

# 高温における熱電変換薄膜評価装置の構築と信頼性の評価

平成 27 年度入学 藤代・内藤研究室 22215017 佐々木一真

## 1. Introduction

熱電変換材料は、熱を電気エネルギーに直接変換する材料である。現在世界では火力発電所や自動車の未利用の排熱エネルギーの回収が課題であり、熱電変換技術は、排熱エネルギー回収技術として期待されている。熱電変換材料の性能は、無次元性能指数  $ZT$  ( $Z = S^2/\kappa\rho$ ,  $S$ :ゼーベック係数,  $\rho$ : 電気抵抗率,  $T$ : 絶対温度,  $\kappa$ : 熱伝導率)により評価され、 $ZT \geq 2$  が実用化の目安と言われている。熱電材料の研究では、バルク体の研究が盛んに行われてきた。一方 1999 年に Dresselhaus らが超格子などの低次元化による  $ZT$  の向上の可能性を示した。この報告により、近年薄膜材料の研究が盛んに行われている。<sup>[1]</sup>しかし高温(500 K~)で、薄膜、バルク体を両方測定可能な熱電性能評価装置の報告例はない。また、直流四端子法を用いた  $\rho$  の測定と、測定精度が高い熱電対の一端を起電力測定線に用いた熱的 four-terminal 法による  $S$  の測定を同時にできる評価装置の報告例はない。本研究では、熱電対の一端を熱起電力測定線に用いた熱的 four-terminal 法による  $S$  の測定の高精度化を行い、薄膜・バルク体両方の  $\rho \cdot S$  同時測定が可能な高温熱電性能評価装置を作製することを目的とし実験を行った。

## 2. Measurement apparatus

図 1 に本研究で作製した高温熱電性能評価装置の試料台概略図を示す。 $\rho$  の測定は、直流四端子法を用いた。電流リード線には白金線を用い、電圧リード線には、熱電対の一端のクロメル線を用いた。 $\rho$  は、電流を逆向きにして 2 回測定し算出した。

$S$  は、定常熱流法を用いて熱的 four-terminal 法による測定を行った。温度差は、L 字型試料台の一端に巻いたカンタル線によるジュール熱により付与する。温度差は、試料に接触させた 2 対の K 型熱電対(クロメル-アルメル線 0.25 mm)を用いて、熱起電力は熱電対の一端のクロメル線で測定を行った。本研究では、試料温度を上昇させながら温度差を与え、 $S$  を測定する温度スイープ法を用いた。この方法は、定常的な温度勾配を与えるための待機時間を短縮でき、1 度の測定でより多くの測定点が得られる。試料のゼーベック係数  $S_{sample}$  は、温度差を 2~3K 付与したとき ( $V_0, \Delta T_0$ ) と、付与しない時 ( $V_1, \Delta T_1$ ) の温度差、熱起電力を測定し、クロメル線の熱起電力  $S_{chromel}$  を除算することで(1)式より算出した。

$$S_{Sample}(T_{avg}) = \frac{\Delta V_1 - \Delta V_0}{\Delta T_1 - \Delta T_0} - S_{Chromel}(T_{avg}) \quad (1)$$

図 2 に K・E・T・J 型熱電対の基準起電力表より算出したクロメルの絶対熱起電力を示す。クロメルの絶対熱起電力は  $S_{chromel}$  は、K・E・T の熱電対の基準起電力表により(2),(3)式から求めた。

$$S_{Almel} = S_K - S_E + S_T - S_{Cu} \quad (2)$$

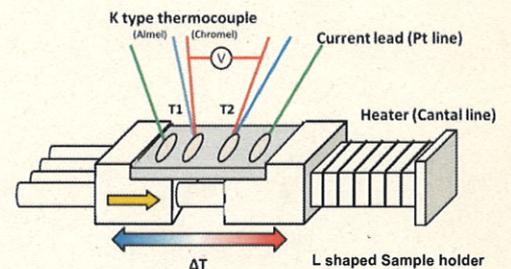


図 1 本研究で作製した装置の試料ホルダー概略図

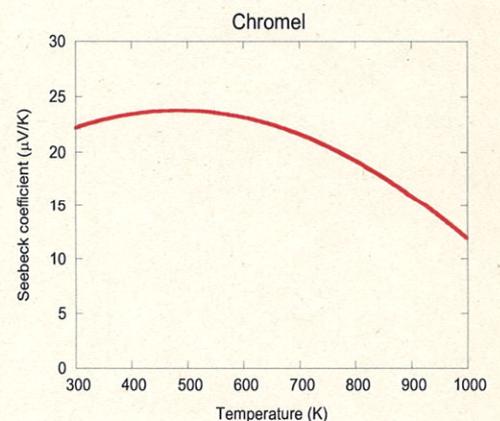


図 2 K・E・T・J 型熱電対の基準起電力表より算出したクロメルの絶対熱起電力

$$S_{chromel} = S_K - S_{Atmel} \quad (3)$$

また本研究では、LabVIEW を用いた  $\rho$ 、 $S$  自動測定プログラムを  
作製し、測定の簡略化と測定時間の短縮化を行った。

### 3. Results and Discussion

本研究では、PtバルクとPt 薄膜を用いた測定を作製装置で行い、  
文献値<sup>[2],[3],[4]</sup>、低温測定装置(LTM)との比較により信頼性の評価を  
行った。図3に、本研究で作製した装置で測定したPtバルクの $\rho$ の  
温度依存性、図4に薄膜の $\rho$ の温度依存性を示す。文献値と比較し  
たPtバルクの測定誤差は、300 K~800 Kで+9~17%の測定誤差で  
あった。また膜厚が930 ÅのPt 薄膜試料でLTMと比較した誤差が  
300 Kで-7%、3260 Åの試料で+3%、5120 Åの試料で-5%であ  
った。これは端子間距離の測定誤差が起因していると考えられるが、信  
頼性のある測定精度の基準である許容誤差20%以内の値であり、本装  
置では十分な精度で薄膜とバルク体を測定できることが分かった。

図5に、本研究で作製した装置で測定したPtバルクの $S$ の温度  
依存性、図6にPt 薄膜の $S$ の温度依存性を示す。文献値と比較し  
たPtバルク体の測定誤差は、300 K~600 Kで+1~3%であり、600 K  
~800 Kで+5~6%の誤差であった。LTMと比較したPt薄膜の測  
定誤差は、膜厚930 Å、3260 Åの試料で300 Kで-32%、5120 Åで  
誤差が300 Kで-38%であった。これは、試料から熱電対への熱流  
出による温度測定の誤差や、温度と起電力を別の素線で測定する  
LTMとの測定法の違いが起因していると考えられる。よって薄膜で  
は信頼性のある測定精度の基準を満たす許容誤差20%以内を満た  
さなかったが、バルク体では許容誤差を満たし、温度スイープ法と  
L字型試料台は、 $S$ の測定に有効な測定法であることが分かった。

### 4. Summary

本研究では、熱的四端子法による $S$ の測定の高精度化と、薄膜、  
バルク体両方の $\rho$ 、 $S$ 同時測定が可能な熱電性能評価装置を作製す  
ることを目的とし構築と信頼性の評価を行った。作製装置は、L字  
型試料台により薄膜・バルク体両方の測定を可能にし、K型熱電対  
の一端のクロメル線を用いた熱的四端子法による測定精度の向上  
を行った。 $\rho$ の測定結果では、薄膜、バルク試料で許容誤差20%以  
内の値を示し、測定の信頼性を得られた。また $S$ の測定では、バル  
ク体では許容誤差15%以内の値を示し十分な信頼性が得られ、L字  
型試料台と温度スイープ法が $S$ の測定に有効であることが分かつた。

[1] Y.Koumoto, Science & Technology Trends September (2008)

[2] R.Roberts.Phimag 3691(2001)

[3] A.Burkov et al, Rev. Sci. Instrum. 72, 3129 (1973)

[4] L. Abadlia et al,Review of scientific instruments 85, 095121 (2014)

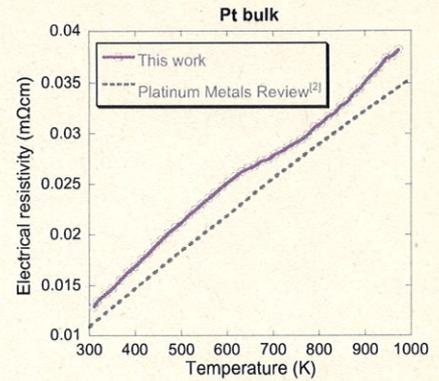


図3 本研究で作製した装置で測定したPtバルクの $\rho$ の温度依存性

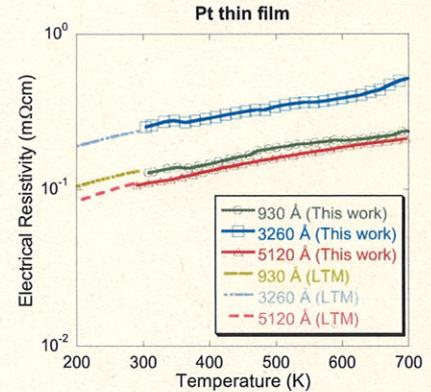


図4 本研究で作製した装置で測定した異なる膜厚のPt薄膜の $\rho$ の温度依存性

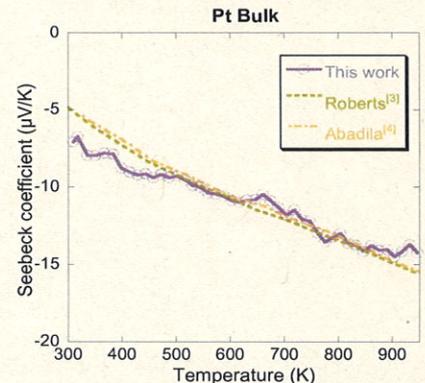


図5 本研究で作製した装置で測定したPtバルクの $S$ の温度依存性

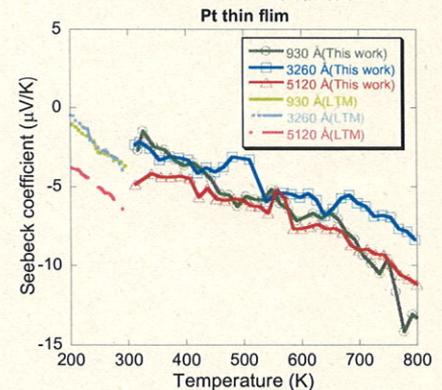


図6 本研究で作製した装置で測定した異なる膜厚のPt薄膜の $S$ の温度依存性