

自己研鑽業務における熱電材料のゼーベック係数測定法の開発

仲林 裕司

ナノマテリアルテクノロジーセンター 工作室

報告概要

本研究は、2009～2013 年度の期間で、マテリアルサイエンス研究科中本助教（現：愛媛大学教育学部 准教授）と共同で行った研究の一つである。私は、技術職員の業務の一つである自己研鑽業務として機械工作及びプログラム開発を担当した。

今回は、私が主に行った装置開発における新たな測定手法の採用によって得られた成果の一部を報告する。

1 自己研鑽業務と本装置の開発目的

本装置は、熱電材料における微小プローブ法^[1]を用いた高速・高精度の物性評価の実現を目的としている。微小プローブ法は、化学組成や結晶組織を反映した物性分布評価や局所物性評価に有効な手段のひとつである^{[2][3]}。我々は、微小サーマルプローブを搭載した二次元走査型ゼーベック係数測定装置を開発し、熱電材料におけるゼーベック係数分布を調べた結果、特にゼーベック係数が小さい試料では、測定値が従来の方法で得られた値と異なることが明らかとなった。

そこで我々は、装置に搭載する微小サーマルプローブの新規開発、測定速度を高める為の試料の熱緩和機構の採用及び測定法の見直しを図り、Ni といくつかの熱電材料を用いて装置の性能を評価した。

2 装置開発

2.1 装置概要 Seebeck Micro Probe Measurement System (SMP-MS)

図 1 に本装置(以下、SMP-MS)の概略図を示す。SMP-MS は、微小サーマルプローブ、熱浴、二次元走査部、計測器、制御プログラムから構成され、ヒーターを内蔵したプローブを試料に接触させ、試料の上下面の間に温度差 ΔT を与える。プローブ及び熱浴に取り付けたアルメル及びクロメル線間の熱起電力 ΔV をそれぞれ計測し、熱起電力の温度差に対する傾きからゼーベック係数 S を求める。プローブと試料との有効接触断面積は 80～700 μm^2 程度である。プローブ上部にはバネ機構が設けてあり、一定の圧力でプローブを試料に接触させることができる。

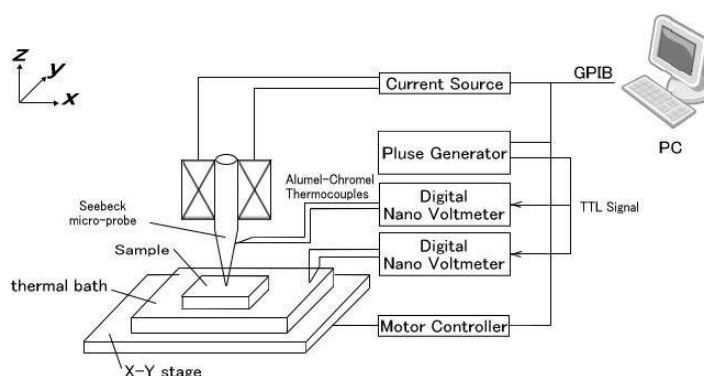


図 1 SMP-MS の概略図^[4]

2.2 測定法の選定

定常法によるゼーベック係数の測定は、試料に定常熱流を与え定常状態における温度差とその時に発生する熱起電力を計測し、ゼーベック係数を求める。つまり、定常法は、試料へ熱流を加える前の定常状態である測定点 A と熱流を加え定常状態に達した測定点 B を結ぶ直線勾配を求めることになる。それに対し、微分

法は試料に熱流を加えている最中の熱起電力を複数点測定し、最小二乗法から直線勾配を求めゼーベック係数を算出する。この2つの測定法の相違点は、測定原理に起因する測定時間である。定常法は試料の熱的定常状態の緩和に要する点と、2点の測定点に時間的ばらつきによる測定誤差が発生する。これらの点から、SMP-MSでは多点測定を行う為、測定時間の短縮と確度の高さが有利である微分法を採用した。

2.3 微小サーマルプローブの開発

図2に熱回路の概略図を示す。プローブを試料に接触させ試料の上下面に温度差 ΔT を与える。この時、プローブと熱浴に設置されたアルメル及びクロメル線間で熱起電力を測定する。しかし、図の☆印で示す理想的な測定点と●で示した熱電対線の接点である実際の測定点とが空間的に異なるため、プローブと熱浴の材質や形状に依存する熱抵抗の影響を受け易く、理想的な測定点との間に余分な温度差 $\Delta T'$ と $\Delta T''$ が生じることが予想される。この余分な温度差がゼーベック係数の測定精度に強く影響することが示唆される。特に、プローブは本体そのものが小さく、その先端は高い測定空間分解能を実現するために鋭利になっている。このため、プローブの熱抵抗が試料のそれに比べて無視できない場合、温度差 ΔT が測定に強く影響を及ぼすと考えられる。一方、試料下面と熱浴との温度差 $\Delta T''$ は殆ど発生していないことが分かった。従って、高い測定空間分解能を確保しつつ、プローブ内の温度差 ΔT を如何に小さくするかが課題となる。

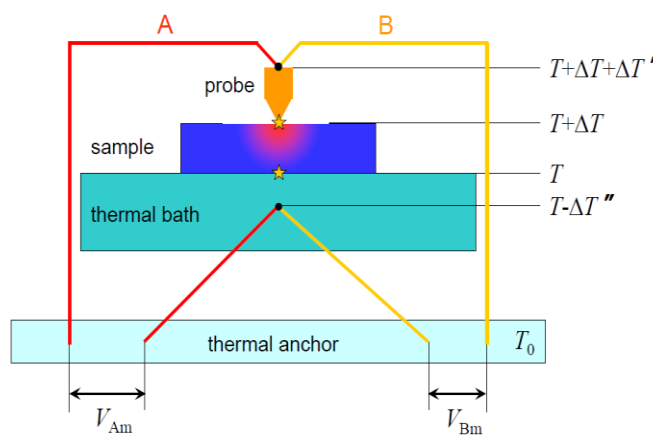


図2 SMP-MSにおける熱回路の概略図

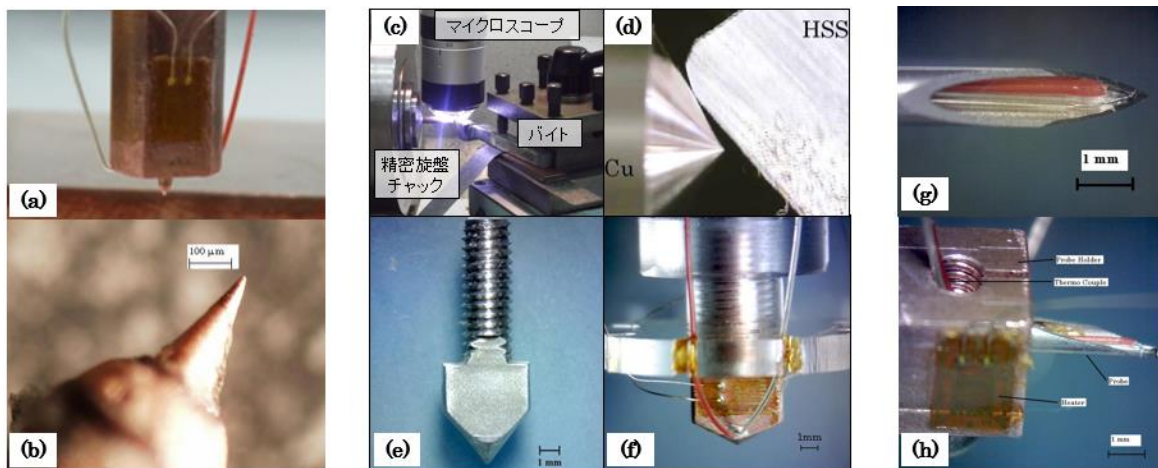


図3 作成した3種類のプローブ

これらの課題を解決する為、図3に示すように機械工作により微小サーマルプローブを作製した。図3(a)～(f)は精密旋盤によって製作したプローブである。(a)、(b)の材質はCuを用いた。後工程は電解研磨によって先端を鋭利に処理した。(c)～(f)はCu及びTiを採用し精密旋盤と顕微鏡を用いて鈍角形状のプローブを作製した。(g)、(h)は医療用ステンレス針を用いてプローブを作製した。

2.4 コールドプローブ法^[5]の採用

図4にホットプローブ法とコールドプローブ法の熱回路を示す。前者は試料に温度差を与える為の熱源として小型ヒーターを搭載し、測定は、微小プローブ先端から加わる熱により試料上下面に ΔT が発生し、その時の試料の熱起電力 ΔV を測定し S を得る。後者は、熱浴に設置したペルチェモジュールを用いて試料下面の温度を室温より下げることで試料

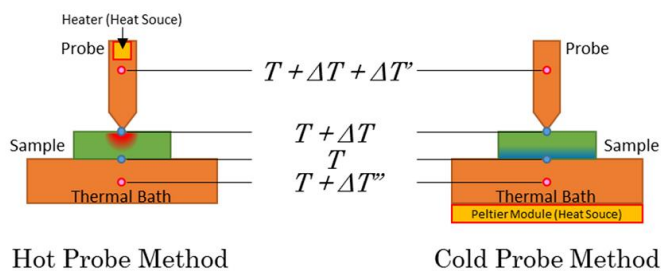


図4 ホットプローブ法とコールドプローブ法の熱回路

上下面の温度差を得る。コールドプローブ法の微小プローブは、ホットプローブ法と比べて熱源を搭載する必要がなく、簡易な構造である。本装置では、多点測定による物性値の空間分布評価を行う点からコールドプローブ法を採用し測定時間の短縮を目指した。

3 実験及びその結果、考察

3.1 測定法の比較

本装置を用いて、同一の試料と測定条件における定常法と微分法の測定時間の比較を行った。表1に測定結果を示す。微分法は、その測定原理に起因して、より高確度な測定が可能であるだけでなく、約1/10という大きな測定時間の短縮が実現できることが明らかとなった。このことは、数千点に及ぶ測定を要するゼーベック係数の空間分布評価に対しては微分法がより有効であることを示唆する。

表1 測定法毎の測定時間の結果

測定法	定常法	微分法	短縮時間
測定時間 (1点当り) (min.)	20~30	2~2.5	18~27.5
総測定時間 (hrs.)	34.72~52.08	3.472~4.34	31.25~47.74

3.2 異なる形状、材質の微小サーマルプローブの比較

標準試料として純度4NのNiを用いた。直方体状に成形後、歪みを除去するため真空中で焼鈍を行った。10×10 μm^2 の領域を1 μm ステップで計測し、合計100点の測定を行った。表2に異なる方法で作製したプローブを用いて測定したNiのゼーベック係数値と文献値を示す。なお、計測値は測定範囲の平均値である。測定値と文献値との間に大きな差があることが分かる。電解研磨プローブCu、鈍角プローブCu、ニードルプローブSUS304、鋭角プローブTiの順に文献値との差が大きくなっている。熱伝導率が高いCuを用いた電解研磨プローブと鈍角プローブを比べてみると、プローブが微細な電解研磨プローブの方が文献値に近い値が得られた。これは、形状が微細であるにもかかわらずプローブ先端の試料との接触点と熱電対接点とが近く、実質的な熱抵抗が鈍角プローブに比べて小さいためと考えられる。一方、熱伝導率がCuの1/20程度と小さいTi鈍角プローブでは形状に近いCu鋭角プローブと比べても文献値との差が顕著で符号も異なることが分かる。このことからプローブ先端と熱電対接点との間の熱抵抗が測定値に強く影響することが示唆される。また、熱伝導率がTiと同程度のSUSニードルプローブでは、その中空形状から更に熱抵抗が大きく測定値が異なることが予想されたが、Tiプローブほどの文献値との相違は無かった。これは、プローブ材料の熱伝導率やプローブ形状に強く依存する熱抵抗だけでなく、センサーのプローブ先端との位置関係がゼーベッ

ク係数の測定精度に対して重要であることを意味する。一方、いずれのプロープでも標準偏差は小さく測定における安定性は高いと言える。

表 2 Ni のゼーベック係数測定結果

プローブ		電解研磨 Cu	鈍角 Cu	鈍角 Ti	ニードル SUS304
S [$\mu\text{V/K}$]	計測値	-13.71 (297.2 K)	-11.26 (297.2 K)	5.68 (297.2 K)	-1.56 (297.2 K)
	文献値 ^[6]	-19.06 (297.2 K) -19.24(300 K)			
	絶対値差	5.35 (297.2 K)	7.8 (297.2 K)	24.74 (297.2 K)	17.5 (297.2 K)
	標準偏差	0.56	1.7	0.12	0.17

3.3 コールドプローブ法による測定時間の短縮結果

被測定物には標準試料である Ni と Bi-Te 系熱電材料を用いた。また、同一の測定条件下でコールドプローブ法を用いた場合とそうでない場合の 1 点当たりの測定時間の差を図 5 に示す。試料の熱緩和達成条件を測定時の温度差 ΔT を 1% とし、試料の熱緩和を積極的に行う場合、試料の熱伝導率を問わず自然緩和と比較して測定時間は約 1/3 まで短縮することが明らかとなった。

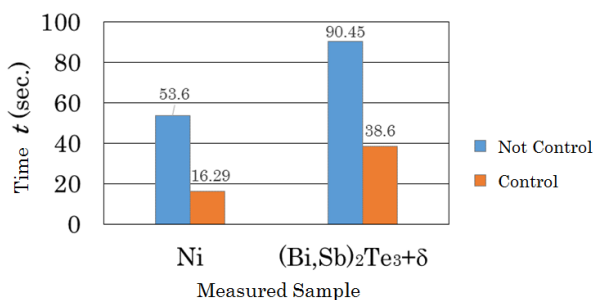


図 5 各試料のコールドプローブ法による 1 点当たりの測定時間結果

4 まとめ

SMP-MS の高性能化を目指した結果、熱電材料における高速・高確度の測定に成功し、測定の安定性が高い装置が完成した。特に装置の高速化は、従来の約 1/30 まで測定時間を短縮することが可能となり、ゼーベック係数の測定技術向上に大きく貢献できた。一方、金属などのゼーベック係数の低い材料において、測定値と文献値にはいくつかの誤差が発生している点から、絶対値測定の確度に課題が残ることが明らかになった。

SMP-MS は、熱電材料の物性評価装置として高い性能を有している事が明らかになった。この特徴を活かした産業応用を目指し、測定手順の簡略化や小型化を進める予定である。

5 参考文献

- [2] E. Müller, C. Drasar, J. Schilz, and W.A. Kaysser, Mater. Sci. Eng., A **362**, (2003), 17.
- [3] G. Nakamoto and M. Kurisu, J. Electronic Materials, **38**, (2009), 916.
- [4] G. Nakamoto, Y. Nakabayashi: Intermetallics **32** 233 (2013).
- [5] 仲林 裕司, 中本 剛, 平成 25 年度核融合科学研究所総合技術研究会,**0063**, (2013).
- [6] (社) 日本物理学会 編, 物理データ辞典, 株式会社朝倉書店, (2006), 183.