

【熱測定応用研究のページ】

ゼーベック係数と電気抵抗率 測定の熱電材料への適用

池内 賢朗

アドバンス理工株式会社

Application of Seebeck Coefficient and Electric Resistivity Measurement to Thermoelectric Materials

Satoaki Ikeuchi

ADVANCE RIKO Inc.

1. はじめに

熱電材料は動力源なしで熱から電気に直接変換できるため、未利用熱を再利用する点において非常に注目されており、開発が進められている。熱電材料の性能は、性能指数 Z [K^{-1}] として評価される。一般的に、性能指数 Z [K^{-1}] と絶対温度 T [K] の積で表され、 ZT が大きくなるにつれて性能が高くなる。 ZT は、ゼーベック係数 S [$V K^{-1}$]、電気抵抗率 ρ [Ωm]、熱伝導率 λ [$W m^{-1} K^{-1}$] を用いると以下の式で表される。

$$ZT = \frac{S^2}{\rho \lambda} T \quad (1)$$

熱電材料の性能を評価するためには、ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率の評価が不可欠である。ファインセラミックスの熱電材料の評価法については、JIS R 1650 で規格化されている。¹⁾ 一般的には、室温以上においては、ゼーベック係数と電気抵抗率は一つの装置で測定し、熱伝導率は熱拡散率と比熱容量の測定結果から計算によって得られる場合が多い。本稿では、弊社で ZEM シリーズとして製品化したゼーベック係数と電気抵抗率の測定方法について取り上げる。

2. ゼーベック係数の測定

ゼーベック係数測定における試料系および熱電対と計測器の配線を Fig.1 に模式的に示す。試料は上部ブロックと下部ブロックに挟まれている。試料には 2 つの熱電対が接触している。ゼーベック係数を測定するためには、試料内に温度差をつける必要がある。ZEM-3 では、下部ブロックにヒーターを入れることにより、試料内に温度差をつけることができる。下部ブロックに近い試料の高温側の温度は T_H K、上部ブロックに近い試料の低温側の温度は T_L K とする。これらの熱電対の素線の一方を用いると、熱電対間ので発生する電圧を計測することができる。以下に、計測電圧と平均ゼーベック係数の関係式を記す。

$$\Delta V = S_{\text{wire}}(T_L - T_m) + S_{\text{sample}}(T_H - T_L) + S_{\text{wire}}(T_m - T_H) \quad (2)$$

S_{sample} 、 S_{wire} はサンプルと素線のゼーベック係数をそれぞれ示しており、 T_m は計測器の温度を示している。 T_H と T_L の間のサンプルのゼーベック係数は以下の式で表すこ

とができる。

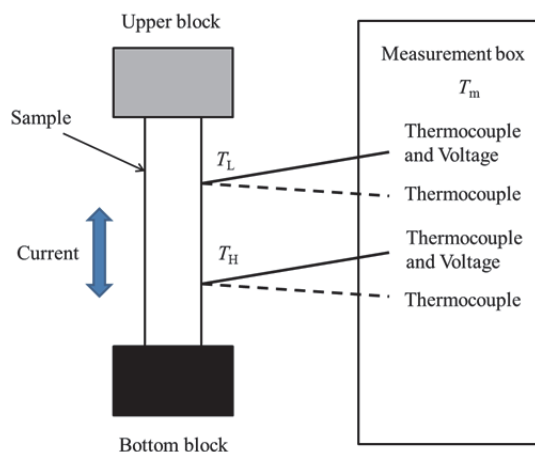


Fig.1 Schematic image of sample system in Seebeck coefficient and electric resistivity measurement.

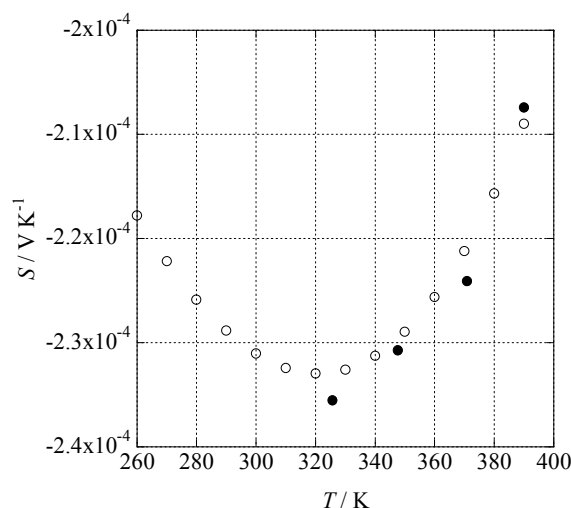


Fig.2 Temperature dependence of Seebeck coefficient of SRM3451. Open circle is certified value in NIST²⁾. Closed circle is measurement result by ZEM-3.

$$S_{\text{sample}} = \frac{\Delta V}{T_H - T_L} + S_{\text{wire}} \quad (3)$$

ZEM シリーズでは、再現性良く測定を行うため、以下の点を考慮して進めることを推奨している。

- ・昇温中（冷却中）には測定を行わず、設定温度で安定していることを確認したうえで測定を実施する。
- ・各測定温度において、複数の試料内の温度差で測定を実施する。

前者においては、試料系の温度分布がゼーベック係数の測定結果に影響するのを防ぐためである。後者については、熱電対の温度計測と電圧計測の差の影響を防ぐためである。

NIST が提供している低温ゼーベック係数の標準試料 (SRM3451)²⁾ を ZEM-3 で測定した結果を Fig.2 に示す。SRM3451 は、 n 型の BiTe 系サンプル (Bi_2Te_{3+x}) である。各設定温度で試料系内が各測定温度において、1.5 K ~ 7.5 K

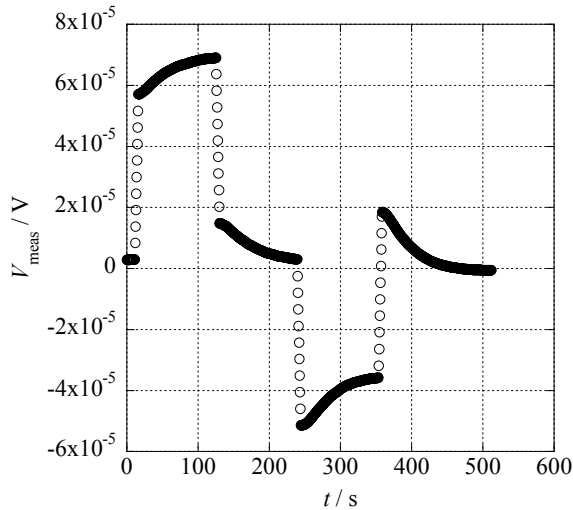


Fig.3 Time dependence of voltage measurement result in $p\text{-Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ at room-temperature.

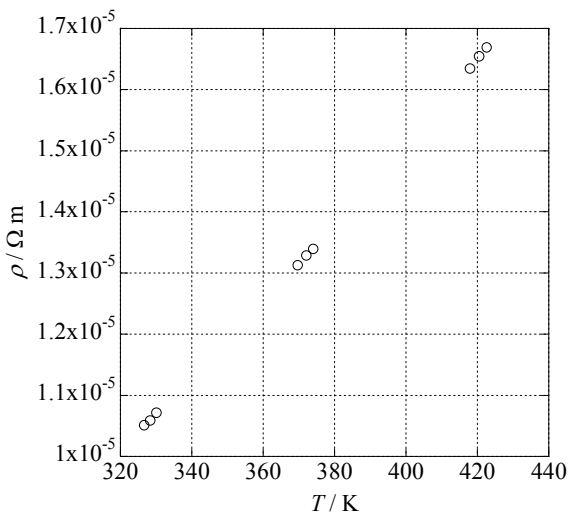


Fig.4 Temperature dependence of electrical resistivity of $p\text{-Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$.

の間の4つの試料内温度差で測定を行った。NISTの認証値と比較して測定結果は5%以内で一致した。

3. 電気抵抗率の測定

弊社では、測定の効率化をはかるため、電気抵抗率測定とゼーベック係数測定は同じ試料系を用いている。したがって、電気抵抗率測定の試料系も **Fig.1** に示している。電気抵抗率の測定は、試料の下部と上部の間で電流を流し、ゼーベック係数と同じ熱電対素線で電圧を計測することで実施している。これは、4端子法と同じ原理である。

熱電材料は、電流を流すとペルチエ効果により材料に温度差が生じる。実際に、 $p\text{-Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ を用いて室温で計測電圧の時間依存性を測定した結果を **Fig.3** に示す。12 s 後に 10 mA を流し、126 s 後に 0 mA を流し、240 s 後に -10 mA を流し、366 s 後に 0 mA を流した。電流変更した直後に、急激な電圧変化があった後、緩やかな電圧変化がある。緩やかな電圧変化がペルチエ効果に対応している。試料の抵抗を測定するためには、電流変化直後の 5 s 以内で起る

急激な電圧変化を計測しなければならない。ZEM シリーズでは、短時間の電圧変動で電気抵抗を評価できる測定アルゴリズムを採用している。実際に、 $p\text{-Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ を ZEM-3 で測定した結果³⁾ の生データの一例を **Fig.4** に示す。

4. おわりに

最近、熱電材料の性能評価において、BiTe 系^{4,5)} やスクッテルダイト系⁶⁾ の試料を用いて、多機関が参加してラウンドロビンテストが行われている。ラウンドロビンテストでは、ゼーベック係数、電気抵抗率、熱拡散率、比熱容量の評価を行うために、参加者の多くが市販装置を用いて測定が行われている。今後、材料開発の研究者が値を正確かつ再現性良く測定するために、測定装置の開発だけでなく、測定手順についても検討することが求められる。

文 献

- 1) JIS R 1650, ファインセラミックス熱電材料の測定方法 (2002).
- 2) N. D. Lowhorn, W. Wong-Ng, Z-Q. Lu, J. Martin, M. L. Green, J. E. Bonevich, and E. L. Thomas, *J. Mater. Res.* **26**, 1983-1992 (2011).
- 3) 山本 淳, 池内 賢朗, 吉泉 麻帆, 島田 賢次, 高崎 洋一, 石井 芳一, 第6回日本熱電学会学術講演会講演予稿集 S2-2 (2009).
- 4) H. Wang, W. D. Porter, H. Böttner, J. König, L. Chen, S. Q. Bai, T.M. Tritt, A. Mayolet, J. Senawiratne, C. Smith, F. Harris, P. Gilbert, J. Sharp, J. Lo, H. Kleinke, and L. Kiss, *J. Electron. Mater.* **42** 654-663 (2013).
- 5) H. Wang, W. D. Porter, H. Böttner, J. König, L. Chen, S. Q. Bai, T. M. Tritt, A. Mayolet, J. Senawiratne, C. Smith, F. Harris, P. Gilbert, J. Sharp, J. Lo, H. Kleinke and L. Kiss, *J. Electron. Mater.* **42** 1073-1084 (2013).
- 6) E. Alleno, D. Bérardan, C. Byl, C. Candolfi, R. Daou, R. Decourt, E. Guilmeau, S. Hébert, J. Hejtmanek, B. Lenoir, P. Masschelein, V. Ohorodnichuk, M. Pollet, S. Populoh, D. Ravot, O. Rouleau, and M. Soulier, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 011301 (2015).