研 究

光交流法によるゼーベック係数の迅速測定

後藤 孝^{☆1}, 李 劍輝^{☆1}, 平井 敏雄^{☆1}, 前田 幸雄^{☆2}加藤 良三^{☆2}, 前園 明一^{☆2}^{☆1} 東北大学金属材料研究所, 〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1.^{☆2} 真空理工株式会社, 〒226 横浜市緑区白山1-9-19.

Rapid Measurement of Seebeck Coefficient by an AC Method

Takashi Goto^{☆1}, Jianhui Li^{☆1}, Toshio Hirai^{☆1}, Yukio Maeda^{☆2}Ryozo Kato^{☆2} and Akikazu Maesono^{☆2}^{☆1} Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-77. ^{☆2} Sinku-Riko, Inc., 1-9-19 Hakusan Midori-ku, Yokohama 226.

Received August 22, 1996

SYNOPSIS

An ac method for the measurement of the Seebeck coefficient was developed. Specimens were heated periodically at frequencies in the range 0.2 - 10 Hz using a semiconductor laser. The small temperature increase and the resultant thermoelectric power were measured with a Pt-Pt13%Rh thermocouple (25 μ m in diameter) through a lock-in amplifier. The Seebeck coefficient of a Pt₉₀Rh₁₀ foil measured by the ac method was in agreement with that obtained from the standard table. The optimum frequency and specimen thickness for the ac method were 0.2 Hz and 0.1 - 0.2 mm, respectively. The Seebeck coefficients of silicon single crystal and several thermoelectric semiconductors (Si₈₀Ge₂₀, PbTe, FeSi₂, SiB₁₄) measured by the ac method agreed with those measured by a conventional dc method in the temperature range between room temperature and 1200 K. The time needed for each measurement was less than a few tens of minutes, significantly shorter than that for a conventional dc method.

KEY WORDS

ac method, Seebeck coefficient, platinum-rhodium alloy, silicon-germanium alloy, thermoelectricity

1 緒 言

近年, エネルギーの有効利用, 宇宙空間での長期間にわたる安定した電源の供給などの目的で, 熱電発電が注目されている¹⁾. 熱電性能は, ゼーベック係数, 電気伝導度, 熱伝導度の3つのパラメータで主に決定されることから, これらの物性値を正確に決定する事は重要であるが, これらの物性値の中で, 電気伝導度および熱伝導度の測定法はよく確立されているが, ゼーベック係数の正確な測定は必ずしも容易ではない. 一般にゼーベック係数の測定は, 定常状態下において, 材料中に小さな温度差 (ΔT) を保ち, それによって生じる熱

起電力 (ΔE) を測定する²⁾. この方法は, 定常法あるいはdc法といわれ, ゼーベック係数 (S) は, (1)式によって計算される.

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad (1)$$

しかし, このdc法では, 試料と測定リード線間, あるいは測定回路内の色々な場所で発生する起電力を取り除くことが困難である. そこで, ΔT が約10K以下の範囲であれば ΔT と発生する ΔE は直線関係にあるので, 幾つか異なった ΔT で熱起電力を測定し, ΔE 対 ΔT の直線の傾きからゼーベック係

数が求められる。しかし、試料温度を一定に保ちながら、幾つかの ΔT で測定を行うのはかなりの長時間を要する。そこで、これまでゼーベック係数の迅速測定法が幾つか提案されてきたが^{3,4)}、その中にFreemannとBass⁵⁾が提案したac法による測定法がある。その方法では、試料をタングステンランプとチョッパーを用いて周期的に加熱し、Al板のゼーベック係数を約1%の精度で測定できることを示した。しかし、彼らの測定装置では、主に測定周波数が大きすぎることなど理由で、熱拡散率の小さい熱電半導体の評価は困難であった。一方、近年、ロックインアンプの性能が発達し1Hz以下の低周波数でも高精度で測定が可能になり⁶⁾、さらに、高出力の周波数可変の半導体レーザーが入手できるようになった。そこで、本研究では、これらの最近の機器を用い、高精度で迅速なac法によるゼーベック係数の測定装置を開発した。さらに、この装置を用い、金属および幾つかの熱電半導体のゼーベック係数の測定を行い、最適な測定条件を明らかにした。

2 実験方法

Fig. 1に測定装置の概略を示す。測定用試料として、Pt90%/Rh10% (Pt₉₀Rh₁₀) 合金板、Si単結晶板 (n型)、Si₈₀Ge₂₀ (0.2at%Bドープ)、PbTe単結晶、FeSi₂およびSiB₁₄焼結体を用いた。試料の大きさは、長さ10~15mm、幅約4mm、厚さ0.1~0.6mmである。試料の両端付近にPt-PtRh13%熱電対 (タイプR, 直径25 μ m) を銀ペーストで取り付け、一方の熱電対付近に半導体レーザーを用い、周波数0.2~10Hzの周期で光を照射した。高温端と低温端での熱起電力を測定し、標準起電力表⁷⁾を用いて温度を求め、温度差 (ΔT) を計算した。2つの熱電対のPt間の起電力 (ΔE) を測定し、Ptの絶対熱起電力を補正して、試料のゼーベック係数 ($S = \Delta E / \Delta T$) を求めた。2対の熱電対の起電力および ΔE はロックインアンプ (真空理工, LAD-1A型) により求めた。

赤外線ランプを用いて、最高1500Kまで試料を加熱することができ、Pt-PtRh13% (直径0.3mm) を試料の直下に設置して試料温度を測定した。測定雰囲気は真空中とした。比較のために通常の定常法 (dc法) を用い、真空中、同じ温度範囲で測定を行った。

Fig.1 Schematic diagram of the ac measuring equipment and circuit.

3 結果と考察

Fig. 2にPt₉₀Rh₁₀板 (0.1mm厚) の293Kおよび673Kにおける ΔT の周波数 (f) 依存性を示す。温度上昇にともなって、 ΔT はやや小さくなる。また、 $f=0.2 \sim 0.5$ Hzでは、 ΔT はほぼ一定であるが、 $f=1$ Hz以上では、周波数の増加とともに ΔT は小さくなる。この傾向は他のSi単結晶やSi₈₀Ge₂₀合金でも同様であった。

Fig. 3にac法で求めたPt₉₀Rh₁₀板の熱起電力値とPt-PtRh₁₀熱電対 (タイプS) の標準起電力表⁷⁾から計算される値を比較して示す。測定値と計算値は、いずれの温度でも約 $\pm 2 \mu$ Vの範囲で一致した。熱起電力の周波数依存性はほとんど認められなかった。 ΔT および ΔE を直径25 μ mの極めて細い熱電対 (タイプR) により測定したが、このような細い熱電対の熱起電力は標準値とはわずかに異なる

Fig.2 Frequency dependence of temperature difference between the hot and cold junctions (ΔT) for $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ at 293 and 673 K.

かもしれない。

FreemenとBass⁵⁾は、ac法とdc法の差の原因の一つに、熱電対近傍での温度変化を指摘した。ある材料にある周波数で光を照射したとき、過渡的な現象が終了した後では、 x を高温端からの距離とすると、 x/λ が大きいほど高温端からの温度降下が大きい。 λ (熱拡散の特性長)は(2)式で与えられる⁸⁾。

$$\lambda = \sqrt{\frac{D}{\pi f}} \quad (2)$$

ここで、 D はその材料の熱拡散率、 f は周波数である。 λ が熱電対の径より充分大きければ、熱電対

Fig.3 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ measured by the ac method and the values obtained from the standard table of Pt- $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ thermocouple (type S)⁷⁾.

Fig.4 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of Si single crystal.

近傍での温度変化を無視することができる。彼らの実験では、直径が $50\mu\text{m}$ のクロメル-アルメル熱電対を用い、その熱電対付近に $f=21\text{Hz}$ の周波数で光を照射して、高温端の温度を上昇させたが、クロメル-アルメル熱電対の λ ($\lambda_{\text{Cl-Al}}$)は 0.1mm であり、熱電対の直径の2倍しかないことから、熱電対近傍で温度勾配が生じうる。一方、本実験では、 $f=0.2\text{Hz}$ のとき、Pt線の場合には、室温では $D_{\text{Pt}}=0.25\text{cm}^2/\text{s}$ ⁹⁾であることから、 $\lambda_{\text{Pt}}=6.3\text{mm}$ であり、Ptの λ は熱電対の直径の約250倍であるので、熱電対近傍での温度差による測定誤差は生じない。本実験では、試料上でのレーザービーム径は、通常約 1mm であるが、径を 2mm 程度に広げても、 $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ 板のゼーベック係数の差はないことを確認した。(2)式から、 f が小さいほど λ は大きくなるので、測定精度は向上する。また、Fig.2に示したように、 f が小さいほど高温端の温度上昇が大きくなり、発生する熱起電力も大きくなることから、信号/雑音比が大きくなり、測定精度はさらに向上することがわかる。

Fig.4に、種々の厚さのSi単結晶のゼーベック係数の温度依存性を示す。試料厚みが 0.10mm と 0.18mm の結果およびdc法の結果はほぼ一致した。一方、厚みが 0.32mm の結果は、dc法の値よりやや小さく、 0.60mm 厚の試料では、見かけ上かなり大きくなってしまい、測定誤差が大きくなっていることが推測される。

交流的に試料を加熱した場合には、試料の表面と裏面がほぼ同じ温度になり、高温端から低温端まで、熱の流れが一次元になるためには、試料の

Fig. 5 Frequency dependence of the Seebeck coefficient of $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ at 873 K.

厚さは λ よりも充分小さくしなければならない。すなわち、

$$d/\lambda \ll 1 \quad (3)$$

が成立しなければならない。ここで、 d は試料の厚さで、 λ は(2)式で与えられる。 Si の D は室温では、 $0.88\text{cm}^2/\text{s}^{10)}$ であるので、 $f=0.2\text{Hz}$ のとき、 $1/\lambda=0.08\text{mm}^{-1}$ である。従って、測定用試料の厚さは、 $d=0.10\text{mm}$ のときは、 $d/\lambda=0.008$ で(3)式を満足する。

Fig. 5に $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 熱電半導体の873Kにおけるゼーベック係数の厚さおよび周波数依存性を示す。0.60mm厚の試料は f の増加とともに誤差が大きくなるが、0.30mmおよび0.10mm厚の試料の周波数依存性はほとんどない。Fig. 6にac法とdc法の測定結果の温度依存性を示す。0.30mmと0.10mm厚の試料

Fig. 6 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$.

Fig. 7 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of PbTe , FeSi_2 and SiB_{14} measured by the ac method.

の結果はdc法の結果とはほぼ一致することがわかる。 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ の D は室温で $0.02\text{cm}^2/\text{s}^{11)}$ であり、 $d=0.10\text{mm}$ であれば、 $d/\lambda=0.05$ であり、ほぼ(3)式を満足するが、0.60mm厚の試料は厚すぎて、表面と裏面の温度が異なり、試料の一次元的な温度分布が成立しなくなるのかもしれない。

ac法による測定では、試料の厚さは(3)式に示したように、薄いほど測定精度が高く、また、熱拡散率の小さい試料ほど薄くしなければならない。可能な試料の薄さは、試料の機械的強度に依存するが、 $d=0.1\sim 0.2\text{mm}$ 程度にするのは、ほとんどの試料で困難ではない。いずれの測定でも、 $f=0.2\text{Hz}$ では、測定に要する時間は、温度が一定になってから、数分から10数分で安定した熱起電力の値が得られる。一方、dc法の場合には、種々の誤差によるdc起電力を取り除くため、 ΔT を数点変化させるため、正確な測定のためには、数時間を要することが多い。従って、このac法は迅速測定法としても有利である。Fig. 7に、幾つかの熱電半導体のac法によるゼーベック係数の測定結果の温度変化を示す。これらの結果は、dc法による測定結果と一致することを確認した。

4 まとめ

高精度ロックインアンプ、高出力半導体レーザー、微細Pt-PtRh13%熱電対(直径 $25\mu\text{m}$)などを用いることにより、正確で迅速なac法によるゼーベック係数の測定法を開発した。最適な測定条件は、周波数が0.2Hz、試料厚さが0.1~0.2mmなど

である。Pt90%Rh10%板のゼーベック係数のac法による測定値は、標準値から計算される値とほぼ一致した。また、ac法によるSi, $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$, PbTe, FeSi_2 および SiB_{14} などの熱電半導体のゼーベック係数の測定値も、従来の定常法(dc法)による測定値とよく一致することを確認した。

謝 辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金, Nos NP0701, 06453081 および科学技術庁振興調整費の援助により行われた。 FeSi_2 , PbTe, Si, $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ および SiB_{14} 試料をそれぞれ提供して下さった山口大学 松原覚衛教授, 東北大学 野田泰稔助教授, (株)コマツ電子金属 今井正人博士, (株)真空冶金 野口照夫氏, 航空宇宙技術研究所 陳立東博士(現東北大学)に感謝します。

文 献

- 1) C. Wood: "Novel Refractory Semiconductor, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 97", edited by D. Emin, T. L. Aselage, C. Wood, Materials Research Society, (1987) p.335.
- 2) R. R. Heikes, R. W. Ure: "Thermoelectricity", Interscience, (1961).
- 3) J. E. Ivory: Rev. Sci. Instrum., **33** (1962) 992.
- 4) G. R. Caskey, D. J. Sellmyer: Rev. Sci. Instrum., **40** (1969) 1280.
- 5) R. H. Freeman, J. Bass: Rev. Sci. Instrum., **41** (1970) 1171.
- 6) I. Hatta, Y. Sasuga, R. Kato, A. Maesono: Rev. Sci. Instrum., **56** (1985) 1643.
- 7) R. L. Powell, G. W. Burns: "National Bureau of Standards Monograph 125, Suppl.1", U.S. Govt. Print., Washington, (1975).
- 8) H. S. Carslow, J. C. Jaeger: "Conduction of Heat in Solids", Oxford U.P., (1959) p.92.
- 9) J. J. Martin, P. H. Sidles, G. C. Danielson: USAEC Rept. IS-1261, Conf-651020-2, (1965) p.1.
- 10) H. R. Shanks, P. D. Maycock, P. H. Sidles, G. C. Danielson: Phys. Rev., **130** (1963) 743.
- 11) J. W. Winslow: USNRDL-TR-67-83, (1967) p.1.