

機関番号：13901

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760152

研究課題名 (和文) マルチセンシングプローブを用いた異方的熱電性能物性同時計測

研究課題名 (英文) Simultaneous measurement of anisotropic thermoelectric properties with multi-sensing probe

研究代表者

長野 方星 (NAGANO HOSEI)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：10435810

研究成果の概要 (和文)：熱電材料の性能指数を高い信頼性で評価するため、ゼーベック係数、比抵抗、熱拡散率を同時かつ迅速に測定する方法を新たに提案し、フィルム型熱電対センサを用いた計測システムを構築した。コンスタンタンおよび鉛を参照試料とし、同時測定法の有効性評価と 2 種類のフィルムセンサの比較を行った。次に有効と判断されたフィルムセンサを用いて装置の測定部を改良し、熱電物性の温度依存性測定への適用を図った。その結果、参照値に対して概ね良好な一致を示した。また、異方性測定に向けた装置改良と理論構築を行った。

研究成果の概要 (英文)：In order to obtain a precise figure of merit, a simple measurement method with a film-type thermocouple sensor which can measure the thermoelectric properties, such as Seebeck coefficient, electric resistance, and thermal diffusivity simultaneously were developed. In this report, feasibility of the proposed method and film sensors by measuring thermoelectric properties of a constantan and a lead as reference materials at a room temperature. Temperature dependences of thermoelectric properties were also measured. The measurement results showed good agreement with reference values. Improvement of instrument and theory construction for anisotropy measurement were also conducted.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：熱工学

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード：熱電材料

1. 研究開始当初の背景

化石燃料資源に替わる新たなエネルギー源の開発が要求される中で、熱電変換技術が再び注目されている。現在はビスマス・テルルに代表されるメタロイド化合物の高性能化や、層状構造酸化物材料などの高熱電変換物質の探索が盛んに行われている。しかしながら、現在の研究の主眼は、メタロイド化合物や層状構造酸化物材料などの高熱電変換物質の探索や、材料内部の粒界制御、結晶高配向化という材料工学的な面に置かれてお

り、材料の構造制御に伴う熱電性能パラメータとその異方性を、高い精度で評価する技術が確立されていない。

2. 研究の目的

上記背景を受け、申請者は熱電材料の三軸方向の熱電性能パラメータ (ゼーベック係数、比抵抗、熱伝導率) を同時に、しかも高い精度で評価できるマルチセンシング手法を確立し、新規高熱電変換材料の高信頼性評価を

実現することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 1年目は、マルチセンシングプローブの試作、基本装置の製作、および本提案の測定原理の確認を中心に研究計画を進める。

①まず比抵抗測定用の四探針プローブを熱電パラメータが同時に測定できるように改良したセンシングプローブを試作する。次に試作プローブが熱起電力、降下電圧、温度を同時に測定するための信号強度を十分に得られることを確認する。次に、従来の熱電対と電極を銀ペーストで貼り付けた温度測定法、四端子法との比較を行い、接触熱抵抗、熱損失、温度応答の観点から最適となる押付け圧力、接触面積、先端形状を決定する。以上の検証の後、最終的にプローブ間隔が可変のマルチセンシングプローブを構築する。

②次にゼーベック係数、比抵抗、および熱拡散率を同時に測定できる計測システムを新たに製作する。試料ホルダーは、熱損失が最小となるように熱的検討を行い、また、様々な試料サイズに適用できるように構造的機能的検討を加える。最終的には真空環境下で測定ができるような装置構成とする。

③2相式の高精度デジタルロックインアンプおよびナノボルトメータを導入し、室温、大気環境下で予備的測定を行う。絶対熱電能が既知の鉛やコンスタンタンを参照試料とし、試料表面を周期的に加熱し、温度応答の位相差の距離依存性、変調周波数依存性を求め、異方性分離解析によりゼーベック係数と熱拡散率とその異方性を決定する。次に面加熱による温度上昇で比熱を、正弦波交流電流印加に伴う電圧変化で比抵抗をそれぞれ決定し、値の有効性を確認する。

(2) 2年目は、熱電性能特性の高信頼性評価を実現するため、前年度製作したマルチセンシングフィルムおよび計測装置の高精度化に向けたシステム改良を行う。また、温度依存性および異方性を計測可能にするための検討を行う。

①室温用ゼーベック係数、比抵抗、熱伝導率同時計測システムを改良し、広い温度範囲への適用を目指す。測定誤差として予想される試料ホルダー、試料内部の温度分布の影響を小さくするため、試料ホルダーの詳細熱設計を行い、接触部からの熱リークならびに温度分布を実験的に見積る。また、試料の温度コントロール方法ならびに周期加熱方法についても検討する。

②新規構築した装置の健全性を確認するために、組成比が段階的に異なる熱電酸化物や大きな異方性を有する熱電材料を用意し、熱電性能パラメータを測定する。まず室温にお

いて温度差、降下電圧、熱起電力、位相差を測定し、面内・厚さ方向のゼーベック係数、比抵抗、熱伝導率の組成比依存性や異方性を明らかにする。

③これまでの要素を統合し、マルチセンシングシステムを完成させ、異方的熱電性能パラメータ同時測定法の妥当性の検討ならびにシステムの最適化への検討を行う。

4. 研究成果

(1) 1年目は、マルチセンシングフィルムの試作、基本装置の製作、および本提案の測定原理の確認を中心に研究を行った。具体的な成果を以下に要約する。

①比抵抗測定用の四探針プローブの概念を拡張し、熱電パラメータが同時に測定できるように改良したセンシングフィルムセンサを2種類試作した(図1)。Type-1とType2の両者とも、温度、電圧測定用のK型(クロメル・アルメル)熱電対2対と電力供給用のリード線2対より構成される。本フィルム型センサにより、従来の測定法では実現できない、以下の利点が得られた。

- ・測定に必要なセンサが全てフィルム上に設置されているため、同条件で3パラメータ測定が可能となった。

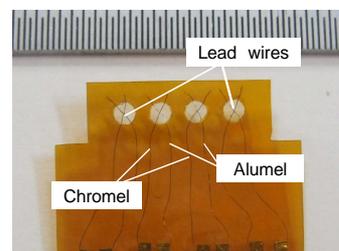
- ・センサの固定に銀ペースト等を用いないため、熱起電力測定の不確かさが低減された。

- ・センサ間距離が固定されるため、温度伝導率および比抵抗測定における距離の不確かさが低減された。

- ・試料への加工を必要としないため、測定時間が短縮された。

- ・点接触での加圧により、セラミック系の強く壊れやすい熱電材料の測定も可能となった。

熱起電力、降下電圧、温度を同時に測定するための信号強度を十分に得られることを確認した。次に、従来のゼーベック係数、比抵抗測定法との比較を行い、接触熱抵抗、熱損失、温度応答の観点から最適となる押付け圧力を決定した。



(a)Type-1

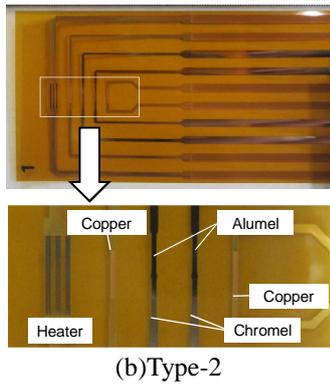


図1 試作したフィルムプローブ

②ゼーベック係数，比抵抗，および熱拡散率を同時に測定できる計測法を新たに考案し（図2），同時計測システムを新たに製作した（図3）。2層式の高精度デジタルロックインアンプを導入し，微小信号の計測が可能となった。また，3物性を同時に計測可能な計測プログラムを新規に制作した。

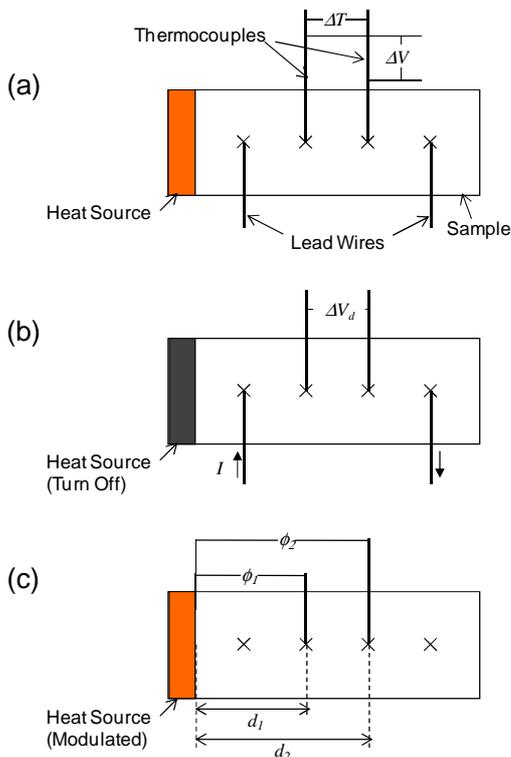


図2 提案の測定原理

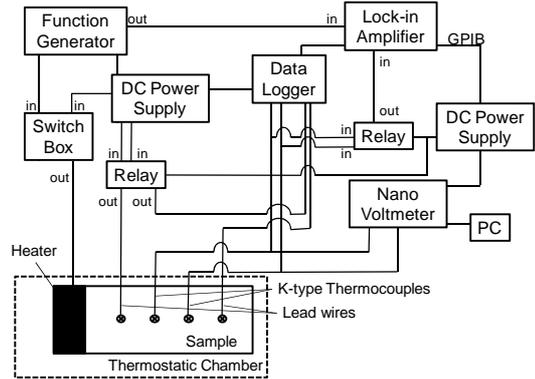


図3 構築した同時測定システム

③絶対熱電能が既知のコンスタンタンを参照試料とし，室温，大気環境下で予備的測定を行った。まず，ゼーベック係数と比抵抗の測定を行い，推奨値と良好な一致を示すことを確認した。続いて微小フィルム抵抗を用いて試料端表面を周期的に加熱し，温度応答の位相差の変調周波数依存性を求め，熱拡散率を計測することに成功した。

(2) 2年目は，試作した2種のマルチセンシングフィルムの評価，装置の測定精度評価，温度依存性測定への適用を行った。具体的な成果を以下に要約する。

①素線組込方式とフィルム蒸着方式の2種類のフィルム型センサを試作し，コンスタンタン及び鉛を参照試料として本センサの正当性の評価を行った。結果を図4～6に示す。素線組込式のセンサでは基準値に対してゼーベック係数，熱拡散率ともに良好な結果が得られた。フィルム蒸着式センサでは，熱拡散率測定は有効な値が得られたが，ゼーベック係数および比抵抗測定では大きな誤差を含む結果となった。

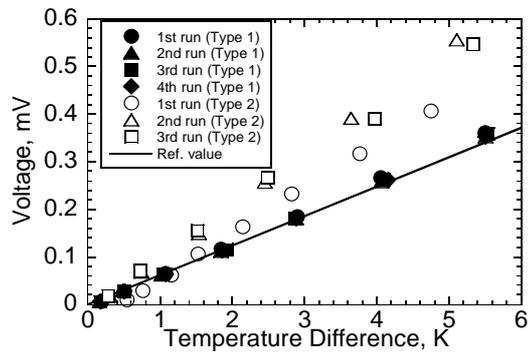


図4 ゼーベック係数測定結果

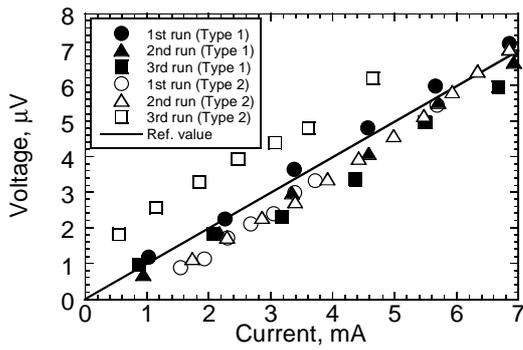


図5 比抵抗測定結果

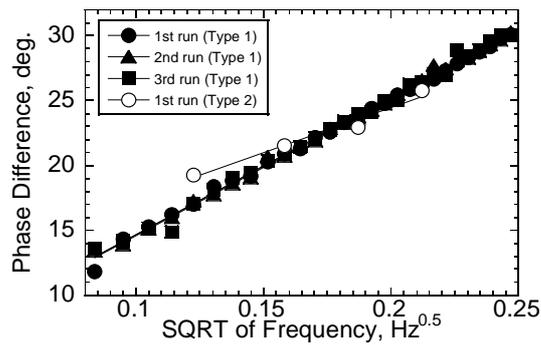


図6 熱拡散率測定結果

②比抵抗測定における試料形状依存性を調べた。5種類の試料に対して測定を行い、本測定装置においてSmitsらの補正式が有効であることを確認した(表1)。

表1 比抵抗形状依存性

Sample	Sample size L×D×H [mm]	f_1	f_2	Times	ρ_r $\times 10^3$ [Ωm]	$\Delta\rho_r$ from ref value (%)
A	5×20×0.3	0.9982	0.37	1	5.25	8.02
				2	5.23	7.61
				3	5.27	8.44
B	10×20×0.3	0.9982	0.635	1	4.80	-1.23
				2	4.70	-3.29
				3	4.85	-0.21
C	10×20×2.0	0.9270	0.635	1	4.62	-4.94
				2	4.56	-6.17
				3	4.68	-3.70
D	10×30×0.3	0.9982	0.635	1	4.99	2.67
				2	5.07	4.32
				3	4.97	2.26
E	25.5×20×0.3	0.9982	0.905	1	4.89	0.62
				2	4.76	-2.06
				3	4.83	-0.62

③素線組込式のセンサを用いて、より簡易かつ迅速な測定ができるよう測定部を改良した。その有効性を確かめるとともに、 -60°C ～ $+60^\circ\text{C}$ の温度依存性への適用を図った。結果を図7-9に示す。コンスタンタン試料においてゼーベック係数は5.2%以内、比抵抗は10%以内の不確かさで計測することが示された。一方、熱拡散率は最大で17%であった。

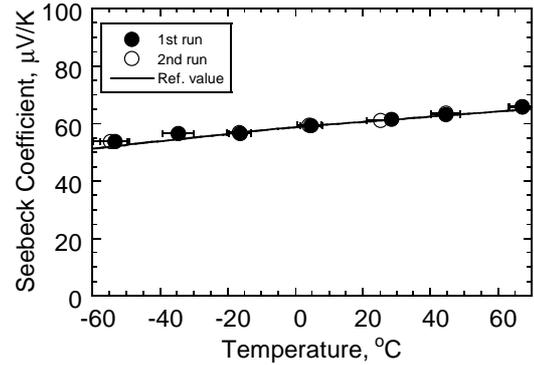


図7 ゼーベック係数温度依存性測定結果

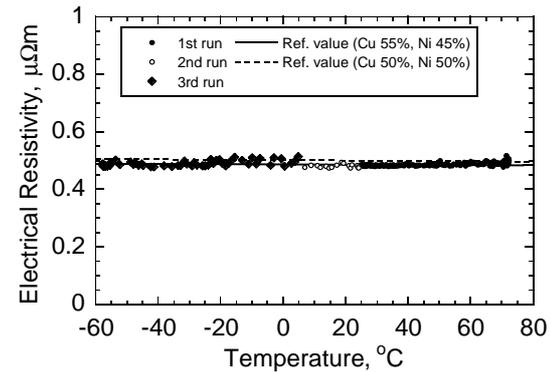


図8 比抵抗温度依存性測定結果

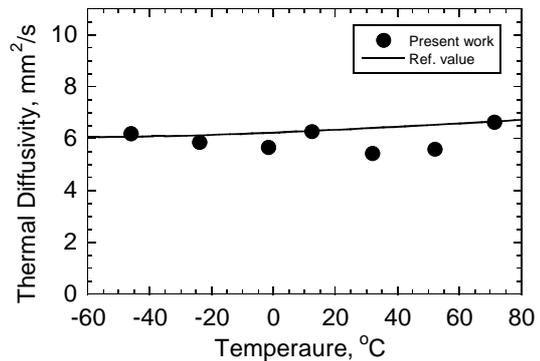


図9 熱拡散率温度依存性測定結果

④熱電材料である Bi_2Te_3 、および $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_3$ に本測定法を適用した。その結果、ゼーベック係数、比抵抗は有効な値が得られた。一方、熱拡散率は最適加熱周波数が低すぎるため、再現性のある信号を得ることができず、センサ間距離の最適化が必要であることが分かった。また、異方性材料に適用できるように、2枚のフィルムセンサを試料上下に設置できるよう装置改良を行った。得られた信号から異方性情報を得るための理論を構築した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔学会発表〕(計2件)

- ① 増田英樹, 長野方星, フィルム型熱電対プローブを用いた熱電物性同時測定法の開発, 熱工学コンファレンス 2010, 2010年10月30日, 長岡技術科学大学
- ② 長野方星, 先進複合材の熱物性評価及び応用開発, CERC シンポジウム 10, 2010年2月19日, 名古屋大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.prop.nuae.nagoya-u.ac.jp/research/research13.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長野 方星 (NAGANO HOSEI)
名古屋大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号: 10435810

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし