

Seebeckov koeficijent dekahonalnog kvazikristala d-AlCoNi na temperaturama višima od sobne

Dželalija, Krešimir

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:166:418341>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-20**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za fiziku

DIPLOMSKI RAD:
**Seebeckov koeficijent dekadonalnog
kvazikristala d -AlCoNi na temperaturama
višima od sobne**

Student:

Krešimir Dželalija

Mentor:

prof. dr. sc. Ante Bilušić

Split, srpnja 2015.

Zahvala

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Anti Bilušiću, na pomoći, strpljenju i motiviranju na rad tijekom izrade ovog rada.

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKA OSNOVA	2
2.1	SEEBECKOV KOEFICIJENT	2
2.1.1	SEEBECKOV KOEFICIJENT ZA METALE	6
2.1.2	OSTALI TERMOELEKTRIČNI EFEKTI	9
2.2	DEKAGONALNI KVAZIKRISTALI	10
3	PROVEDBA EKSPERIMENTA	13
3.1	METODA	13
3.2	METODA MJERENJA RAZLIKE POTENCIJALA	16
3.3	SEEBECKOVI KOEFICIJENTI KROMELA I KONSTANTANA	21
3.4	KONTROLA TEMPERATURE	24
3.5	BAŽDARENJE PLATINSKOG TERMOMETRA Pt100	26
3.6	METODA ODREĐIVANJA SNAGE NA GRIJAČU	29
3.7	SKICA MJERNIH UREĐAJA	35
3.8	OPIS I PRIPRAVA UZORKA	38
4	REZULTATI	41
5	ZAKLJUČAK	46
	LITERATURA	47

1 UVOD

Svojstva materijala, koje su znanstvenici nalazili u prirodi ili proizvodili u laboratoriju bila su i uvijek će biti izravni ili neizravni izvori informacija. Zbog toga znanstvenici, u težnji da otkriju svojstva materijala, vrše različite eksperimente i zapisuju svoja zapažanja i zaključke. Tako je Thomas Johann Seebeck 1821. godine primijetio da se magnetska igla u kompasu otklanja ako joj se približi petlja sastavljena od dva različita metala spojena na krajevima različitih temperatura. Taj se efekt naziva Seebeckov efekt, a omjer razlike potencijala i razlike temperature na krajevima naziva se Seebeckov koeficijent. Seebeck je prvo vjerovao da se magnetsko polje inducira unutar petlje zbog temperaturnog gradijenta. Nedugo se nakon otkrilo da se u vodičima i poluvodičima inducira napon između točaka različite temperature. No, u različitim se metalima za istu razliku temperatura inducira različiti napon. Zbog toga se u zatvorenoj petlji sastavljenoj od različitih metala spojenih na krajevima s različitim temperaturama, inducira struja kroz petlju te po Amperovom zakonu i magnetsko polje. To polje otklanja magnetsku iglu u kompasu.

Očito je da se Seebeckov koeficijent ne može mjeriti izravno jer u samim žicama koje nose signal do voltmetra će nastati Seebeckov efekt. U sljedećim poglavljima je detaljno predstavljena metoda mjerenja Seebeckovog koeficijenta pri različitim temperaturama.

Cilj ovoga rada je razviti metodu mjerenja Seebeckovog koeficijenta pri temperaturama višim od sobne. Drugi je cilj rada razvijenom metodom izmjeriti Seebeckov koeficijent kvazikristala $d\text{-AlCoNi}$ na povišenim temperaturama.

U drugom je poglavlju predstavljena teorijska osnova o Seebeckovom efektu, ali i ostali termoelektrični efekti. Također, predstavljen je kvazikristal $d\text{-AlCoNi}$. Zatim je u trećem poglavlju predstavljena razvijena metoda i provedba eksperimenta. Bilo je potrebno razviti metodu mjerenja razlike potencijala, kontrolirati temperaturu, baždariti termometar, odrediti snagu na grijaču uzorka i pripremiti uzorak za eksperiment. U četvrtom su poglavlju predstavljeni rezultati mjerenja.

2 TEORIJSKA OSNOVA

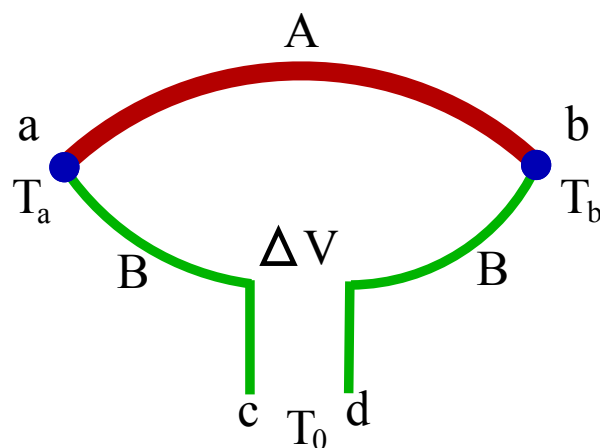
U ovom je poglavlju pobliže predstavljen Seebeckov efekt te ostali termoelektrični efekti. Također, predstavljen je dekadonalni kvazirkristal d -AlCoNi kojem smo mjerili Seebeckov koeficijent i dekadonalni kvazikristali općenito.

2.1 SEEBECKOV KOEFICIJENT

U uvodnom je dijelu spomenuto da je Thomas Johann Seebeck 1821. godine primijetio da se magnetska igla u kompasu otklanja ako joj se približi krug sastavljen od dva različita metala spojena na krajevima različitih temperatura. Taj se efekt naziva Seebeckov efekt. No, iako je Seebeck termoelektrični efekt otkrio sa zatvorenom petljom, kada se spominje Seebeckov efekt zamišlja se otvorena petlja kao što je prikazano na Slici 2.1.

Krivulja A koja spaja točke a i b predstavlja uzorak određenog vodljivog ili poluvodljivog materijala. Točke a i b predstavljaju spojeve uzorka A i žice B na temperaturama T_a i T_b redom. Pretpostavka je da su krajevi c i d na istoj temperaturi T_0 . Zbog različitog odziva dvaju materijala na temperaturni gradijent, na krajevima c i d inducira se razlika potencijala ΔV

$$\Delta V = V_c - V_d. \quad (1)$$



Slika. 2.1: Otvorena petlja sastavljena od dva različita materijala. Krivulja A koja spaja točke a i b predstavlja uzorak određenog vodljivog ili poluvodljivog materijala. Točke a i b predstavljaju spojeve uzorka A i žice B na temperaturama T_a i T_b redom. Pretpostavka je da su krajevi c i d na istoj temperaturi T_0 . Zbog različitog odziva dvaju materijala na temperaturni gradijent, na krajevima c i d inducira se razlika potencijala $\Delta V = V_c - V_d$.

Seebeckov koeficijent ili termoelektromotorna sila ili termostruja petlje definira se kao

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (2)$$

No, može se definirati i apsolutni Seebeckov koeficijent \mathbf{S} koji je jedinstvena fizikalna veličina za pojedini materijal. \mathbf{S} se definira kao

$$\vec{E} = \mathbf{S}\nabla T, \quad (3)$$

gdje je \vec{E} električno polje u materijalu, ∇T temperaturni gradijent, a \mathbf{S} apsolutni Seebeckov koeficijent. Električno polje i temperaturni gradijent su vektori pa je \mathbf{S} općenito tenzor drugog reda.

Pretpostavimo da su materijali sa Slike 2.1 izotropni i homogeni, tj. da im se tenzor \mathbf{S} reprezentira dijagonalnom matricom sa jednakim elementima na dijagonali. Tada je razlika potencijala na krajevima petlje jednaka

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_c - V_d \\ &= (V_c - V_a) + (V_a - V_b) + (V_b - V_d) \\ &= \int_a^c dV + \int_b^a dV + \int_d^b dV \\ &= \int_a^c \nabla V d\vec{s} + \int_b^a \nabla V d\vec{s} + \int_d^b \nabla V d\vec{s}. \end{aligned}$$

Kako je

$$\vec{E} = -\nabla V,$$

slijedi

$$\Delta V = -\int_a^c \vec{E} d\vec{s} - \int_b^a \vec{E} d\vec{s} - \int_d^b \vec{E} d\vec{s}.$$

Uvrštavajući izraz (3) i uzimajući u obzir pretpostavku o homogenosti i izotropnosti slijedi

$$\begin{aligned}
\Delta V &= - \int_a^c S_B \nabla T d\vec{s} - \int_b^a S_A \nabla T d\vec{s} - \int_d^b S_B \nabla T d\vec{s} \\
&= - \int_a^c S_B dT - \int_b^a S_A dT - \int_d^b S_B dT, \tag{4}
\end{aligned}$$

gdje su S_A i S_B Seebeckovi koeficijenti za dva različita materijala sa Slike 2.1. No, kako je temperatura T_0 na krajevima c i d jednaka, iz (4) slijedi

$$\begin{aligned}
\Delta V &= - \int_a^b S_B dT - \int_b^a S_A dT \\
&= \int_{T_b}^{T_a} (S_B - S_A) dT. \tag{5}
\end{aligned}$$

Primjećujemo da ΔV ne ovisi o raspodjeli temperature duž petlje, već ovisi samo o razlici Seebeckovih koeficijenata i razlici temperatura na spojevima. Također, važno je primijetiti da pri mjerenju Seebeckovog koeficijenta razlika temperatura $T_a - T_b$ ne smije biti velika jer termostruje općenito ovise o temperaturi pa u tom slučaju integral ne bi bio trivijalan ili bismo mjerili efektivne koeficijente S_{Aeff} i S_{Beff} .

Očito je, ako su S_A i S_B različiti, a nema razlike u temperaturi između spojeva, tj. ako je temperaturni gradijent $\nabla T = 0$, tada nema ni razlike potencijala na krajevima c i d . Drugim riječima, ako su dva različita materijala spojena kao na Slici 2.1 i ako je temperatura duž cijele otvorene petlje jednaka, razlika potencijala ΔV na krajevima a i b petlje bit će jednaka nuli.

Također, ako su S_B i S_A jednaki, tj. ako dva komada istog materijala spojimo u petlju kao na Slici 2.1, a duž petlje postoji temperaturni gradijent, tj. $\nabla T \neq 0$, nema razlike potencijala na krajevima c i d . To je očito iz konačnog izraza (5) jer ako vrijedi $S_B - S_A = 0$, integral po temperaturi će iščezavati i razlika potencijala ΔV na krajevima c i d bit će jednaka nuli.

No, ako vrijedi $S_B - S_A \neq 0$ i $\nabla T \neq 0$ integral u konačnom izrazu (5) općenito neće iščezavati i razlika potencijala ΔV na krajevima c i d bit će različita od nule. Drugim riječima, ako spojimo dva različita vodljiva ili poluvodljiva materijala u otvorenu petlju kao na Slici 2.1 i zagrijemo jedan od dva spoja a ili b , na krajevima c i d otvorene petlje inducirat će se razlika

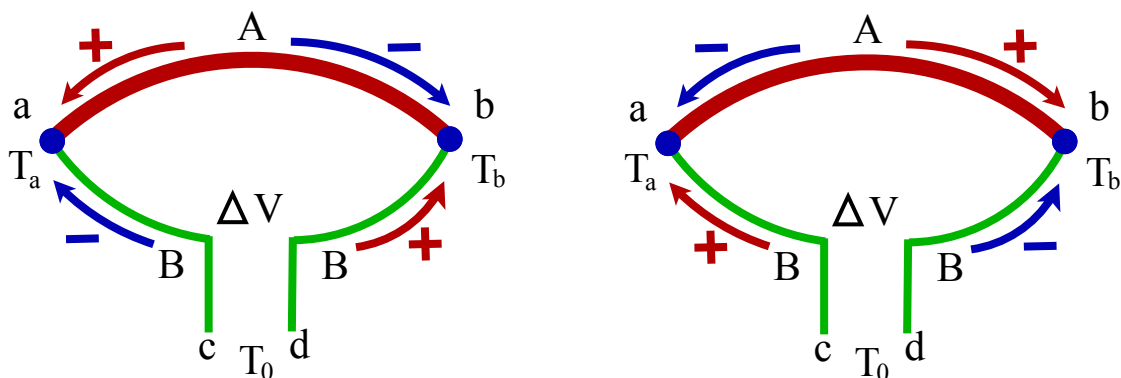
potencijala ΔV . Taj se efekt naziva Seebeckov efekt.

Raspravili smo o pojedinim slučajevima u kojima će se pojaviti, odnosno neće pojaviti, Seebeckov efekt. Dodatno valja raspraviti o slučajevima u kojima će predznak razlike potencijala ΔV biti negativan, odnosno pozitivan.

Svejedno je kako ćemo definirati razliku potencijala ΔV . Izrazom $\Delta V = V_c - V_d$ (1) smo pretpostavili da je potencijal V_c na kraju c viši od potencijala V_d na kraju d . Ako je u nekom danom slučaju potencijal V_d na kraju d viši od potencijala V_c na kraju c , računanjem ili mjerenjem dobit ćemo negativan iznos razlike potencijala ΔV , u suprotnom bit će pozitivan. Mogli smo birati i definiciju razlike potencijala ΔV kao

$$\Delta V = V_d - V_c.$$

U oba slučaja bi zaključci o smjeru kretanja nosioca naboja i odnosima potencijala V_c i V_d na krajevima c i d obzirom na omjer temperatura T_a i T_b na spojevima a i b bili isti. No, kako smo na početku definirali razliku potencijala ΔV izrazom (1), kroz raspravu o predznaku i smjeru struje ćemo zadržati početnu definiciju.



(a) Petlja i smjer struje za slučaj kada je razlika potencijala $\Delta V = V_c - V_d$ negativna.

(b) Petlja i smjer struje za slučaj kada je razlika potencijala $\Delta V = V_c - V_d$ pozitivna.

Slika. 2.2: Petlja i smjer struje za različite iznose Seebeckovih koeficijenata i različite omjere temperatura T_a i T_b na spojevima a i b .

Pretpostavimo da žica B ima Seebeckov koeficijent jednak nuli, tj. da je $S_B = 0$, a Seebeckov koeficijent uzorka A pozitivan, tj. da je $S_A > 0$. Ako je tada spoj a na višoj temperaturi od spoja b , tj. da je $T_a > T_b$ iz (5) slijedi da je ΔV negativan, tj. da će kraj d biti na višem po-

tencijalu od kraja c što je očito iz izraza (1). Kada bi krajevi c i d bili spojeni, odnosno kada bi se petlja zatvorila, struje pozitivnih i/ili negativnih naboja bi tekle u smjeru kako je prikazano na Slici 2.2a. Pozitivna struja bi tekla u smjeru obrnutom od kazaljke na satu, dok bi negativna struja tekla u smjeru kazaljke na satu. Isti rezultat bi bio i u slučaju da je Seebeckov koeficijent uzorka A negativan, tj. da je $S_A < 0$, a temperatura T_a na kraju a manja od temperature na kraju b , tj. da je $T_a < T_b$.

Pretpostavimo da žica B ima Seebeckov koeficijent jednak nuli, a Seebeckov koeficijent uzorka A negativan, tj. da je $S_A < 0$. Ako je tada spoj a na višoj temperaturi od spoja b , tj. da je $T_a > T_b$ iz (5) slijedi da je ΔV pozitivan, tj. da će kraj d biti na nižem potencijalu od kraja c . Kada bi se, uz ovakve pretpostavke, petlja zatvorila, struja pozitivnih naboja bi tekla u smjeru kazaljke na satu, dok bi struja negativnih naboja tekla u obrnutom smjeru kao što je prikazano na Slici 2.2b.

Po konvenciji se predznak Seebeckovog koeficijenta definira na slijedeći način

$$S = -\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1}. \quad (6)$$

2.1.1 SEEBECKOV KOEFICIJENT ZA METALE

Zamislimo komad metala duž kojega postoji temperaturni gradijent. Na kraju s višom temperaturom će srednja energija po elektronu biti veća od srednje energije po elektronu na hladnijem kraju.

Srednja energija po elektronu u metalu u kojem je gustoća stanja $g(E) \propto E^{\frac{1}{2}}$ je dana izrazom [1]

$$\bar{E}(T) = \frac{3}{5}E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 \right], \quad (7)$$

gdje je E_F Fermijeva energija. Iz (7) je očito da je energija po elektronu veća pri višim temperaturama, kako je i spomenuto poviše.

Elektroni s većom energijom difundiraju prema hladnijem kraju te se tako inducira razlika potencijala između toplijeg i hladnijeg kraja metala. Kako svaki elektron koji difundira doprinosi rastu potencijala na hladnijem kraju, svaki sljedeći elektron mora imati veću energiju da bi difundirao te se nakon dovoljno dugo vremena uspostavlja ravnoteža.

Promotrimo jedan elektron koji mora savladati razliku potencijala δV da bi difundirao iz područja temperature $T + \delta T$ u područje temperature T . Energija se tog elektrona smanji za $\delta E = \bar{E}(T - \delta T) - \bar{E}(T)$. Slijedi

$$-e\delta V = \bar{E}(T - \delta T) - \bar{E}(T). \quad (8)$$

Uvrštavajući izraz (7) u izraz (8), slijedi

$$\begin{aligned} -e\delta V &= \frac{3}{5}E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k}{E_F} \right)^2 (T + \delta T)^2 - 1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k}{E_F} \right)^2 T^2 \right] \\ -e\delta V &= \frac{\pi^2 k^2 T}{2E_F} \delta T, \end{aligned} \quad (9)$$

gdje smo zanemarili član uz $(\delta T)^2$. Konačno iz (9) slijedi

$$S = -\frac{\delta V}{\delta T} = \frac{\pi^2 k^2 T}{2eE_F}. \quad (10)$$

Seebeckov koeficijent (10) je izveden unutar Sommerfeldovog modela za metale te vrijedi samo za takozvane normalne metale kao što su natrij, kalij, aluminij i ostali.

Unutar Sommerfeldovog modela pretpostavlja se da su elektroni slobodni te da uvijek na zagrijanoj strani imaju veću prosječnu energiju. No, ta pretpostavka nije dobra u slučaju kada treba uzeti u obzir rasprišenje elektrona na ionima i fononima, odnosno pretpostavkom da su elektroni slobodni nije moguće predvidjeti predznak Seebeckovog koeficijenta. Slijedi model unutar klasične teorije koji uključuje rasprišenja elektrona.

Zamislimo dva susjedna područja vodiča različitih temperatura (Slika 2.3), toplo i hladno. Koncentracije elektrona unutar toplog i hladnog područja su n i n' redom. Širina toplog područja je l , a hladnog l' , što su upravo srednji slobodni putevi elektrona u pojedinom području. Dakle, polovica elektrona iz toplijeg područja će prelaziti u hladniji dio i polovica elektrona iz hladnijeg područja u topli dio. Srednja slobodna vremena elektrona u toplom i hladnom području su t i t' redom. Dakle, tok elektrona kroz jediničnu površinu dodirne plohe je

$$\Gamma = \frac{nl}{2t} - \frac{n'l'}{2t'}. \quad (11)$$

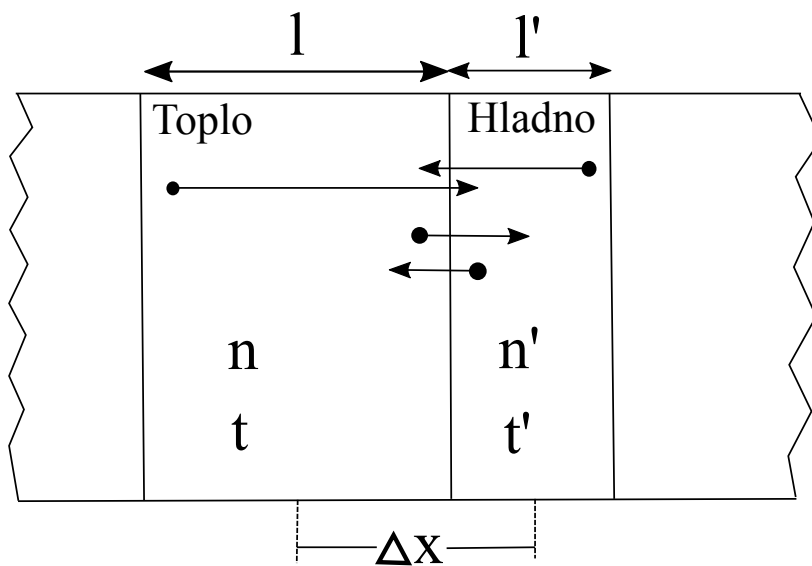
Aproksimiramo

$$\begin{aligned}
 n' &\approx n + \frac{dn}{dx}\Delta x, \\
 l' &\approx n + \frac{dl}{dx}\Delta x, \\
 t' &\approx n + \frac{dt}{dx}\Delta x, \\
 \Delta x &\approx l,
 \end{aligned}$$

ako zanemarimo kvadratne članove derivacija, slijedi

$$\Gamma \approx -\frac{l^2}{2t} \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) - \frac{nl}{2t} \left(\frac{\partial l}{\partial x} \right) + \frac{nl^2}{4t^2} \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right). \quad (12)$$

Očito je da ukupni tok elektrona ovisi o koncentraciji elektrona n , srednjem slobodnom putu l , srednjem slobodnom vremenu t i o njihovim ovisnostima o energiji [1].



Slika. 2.3: Skica toplog i hladnog područja unutar metala. Koncentracije elektrona unutar toplog i hladnog područja su n i n' redom. Širina toplog područja je l , a hladnog l' , što su upravo srednji slobodni putevi elektrona u pojedinom području. Skica je napravljena po uzoru na skicu iz literature [1].

Uzimajući u obzir procese raspršenja elektrona u ovisnosti o energiji, Mott i Jones su izveli izraz za Seebeckov koeficijent [1]

$$S \approx -\frac{\Pi^2 k^2 T}{3eE_F} x, \quad (13)$$

gdje je E_F Fermijeva energija, a x konstanta koja opisuje ovisnost transportnih parametara naboja o energiji. Izvedeni se izraz odnosi samo na metale u kojima elektroni ne mogu prelaziti iz jedne vrpce u drugu.

2.1.2 OSTALI TERMOELEKTRIČNI EFEKTI

Poznata su tri termoelektrična efekta. Uz Seebeckov postoje još Peltierov i Thomsonov efekt. Peltierov efekt je pojava emisije ili apsorpcije energije na spoju dvaju različitih vodljivih materijala uz prisutnost električne struje. Ovisno o Peltierovom koeficijentu i smjeru struje, spoj će se zagrijavati ili hladiti. Zbog toga se Peltierov efekt eksperimentalno lako razluči od Jouleove topline koja je neovisna o smjeru struje.

Toplina koja se na spoju apsorbira u jedinici vremena po površini poprečnog presjeka je jednaka

$$\frac{dQ}{dt} = \Pi_{AB} \vec{J} \hat{n}, \quad (14)$$

gdje je $\Pi_{AB} = \Pi_B - \Pi_A$, a Π_A i Π_B apsolutni Peltierovi koeficijenti dvaju materijala. \vec{J} je gustoća struje, a \hat{n} jedinični vektor okomit na poprečni presjek u smjeru iz materijala A prema materijalu B [2].

Thomsonov efekt je pojava emisije ili apsorpcije energije unutar homogenog vodiča duž kojega postoji temperaturni gradijent i kojim teče električna struja. Toplina koja se oslobodi u jedinici vremena po jedinici volumena je dana izrazom

$$\frac{dQ}{dt} = \rho J^2 - \mu \vec{J} \nabla T, \quad (15)$$

gdje je \vec{J} gustoća struje, ρ otpornost materijala, a μ Thomsonov koeficijent. Prvi član s desne strane u izrazu (15) je Jouleova toplina, a drugi član je Thomsonovo reverzibilno hlađenje, odnosno zagrijavanje. Po konvenciji, Thomsonov koeficijent μ je pozitivan ako vodič apsorbira energiju kada su temperaturni gradijent i gustoća struje paralelni.

Očito je da se Thomsonov koeficijent, za razliku od Seebeckovog i Peltierovog, može mjeriti neovisno za pojedini materijal. Kako su Thomsonov μ , Seebeckov S i Peltierov koeficijent Π vezani Kelvinovim relacijama [2]

$$\mu = T \frac{dS}{dT}, \quad (16)$$

$$\Pi = TS, \quad (17)$$

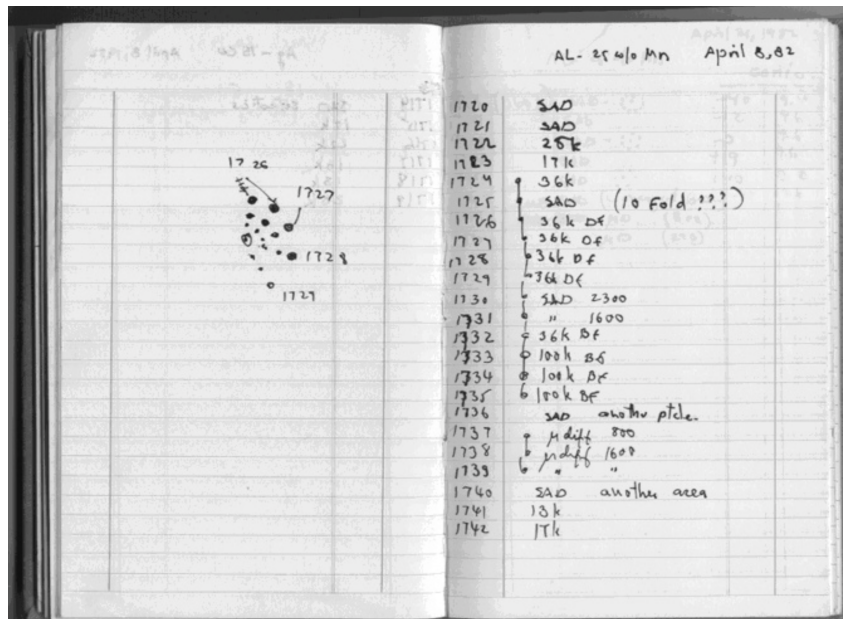
apsolutni Seebeckov i Peltierov koeficijent se mogu izračunati, ako je poznat Thomsonov koeficijent u ovisnosti o temperaturi od $T_0 = 0$ K do željene temperature. Tako je, naprimjer, Seebeckov koeficijent pri temperaturi T dan izrazom

$$S(T) = \int_0^T \frac{\mu(T')}{T'} dT'. \quad (18)$$

No, Thomsonov koeficijent nije jednostavno izmjeriti pri niskim temperaturama. Srećom, supravodiči imaju Seebeckov koeficijent jednak nuli pa se u paru s njima, također, može mjeriti apsolutni Seebeckov koeficijent.

2.2 DEKAGONALNI KVAZIKRISTALI

Prvi objavljeni rezultati o sintezi kvazikristala su objavljeni 1984. godine. Činjenica da postoji dugodosežno uređena a neperiodična krutnina je toliko iznenadila same njene tvorce da je dobiveni rezultat stajao 'u ladici' dobre dvije godine prije svog objavljivanja (Slika 2.4). Do tada su u svijetu kristalografije pojmovi periodičnosti i dugodosežne uređenosti predstavljali sinonime. Novodobiveni difraktogrami su prisilili Međunarodnu kristalografsku udruhu na redefiniranje pojma kristala. Ta nova definicija kaže da je kristal "... bilo koja krutnina s diskretnim difrakcijskim dijagramom.". A što je, u stvari, kvazikristal? Matematički točan opis kvazikristalne strukture definira je kao onu koju nije moguće opisati modulacijom neke osnovne strukture ili pak kao superpoziciju dviju ili više podstrukture. Na temelju kristalografskih ispitivanja sintetiziranih uzoraka kvazikristala, kvazikristal se može definirati i manje matematički egzaktnim načinom kao krutninu s dugodosežnim uređenjem (vidljivu kroz oštre difrakcijske maksimume) i s osima simetrije bilo petog, osmog, desetog ili dvanaestog reda. Obzirom na red osi njihove simetrije, kvazikristali se redom nazivaju ikozaedarskim, okto-, deka- i dodekagonalnim [5].



Slika. 2.4: Schechtmanova laboratorijska bilježnica u kojoj je prvi puta zabilježeno postojanje kvazikristalne strukture. Obratiti pažnju na datum u gornjem desnom kutu te na nevjericu kojom je popraćena mogućnost postojanja osi simetrije desetog reda [5].

Jedno od osnovnih neodgovorenih pitanja u fizici kvazikristala je utječe li kvaziperiodičnost atoma na fizikalna svojstva tvari i tvori nove pojave ili su neobična fizikalna svojstva posljedica kompleksnog razmještaja atoma bez obzira na kvaziperiodičnost. Za rasvjetljavanje ovoga pitanja, dekahonalni kvazikristali (*d*-QC) su od velikog značaja jer se njihova struktura može promatrati kao periodično poslagane kvaziperiodične ravnine. Dakle, dekahonalni kvazikristali su dvodimenzionalni kvazikristali kojima je struktura periodična u smjeru okomitom na kvaziperiodične ravnine. Posljedično, svojstva se dekahonalnih kvazikristala mogu promatrati u kvaziperiodičnim i u periodičnom kristalografskom smjeru istog uzorka. Strukturna anizotropija dekahonalnih kvazikristala rezultira anizotropnim magnetskim, električnim, termalnim i termoelektričnim svojstvima [3].

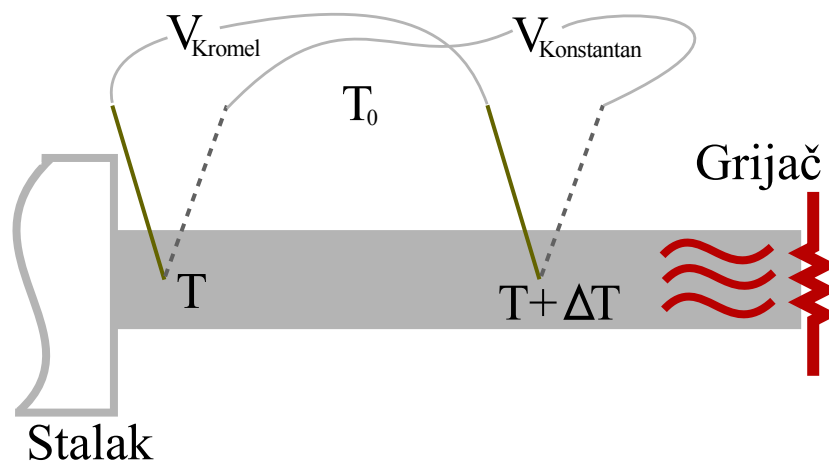
3 PROVEDBA EKSPERIMENTA

Mjerenje se Seebeckovog koeficijenta može izvršiti na više različitih načina. U ovom poglavlju je detaljno prikazana i objašnjena metoda koju smo koristili. Za mjerenje Seebeckovog koeficijenta uzorka koristili smo dva termočlanaka sastavljena od dva različita materijala. Koristili smo ih za mjerenje razlike temperature i razlike napona na dvije točke. Zbog toga, apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka je izražen preko dvaju napona na elementima termočlanaka, ali i preko apsolutnih Seebeckovih koeficijenata tih dvaju materijala.

Također, u ovom poglavlju je opisan uzorak d -AlCoNi i njegova priprava te postupak i rezultati baždarenja platinskog termometra Pt100.

3.1 METODA

Skica uzorka, termočlanaka i grijača je dana na Slici 3.1. Na uzorku su spojena dva termočlanaka sastavljena od dva različita materijala, konstantana i kromela. Termočlanak od kromela i konstantana je jedan od termočlanaka s najvećom osjetljivošću na razliku temperature zbog velike razlike u apsolutnim Seebeckovim koeficijentima. Konstantan je legura bakra (55%) i nikla (45%), a kromel je legura nikla (90%) i kroma (10%).



Slika. 3.1: Skica uzorka. Na jednom kraju uzorka je zalijepljen grijač, otpornik otpora 100Ω . Drugi kraj uzorka je zalijepljen na stalak zbog odvođenja topline s uzorka. Jedan termočlanak je spojen na uzorak uz kraj koji je zalijepljen na stalak, a drugi termočlanak je spojen dovoljno daleko od prvog termočlanaka zbog što boljeg signala te dovoljno daleko od grijača zbog uspostavljanja homogenog toplinskog toka.

Na jednom kraju uzorka je zalijepljen grijač, otpornik otpora 100Ω , koji služi za zagrijavanje uzorka te proizvodnju temperaturnog gradijenta duž uzorka. Drugi kraj uzorka je zalijepljen na stalak radi odvođenja topline. Pretpostavka je da je stalak stalne temperature i da ima dovoljno velik toplinski kapacitet da prima toplinu s uzorka bez zagrijavanja. Tako je jedan kraj uvijek iste temperature kao i stalak, a drugi, u slučaju uključenog grijača, zagrijan i duž uzorka je uspostavljen temperaturni gradijent.

Jedan termočlanak je spojen na uzorak uz kraj koji je zalijepljen na stalak, a drugi je termočlanak spojen dovoljno daleko od prvog termočlanka zbog što boljeg signala te dovoljno daleko od grijača zbog uspostavljanja homogenog toplinskog toka.

Ovakvom je kombinacijom termočlanaka zadovoljen zahtjev da se razlika temperature i razlika potencijala mjeri u istim točkama na uzorku.

Za izračun apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka je dovoljno izmjeriti razliku potencijala na granama kromela i granama konstantana što je prikazano u slijedećem izvodu. No, u tom slučaju je neophodno poznavati i apsolutne Seebeckove koeficijente kromela i konstantana.

Razlika potencijala na granama kromela u slučaju uspostavljenog temperaturnog gradijenta duž uzorka, odnosno kada kroz grijač teče struja, je dana izrazom

$$\begin{aligned} V_{Kromel} &= -S_{Kromel}(T + \Delta T - T_0) - S_{Uzorak}(T - (T + \Delta T)) - S_{Kromel}(T_0 - T) \\ &= -\Delta T S_{Kromel} + \Delta T S_{Uzorak} \\ &= \Delta T (S_{Uzorak} - S_{Kromel}), \end{aligned} \quad (19)$$

gdje je S_{Kromel} apsolutni Seebeckov koeficijent kromela, T temperatura hladnijeg kraja uzorka, ΔT temperaturna razlika između točaka na kojima su spojeni termočlanci, T_0 temperatura okoline, a $S_{Konstantan}$ apsolutni Seebeckov koeficijent konstantana.

Analogno izrazu (19) za razliku potencijala na granama kromela, razlika potencijala na granama konstantana je dana izrazom

$$V_{Konstantan} = \Delta T (S_{Uzorak} - S_{Konstantan}). \quad (20)$$

Oduzimajući izraze (19) i (20) slijedi

$$\begin{aligned} V_{Kromel} - V_{Konstantan} &= \Delta T (S_{Konstantan} - S_{Kromel}) \\ \Delta T &= \frac{V_{Kromel} - V_{Konstantan}}{S_{Konstantan} - S_{Kromel}}. \end{aligned} \quad (21)$$

Što je upravo izraz za razliku temperature na uzorku između točaka na kojima su spojeni termočlanci.

Zbrajajući izraze (19) i (20) slijedi

$$\begin{aligned} V_{Kromel} + V_{Konstantan} &= 2\Delta T S_{Uzorak} - \Delta T S_{Kromel} - \Delta T S_{Konstantan} \\ V_{Kromel} + V_{Konstantan} &= 2\Delta T S_{Uzorak} - \Delta T (S_{Kromel} + S_{Konstantan}) \\ 2\Delta T S_{Uzorak} &= V_{Kromel} + V_{Konstantan} + \Delta T (S_{Kromel} + S_{Konstantan}) \\ S_{Uzorak} &= \frac{1}{2}(S_{Kromel} + S_{Konstantan}) + \frac{1}{2} \frac{V_{Kromel} + V_{Konstantan}}{\Delta T}. \end{aligned} \quad (22)$$

Uvrštavajući izraz za razliku temperature (21) u jednadžbu (22) i uzimajući u obzir oznake

$$\begin{aligned} V_{Kromel} &\equiv V_1, \\ V_{Konstantan} &\equiv V_2, \\ S_{Kromel} &\equiv S_1, \\ S_{Konstantan} &\equiv S_2, \\ S_{Uzorak} &\equiv S_U, \end{aligned}$$

slijedi

$$\begin{aligned} S_U &= \frac{1}{2} \frac{(S_1 + S_2)(V_1 - V_2)}{V_1 - V_2} + \frac{1}{2} \frac{(V_1 + V_2)(S_2 - S_1)}{V_1 - V_2} \\ &= \frac{1}{2} \frac{S_1 V_1 + S_2 V_1 - S_1 V_2 - S_2 V_2 + S_2 V_1 + S_2 V_2 - S_1 V_1 - S_1 V_2}{V_1 - V_2} \\ &= \frac{2S_2 V_1 - 2S_1 V_2}{2(V_1 - V_2)} \\ S_U &= \frac{S_2 V_1 - S_1 V_2}{V_1 - V_2} = \frac{S_{Konstantan} V_{Kromel} - S_{Kromel} V_{Konstantan}}{V_{Kromel} - V_{Konstantan}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Iz (23), (21) i definicije Seebeckovog koeficijenta (6) slijedi izraz za razliku potencijala ΔV između točaka na kojima su spojeni termočlanci

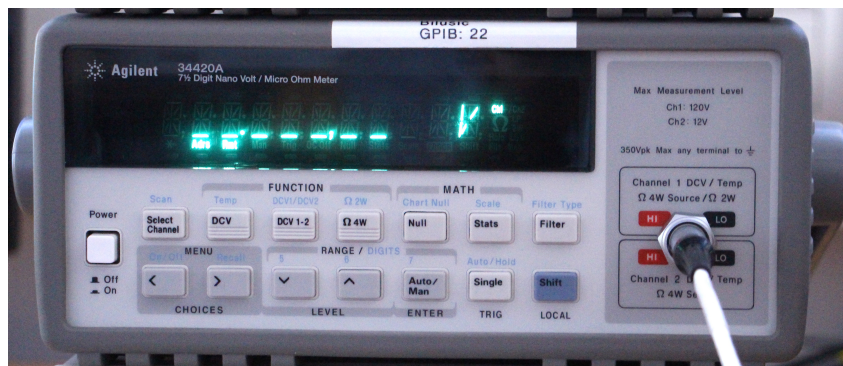
$$\Delta V = -S_U \Delta T. \quad (24)$$

Dakle, najvažnija tri izraza za mjerenje Seebeckovog koeficijenta su (21), (23) i (24)

$$\begin{aligned} S_U &= \frac{S_2 V_1 - S_1 V_2}{V_1 - V_2}, \\ \Delta T &= \frac{V_1 - V_2}{S_2 - S_1}, \\ \Delta V &= -S_U \Delta T. \end{aligned} \quad (25)$$

3.2 METODA MJERENJA RAZLIKE POTENCIJALA

Razlike potencijala V_{Kromel} i $V_{Konstantan}$ na granama kromela i konstantana mjerili smo nanovoltmetrom Agilent 34420A (Slika 3.2) koji ima dva kanala za mjerenje napona. Maksimalna rezolucija oba kanala nanovoltmetra je 0.1 nV. Iznose smo napona prikupljali preko programskog paketa LabVIEW. Koristili smo gotove podprograme za očitavanje napona i mijenjanje kanala na uređaju.



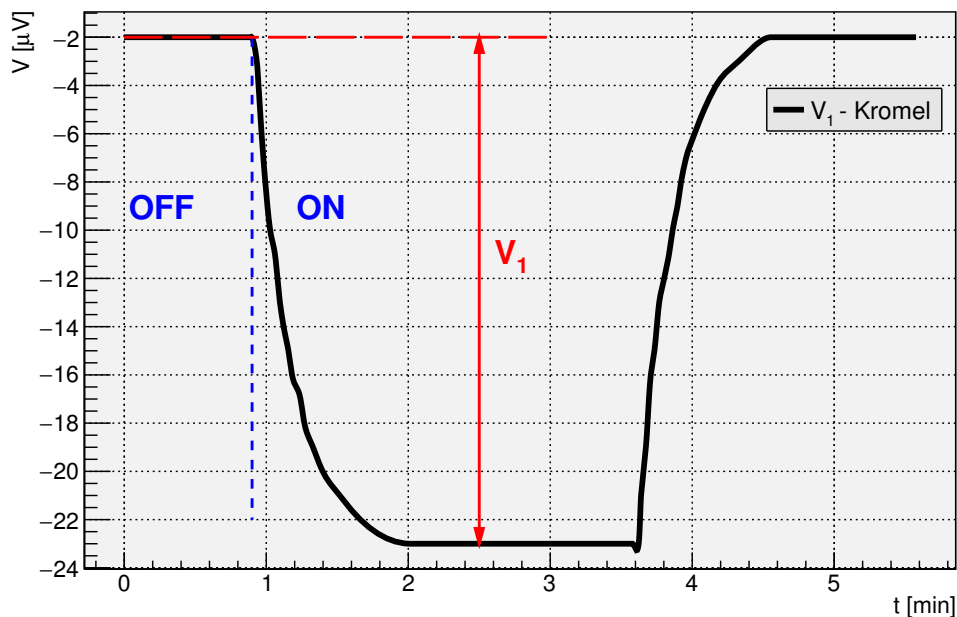
Slika. 3.2: Nanovoltmetar Agilent 34420A kojim smo mjerili razlike potencijala na granama kromela i konstantana. Maksimalna rezolucija ovog uređaja je 0.1 nV.

Kao što je vidljivo u izrazima za izračun Seebeckovog koeficijenta uzorka (25) preko razlike potencijala na granama konstantana i kromela, potrebno je izmjeriti razliku potencijala na granama kada je duž uzorka uspostavljen temperaturni gradijent. Zbog vanjskih podražaja i nesavršenosti sustava, mjerili smo razliku potencijala na oba kanala u slučaju isključenog i uključenog grijača te ih oduzimali. Tako je uklonjen jedan od potencijalnih izvora pogreške u konačnom rezultatu.

Primjer vremenske ovisnosti, u slučaju kada je grijač isključen (OFF) i uključen (ON), razlike potencijala V_{Kromel} na granama kromela je dan na Grafu 4.2. Prvih 0.9 minuta je grijač isključen (OFF-dio, lijevo od plave isprekidane crte). Grijač bismo uključili tek kada bi ovisnost razlike potencijala na granama kromela zadovoljila zadane uvjete. Drugim riječima, grijač ostaje isključen za svaku temperaturu dok se razlika potencijala na granama kromela ne stabilizira. Uvjete stabilizacije za razliku potencijala na granama kromela zadali smo na standardnoj devijaciji σ i nagibu napona a za 30 izmjerenih vrijednosti. Nagib razlike potencijala a za 30 izmjerenih vrijednosti računali smo metodom najmanjih kvadrata. Iznosi zadanih uvjeta su

$$\begin{aligned}\sigma_{V_{Kromel}} &= 3 \times 10^{-2} \mu\text{V}, \\ a_{V_{Kromel}} &= 1 \times 10^{-3} \frac{\mu\text{V}}{\text{s}}.\end{aligned}\tag{26}$$

Kada bi se uvjeti stabilizacije zadovoljili, spremali bismo srednju vrijednost razlike potencijala na kromel granama V_1^{OFF} 30 mjerenja i pripadajuću standardnu devijaciju srednje vrijednosti σ_1^{OFF} nakon toga bismo kroz grijač pustili električnu struju te bi se uzorak zagrijavao. Iz Grafa 4.2 je očito da napon na kromel granama raste u negativnom smjeru te se stabilizira. Kroz grijač smo puštali električnu struju dokle god napon ne bi zadovoljio uvjete stabilizacije za slučaj uključenog grijača. Zadali smo iste uvjete za stabilizaciju u slučaju uključenog grijača kao u slučaju isključenog grijača (26). Nakon što bi se razlika potencijala stabilizirala, spremili bismo srednju vrijednost V_1^{ON} 30 mjerenja i pripadajuću standardnu devijaciju srednje vrijednosti σ_1^{ON} te isključili grijač. Nakon isključivanja grijača, razlika potencijala bi se ponovno stabilizirala blizu nule kao što je vidljivo na Grafu 4.2 nakon 3.5 min.



Graf. 3.1: Primjer vremenske ovisnosti, u slučaju kada je grijač isključen (OFF) i uključen (ON), razlike potencijala V_{Kromel} na granama kromela. Zbog vanjskih podražaja i nesavršenosti sustava, mjerili smo razliku potencijala na oba kanala u slučaju isključenog i uključenog grijača te ih oduzimali. Tako je uklonjen jedan od potencijalnih izvora pogreške u konačnom rezultatu. Prvih 0.9 minuta je grijač isključen (OFF-dio, lijevo od plave isprekidane crte). Grijač smo uključivali nakon što bi se razlika potencijala na granama kromela stabilizirala. Očito je, nakon uključenog grijača, razlika potencijala na granama kromela raste u negativnom smjeru.

Iz izraza (23) je očito da polove nanovoltmetra na granama kromela i konstantana možemo birati po volji. Jedini uvjet je da na istom termočlanku budu spojeni polovi istog predznaka dvaju kanala. Drugim riječima, zamjena $V_1 \leftrightarrow V_2$ u izrazu (23) ne mijenja predznak Seebeckovog koeficijenta uzorka S_U , tj. izraz (23) je invarijantan na zamjenu $V_1 \leftrightarrow V_2$. No, razlika temperature ΔT između točaka gdje su spojeni termočlanci nije invarijantna na zamjenu $V_1 \leftrightarrow V_2$. Dakle, ako pogrešno spojimo polove nanovoltmetra, izračunat ćemo pogrešnu vrijednost za razliku temperature do na predznak. Kako bismo to izbjegli, poštivali smo konvenciju, odnosno definiciju Seebeckovog koeficijenta (6). Iz definicije (6) i izvoda (19) je očito da pozitivni polovi nanovoltmetra trebaju biti spojeni na termočlanku spojenom na rubu uzorka uz stalak, a negativni polovi na termočlanku spojen na sredinu uzorka, bliže grijaču.

Iz Grafa 4.2 je očito da je razlika potencijala negativna kada je grijač uključen. Dakle, kako je po definiciji ΔT pozitivan jer smo definirali da je temperatura uzorka bliže grijaču $T + \Delta T$, iz

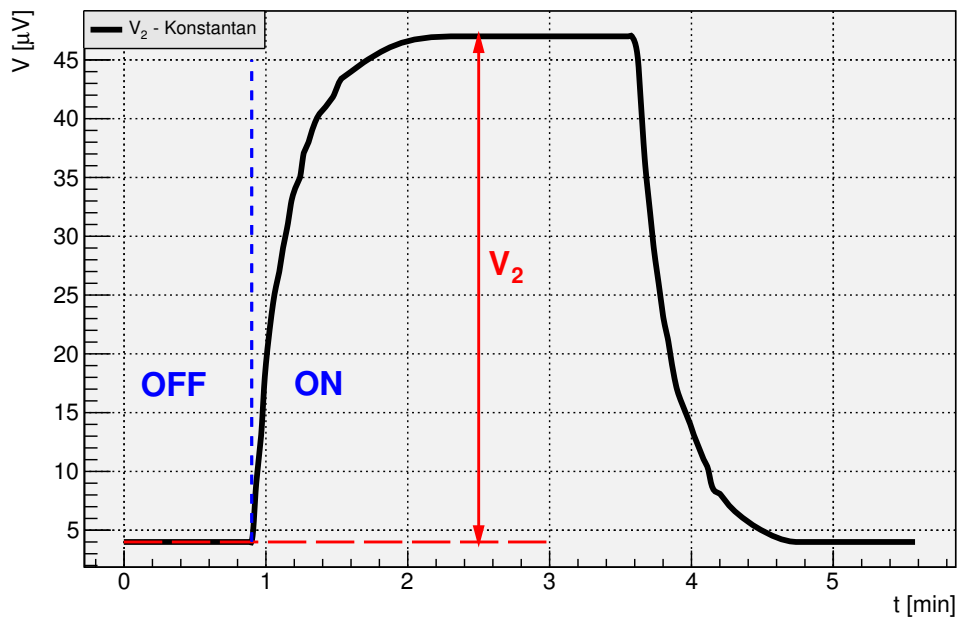
izraza (19) se da zaključiti da je $S_U - S_{Kromel}$, također, negativno, tj. da je $S_U < S_{Kromel}$.

Primjer vremenske ovisnosti, u slučaju kada je grijač isključen (OFF) i uključen (ON), razlike potencijala $V_{Konstantan}$ na granama konstantana je dan na Grafu 4.3. Metoda mjerenja razlike potencijala na granama konstantana je analogna metodi mjerenja razlike potencijala na granama kromela. Grijač je isključen dok se ne zadovolje uvjeti stabilizacije razlike potencijala na granama konstantana i uvjeti stabilizacije razlike potencijala na granama kromela. Zadali smo iste uvjete za obe grane i za oba slučaja stanja grijača (26).

Iz Grafa 4.3 je očito da, u slučaju uključenog grijača, razlika potencijala raste te se stabilizira. Za razliku od razlike potencijala na kromel granama, napon na konstantan granama je pozitivan. Dakle, iz izraza (19) se da zaključiti da je $S_U - S_{Konstantan}$, također, pozitivno, tj. da je $S_U > S_{Konstantan}$.

Dakle, već sada možemo naslutiti da očekujemo da se Seebeckov koeficijent dekalnog kvazikristala $d\text{-AlCoNi}$ u smjeru *bis* nalazi u intervalu između $S_{Konstantan}$ i S_{Kromel} , tj. da vrijedi

$$S_U \in \langle S_{Konstantan}, S_{Kromel} \rangle. \quad (27)$$



Graf. 3.2: Primjer vremenske ovisnosti, u slučaju kada je grijač isključen (OFF) i uključen (ON), razlike potencijala $V_{Konstantan}$ na granama konstantana. Metoda mjerenja razlike potencijala na granama konstantana je analogna metodi mjerenja razlike potencijala na granama kromela. Grijač je isključen dok se ne zadovolje uvjeti stabilizacije razlike potencijala na granama konstantana i uvjeti stabilizacije razlike potencijala na granama kromela. Zadali smo iste uvjete za obe grane i za oba slučaja stanja grijača (26).

Vrijeme potrebno da se razlike potencijala na granama kromela i konstantana stabiliziraju i da se ponovno stabiliziraju dok je grijač uključen je između 6 i 12 minuta, ovisno o iznosu električne struje koja prolazi kroz grijač, tj. o snazi koja se disipira na grijaču.

Nakon obe stabilizacije (slučajevi ON i OFF), $V_{i=1,2}$ izračunali bismo na slijedeći način

$$V_{i=1,2} = V_{i=1,2}^{ON} - V_{i=1,2}^{OFF}, \quad (28)$$

gdje je $V_{i=1,2}^{ON}$ srednja vrijednost 30 izmjerenih vrijednosti stabilizirane razlike potencijala na granama kromela, odnosno konstantana, za slučaj kada je grijač uključen, $V_{i=1,2}^{OFF}$ srednja vrijednost 30 izmjerenih vrijednosti stabilizirane razlike potencijala na granama kromela, odnosno konstantana, za slučaj kada je grijač isključen. Izračunate vrijednosti $V_{i=1,2}$ smo uvrštavali u izraze (25) te izračunavali Seebeckov koeficijent uzorka S_U , razliku temperature ΔT između spojeva termočlanaka i razliku potencijala ΔV između spojeva termočlanaka. Za temperaturu pri kojoj bismo izmjerili Seebeckov koeficijent S_U uzimali smo

$$T = T_{Pt100} + \frac{\Delta T}{2}, \quad (29)$$

gdje je T_{Pt100} temperatura izmjerena platinskim termometrom Pt100, a ΔT razlika temperature između spojeva termočlanaka na uzorku.

Standardnu devijaciju srednje vrijednosti $V_{i=1,2}^{ON,OFF}$ računali smo pomoću izraza

$$\sigma_{1,2}^{ON,OFF} = \sqrt{\sum_{j=1}^{30} \frac{(V_{j,i=1,2}^{ON,OFF} - V_{i=1,2}^{ON,OFF})^2}{30^2}}, \quad (30)$$

gdje su $V_{j=1,\dots,30,i=1,2}^{ON,OFF}$ 30 izmjerenih vrijednosti razlike potencijala na granama kromela, odnosno konstantana u slučaju uključenog, odnosno isključenog grijača.

Standardnu devijaciju izvedene veličine $V_{1,2}$ računali smo pomoću izraza

$$\sigma_{1,2} = \sqrt{(\sigma_{1,2}^{ON})^2 + (\sigma_{1,2}^{OFF})^2}. \quad (31)$$

Standardnu devijaciju raspodjele 30 mjerenja razlike potencijala za obe grane, na kojoj smo zadali uvjet stabilizacije računali smo pomoću izraza

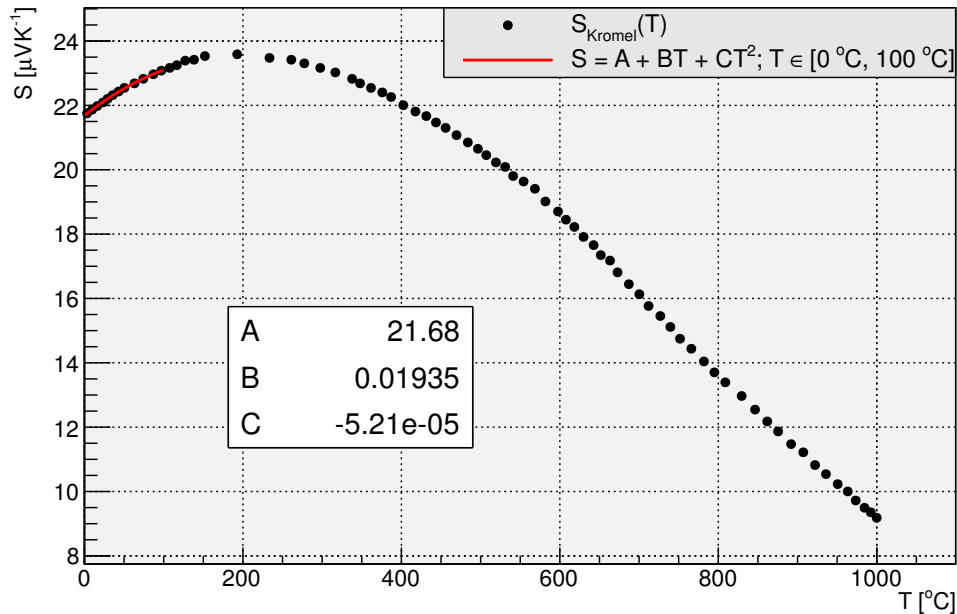
$$\sigma_{1,2}^{ON,OFF} = \sqrt{\sum_{j=1}^{30} \frac{(V_{j,i=1,2}^{ON,OFF} - V_{i=1,2}^{ON,OFF})^2}{30}}. \quad (32)$$

3.3 SEEBECKOVI KOEFICIJENTI KROMELA I KONSTANTANA

Razvijenom je metodom za izračun apsolutnog Seebeckovog koeficijenta (23) neophodno poznavanje apsolutnih Seebeckovih koeficijenata kromela i konstantana, S_{Kromel} i $S_{Konstantan}$. Apsolutne Seebeckove koeficijente kromela i konstantana preuzeli smo iz knjige "*Theory and Practice of Thermoelectric Thermometry*" [6]. Kako je temperaturna ovisnost koeficijenata dana u obliku grafova, morali smo prije digitalizirati podatke u obliku tablice. Nakon digitaliziranja, prikazali smo podatke u grafičnom obliku te metodom najmanjih kvadrata odabrali funkciju koja opisuje temperaturnu ovisnost Seebeckovih koeficijenata kromela i konstantana.

Digitalizirani podaci temperaturne ovisnosti apsolutnih Seebeckovih koeficijenata kromela i konstantana su prikazani na Grafu 3.3 za kromel i Grafu 3.4 za konstantan. Također su prikazane i funkcije odabrane metodom najmanjih kvadrata koje opisuju temperaturnu ovisnost

apsolutnih Seebeckovih koeficijenata na temperaturnom intervalu unutar kojega smo mjerili apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka, $T \in [0 \text{ }^\circ\text{C}, 100 \text{ }^\circ\text{C}]$.

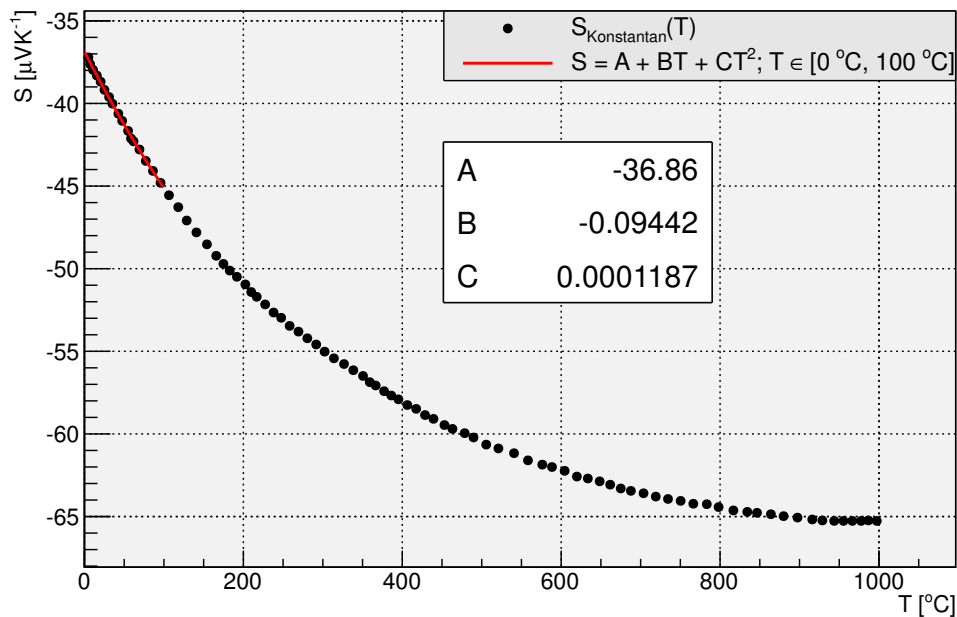


Graf. 3.3: Digitalizirani podaci temperaturne ovisnosti apsolutnog Seebeckovog koeficijenta kromela. Crvenom bojom je prikazana odabrana funkcija kojom opisujemo temperaturnu ovisnost Seebeckovog koeficijenta. Odabrana funkcija je polinom drugog stupnja, a koeficijente polinoma izračunali smo metodom najmanjih kvadrata.

Pomoću programskog paketa *root*, metodom najmanjih kvadrata izračunali smo koeficijente polinoma drugog stupnja A , B i C u obliku

$$S(T) = A + BT + CT^2 \quad (33)$$

koji opisuje temperaturnu ovisnost apsolutnog Seebeckovog koeficijenta kromela. Isti smo oblik funkcije koristili i za opis temperaturne ovisnosti apsolutnog Seebeckovog koeficijenta konstantana.



Graf. 3.4: Digitalizirani podaci temperaturne ovisnosti apsolutnog Seebeckovog koeficijenta konstantana. Crvenom bojom je prikazana odabrana funkcija kojom opisujemo temperaturnu ovisnost Seebeckovog koeficijenta. Odabrana funkcija je polinom drugog stupnja, a koeficijente polinoma izračunali smo metodom najmanjih kvadrata.

Izračunati koeficijenti polinoma za pojedini materijal prikazani su na Grafu 3.3 za kromel i Grafu 3.4 za konstantan. Koeficijenti su

$$A = 21.68 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}},$$

$$B = 0.01935 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}^\circ\text{C}},$$

$$C = -5.21 \times 10^{-5} \frac{\mu\text{V}}{\text{K}^\circ\text{C}^2},$$

za kromel, a

$$A = -36.86 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}},$$

$$B = -0.09442 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}^\circ\text{C}},$$

$$C = 1.187 \times 10^{-4} \frac{\mu\text{V}}{\text{K}^\circ\text{C}^2},$$

za konstantan.

Dakle, apsolutne Seebeckove koeficijente kromela i konstantana opisujemo funkcijama

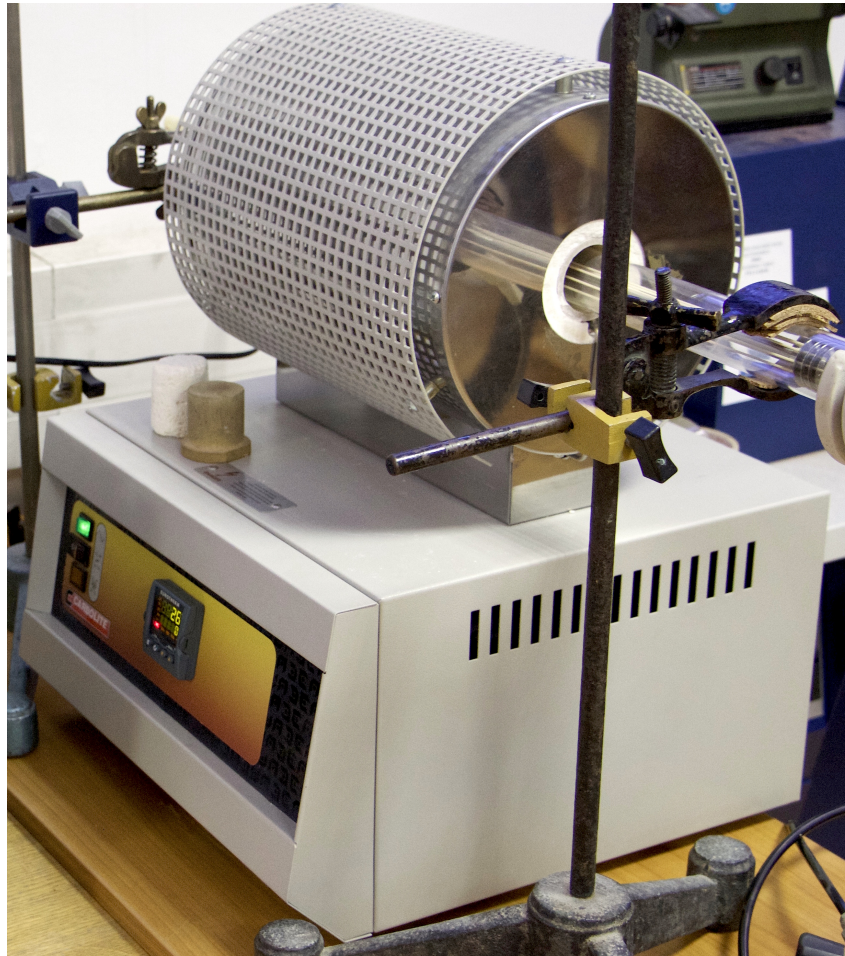
$$\begin{aligned} S_{Kromel}(T) &= 21.68 + 0.01935T - 5.21 \times 10^{-5}T^2 \quad \left[\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}\right] \\ S_{Konstantan}(T) &= -36.86 - 0.01935T + 1.187 \times 10^{-4}T^2 \quad \left[\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}\right] \end{aligned} \quad (34)$$

i takve uvrštavamo u izraze (25) te izračunavamo apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka na određenim temperaturama, razliku potencijala i razliku temperature između točaka gdje su spojeni termočlanci.

3.4 KONTROLA TEMPERATURE

Temperaturu smo uzorka kontrolirali pomoću peći Carbolite MTF (Slika 3.3) preko programskog paketa LabVIEW. Peć ima ugrađen kontroler Eurotherm 3216. Kombinirali smo gotove podprograme za unos i ispis određenih varijabli predviđenih od proizvođača peći. Neke od tih varijabli su zadana temperatura, brzina promjene zadane temperature u peći, PID parametri i ostale. Peć nema sustav hlađenja pa temperaturu kontrolira samo pomoću grijača tako da je namjenjena za kontrolu temperatura iznad sobne.

Kao što je spomenuto, peć se može kontrolirati preko programskog paketa LabVIEW. Na kućištu kontrolera se nalazi glavni dio peći u obliku cilindra. Unutar cilindra se nalazi grijač i termometar peći. Također, kroz cilindar prolazi cijev promjera $d = 38$ mm koja se proteže od jedne do druge baze cilindra. Na sredini te cijevi peć zagrijava atmosferu na zadanu temperaturu.



Slika. 3.3: Carbolite MTF. Peć kojom smo kontrolirali temperaturu uzorka. Na kućištu kontrolera se nalazi glavni dio peći u obliku cilindra. Unutar cilindra se nalazi grijač i termometar peći. Također, kroz cilindar prolazi cijev promjera oko $d = 38$ mm koja se proteže od jedne do druge baze cilindra. Na sredini te cijevi peć zagrijava atmosferu na zadanu temperaturu.

Iz teorije kontrole slijedi da je PID kontroler općenito najrobustniji algoritam kontrole proizvoljnog sustava. Tako naša peć ima dvije opcije kontrole: PID i takozvanu On/Off. Mi smo koristili PID kontroler. PID (P-proporcionalno, I-integral, D-derivacija) kontroler je upravljački mehanizam koji ima široku primjenu u industriji i robotici. Algoritam PID kontrolera je jednak

$$u(t) = k_P e(t) + k_I \int_0^t e(\tau) d\tau + k_D \frac{de(t)}{dt}, \quad (35)$$

gdje je $u(t)$ ulazni signal u sustav (izlazni signal kontrolera), $e(t)$ razlika između očitane vrijednosti određene veličine sustava i zadane, dt je vrijeme trajanja jednog koraka i ovisi o brzini procesora i zahtjevima algoritma, k_P , k_I i k_D su konstante koje se u najopćenitijem slučaju određuju metodom pokušaja i pogreške uz početni uvjet da vrijedi $k_P : k_I : k_D = 100 : 10 : 1$ što se do sada pokazalo kao najbolji omjer za prvi pokušaj. Naravno, omjer i vrijednosti konstanti

ovise o sustavu i veličinama koje se kontroliraju. No, poznato je kako promjena i relativan odnos pojedine konstante u odnosu na druge mijenja izgled krivulje približavanja vrijednosti zadanoj pa se može razviti algoritam kojim bi se vršile korekcije na konstante. Tako je i proizvođač kontrolera Eurotherm 3216 razvio algoritam za samoodređivanje PID parametara. Taj smo algoritam iskoristili i procijenjene PID parametre postavili kao zadane za kontrolu temperature u našem eksperimentu. Procijenjene vrijednosti su

$$k_P = 8.73427,$$

$$k_I = 128.736,$$

$$k_D = 21.456.$$

Član koji proporcionalno ovisi o $e(t)$ ovisi samo o trenutnoj razlici između referentne i trenutne vrijednosti. I-član, koji ovisi o sumi $e(t)$, odnosno akumulaciji greške kroz prošlost, doprinosi robusnosti sustava na nepredviđene vanjske podražaje. D-član, koji ovisi o trenutnoj promjeni razlike $e(t)$, doprinosi da se sustav pripremi za nadolazeći podražaj jer predviđa buduću promjenu od $e(t)$. No, u slučaju naše peći D-član može biti problematičan kada se zadaje viša temperatura pa pregrijati uzorak. Zbog toga valja biti oprezan pri mijenjanju zadane temperature.

Ovako zadanim PID parametrima, peć je održavala temperaturu u sredini cijevi sa standardnom devijacijom od $\sigma \approx 0.03$ °C.

Kako je cilj rada izmjeriti apsolutni Seebeckov koeficijent d -AlCoNi kvazikristala, pomoću peći smo održavali temperature uzorka na rasponu od $T = 25$ °C do $T = 100$ °C s korakom od $\Delta T = 0.5$ °C. Promjene smo temperature vršili brzinom od $\frac{dT}{dt} = 0.01$ °C/s. Na svakom smo temperaturnom koraku zadržavali temperaturu uzorka dok se nije izvršilo mjerenje Seebeckovog koeficijenta.

Mjerenje koeficijenta pri jednoj određenoj temperaturi je trajalo od 7 do 15 minuta ovisno o snazi grijača na uzorku.

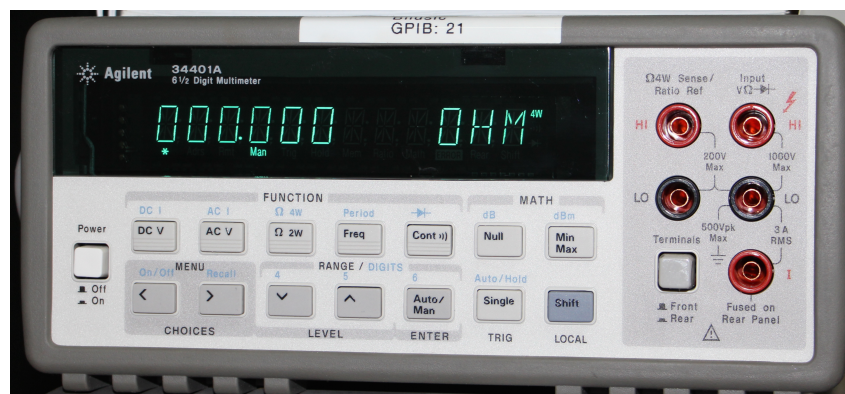
3.5 BAŽDARENJE PLATINSKOG TERMOMETRA Pt100

Za mjerenje Seebeckovog koeficijenta pri različitim temperaturama neophodno je paralelno mjeriti i apsolutnu temperaturu uzorka, odnosno okoline uzorka, tj. poznavati srednju apso-

lutnu temperaturu uzorka pri kojoj je izmjeren Seebeckov koeficijent.

Kako peć kojom kontroliramo temperaturu atmosfere oko uzorka ima termometar, možemo uzeti očitane apsolutne temperature peći kao temperaturu uzorka. To možemo uzeti ako pretpostavimo da je temperatura atmosfere unutar peći jednaka temperaturi njenog termometra. Također, da bi takva pretpostavka mogla biti dobra, uvjet je da se dovoljno dugo čeka na stabilizaciju temperature atmosfere.

Bez obzira, mi smo mjerili temperaturu atmosfere unutar peći platinskim termometrom Pt100 postavljenim na stalku. No, prije mjerenja Seebeckovog koeficijenta baždari smo termometar na stalku.



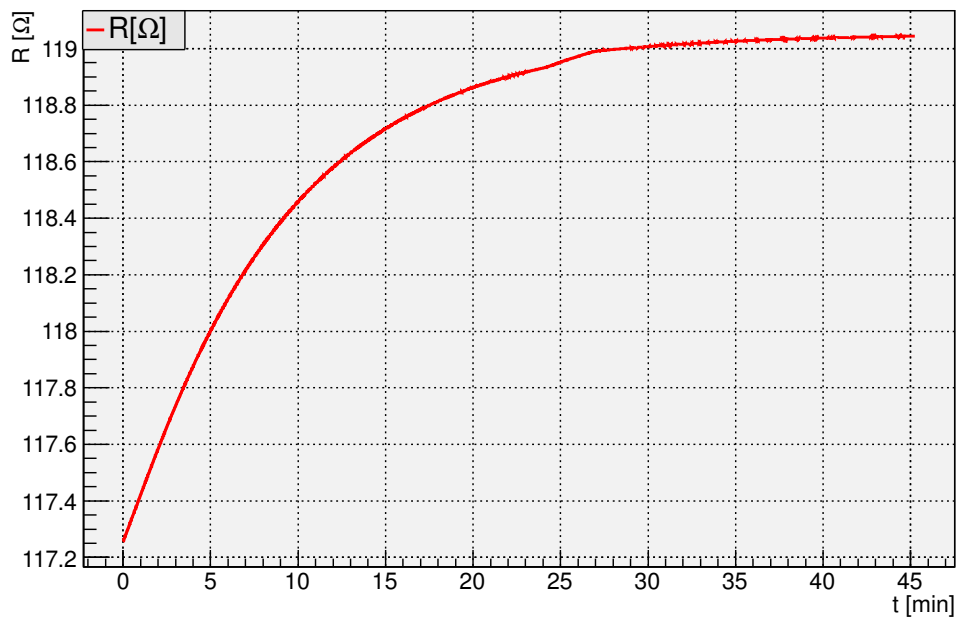
Slika. 3.4: Agilent 34401A. Uređaj za mjerenje otpora metodom četiri kontakta, dva strujna i dva naponska. Njime smo mjerili otpor platinskog termometra Pt100 u temperaturnom rasponu od 29 °C do 47 °C s korakom od $\Delta T = 1$ °C u svrhu baždarenja termometra.

Pomoću uređaja Agilent 34401A (Slika 3.4) mjerili smo otpor platinskog termometra Pt100 metodom četiri kontakta, dva strujna i dva naponska.

Stalak smo s termometrom postavili unutar peći Carbolite MTF. Mjerenja smo izvršili na temperaturnom rasponu od 29 °C do 47 °C s korakom od $\Delta T = 1$ °C. Na svakoj smo se zadanoj temperaturi zadržali od 60 do 90 minuta da se stabilizira otpor termometra. Nakon što se otpor stabilizirao zabilježili bismo srednju vrijednost otpora od 30 mjerenja te izračunali standardnu devijaciju srednje vrijednosti.

Primjer ovisnosti otpora termometra u vremenu kada se temperatura peći podigne za 5 °C

je dan na Grafu 3.5.



Graf. 3.5: Temperaturna ovisnost platinskog termometra Pt100 u vremenu. Temperaturu peći Carbolite MTF podigli smo za 5 °C, od 45 °C do 50 °C. Očito je povećanje otpora u vremenu kako se temperatura povećava.

Očito je da se otpor termometra povećava s temperaturom te da se nakon određenog vremena stabilizira. Ne znamo je li temperatura unutar peći nakon stabilizacije otpora termometra jednaka onoj koju mjeri termometar ugrađen u peć. No, pretpostavljamo da u sredini peći to vrijedi. Dakle, pretpostavljamo da stabilizirani otpor platinskog termometra Pt100 odgovara temperaturi koju očitava termometar ugrađen u peć.

Temperaturna ovisnost platinskog termometra Pt100 je dana izrazom [4]

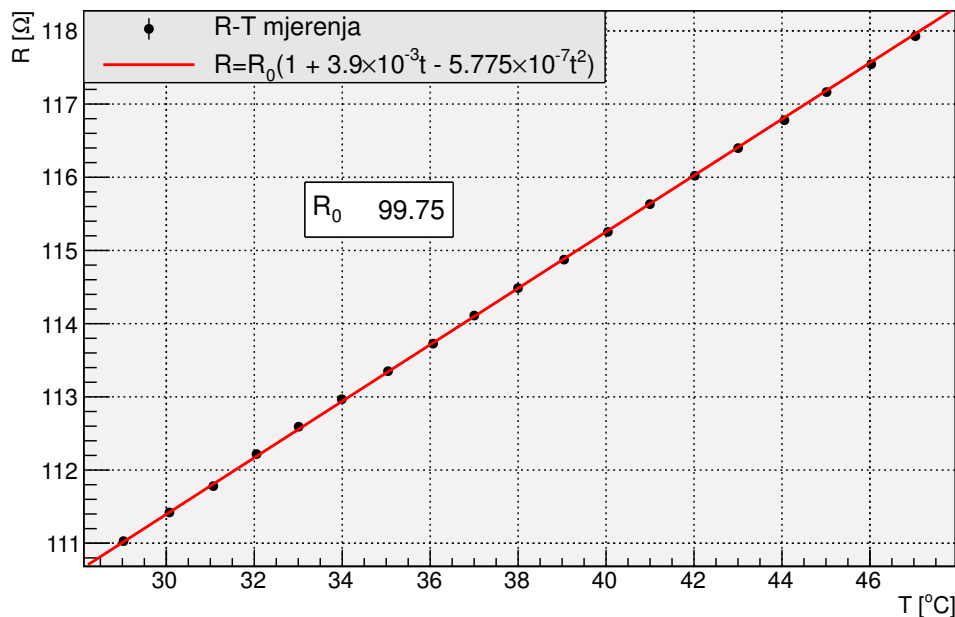
$$R(\Omega) = R_0(1 + AT + BT^2), \quad (36)$$

gdje je R_0 otpor platinskog termometra Pt100 pri temperaturi od $T = 0$ °C, konstanta $A = 3.9 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, konstanta $B = -5.775 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$, a temperatura T izražena u °C.

Platinski termometar Pt100 bi trebao imati otpor od $R(0^\circ\text{C}) = 100 \text{ } \Omega$ pri temperaturi od $T = 0$ °C. Pretpostavljamo da je temperaturna ovisnost platinskog termometra prihvatljiva, tj. da mi ne možemo točnije odrediti konstante A i B od onih koje su dane u literaturi [4]. Dakle,

provjerili smo samo konstantu R_0 jer je moguća greška na konstanti R_0 oko 0.4Ω što odgovara grešci u mjerenju temperature od oko $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Pomoću programskog paketa *root*, metodom najmanjih kvadrata smo izračunali otpor platinskog termometra Pt100 pri temperaturi $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rezultati baždarenja platinskog termometra Pt100 su dani na Grafu 3.6.



Graf. 3.6: Temperaturna ovisnost platinskog termometra Pt100. Pomoću programskog paketa *root*, metodom najmanjih kvadrata smo izračunali otpor platinskog termometra Pt100 na stalku pri temperaturi $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, tj. konstantu R_0 iz izraza (36).

Iz rezultata baždarenja termometra je očito da otpor platinskog termometra na temperaturi $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $R(0 \text{ }^\circ\text{C}) = 99.75 \Omega$. Rezultat smo uzeli u obzir i temperaturu atmosfere oko uzorka u peći mjerili smo platinskim termometrom Pt100 koristeći ovisnost izračunatu prilikom baždarenja

$$R(T) = 99.75(1 + 3.9 \times 10^{-3}T - 5.775 \times 10^{-7}T^2) \quad [\Omega]. \quad (37)$$

3.6 METODA ODREĐIVANJA SNAGE NA GRIJAČU

U podpoglavlju o metodi mjerenja razlike potencijala na granama kromela i konstantana je spomenuto da se grijač uključuje, odnosno da se kroz grijač šalje električna struja, nakon što razlike potencijala na oba kanala zadovolje uvjete stabilizacije (26). Također, važnost grijača je

prikazana i kod predstavljanja Seebeckovog efekta, ali i kod predstavljanja skice uzorka (Slika 3.1).

No, nismo raspravili o tome koliku snagu treba disipirati grijač zalijepljen na jednom kraju uzorka. Ako se na grijaču disipira prevelika snaga, tj. ako šaljemo preveliku električnu struju kroz njega, uzorak će se pregrijati. Isto tako, ako je snaga prevelika, između točaka gdje su spojeni termočlanci će nastati preveliki temperaturni gradijent. Kako preko grana termočlanaka prikupljamo potrebna mjerenja za izračun apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka, u slučaju prevelikog temperaturnog gradijenta, možemo izračunati pogrešan Seebeckov koeficijent. U tom slučaju bismo, zapravo, izmjerili efektivni Seebeckov koeficijent uzorka. To je očito iz

$$\Delta V = \int S(T) dT \quad (38)$$

što slijedi iz definicije Seebeckovog koeficijenta (3). Osim toga, ne pokušavamo izmjeriti red veličine koeficijenta, već nas zanima ovisnost apsolutnog Seebeckovog koeficijenta o temperaturi.

S druge strane, ako šaljemo premalu električnu struju kroz grijač, uzorak će se jedva zagrijati, tj. između spojeva termočlanaka će se uspostaviti premala razlika temperature. Ako je razlika temperature premala, mala je i razlika potencijala i do izražaja će doći šum napona i greška mjerenja će biti velika.

Također, za različite temperature uzorka će se razlikovati najefikasniji iznosi snage na grijaču za uspostavu temperaturnog gradijenta. Drugim riječima, jednom procijenjeni iznos snage na grijaču neće biti najefikasniji i za mjerenje pri višoj ili nižoj temperaturi. Za svaku temperaturu treba procijeniti najefikasniju snagu grijača.

Dakle, za mjerenje Seebeckovog koeficijenta ovakvom metodom neophodno je procijeniti iznos najefikasnije snage na grijaču, odnosno najefikasniji iznos električne struje kroz dani grijač.

Za eksperiment smo koristili Yokogawa 7651 (Slika 3.5) kao izvor struje. Također, kao i ostale uređaje korištene za eksperiment, koristili smo gotove podprograme za postavljanje jakosti struje.



Slika. 3.5: Yokogawa 7651. Uređaj koji smo koristili kao izvor struje koju smo puštali kroz grijač. Uređaj smo kontrolirali pomoću programskog paketa LabVIEW koristeći gotove podprograme za kontrolu.

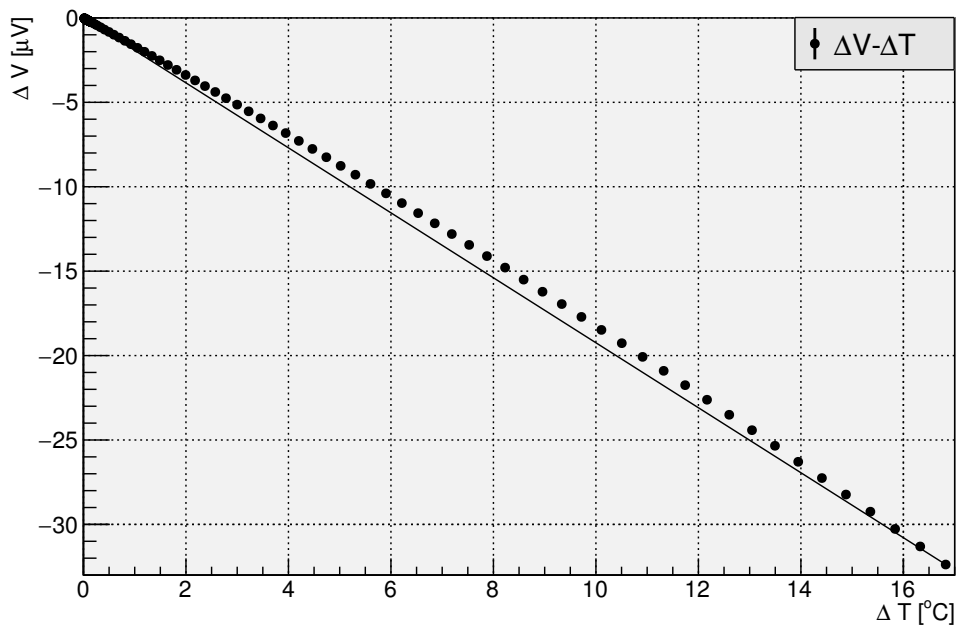
Naš grijač, kojim smo uspostavljali temperaturni gradijent duž uzorka, je otpornik otpora 100Ω . Dakle, snaga koja se disipira na našem girjaču je dana izrazom

$$P = I^2 R \quad (39)$$

gdje je I jakost struje koja teče kroz grijač, a R otpor grijača.

Kako bismo procijenili najefikasniju snagu na grijaču, pomoću programskog paketa LabVIEW, mjerili smo razlike potencijala na granama kromela i konstantana metodom opisanom u prethodnim podpoglavljima za svaku struju na grijaču od 1 mA do 30 mA u koraku od 0.1 mA za niže struje, a 0.5 mA za više pri temperaturi od $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Prvo smo prikazali ovisnost ΔV o ΔT kako se mijenja snaga na grijaču. Na Grafu 3.7 je prikazana ovisnost $\Delta V - \Delta T$.



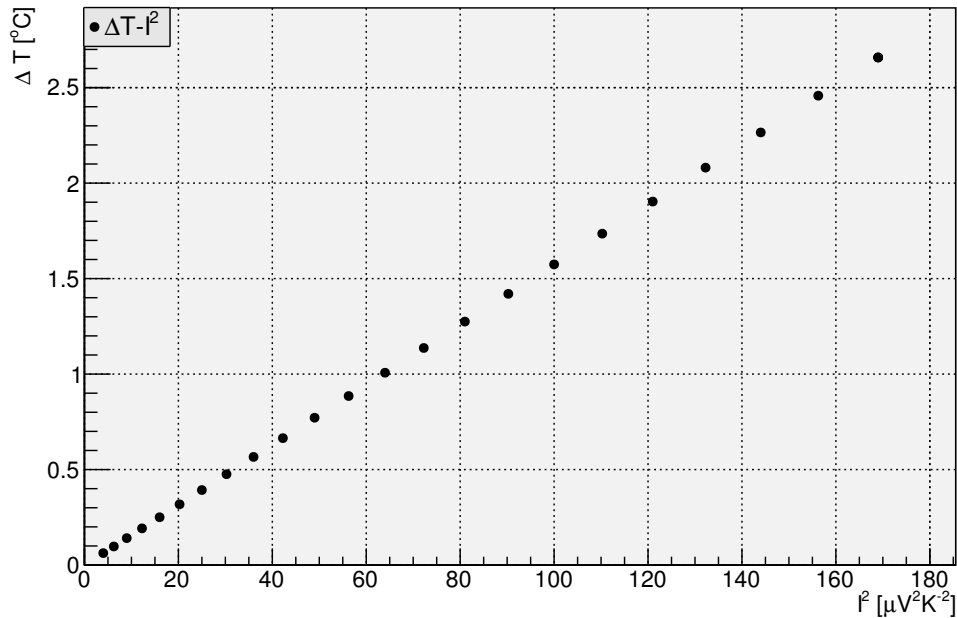
Graf. 3.7: Ovisnost $\Delta V - \Delta T$ kako se mijenja snaga na grijaču. Kako bismo procijenili najefikasniju snagu na grijaču, pomoću programskog paketa LabVIEW, mjerili smo razlike potencijala na granama kromela i konstantana metodom opisanom u prethodnim podpoglavljima za svaku struju na grijaču od 1 mA do 30 mA u koraku od 0.1 mA za niže struje, a 0.5 mA za više pri temperaturi od 30 °C. Linija koja spaja prvu i zadnju točku je prikazana samo radi uočavanja nelinearnosti izmjerenih točaka.

U slučaju konstantnog Seebeckovog koeficijenta u ovisnosti o temperaturi bismo očekivali pravac. Iz Grafa 3.7 je očito da mjerenja ovisnosti $\Delta V - \Delta T$ pri različitim snagama na grijaču ne možemo opisati pravcem. Na Grafu 3.7 je, također, prikazan pravac koji prolazi kroz prvu i zadnju izmjerenu točku, tj. kroz točke $(\Delta V, \Delta T)$ izmjerene za najmanju i najveću snagu na grijaču.

Očito je da se iz ovisnosti $\Delta V - \Delta T$ pri različitim snagama na grijaču ne može procijeniti najefikasnija snaga na grijaču. Dakle, moramo pronaći ovisnost nekih drugih veličina.

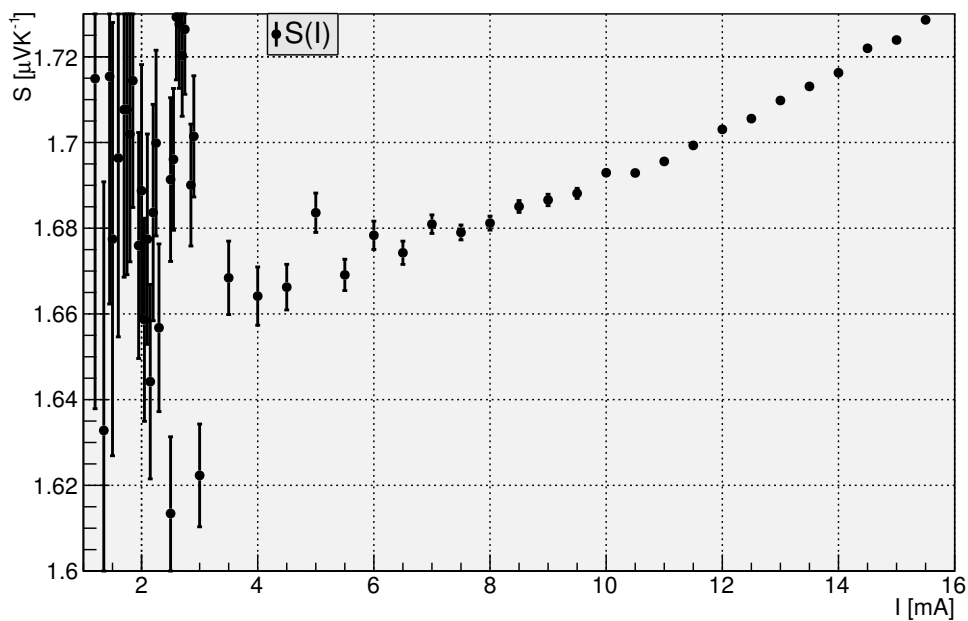
Kako smo spremali sve izmjerene podatke, lako smo izračunali ovisnost izračunatog Seebeckovog koeficijenta o struji na grijaču. Taj se odabir pokazao dobrim. Na Grafu 3.9 je prikazana ovisnost izračunatog Seebeckovog koeficijenta o električnoj struji koju smo puštali kroz grijač.

Također, na Grafu 3.8 smo prikazali ovisnost razlike temperature između spojeva termočlanaka na uzorku i kvadrata električne struje koja prolazi kroz grijač $\Delta T - I^2$ pri temperaturi od 50 °C. Kako je snaga na grijaču proporcionalna kvadratu struje (39), očekivali smo da će razlika temperature ΔT linearno ovisiti o snazi na grijaču.



Graf. 3.8: Ovisnost razlike temperature između spojeva termočlanaka na uzorku i kvadrata električne struje koja prolazi kroz grijač $\Delta T - I^2$ pri temperaturi od 50 °C. Očita je linearna ovisnost koja je bila i očekivana.

Očito je da razlika temperature ΔT linearno ovisi o snazi na grijaču kako smo i očekivali.



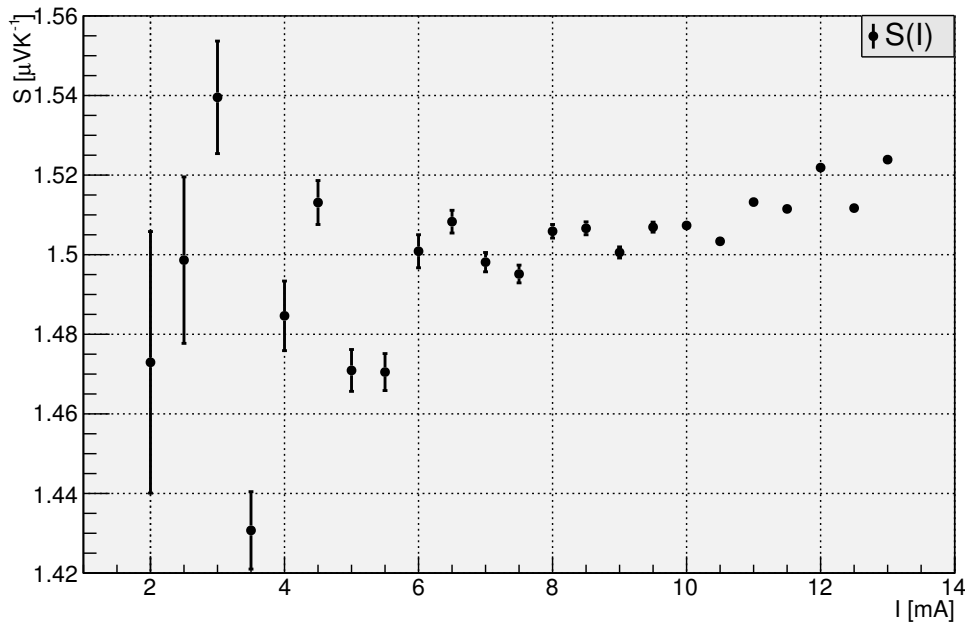
Graf. 3.9: Ovisnost izračunatog Seebeckovog koeficijenta o električnoj struji koju smo puštali kroz grijač. Očito je da je za mjerenje apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka pri temperaturi od $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ najefikasnije kroz grijač puštati struju između 6 i 8 mA.

Dakle, iz Grafa 3.9 je očito da je za mjerenje apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka pri temperaturi od $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ najefikasnije kroz grijač puštati struju između 6 i 8 mA.

Za eksperiment smo izabrali 7 mA pri sobnoj temperaturi. No, to je tek procijenjena najefikasnija snaga na grijaču pri sobnoj temperaturi. Ostaje procijeniti koliko treba povećavati zadanu struju kroz grijač s povećavanjem temperature uzorka.

Kako bismo procijenili koliko treba povećavati snagu na grijaču, na isti smo način izmjerili ovisnost $S - I$ pri temperaturi od $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, samo u strujnom intervalu od 2 mA do 13 mA s korakom od 0.5 mA.

Na Grafu 3.10 je prikazana ovisnost $S - I$ pri temperaturi od $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Graf. 3.10: Ovisnost izračunatog Seebeckovog koeficijenta o električnoj struji koju smo puštali kroz grijač. Očito je da je za mjerenje apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka pri temperaturi od $T = 50\text{ °C}$ najefikasnije kroz grijač puštati struju između 8 i 10 mA.

Iz Grafa 3.10 je očito da je za mjerenje apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka pri temperaturi od $T = 50\text{ °C}$ najefikasnije kroz grijač puštati struju između 8 i 10 mA.

Mi smo izabrali 8 mA te struju kroz grijač, u ovisnosti o zadanoj temperaturi uzorka, odnosno peći, puštali linearno po pravcu koji prolazi kroz točke (30 °C , 7 mA) i (50 °C , 8 mA).

Standardnu devijaciju apsolutnog Seebeckovog koeficijenta računali smo pomoću izraza

$$\sigma_{S_U} = \sqrt{\left(\frac{V_2(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)^2}\right)^2 \sigma_1^2 + \left(\frac{V_1(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)^2}\right)^2 \sigma_2^2}. \quad (40)$$

3.7 SKICA MJERNIH UREĐAJA

Na Slici 3.6 je prikazana skica spajanja mjernih uređaja. Cijelu smo metodu mjerenja isprogramirali pomoću programskog paketa LabVIEW, dakle, sve uređaje kontroliramo preko računala. Peć Carbolite MTF održava zadanu temperaturu pomoću kontrolera Eurotherm 3216 dok se mjerenje apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka ne dovrši. Yokogawa 7651 šalje struju kroz grijač, zalijepljen na uzorku, nakon što razlike potencijala na granama kromela i konstantana ne zadovolje uvjete na devijaciju raspodjele i nabig pravca izračunatog metodom

najmanjih kvadrata (26):

$$\begin{aligned}\sigma_{V_{1,2}} &= 3 \times 10^{-2} \mu\text{V}, \\ a_{V_{1,2}} &= 1 \times 10^{-3} \frac{\mu\text{V}}{\text{s}}.\end{aligned}$$

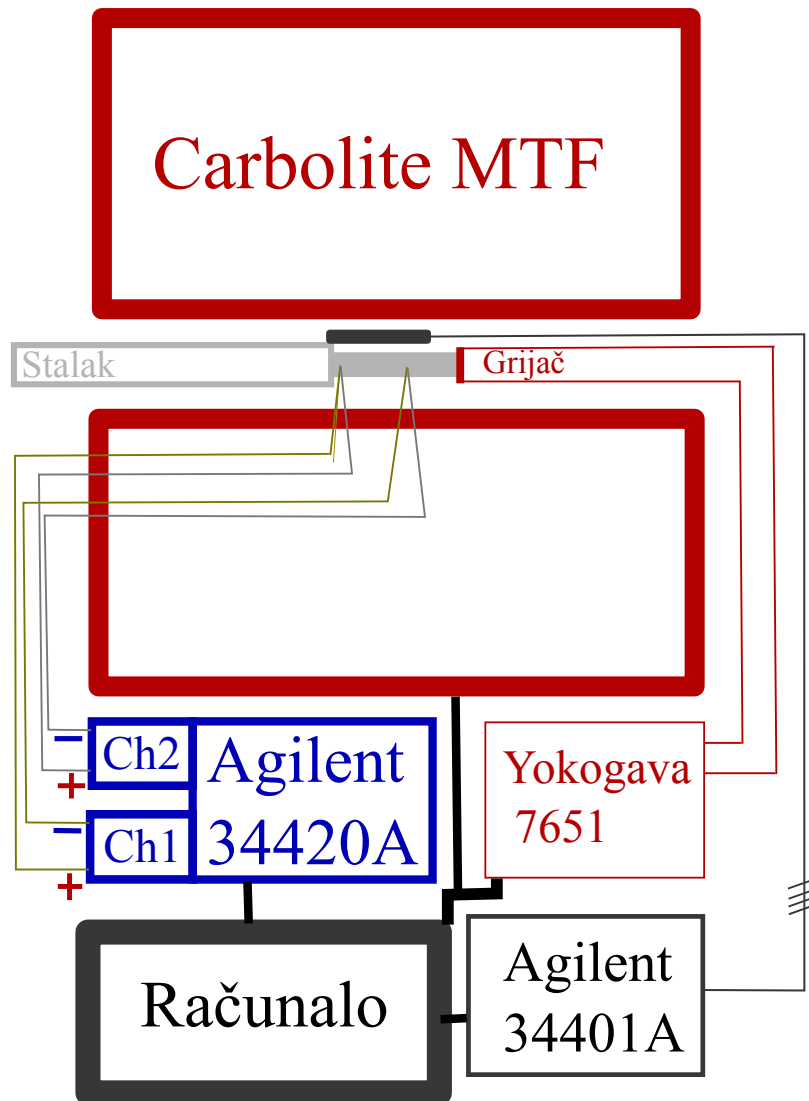
Nakon što se zadovolje zadani uvjeti stabilizacije, struja teče kroz grijač dok se ponovno razlike potencijala ne stabiliziraju te se pomoću izraza (23)

$$S_U = \frac{S_2 V_1 - S_1 V_2}{V_1 - V_2} \quad (41)$$

izračunava apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka. Standardna devijacija srednje vrijednosti apsolutnog Seebeckovog koeficijenta izračunava se pomoću izraza (40)

$$\sigma_{S_U} = \sqrt{\left(\frac{V_2(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)^2}\right)^2 \sigma_1^2 + \left(\frac{V_1(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)^2}\right)^2 \sigma_2^2}. \quad (42)$$

Nakon toga se podaci ispisuju u datoteku te peć mijenja temperaturu na sljedeću zadanu.



Slika. 3.6: Skica spajanja mjernih uređaja. Pomoću peći Carbolite MTF i kontrolera Eurotherm 3216 kontroliramo temperaturu uzorka, pomoću nanovoltmetra Agilent 34420A mjerimo razlike potencijala na granama kromela i konstantana, pomoću multimetra Agilent 34401A mjerimo otpor platinskog termometra Pt100, odnosno temperaturu unutar peći, pomoću Yokogawa 7651 izvora istosmjerne struje šalјemo struju kroz grijač i tako uspostavljamo temperaturni gradiјent duž uzorka.

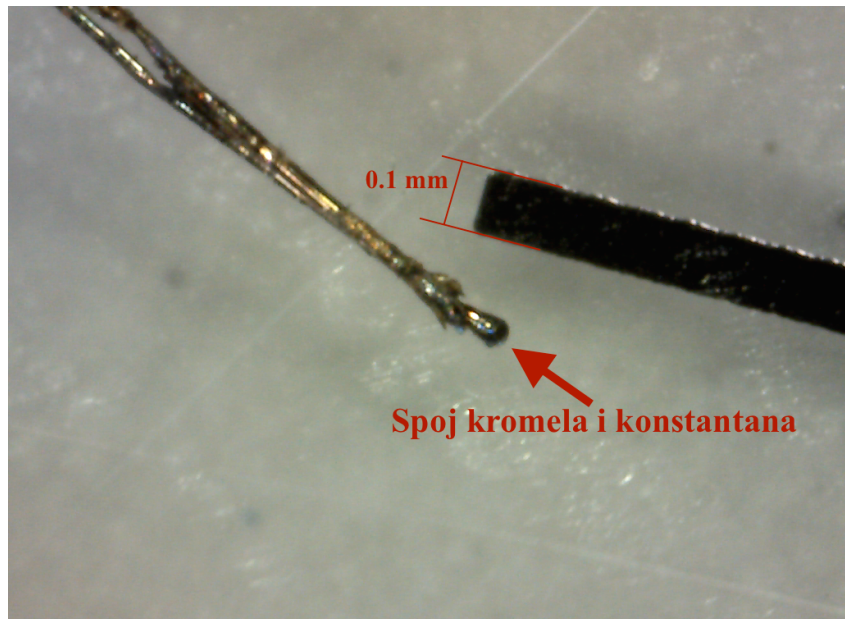
Vršili smo mjerenja apsolutnog Seebeckovog koeficijenta dekaagonalnog kvazikristala d -AlCoNi u *bis* smjeru na temperaturnom intervalu $T \in [25\text{ }^\circ\text{C}, 100\text{ }^\circ\text{C}]$.

3.8 OPIS I PRIPRAVA UZORKA

Za mjerenje Seebeckovog koeficijenta dekadonalnog kvazikristala u smjeru *bis* koristili smo uzorak dimenzija $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$. Kao što je spomenuto, kvazikristalne ravnine su okomite na periodični smjer unutar kvazikristala. *bis* smjer je paralelan s kvazikristalnim ravninama, tj. leži unutar kvazikristalne ravnine. Uzorak je izrezan u obliku kvadra s dvije stranice dimenzija po 2 mm i duže stranice od 10 mm. Duža stranica uzorka je paralelna sa *bis* smijerom kvazikristala. Jedna od kraćih stranica je paralelna s periodičnim smijerom, a druga s jednim od smjerova unutar kvazikristalne ravnine. Tako pripremljen uzorak nam omogućava da izmjerimo apsolutni Seebeckov koeficijent dekadonalnog kvazikristala *d*-AlCoNi u *bis* smijeru.

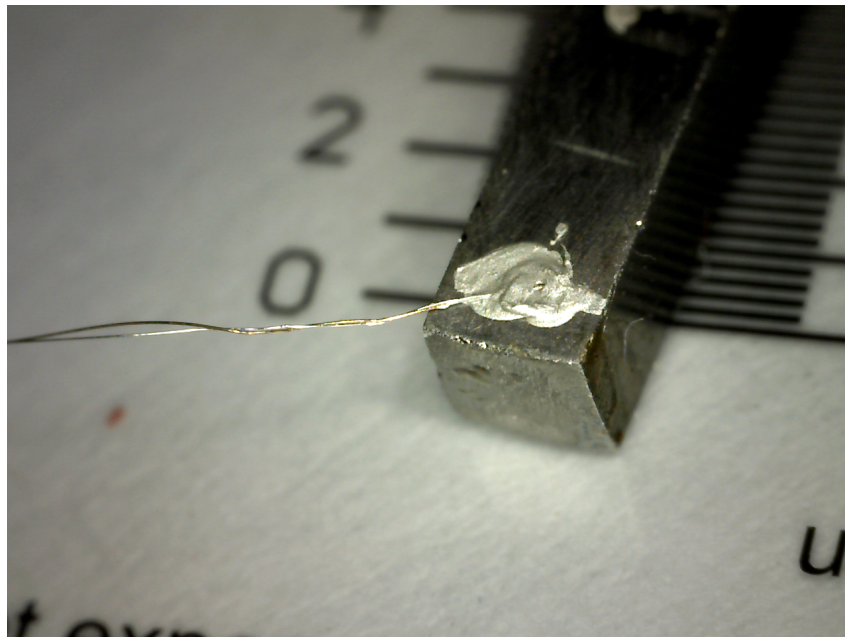
Nakon nabavke uzorka izrezanog u točno određenim smjerovima, zavarili smo dva kromel-konstantan termočlanka (Slika 3.7). Promjer obe žice od kromela i konstantana je $25 \mu\text{m}$. Žice smo zavarili elektrootpornim zavarivanjem. Rukama smo po jednu žicu kromela i konstantana postavili paralelno te ih učvrstili na jednom kraju da relativno jedna na drugu ne mijenjaju položaj. Zatim smo ih rukom savili u dvije spirale i prihvatili vodljivom pincetom na sredini koja je spojena na jedan pol izvora istosmjerne struje. Drugu smo vodljivu pincetu spojili na drugi kraj. Dodirivanjem dviju pinceta i spirala, dolazi do iskrenja zbog kojeg se žice tale i međusobno spajaju. Napon na izvoru je bio 1 do 2 V.

Žice termočlanaka moraju biti tanke kako bi što manje utjecale na rezultate mjerenja. Da su žice većeg promjera, provodile bi više topline i time utjecale na mjerenje. Također, kromel žica je izolirana tankim slojem laka.



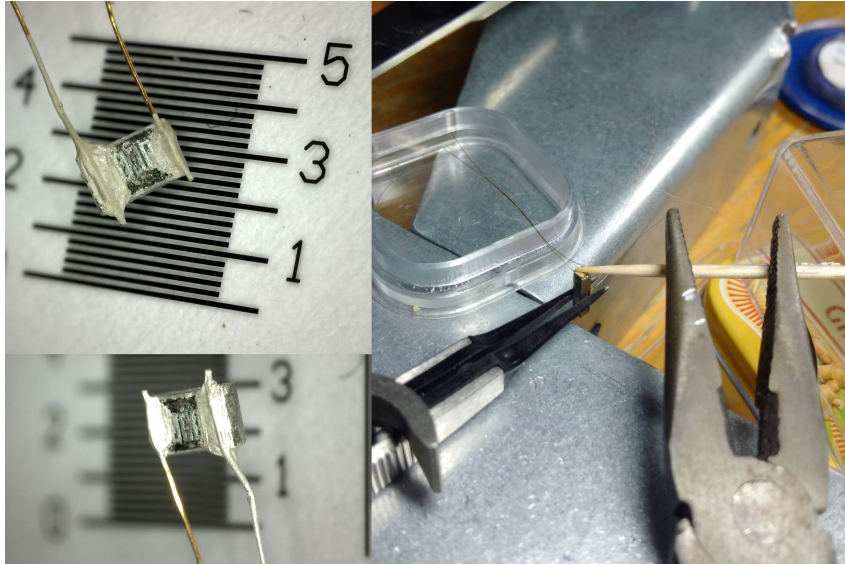
Slika. 3.7: Zavarene dvije žice, kromel i konstantan. Elektrootpornim smo zavarivanjem spojili dvije žice promjera $25 \mu\text{m}$ u termočlanak.

Zavarili smo dva termočlanaka te ih zalijepili srebrenom pastom na uzorak kako je opisano u prethodnim poglavljima. Spoj zalijepljen srebrenom pastom je otporan na visoke temperature i ima dobru električnu vodljivost. Termočlanak zalijepljen na jednom kraju uzorka je prikazan na Slici 3.8.



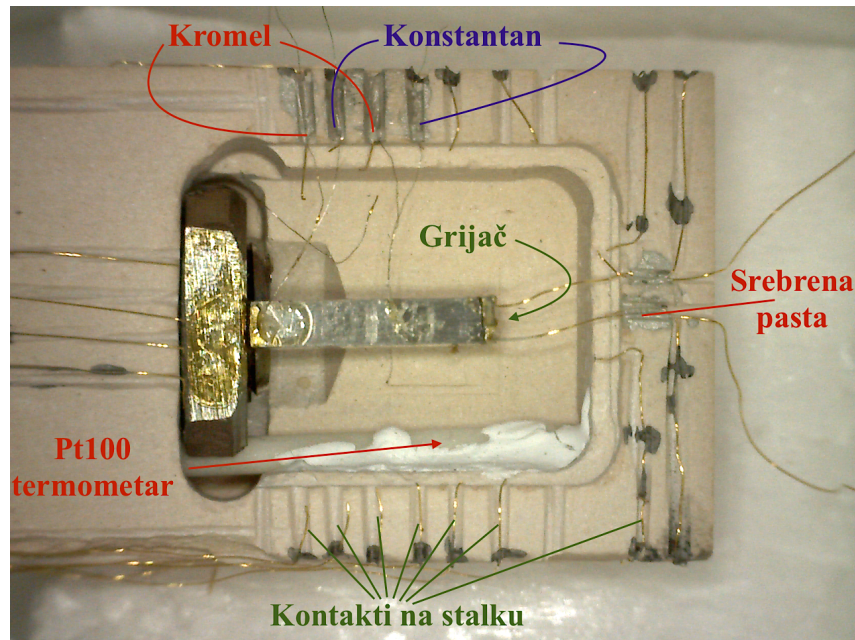
Slika. 3.8: Termočlanak zalijepljen srebrenom pastom na uzorak. Jedan termočlanak je zalijepljen na jednom kraju, a drugi po sredini uzorka.

Nakon toga smo na kontakte grijača srebrenom pastom spojili po dvije zlatne žice promjera $100\ \mu\text{m}$ (Slika 3.9 lijevo). Kako je opisano u prethodnim poglavljima, lakom otpornim na visoke temperature zalijepili smo grijač na jedan kraj uzorka (Slika 3.9 desno).



Slika. 3.9: Lijepljenje zlatnih žica na kontakte grijača (lijevo) i lijepljenje grijača na uzorak (desno).

Tako smo pripremljen uzorak lakom zalijepili na stalak tako da se samo na kraju suprotnom od kraja na kojem je spojen grijač dodiruje sa stalkom. U prethodnim poglavljima je opisano zašto je to potrebno. Nakon što se lak osušio, zalijepili smo grane termočlanaka i grijača na 6 od 24 zlatne žice koje prolaze kroz stalak i služe kao nosioci signala izvan peći (Slika 3.10). Na vanjskom kraju stalka je konektor s 24 kontakta. Na te smo kontakte spojili uređaje kako je prikazano na Slici 3.6.



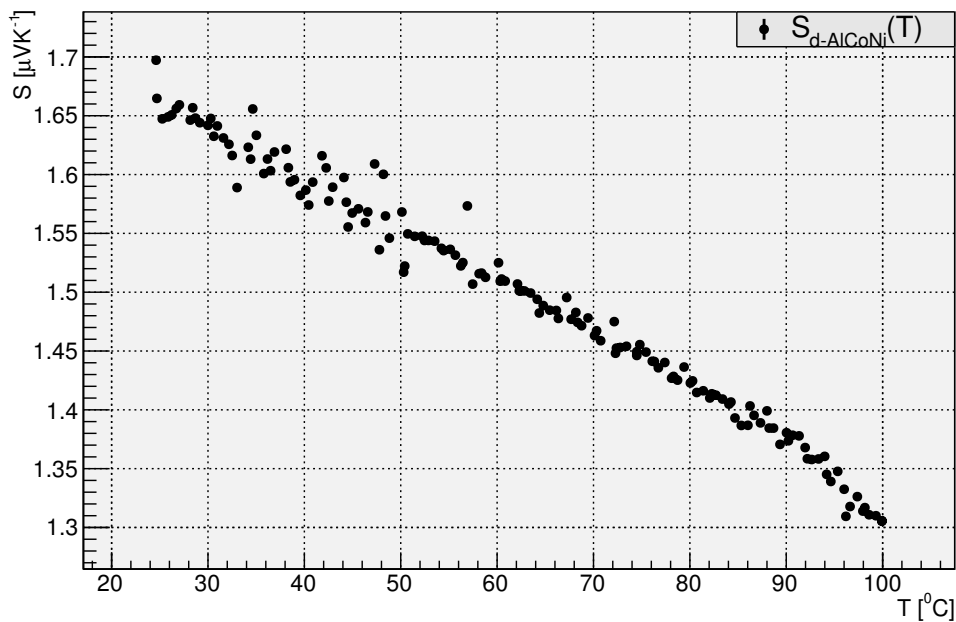
Slika. 3.10: Uzorak smo lakom zalijepili na stalak tako da se samo na kraju suprotnom od kraja na kojem je spojen grijlač dodiruje sa stalkom. Nakon što se lak osušio, zalijepili smo grane termočlanaka i grijaača na 6 od 24 zlatne žice koje prolaze kroz stalak i služe kao nosioci signala izvan peći.

Zatim smo stalak učvrstili unutar staklene cijevi i postavili tako da uzorak bude na sredini peći. Staklo smo ispunili argonom čistoće 99.98% radi očuvanja kontakata i uzorka od oksidacije pri višim temperaturama. Konačno, izvršili smo potrebna predmjerena kao što je određivanje snage na grijaaču i baždarenje termometra te izvršili mjerenja apsolutnog Seebeckovog koeficijenta.

4 REZULTATI

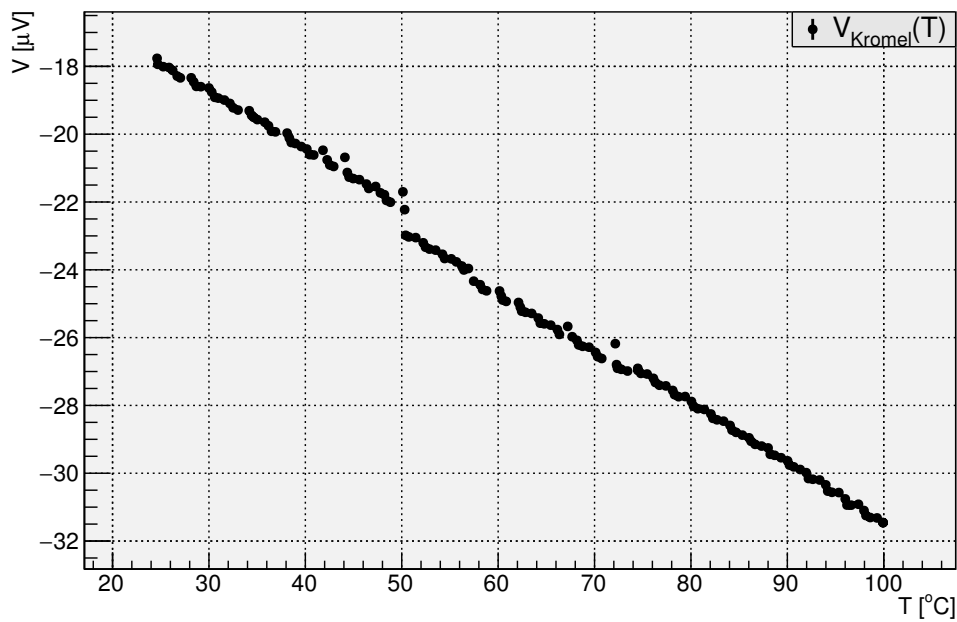
Rezultati mjerenja Seebeckovog koeficijenta dekadonalnog kvazikristala $d\text{-AlCoNi}$ u ovisnosti o temperaturi u intervalu od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ prikazani su na Grafu 4.1. Primjećujemo da je raspršenje točaka povećano u intervalu od $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dok su se vršila mjerenja na tom intervalu u prostoriji je bio uključen klima uređaj. Pretpostavljamo da je to izravno, hlađenjem vanjskog dijela stalka, ili neizravno, signalnim smetnjama u električnoj mreži na koju su spojeni uređaji, utjecalo na mjerenja.

Također, primjećujemo da se apsolutni Seebeckov koeficijent uzorka smanjuje s povećanjem temperature.

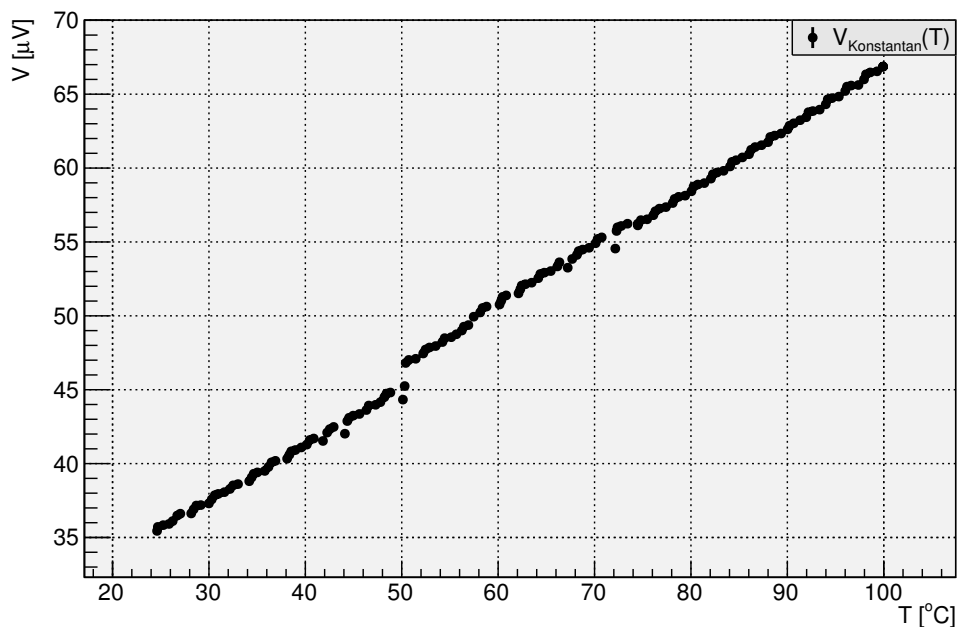


Graf. 4.1: Rezultati mjerenja Seebeckovog koeficijenta dekadagonalnog kvazikristala d -AlCoNi u ovisnosti o temperaturi u intervalu od 25 °C do 100 °C. Primjećujemo da je raspršenje točaka povećano u intervalu od 32 °C do 50 °C.

Na Grafu 4.2 i Grafu 4.3 su prikazane razlike potencijala na granama kromela i konstantana u ovisnosti o temperaturi u intervalu od 25 °C do 100 °C. Grafovi su prikazani jer je Graf 4.1, zapravo, dobiven iz kombinacije grafova 3.3, 3.4, 4.2 i 4.3 pomoću izraza (23). Konačni rezultat apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka ovisi o apsolutnim Seebeckovim koeficijentima kromela i konstantana, a koeficijente smo preuzeli iz literature [6]. Ako su koeficijenti navedeni u literaturi netočni, netočan je i naš rezultat. No, mjerenja razlike potencijala V_1 i V_2 na granama kromela i konstantana ovisi samo o korištenoj metodi i uređajima koje smo koristili, a iz njih se lako preračuna konačni rezultat, ako se pojave drugačiji rezultati apsolutnih Seebeckovih koeficijenata kromela i konstantana.



Graf. 4.2: Rezultati mjerenja razlike potencijala na granama kromela u ovisnosti o vremenu u intervalu od 25 °C do 100 °C. Očito je da razlika potencijala raste u negativnom smjeru kako se temperatura uzorka povećava.

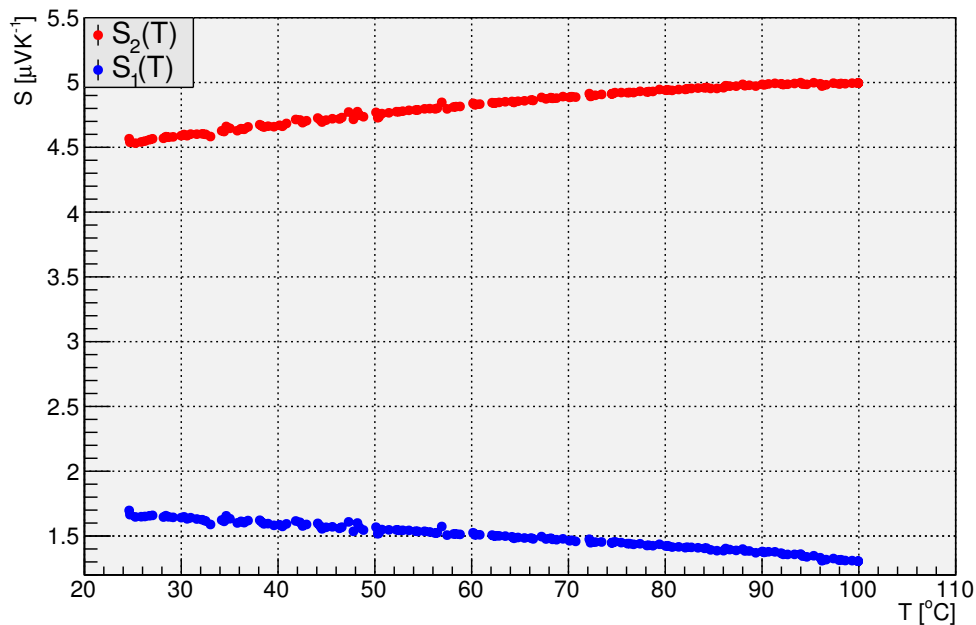


Graf. 4.3: Rezultati mjerenja razlike potencijala na granama konstantana u ovisnosti o vremenu u intervalu od 25 °C do 100 °C. Očito je da razlika potencijala raste kako se temperatura uzorka povećava.

No, u svom su radu Joshua Martin i ostali [7], između ostalog, mjerili i apsolutni Seebeckov koeficijent konstantana. Ako u izraz (23) uvrstimo rezultate prikazane na grafovima 4.2 i 4.3, a za apsolutni Seebeckov koeficijent kromela uvrstimo podatke prikazane na Grafu 3.3 i apsolutni Seebeckov koeficijent konstantana uvrstimo iz izraza

$$S(T) = -29.3 - 0.043T \quad (43)$$

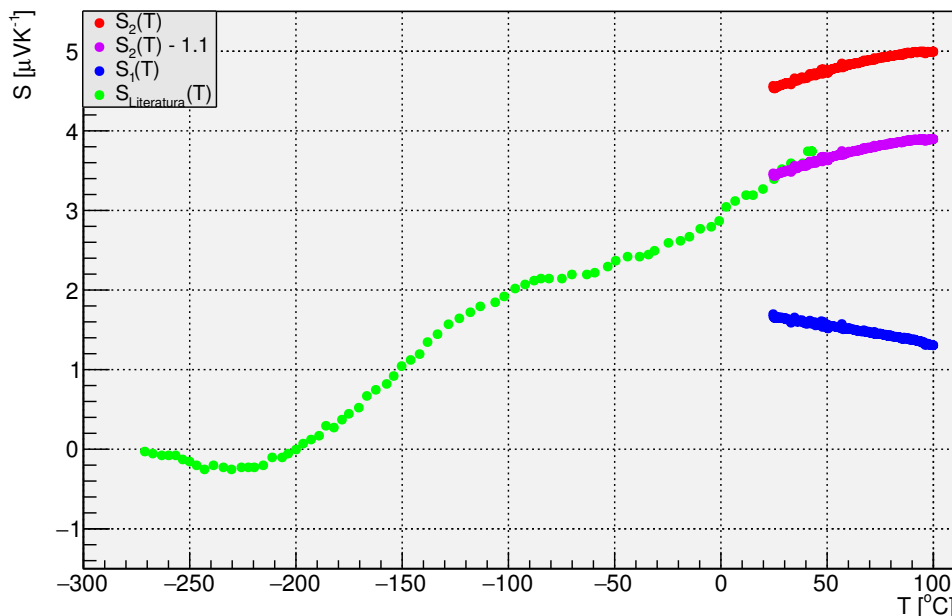
dobiven iz linearne aproksimacije digitaliziranih podataka iz literature [7], temperaturna ovisnost apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka će biti drugačija od one prikazane na Grafu 4.1. Usporedba tih dvaju rezultata je prikazana na Grafu 4.4.



Graf. 4.4: Usporedba dvaju različitih rezultata apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka. Točke $S_1(T)$ su rezultati dobiveni uzimajući u obzir apsolutne Seebeckove koeficijente iz knjige "Theory and Practice of Thermoelectric Thermometry" [6] (plave točke), a točke $S_2(T)$ su rezultati dobiveni uzimajući u obzir apsolutni Seebeckov koeficijent kromela iz iste knjige, a apsolutni Seebeckov koeficijent konstantana iz znanstvenog rada [7]. Očito je da se rezultati razlikuju. Razlikuje se i predznak nagiba Seebeckovog koeficijenta uzorka u ovisnosti o temperaturi.

Očito je da se rezultati razlikuju. U prvom slučaju apsolutni Seebeckov koeficijent pada od $S(25\text{ °C}) \approx 1.65\mu\text{VK}^{-1}$ do $S(100\text{ °C}) \approx 1.3\mu\text{VK}^{-1}$. U drugom slučaju apsolutni Seebeckov koeficijent raste od $S(25\text{ °C}) \approx 4.5\mu\text{VK}^{-1}$ do $S(100\text{ °C}) \approx 5\mu\text{VK}^{-1}$.

Kako smo prvi mjerili apsolutni Seebeckov koeficijent dekadagonalnog kvazikristala d -AlCoNi u smjeru *bis* na temperaturama višim od sobne, valja usporediti izmjerene rezultate s dosadašnjim mjerenjima na temperaturama nižim od sobne. Digitalizirali smo rezultate mjerenja apsolutnog Seebeckovog koeficijenta dekadagonalnog kvazikristala d -AlCoNi prikazane u literaturi [3] te usporedili s našim rezultatima prikazanim na Grafu 4.4. Također, rezultate apsolutnog Seebeckovog koeficijenta dobivene uzimajući u obzir novije rezultate mjerenja Seebeckovog koeficijenta konstantana translaterali smo za $-1.1 \mu\text{VK}^{-1}$ kako bismo vizualno mogli procijeniti poklapaju li se nagibi dosadašnjih mjerenja i naši rezultati.



Graf. 4.5: Usporedba dosadašnjih mjerenja apsolutnog Seebeckovog koeficijenta kvazikristala d -AlCoNi na temperaturama nižim od sobne $S_{Literatura}(T)$ i naših dvaju rezultata prikazanih i opisanih na Grafu 4.4. Očito je da se ni jedan od naših dvaju rezultata ne poklapa s dosadašnjim mjerenjima. Translatirani rezultati $S_2(T)$ su prikazani u svrhu usporedbe nagiba dosadašnjih mjerenja i $S_2(T)$ (ljubičaste točke).

Očito je da se ni jedan od naših dvaju rezultata prikazanih na Grafu 4.4 ne poklapa s dosadašnjim mjerenjima apsolutnog Seebeckovog koeficijenta kvazikristala d -AlCoNi na temperaturama nižim od sobne (zelene točke). No, vizualnim se testom može zaključiti da se nagibi dosadašnjih mjerenja i naših rezultata izračunatih kada se uzme u obzir Seebeckov koeficijent konstantana iz novijih mjerenja poklapaju. Na grešku u konačnom rezultatu apsolutnog

Seebeckovog koeficijenta najviše utječe greška u mjerenju apsolutnih Seebeckovih koeficijenata kromela i konstantana.

5 ZAKLJUČAK

U ovom smo radu izmjerili apsolutni Seebeckov koeficijent dekaonalnog kvazikristala $d\text{-AlCoNi}$ na temperaturnom intervalu od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Naš konačni rezultat se ne poklapa s dosadašnjim mjerenjima objavljenim u znanstvenim radovima relevantnih časopisa. Najveći problem kod naših mjerenja je što konačan rezultat ovisi o prethodnom mjerenju apsolutnih Seebeckovih koeficijenata kromela i konstantana. Usklađenost nagiba naših mjerenja i objavljenih znanstvenih rezultata pokazuje da se nagib našeg konačnog rezultata poklapa s nagibom dosadašnjih mjerenja.

Uočili smo da kombiniranje podataka za apsolutne Seebeckove koeficijente kromela i konstantana iz različitih literatura mijenja iznos i nagib konačnog rezultata apsolutnog Seebeckovog koeficijenta uzorka. Iznos se mijenja za nekoliko μVK^{-1} , a nagib čak mijenja predznak.

Također, veliki je utjecaj na mjerenje imao klima uređaj koji je bio uključen dok su se vršila mjerenja na intervalu od $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Konvekcija i kondukcija topline kroz argon oko uzorka i kroz zrak unutar peći su mogli uzrokovati manju pogrešku u mjerenju.

LITERATURA

- [1] S. O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, McGraw-Hill, 2006, Pog. 4.
- [2] Frank J. Blatt, *Thermoelectric Power of Metals*, Plenum Press, New York, 1976.
- [3] M. Bobnar, P. Jeglič, M. Klanjšek, Z. Jagličić, M. Wencka, P. Popčević, J. Ivkov, D. Stanić, A. Smontara, P. Gille i J. Dolinšek, *PHYSICAL REVIEW B* **85**, 024205 (2012)
- [4] Ametek, *Industrial temperature measurement*, 2007.
- [5] A. Bilušić, *Proučavanje procesa toplinskog transporta u kvazikristalima, niskodimenzionalnim sistemima i fulerenima*, Sveučilište u Zagrebu, PMF, Doktorski rad, Zagreb, travanj 2003.
- [6] R. E. Bentley, *Theory and Practice of Thermoelectric Thermometry* (Springer, New York, 1998), Pog. 2.3, str. 31.
- [7] Joshua Martin, Winnie Wong-Ng, Thierry Caillat, I. Yonenaga i Martin L. Green, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **115**, 193501 (2014)

Prilog 1

T [°C]	σ_T [°C]	V_{Kromel} [μ V]	$\sigma_{V_{Kromel}}$ [μ V]	$V_{Konstantan}$ [μ V]	$\sigma_{V_{Konstantan}}$ [μ V]
24.618010	0.005073	-17.762840	0.001660	35.445630	0.002469
24.697420	0.002500	-17.939620	0.001743	35.716720	0.002095
25.257280	0.011049	-18.008960	0.001433	35.835940	0.002487
25.862090	0.017715	-18.032690	0.002129	35.916540	0.002270
26.235700	0.010722	-18.118210	0.001853	36.109290	0.002416
26.711200	0.002634	-18.287250	0.001264	36.483630	0.002403
27.031990	0.014825	-18.338850	0.001998	36.610500	0.002290
28.161390	0.012201	-18.337150	0.001842	36.627360	0.001916
28.416130	0.007433	-18.458090	0.002426	36.909540	0.002047
28.693590	0.002111	-18.590140	0.001479	37.163190	0.002544
29.154560	0.011737	-18.598910	0.001772	37.192810	0.002525
29.994320	0.014589	-18.636520	0.002038	37.303270	0.002492
30.287830	0.008893	-18.758120	0.001739	37.577160	0.002503
30.604160	0.003283	-18.912700	0.001842	37.860580	0.002082
30.967870	0.015085	-18.936530	0.001340	37.950610	0.002408
31.603840	0.021449	-18.993510	0.001334	38.068310	0.002374
32.172800	0.011054	-19.093370	0.001821	38.281910	0.002411
32.512440	0.004717	-19.221680	0.001600	38.529510	0.002567
33.016750	0.014482	-19.288680	0.002218	38.612790	0.002413
34.179720	0.012255	-19.308760	0.002082	38.808030	0.002302
34.427020	0.007203	-19.444320	0.002071	39.064330	0.002517
34.645140	0.003108	-19.502510	0.001861	39.313580	0.002542
35.022260	0.013672	-19.570030	0.001689	39.404990	0.002121
35.789950	0.017993	-19.645880	0.002427	39.503930	0.002177
36.174550	0.010542	-19.752100	0.001953	39.772700	0.002369
36.494590	0.004527	-19.914750	0.001267	40.087870	0.002467
36.896020	0.015651	-19.931360	0.001729	40.188260	0.002417
38.110300	0.011831	-19.967890	0.002553	40.331840	0.002090
38.339570	0.007568	-20.114200	0.001869	40.593040	0.002503
38.541690	0.003957	-20.245420	0.001868	40.832770	0.002492
38.969800	0.014653	-20.274650	0.001971	40.919620	0.001979
39.579330	0.022544	-20.364110	0.001545	41.092890	0.002520

T [°C]	σ_T [°C]	V_{Kromel} [μ V]	$\sigma_{V_{Kromel}}$ [μ V]	$V_{Konstantan}$ [μ V]	$\sigma_{V_{Konstantan}}$ [μ V]
40.151690	0.011185	-20.438000	0.001466	41.285520	0.002435
40.452410	0.005461	-20.602370	0.001759	41.595460	0.002463
40.866770	0.016462	-20.613810	0.001449	41.698860	0.002460
41.827670	0.017218	-20.473540	0.002208	41.532750	0.002339
42.262330	0.009851	-20.757150	0.001333	42.099870	0.002407
42.535000	0.004919	-20.907390	0.002088	42.333410	0.002480
42.937840	0.016058	-20.952170	0.001549	42.481570	0.002391
44.103060	0.012149	-20.683400	0.001706	42.023610	0.002510
44.351680	0.007671	-21.130470	0.001999	42.880380	0.002497
44.539850	0.004906	-21.266480	0.001657	43.101530	0.002515
44.963120	0.016860	-21.308570	0.001528	43.246540	0.002411
45.610810	0.023629	-21.341390	0.001627	43.359570	0.002462
46.338160	0.009649	-21.471660	0.002092	43.627410	0.002502
46.580140	0.004562	-21.600340	0.001716	43.930510	0.002497
47.290740	0.008790	-21.542270	0.001982	43.979320	0.002451
47.787250	0.017965	-21.730240	0.002278	44.160190	0.002204
48.199350	0.009390	-21.785620	0.001947	44.498370	0.002577
48.416000	0.004687	-21.953440	0.002213	44.739980	0.002357
48.821160	0.016534	-22.006440	0.001476	44.810530	0.002107
50.120400	0.009943	-21.700720	0.002178	44.329910	0.002549
50.302520	0.006502	-22.226150	0.002268	45.248170	0.002463
50.411280	0.004955	-22.982980	0.001723	46.811440	0.002234
50.729950	0.017342	-23.029980	0.001587	47.016910	0.002534
51.448780	0.024384	-23.050620	0.001616	47.094000	0.002269
52.228240	0.009951	-23.203440	0.001869	47.452130	0.002478
52.468710	0.005220	-23.333230	0.001539	47.719330	0.002441
52.874150	0.016808	-23.389620	0.001757	47.858620	0.002511
53.515710	0.023508	-23.419670	0.001509	47.955830	0.002456
54.218620	0.009824	-23.541600	0.001904	48.226330	0.002515
54.450280	0.005082	-23.667070	0.001667	48.490220	0.002524
55.136350	0.011381	-23.676610	0.001426	48.554360	0.002513
55.668040	0.020524	-23.766250	0.001684	48.752720	0.002573
56.232740	0.009528	-23.888870	0.001872	49.006450	0.002178
56.444230	0.005523	-24.005110	0.001360	49.267130	0.002540

T [°C]	σ_T [°C]	V_{Kromel} [μ V]	$\sigma_{V_{Kromel}}$ [μ V]	$V_{Konstantan}$ [μ V]	$\sigma_{V_{Konstantan}}$ [μ V]
56.911980	0.015514	-23.961840	0.002114	49.374000	0.002517
57.463720	0.021764	-24.334930	0.002537	49.941450	0.002224
58.134530	0.010164	-24.439980	0.001916	50.229110	0.002460
58.383990	0.005832	-24.578390	0.001295	50.530520	0.002486
58.796690	0.017590	-24.619620	0.001841	50.627880	0.002521
60.144640	0.010462	-24.624920	0.001463	50.765730	0.002568
60.326310	0.006723	-24.775650	0.002019	51.031220	0.002535
60.459930	0.004432	-24.890370	0.002091	51.282190	0.002523
60.834090	0.016598	-24.931610	0.001798	51.384040	0.002523
62.112950	0.010888	-24.963710	0.002224	51.520570	0.002530
62.304250	0.006578	-25.105980	0.001523	51.804700	0.002396
62.444490	0.003859	-25.220210	0.001602	52.049060	0.001989
62.829000	0.016349	-25.252940	0.001850	52.140440	0.002341
63.474640	0.024037	-25.286240	0.001554	52.243020	0.002491
64.161210	0.009705	-25.422870	0.001919	52.548870	0.002328
64.376480	0.004899	-25.574460	0.002247	52.832460	0.002005
64.785120	0.017493	-25.593740	0.001445	52.921570	0.002454
65.456080	0.024270	-25.632550	0.001824	53.029670	0.002350
66.146010	0.009711	-25.763470	0.001632	53.343300	0.002536
66.354760	0.005556	-25.905590	0.001675	53.625320	0.002561
67.217100	0.007603	-25.669340	0.001988	53.257110	0.002547
67.681830	0.019140	-25.973490	0.001524	53.848080	0.002542
68.169710	0.008647	-26.079950	0.001459	54.121780	0.002433
68.353730	0.005224	-26.214230	0.002081	54.380030	0.002550
68.763970	0.017666	-26.256880	0.001503	54.484180	0.002352
69.431690	0.024660	-26.282440	0.001714	54.605220	0.002498
70.110460	0.010240	-26.436980	0.001758	54.913050	0.002218
70.320700	0.005544	-26.561300	0.001794	55.200370	0.002403
70.743920	0.018188	-26.616450	0.001961	55.309950	0.002560
72.153070	0.007959	-26.178370	0.001643	54.551810	0.002457
72.283680	0.005622	-26.796890	0.002190	55.744380	0.002415
72.379340	0.004072	-26.904500	0.001913	55.991200	0.002090
72.770270	0.017300	-26.935020	0.001739	56.082570	0.002491
73.422230	0.024694	-26.985840	0.001709	56.235130	0.002538

T [°C]	σ_T [°C]	V_{Kromel} [μV]	$\sigma_{V_{Kromel}}$ [μV]	$V_{Konstantan}$ [μV]	$\sigma_{V_{Konstantan}}$ [μV]
74.486320	0.002085	-26.906740	0.002029	56.122080	0.003261
74.490410	0.002406	-26.966470	0.004044	56.234680	0.005403
74.806800	0.017561	-27.055210	0.002862	56.476270	0.005140
75.451460	0.026342	-27.073860	0.002957	56.532890	0.003809
76.100260	0.010903	-27.200880	0.001870	56.810220	0.003184
76.311980	0.005996	-27.323590	0.002194	57.079470	0.004003
76.729090	0.019613	-27.404550	0.001994	57.255110	0.004239
77.397740	0.027078	-27.423740	0.002021	57.357450	0.005812
78.104550	0.010848	-27.558610	0.003122	57.633420	0.003515
78.302880	0.006320	-27.682890	0.002374	57.912500	0.003333
78.722270	0.019613	-27.743230	0.002961	58.054170	0.003747
79.398440	0.026951	-27.737980	0.002195	58.132990	0.004138
80.050160	0.011799	-27.884170	0.004528	58.428600	0.004056
80.276800	0.006572	-28.027070	0.001759	58.750300	0.003400
80.711240	0.019865	-28.096870	0.002663	58.885940	0.003378
81.387240	0.027148	-28.118410	0.003498	58.982770	0.004016
82.067150	0.010925	-28.252310	0.002362	59.284740	0.004184
82.278190	0.006142	-28.380330	0.001663	59.582190	0.003226
82.700840	0.019569	-28.424340	0.002085	59.698540	0.004003
83.381970	0.027510	-28.463930	0.003182	59.814720	0.003712
84.055690	0.011095	-28.590690	0.002832	60.109340	0.003820
84.260570	0.006499	-28.727920	0.002308	60.419080	0.003862
84.681000	0.019961	-28.794370	0.002660	60.531700	0.003792
85.336750	0.027838	-28.875770	0.003113	60.721600	0.005790
86.021790	0.011973	-28.955730	0.002654	60.937590	0.003936
86.241730	0.006727	-29.058340	0.003262	61.237570	0.003576
86.657620	0.020599	-29.147800	0.002441	61.421330	0.005289
87.325840	0.028804	-29.198940	0.003546	61.548720	0.006048
88.000500	0.012285	-29.253630	0.003833	61.754070	0.003718
88.230000	0.006321	-29.441270	0.001910	62.103970	0.004206
88.678030	0.019999	-29.470950	0.003327	62.197900	0.003538
89.350980	0.028134	-29.543030	0.003005	62.338480	0.004335
90.025930	0.011032	-29.634330	0.003769	62.620860	0.004076
90.223030	0.006284	-29.758880	0.004123	62.868390	0.006006

T [°C]	σ_T [°C]	V_{Kromel} [μ V]	$\sigma_{V_{Kromel}}$ [μ V]	$V_{Konstantan}$ [μ V]	$\sigma_{V_{Konstantan}}$ [μ V]
90.662970	0.020262	-29.811880	0.001931	63.031750	0.003873
91.328350	0.028277	-29.889450	0.003361	63.240530	0.006353
91.961680	0.012502	-29.983270	0.002207	63.441060	0.003534
92.189530	0.006941	-30.156320	0.003525	63.782050	0.004135
92.642200	0.020716	-30.177980	0.003483	63.857450	0.003669
93.353310	0.027256	-30.199260	0.003194	63.955350	0.004122
93.986190	0.011545	-30.343080	0.002929	64.314690	0.003704
94.190430	0.006153	-30.527230	0.001634	64.652430	0.004421
94.623450	0.020634	-30.562920	0.002778	64.732680	0.003692
95.340400	0.028168	-30.569790	0.002747	64.836780	0.004457
96.006530	0.010717	-30.757380	0.002688	65.215540	0.004039
96.188580	0.005965	-30.939130	0.002173	65.511740	0.004760
96.620520	0.020702	-30.941500	0.003277	65.585240	0.004210
97.374940	0.027252	-30.915080	0.002017	65.621530	0.003536
97.951970	0.011985	-31.100360	0.002486	66.001860	0.004336
98.157740	0.006939	-31.248160	0.002826	66.343700	0.004254
98.597100	0.021277	-31.306530	0.002555	66.472560	0.004146
99.305620	0.028817	-31.318700	0.002265	66.546880	0.004852
99.926570	0.011949	-31.456970	0.002385	66.866230	0.003802
99.926570	0.011949	-31.456970	0.002385	66.866230	0.003802