es für den Betrieb bei höheren Temperaturen geeignet ist und eine höhere Genauigkeit bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit erreicht wird. Diese höhere Genauigkeit wurde durch eine reproduzierbare und stabilere Positionierung der Thermoelemente erreicht, welche in Kontakt mit der Probe stehen und für den Abgriff von Messsignalen verwendet werden.
Das mit Kobalt dotierte β-Eisendisilizid (β-Fe0.95Co0.05Si2) (FeSi2) wurde bereites bis 800 K untersucht [2] und es konnte eine hohe Stabilität des Materials bei sehr guten thermoelektrischen Eigenschaften gezeigt werden. Daher wurde FeSi2 als vielversprechender Kandidat als Referenzmaterial bis 1000 K für den Leistungsfaktor ausgewählt. Frühere Round-Robin Tests haben unter Verwendung verschiedener Messanlagen Abweichungen für einzelne thermoelektrische

Eigenschaften von etwa 10% ergeben [3] [4] und so die Notwendigkeit von Referenzmaterial unterstrichen. Der Zertifizierungsprozesses umfasst neben der temperaturabhängigen Bestimmung der relevanten Transporteigenschaften S und σ, die den Leistungsfaktor, $LF = S^2\sigma$, definieren, auch die ausführliche Untersuchung der Homogenität und Stabilität des β-Eisendisilizid (FeSi2). Dabei erfolgt die Zertifizierung in Übereinstimmung mit dem ISO-Guide 35 und dem ''Guide to the expression of uncertainty in measurement'' (GUM). Die Homogenitätstests werden bei Raumtemperatur am DLR (an kompletten Scheiben) als auch an vereinzelten, zufällig ausgewählten Proben in der PTB durchgeführt. Die Langzeitstabilität bei Raumtemperatur (2 Jahre), sowie die Kurzzeitstabilität unter Transportbedingungen (70 °C, -25 °C), wird sowohl an der PTB als auch am DLR überprüft. Darüber hinaus wird die Stabilität des Leistungsfaktors bei wiederholter Zyklisierung von Proben bis zur maximalen Einsatztemperatur getestet. Alle Ergebnisse dieser Messungen fließen in das Messunsicherheitsbudget ein.
Im Abschnitt 2 dieses Artikels werden die zur Zertifizierung verwendeten Messanlagen beschrieben. Danach werden Ergebnisse zur metrologischen Charakterisierung der Messanlagen vorgestellt (Abschnitt 3), bevor in Abschnitt 4 erste Ergebnisse zur Zertifizierung des FeSi2 vorgestellt werden. Eine Zusammenfassung wird in Abschnitt 5 gegeben.

2 Messanlagen

2.1 VdP-Anlage

In der IPM-VdP-Anlage werden vier Typ S Mantel-Thermoelemente mit einem Mantel aus Pt-10%Rh in einem Quadrat von 10 mm positioniert, um das Van-der-Pauw-Prinzip zur realisieren. Ein Foto und eine Skizze des Probenhalters sind in Abb. 1 gezeigt. Die Thermoelemente werden von unten durch Federn gegen die Probe (hier nicht zu sehen) gedrückt. Zwei der Thermoelemente befinden sich innerhalb der Probenhalter aus Aluminiumoxid. Die Typ S Thermoelemente wurden in der PTB an Fixpunkten kalibriert, um die Rückführbarkeit der Temperaturmessung auf die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90) sicherzustellen. Die beiden Halter sind mit Widerstandsheizungen (gewickelte Nickel-Kupfer Drähte) ausgestattet, die den erforderlichen Temperaturgradienten für die Messung des Seebeck-Koeffizienten erzeugen. Die Probe wird mit zwei Trägern aus Siliumnitrid und vier Molybdänschrauben fixiert, die mit den Si_3N_4-Trägerplatten verbunden sind. Die Referenztemperatur der Thermoelemente wird mit einem kalibrierten Pt-100-Widerstandsthermometer gemessen.

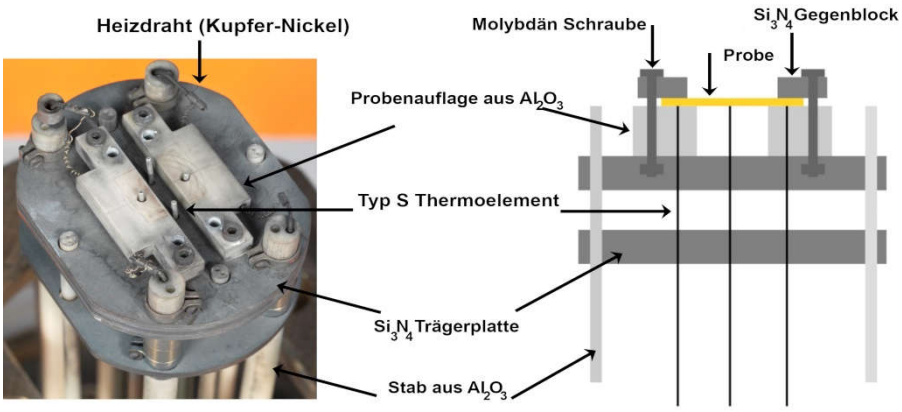

Abb. 1. Foto und Skizze des Probenhalters der IPM-VdP 1100 K, mit den 4 Typ S Thermoelementen , Al_2O_3 Probenauflagen und den Si_3N_4 Trägerplatten.

Der Messeinsatz wird in eine Vakuumkammer in einer inerten Atmosphäre (N2 mit einer 5%- Beimischung von H_2) bei ungefähr 60 mbar betrieben. Alle auftretenden elektrischen Spannungen werden mit einem kalibrierten Keithley 2701-Multimeter gemessen. Die Probe wird mit einer Keramikheizung, welche die Probe und den Halter vollständig umgibt, kontrolliert erwärmt. Der Seebeck-Koeffizient sowie die elektrische Leitfähigkeit werden während der Heizphase und während der Abkühlung nach Temperaturstabilisierung gemessen.

Um den unbekannten Seebeck-Koeffizienten der Probe zu messen, wird mit Hilfe von Widerstandsheizungen im Inneren des Aluminiumoxidhalters eine Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2$ in der Probe erzeugt. Beide Seiten der Probe werden wechselseitig nacheinander erhitzt. Die Thermoelemente vom Typ S sind elektrisch und thermisch mit der Probe gekoppelt und messen gleichzeitig die auftretenden Thermospannungen und die Temperaturdifferenz ΔT. Um sicherzustellen, dass die Messungen unabhängig von unvermeidbaren Offset-Spannungen und unabhängig von fehlerhaften Werten des angelegten Gradienten sind, wird ein dynamischer Messmodus verwendet. Das Messprinzip der IPM-VdP-Anlage wurde von Burkov et al. [5] und von Boffoué et al. [6] beschrieben.

Der Seebeck-Koeffizient wird aus der Temperaturdifferenz ΔT, den Seebeck-Koeffizienten der Thermoelementdrähte S_{PtRh} bzw. S_{Pt} und den daraus resultierenden Thermospannungen U_{PtRh} und U_{Pt} nach den Gleichungen (1) berechnet:

$$S_x = -{}^{U_{PtRh}}/_{\Delta T} + S_{PtRh}(T); \qquad S_x = -{}^{U_{Pt}}/_{\Delta T} + S_{Pt}(T) \quad (1)$$

Die Steigungen a_{Pt} und a_{PtRh} werden durch lineare Regression von Datenpunkten erzeugt, die sich aus der Auftragung der Thermospannungen gegen die Temperaturdifferenz $U_{Pt}/\Delta T$ und $U_{PtRh}/\Delta T$ in Bezug auf das Material Pt und PtRh10% ergeben. S_{Pt} und S_{PtRh} sind die absoluten Seebeck-Koeffizienten von Pt bzw. PtRh10%. Die S_{Pt}-Werte wurden von Roberts et al. [7] übernommen. Der absolute Seebeck-Koeffizient für PtRh10% wurde aus den Roberts-Werten und den Koeffizienten der Referenzfunktion vom Typ S berechnet [8]. Der maximale Temperaturgradient über der Probe wird in der Software definiert und wurde für die Messungen in dieser Arbeit auf 5 K eingestellt. Eine ausführliche Diskussion der Messunsicherheit der Seebeck-Koeffizienten findet sich in [9].
Durch Umrechnung von Gleichungen (1) erhält man (2:

$$dU_{PtRh}/_{d\Delta T} = -S_x + S_{PtRh}(T); \qquad dU_{Pt}/_{d\Delta T} = -S_x + S_{Pt}(T) \quad (2)$$

Da die Spannungen U_{PtRh} und U_{Pt} fast gleichzeitig bei der gleichen Temperaturdifferenz ΔT gemessen werden, können sie gegeneinander aufgetragen werden. Das Ergebnis ist eine Gerade mit den Steigungen dU_{Pt}/dU_{PtRh} bzw. dU_{PtRh}/dU_{Pt}, die zusammen mit den bekannten Seebeck-Koeffizienten S_{typS} des Thermoelements vom Typ S und den absoluten Seebeck-Koeffizienten der Thermodrähte verwendet werden, um den Seebeck-Koeffizienten S_X der Probe direkt nach den Gleichungen (3) oder (3') zu berechnen:

$$S_x = -\frac{S_{typS}(T)}{1-{}^{dU_{Pt}}/_{dU_{PtRh}}} + S_{PtRh}(T) \qquad (3)$$

$$S_x = \frac{S_{typS}(T)}{1-{}^{dU_{PtRh}}/_{dU_{Pt}}} + S_{Pt}(T) \quad (3')$$

Die Verwendung der Van-der-Pauw-Methode zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit hat den Vorteil einer sehr genauen Messung an Proben beliebiger Form, solange die vier Messkontakte (Thermoelemente) am Umfang der Probe angeordnet sind, die Probe näherungsweise zweidimensional ist und die Thermoelemente einen guten ohmschen Kontakt zur Probe haben [10]. Das IPM-VdP 1100 K-System bietet verschiedene Methoden zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit, um diesen ohmschen Kontakt zu überprüfen. Der elektrische Widerstand wurde mit einer LakeShore 372 AC-Brücke ermittelt, die über einen eingebauten Lock-In-Verstärker verfügt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit Hilfe von Gleichung (4) aus den vier verschiedene Widerstandsmessungen (R_{12}, R_{34}, R_{23}, R_{41}) bestimmt, die sich aus einer zyklischen Vertauschung der Kontaktierung der Probe ergeben.

$$1 = exp(-\sigma_X R_A/d) + exp(-\sigma_X R_B/d) \quad (4)$$

Dabei sind R_A und R_B die Mittelwerte $R_A = (R_{12} + R_{34}) / 2$ und $R_B = (R_{23} + R_{41}) / 2$, d ist die Dicke der Probe. Für die Anwendung Van-der-Pauw-Methode ist die Homogenität der Probe hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit unabdingbar. Gleichung (4) kann mit der Hilfsfunktion $f(R_A/R_B)$ zu Gleichung (5) umgeschrieben werden

$$\frac{1}{\sigma_X} = \frac{\pi d}{ln2}\frac{R_A+R_B}{2} f(R_A/R_B)G \quad (5)$$

Dabei wird ausgenutzt, dass die Werte R_A und R_B bei einer gut kontaktierten Messung sehr ähnlich sind. Die Funktion f ist nur vom Verhältnis der beiden Widerstände abhängig und liegt zwischen Eins und Eins-0,001%, wenn die Widerstände auf 1% übereinstimmen. Für die Messunsicherheit zu berücksichtigen ist, dass die Positionen der Thermoelemente fest sind und daher unter Umständen nicht exakt am Rand der Probe liegen. Darüber hinaus ist der Durchmesser der abgeschirmten Thermoelemente mit ca. 1 mm für die in der Anlage messbare Probengeometrie relativ groß. Um diese Einflüsse zu berücksichtigen und einen genaue Werte der elektrischen Leitfähigkeit zu erhalten, muss daher jeder Leitfähigkeitswert um einen zusätzlichen geometrischen Faktor G korrigiert werden [11]. Diese Korrekturfaktoren wurden am Fraunhofer IPM mittels Finite-Elemente-Simulationen mit COMSOL®-Multiphysics berechnet. Eine ausführliche Diskussion der Unsicherheit und der Beiträge für die elektrische Leitfähigkeit findet sich in [9].

2.2 SRX-Anlage

Die SRX Messanlage dient zur Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit stabförmiger thermoelektrischer Bulkmaterialien und dünner Schichten in einem Temperaturbereich zwischen 300 K und ca. 1000 K in Inertgasatmosphären bei Drücken zwischen 40 mbar und 100 mbar. Der Probenhalter der Anlage ist in Abb. 2 gezeigt. Die Bestimmung von S beruht auf Messungen der Spannungspotentialdifferenz und der entsprechenden Temperaturdifferenz, die über der Probe durch Miniaturheizer erzeugt wird. Mittels Vierleitermessung wird die elektrische Leitfähigkeit der Proben gemessen. In diesem Messkreis ist ein zusätzlicher hochstabiler und kalibrierter Standardwiderstand mit bekanntem Widerstandswert integriert (0,2 Ω), an dem, wie an der Probe, ebenfalls ein Spannungsabfall gemessen wird. Damit kann, ohne genaue Kenntnis der Stromstärke, der spezifische Widerstand der Probe aus einem einfach zu messenden Spannungsverhältnis, dem bekannten Widerstandswert des Standardwiderstandes und der Probengeometrie bestimmt werden. Die Messungen der Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeiten erfolgen wie bei der VdP-Anlage in Temperaturzyklen bei steigenden und fallenden Temperaturen.
Die Probe wird mit Hilfe von Schrauben auf zwei Montagesockeln aus Inconel 600 befestigt. Zwei Miniaturheizer sind in den linken und rechten Montagesockel eingesetzt, um einen veränderlichen Temperaturgradienten zwischen 0,5 K und 6 K über der Probe einzustellen. Zwei kleine austauschbare Differenz-Thermoelemente vom Typ S werden in den Keramikhalter an einer festen Position eingesetzt. Der Halter ist in Längsrichtung verschiebbar und wird mit Hilfe von zwei Spiralfedern aus Inconel X750 mechanisch gegen die Probe gepresst, um einen guten thermischen und elektrischen Kontakt zu gewährleisten. Die Thermoelemente werden zur Messung der Temperaturen T_1 und T_2 und damit der mittleren Probentemperatur T_{Probe} sowie der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2$ über die Probe verwendet. Darüber hinaus werden

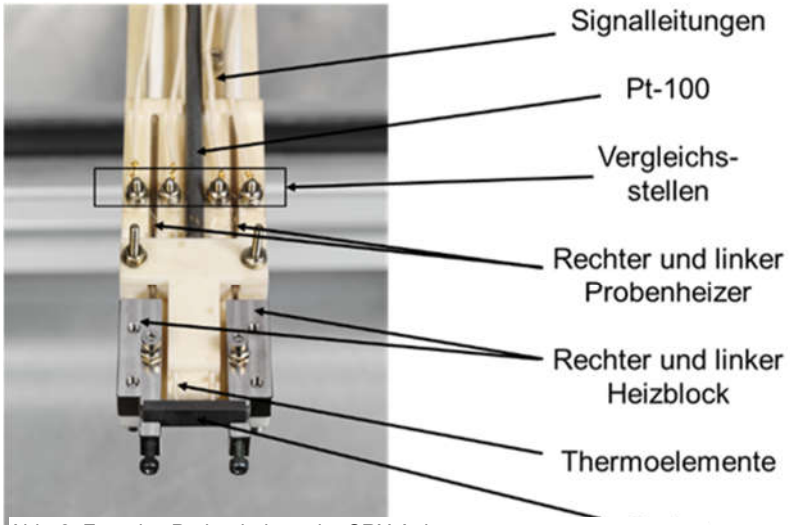

Abb. 2. Foto des Probenhalters der SRX-Anlage

die beiden gleichartigen Thermodrähte der Differenzthermoelemente zur Messung der Spannungen U_{PtRh} und U_{Pt} verwendet, die zur Berechnung des Seebeck-Koeffizienten S_X der Proben verwendet werden. Die Temperatur der Referenzstellen der Differenzthermoelemente T_{Ref} wird mit einem kalibrierten Pt-100-Widerstandsthermometer gemessen. Die Referenzstellen der Typ-S-Thermoelemente befinden sich in der heißen Zone des Probenhalters. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, dass die Probentemperatur und die Temperatur der Referenzstellen in der gleichen Größenordnung liegen, was eine rückführbare Bestimmung der Probentemperatur ermöglicht.

3 Validierungsmessungen

3.1 VdP-Anlage

Die temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten (schwarze Quadrate) einer reinen Nickelprobe (99.99% Nickel von MaTeck: 12*12*0.245 mm, geometrischer Faktor G = 0.9251 zur Messung von σ, gemessen im Temperaturbereich von 300 K bis 1044 K, sind in Abbildung 3 dargestellt. Diese stimmen gut mit den von Burkov et al. (grüne Dreiecke) gemessenen Werten überein [3], sind jedoch um etwa 0,5 μVK^{-1} niedriger. Der Grund könnte eine unterschiedliche Reinheit der verwendeten Nickelproben sein. Bei der Curie-Temperatur von 633 K erscheint ein deutliches lokales Maximum des Seebeck-Koeffizienten von etwa -18 μVK^{-1}. Die Messunsicherheit (k = 1) für den Seebeck-Koeffizienten beträgt etwa 1,8 μVK^{-1} (9,5%) bei 303 K und 1,9 μVK^{-1} (6,8%) bei 1044 K.
Abbildung 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten des bekannten Referenzmaterials RN/SB-ISOTAN-01 im Temperaturbereich von 300 K bis 1060 K [1]. Der Graph enthält Daten von 11 unabhängigen Messungen von drei ISOTAN®-Proben, die aus derselben Charge entnommen wurden (hergestellt von der Isabellenhütte Heusler , 11.5*11.5*0.3 mm, G = 0.9418). Es ist zu berücksichtigen, dass die Kontakte zwischen den Proben und den Thermoelementen für jede Probe und für jeden Lauf aufgrund der Wärmeausdehnung geringfügig variieren. Daher zeigen die Messungen eine gewisse Streuung insbesondere bei hohen Temperaturen aufgrund hoher thermischer Beanspruchung.

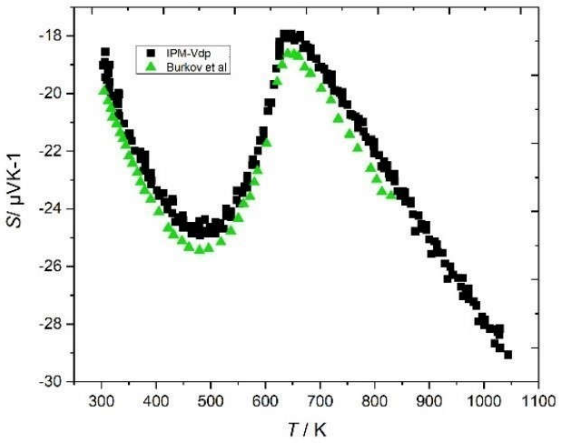

Abb. 3 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten einer mit dem IPM-VdP gemessenen Probe aus reinem Nickel (schwarze Quadrate). Zum Vergleich wurden Werte von Burkov et al. (grüne Dreiecke) hinzugefügt.

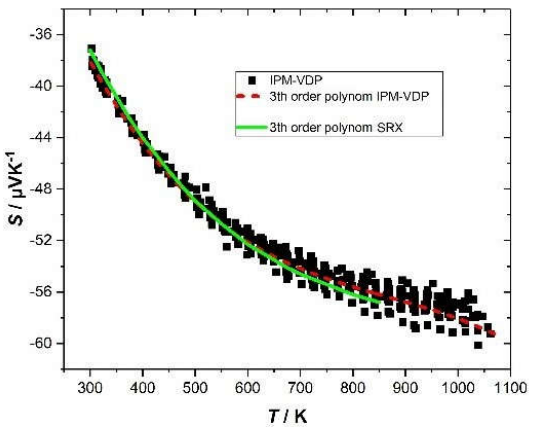

Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von ISOTAN® (3 Proben) mit zwei Ausgleichspolynomen dritter Ordnung: Rot gestrichelt – basierend auf Messwerte der IPM-VdP; Grün durchgezogen - basierend auf Messwerte der SRX-Anlage mit Au/Pt-Thermoelementen [1]

Das Diagramm enthält zwei Linien: Die rote gestrichelte Linie entspricht einer polynomischen Ausgleichsfunktion dritter Ordnung der mit dem IPM-VdP gemessenen Werte bis 1060 K. Die durchgezogene grüne Linie entspricht einem Polynom dritter Ordnung basierend auf den gemessenen Werten der IPM-SRX-Anlage mit Au / Pt-Thermoelementen [1]. Die Messunsicherheiten des Seebeck-Koeffizienten mit der VdP Anlage betragen für k = 1 ca. 1.8 μVK^{-1} (4.7 %) bei 304 K und 1.9 μVK^{-1} (3.3 %) bei 1028 K, womit eine gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten sichtbar wird.
Abbildung 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der reinen Nickelprobe bis 1040 K. Die Ergebnisse von Burkov et al. [5] wurden ebenfalls in die Grafik aufgenommen. Insgesamt konnte eine gute Übereinstimmung zwischen unseren Ergebnissen, und denen von Burkov festgestellt werden, obwohl unsere gemessenen Leitfähigkeiten etwas niedriger lagen. Bei der Curie-Temperatur von etwa 633 K nimmt die Steigung der

Leitfähigkeitskurve abrupt ab, was auf den Phasenübergang von Nickel hinweist. Die Unsicherheit ($k = 1$) für die elektrische Leitfähigkeit beträgt bei 303 K etwa 6375 Scm^{-1} (4,9%) und nimmt bei 1044 K auf etwa 1153 Scm^{-1} (4,9%) ab. Die Unsicherheit ist dabei maßgeblich von der Unsicherheit der Dicke der Probe bestimmt.
Abbildung 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer ISOTAN®-Probe im Temperaturbereich von 300 K bis 1020 K. Die Leitfähigkeit war bei einem Wert von ca. 20000 Scm^{-1} bis ca. 633 K stabil (Curie Punkt von Nickel welches die Hauptkomponente von ISOTAN® ist). Bei höheren Temperaturen begann die Leitfähigkeit abzunehmen. Die Leitfähigkeit von ISOTAN® variiert stärker als beim Nickel. Gründe hierfür sind die höhere Oxidationsempfindlichkeit aufgrund der Kupferfraktion und eine leichte Verformung der dünnen Probe aufgrund des Anpressdrucks der Thermoelemente bei höheren Temperaturen. Obwohl keiner der Effekte einen signifikanten Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten hat, stellen beide Effekte die Eignung von ISOTAN® als Hochtemperatur-Referenzmaterial (über 800 K) für den Leistungsfaktor in Frage. Wie bei der Nickelprobe wird die Unsicherheit ($k = 1$) von σ von der Unsicherheit der Dicke der Probe dominiert, die etwa 943 Scm^{-1} (4,7%) bei 304 K beträgt und auf etwa 872 Scm^{-1} (4,6%) bei 1028 K abnimmt.

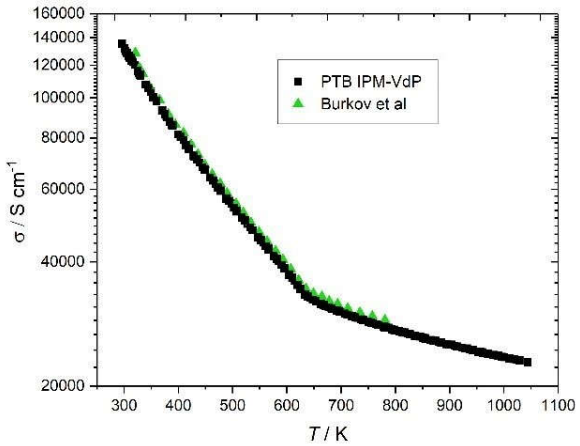

Abb. 5. Elektrische Leitfähigkeit der Nickelprobe im Temperaturbereich von 300 K bis 1040 K. Zum Vergleich wurden Werte von Burkov et al. (grüne Dreiecke) hinzugefügt.

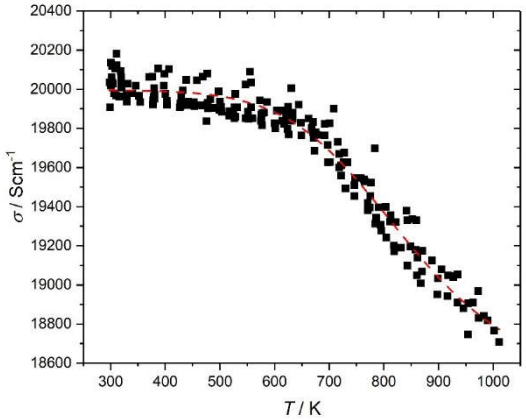

Abb. 6. Elektrische Leitfähigkeit einer ISOTAN® Probe im Temperaturbereich von 300 K bis 1020 K.

3.2 SRX-Anlage

Die Überprüfung der Messgenauigkeit der SRX-Anlage bezüglich des Seebeck-Koeffizienten erfolgte durch Messungen an drei zufällig ausgewählten Proben des bekannten Referenzmaterials für Seebeck-Koeffizienten RN/SB-ISOTAN-01 [1]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Messunsicherheit des Seebeck-Koeffizienten beträgt ca. 2,5 μVK^{-1} für $k = 2$. Die Messgenauigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der SRX-Anlage wurde im Vergleich mit der Alternativmethode VdP an zwei verschiedenen VdP-Messanlagen der PTB überprüft. Die Ergebnisse von wiederholten Messungen an zwei ISOTAN® Proben mit ihren relativen Messunsicherheiten der Einzelmessungen von 5 % für $k = 2$ sind in Abbildung 8 dargestellt. Der Vergleich des aus den VdP Messungen berechneten Ausgleichspolynoms 3. Ordnung (schwarze Linie) mit dem aus den Messergebnissen der SRX-Anlage berechnetem Polynom 3. Ordnung zeigt eine gute Übereinstimmung deutlich innerhalb der angegebenen Messunsicherheiten.
Die Übereinstimmung der Resultate der Vergleichsmessungen beim Seebeck-Koeffizienten und bei der elektrischen Leitfähigkeit bestätigen die Eignung der SRX Anlage und der verwendeten Messmethoden zur Messung des Leistungsfaktors thermoelektrischer Materialien innerhalb geringer Messunsicherheiten.

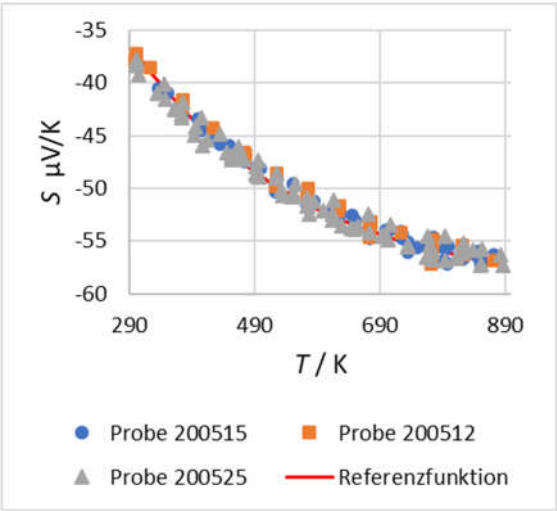

Abb. 7: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von 3 ISOTAN® Proben

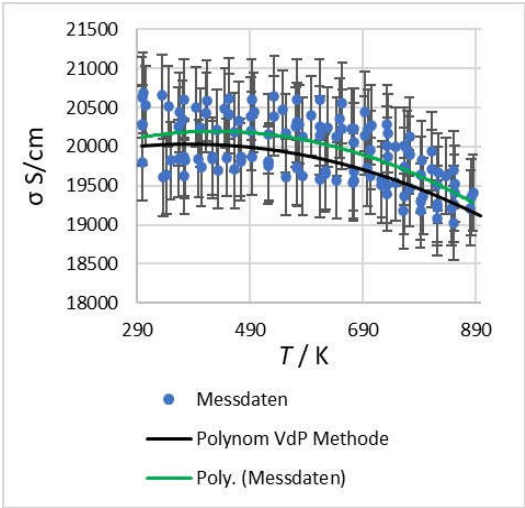

Abb. 8: Elektrische Leitfähigkeiten von 2 ISOTAN® Proben im Vergleich zu VdP Ergebnissen

4 Messungen des Eisendisilizids ($FeSi_2$)

Das β-Eisendisilizid (β-Fe0.95Co0.05Si2) (FeSi2) wird von unserem Projektpartner dem DLR hergestellt [2]. Das vorlegierte Pulver wird mit Grafit-Presswerkzeugen in einem Gleichstrom unterstützten Sinterprozess (maximal 1223 K für 60 min bei einem maximalen Druck von 65 MPa) zu Scheiben (Durchmesser 50 mm, Dicke 2 mm) gepresst und anschließend auf Homogenität getestet. Zwei Scheiben (1119CST87, 1119CST89) wurden zu Proben der Geometrie 1,5*2*20 mm vereinzelt und in der PTB untersucht. Die temperaturabhängigen Messungen der Seebeck-Koeffizienten erfolgten mit der IPM-VdP-Anlage und der SRX-Anlage. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit der IPM-SRX-Anlage an den stabförmigen Proben nach der klassischen Vier-Punkt Methode gemessen.
Die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von insgesamt 14 Proben aus zwei Chargen (1119CST87,

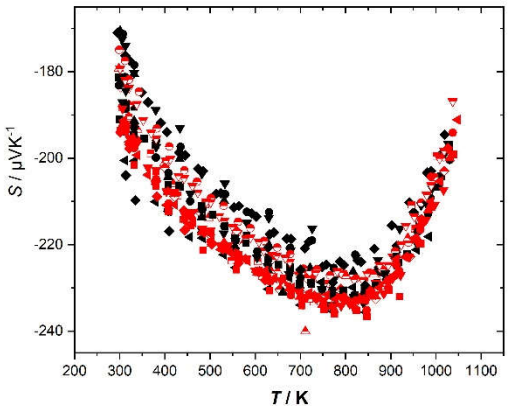

Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von $FeSi_2$ aus zwei Chargen (1119CST89 rot, 1119CST87 schwarz).

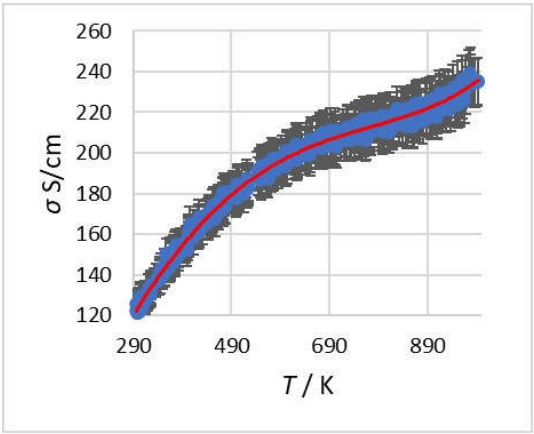

Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten von $FeSi_2$ (8 Proben einer Charge mit einer relativen Messunsicherheiten von 5 % (k = 2) und Ausgleichspolynom 4. Ordnung (rote Linie)

1119CST89) gemessen mit der VdP-Anlage ist in Abbildung 9 dargestellt. In Abbildung 10 ist die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit von 8 Proben der Charge 1119CST87 mit einem Ausgleichspolynom 4.Ordnung (rote Linie) zu sehen, die mit der SRX-Anlage gemessen wurde. Die erzielten Ergebnisse zeigen klar, dass die Einzelwerte von S und σ innerhalb der Messunsicherheiten der benutzten Messanlagen liegen und daher die Charge als homogen betrachtet werden kann.

Das ermöglicht eine vereinfachte Chargen-Zertifizierung des FeSi2 gegenüber einer aufwendigeren Zertifizierung von Einzelproben. Neben der Homogenität muss für die Zertifizierung auch die Stabilität des FeSi2 überprüft werden. Dazu wurden aus beiden Chargen jeweils eine Probe für 105 h bei ca. 1016 K gealtert. Diese Alterungsdauer entspricht etwa einer 2-jährigen Nutzung der Probe (Annahme eine Messung pro Woche). Die Werte des Seebeck-Koeffizienten gemessen mit der VdP-Anlage während dieser Alterung haben sich dabei innerhalb der Unsicherheit nicht verändert. Die Messkurven für die Probe aus der Charge 1119CST87 sind in Abbildung 11 gezeigt. Die Seebeck Koeffizienten an 4 ausgewählten Temperaturen über der Alterungsdauer einer Probe sind in Abbildung 12 abgebildet.

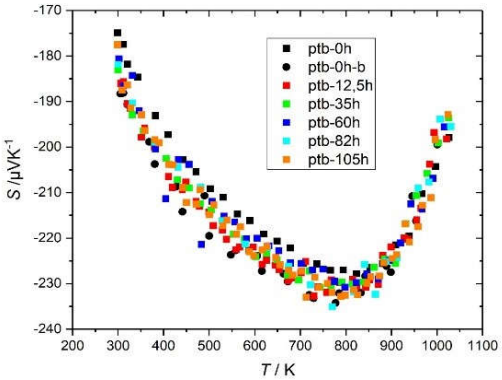

Abb. 11. Seebeck-Koeffizienten einer Probe der Charge 1119CST87 während der Alterung bei 1016 K nach verschiedenen Alterungsperioden

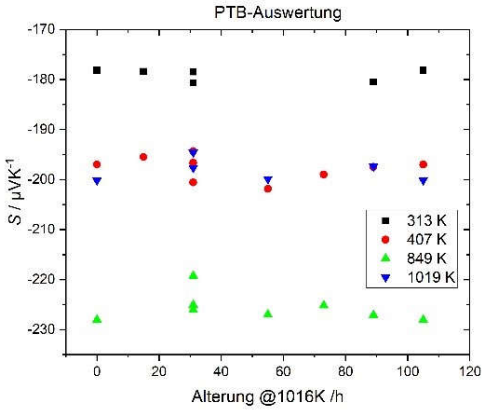

Abb. 12: Seebeck-Koeffizienten einer Probe der Charge 1119CST87 während der Alterung bei 1016 K über insgesamt 105 h für ausgewählte Temperaturen.

Neben diesen Alterungstests wurden auch Tests mit Proben unter verschieden Lagerungsbedingungen zur Überprüfung der Kurzzeitstabilität des FeSi2 durchgeführt. In Abbildung 13 sind die Seebeck Koeffizienten einer Probe der Charge 1119CST89 vor Beginn der Lagerung bei 70 °C und bei einer Luftfeuchtigkeit von 70 % (schwarz Quadrate), nach 14 Tagen (rote Kreise) und nach 56 Tagen (grüne Dreiecke) aufgetragen. Dabei wurde keine signifikanten Änderungen der Seebeck-Koeffizienten festgestellt. Analog wurde auch die Stabilität bei -25 °C überprüft, wo ebenfalls keine Veränderung des Materials beobachtet wurde.

Der Leistungsfaktor, das Produkt aus Quadrat des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit für FeSi2 ist am Beispiel der Charge 1119CST87 in Abbildung 14 dargestellt. Der Leistungsfaktor besitzt ein Maximum von 1,15 $mWm^{-1}K^{-2}$ bei ca. 550 °C (Maximum des Seebeck-Koeffizienten). Insgesamt liefern die Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten von 8 Proben der Charge 1119CST87, die mit der SRX Anlage gemessen wurden, die Basis für den Leistungsfaktor in Abb. 14.

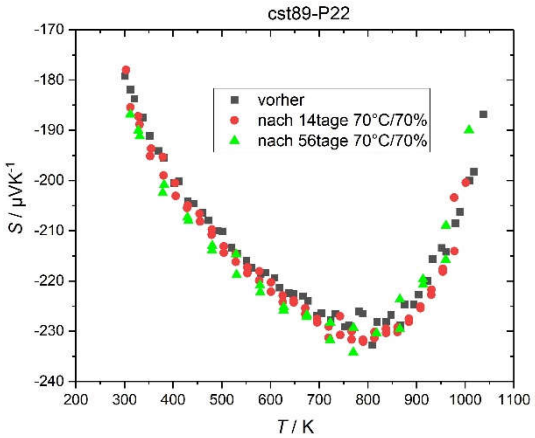

Abb.13: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der Probe 22 der Charge 11109CST89 vor der Lagerung, nach 14 Tagen (rote Kreise) und nach 56 Tagen (grüne Dreiecke) bei einer Lagerung bei 70°C und 70% Luftfeuchtigkeit.

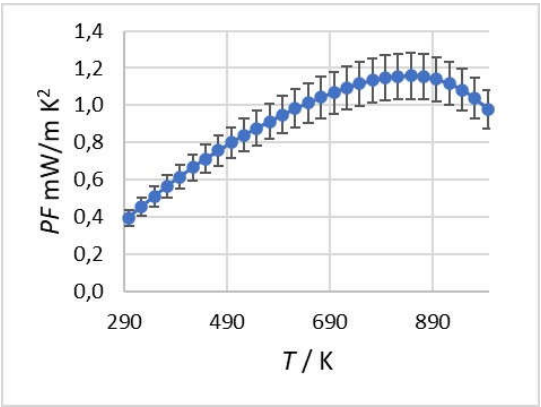

Abb. 14: Temperaturabhängigkeit des Leistungsfaktors für FeSi2 der Charge 87 mit mittleren relativen Messunsicherheiten von 9,4% (k = 2)

5 Zusammenfassung

In diesem Artikel wurde die beiden Messsystem der PTB, die VdP-Anlage und die SRX-Messanlage, zur Messung von Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten thermoelektrischer Materialien vorgestellt. Beide Anlagen und die damit verbundenen Messmethoden wurden auf Basis vergleichender Untersuchungen mit Hilfe einer Nickel-Probe und mit ISOTAN® Referenzproben metrologisch charakterisiert. Es wurde eine gute Übereinstimmung des gemessenen Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeiten mit den in der Literatur angegebenen Daten ermittelt (VdP-Anlage). Außerdem zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung der Werte der gemessenen Seebeck-Koeffizienten mit den Werten des bekannten Referenzmaterials für Seebeck-Koeffizienten (beide Messanlagen). Darüber hinaus zeigte sich auch eine sehr gute Übereinstimmung der mit beiden Messanlagen gemessenen thermoelektrischen Transporteigenschaften innerhalb der Messunsicherheiten. Daher bilden beide Messanlagen eine gute Grundlage für die Zertifizierung von thermoelektrischen Referenzmaterialien für den Leistungsfaktor bis 1000 K (SRX-Anlage) und bis 1100 K (VdP-Anlage).

Mit dem Zertifizierungsprozess des mit Kobalt dotierten β-Eisendisilizids wurde begonnen. Die Homogenität der beiden FeSi2 Chargen wurde nachgewiesen, so dass eine Chargenzertifizierung möglich ist. Die Ergebnisse der Alterungstests lieferten zufriedenstellende Resultate für beide Chargen, 1119CST87 und 1119CST89. Erste Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit für Proben der Charge 1119CST87 bestätigen soweit die Eignung des Eisendisilizides als Referenzmaterial für den Leistungsfaktor.

Danksagung

Diese Arbeiten wurden im Rahmen des TESt-HT-Projekts (Thermoelektrische Standardisierung für hohe Temperaturen) durchgeführt, einer Zusammenarbeit zwischen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) und dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR). Die Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) unter den Förderkennzeichen 03VP04402 (PTB) und 03VP04401 (DLR) finanziert.

Literaturverzeichnis

[1] F. Edler, E. Lenz and S. Haupt, "Reference Material for Seebeck Coefficients," *Int J Thermophys,* p. 482–492, 2015.

[2] P. Ziolkowski, C. Stiewe, J. de Boor, I. Druschke, K. Zabrocki, F. Edler, S. Haupt, J. König und E. Mueller , „Iron Disilicide as High-Temperature Reference Material for Traceable Measurements of Seebeck Coefficient Between 300 K and 800 K," *Journal of Electronic Materials,* pp. 51-63, 2017.

[3] N. D. Lowhorn, W. Wong-Ng, Z. Q. Lu, E. Thomas, M. Otani, M. Green, N. Dilley, J. Sharp und T. N. Tran, „Development of a Seebeck coefficient Standard Reference," *Applied Physics A,* Bd. 96, pp. 511-514, 2009.

[4] E. Alleno et al., „Invited Article: A round robin test of the uncertainty on the measurement of the thermoelectric dimensionless figure of merit of Co0.97Ni0.03Sb3," *Review of Scientific Instruments,* 2015.

[5] A. T. Burkov, A. Heinrich, P. P. Konstantinov, T. Nakama und K. Yagasaki, „Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K," *Meas. Sci. Technol.,* p. 264, 2001.

[6] O. Boffoué, A. Jacquot, A. Dauscher und B. Leno, „Experimental setup for the measurement of the electrical resistivity and thermopower of thin films and bulk materials," *Review of Scientific Instruments,* 2005.

[7] R. B. Roberts, „The absolute scale of thermoelectricity II," *Phil. Mag. B,* pp. 1125-35, 1981.

[8] T. C. 65B, „IEC 60584-1 Thermocouples - Part 1: EMF specifications and tolerances, ed. 3.0,," 2013.

[9] S. Haupt, F. Edler, M. Bartel und H.-F. Pernau, „Van der Pauw device used to investigate the thermoelectric power factor," *Review of Scientific Instruments,,* 2020.

[10] L. van der Pauw, „A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Research Reports,* pp. 1-9, 1958.

[11] K. Ilse, . T. Tänzer, C. Hagendorf und M. Turek, „Geometrical correction factors for finite-size probe tips in microscopic four-point-probe resistivity measurements," *J. Appl. Phys.,* 2014.