



琉球大学学術リポジトリ

University of the Ryukyus Repository

Title	高温領域の熱電能・電気抵抗率測定システムの開発
Author(s)	仲間, 隆男; 大吉, 隆文; 辺土, 正人; 玉城, 純孝; 内間, 清晴; Burkov, A.T.; 矢ヶ崎, 克馬
Citation	琉球大学理学部紀要 = Bulletin of the College of Science. University of the Ryukyus(66): 11-20
Issue Date	1998-09
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/9288
Rights	

高温領域の熱電能・電気抵抗率測定システムの開発

仲間隆男^{*}, 大吉隆文^{*}, 辺土正人^{*}, 玉城純孝^{*}, 内間清晴^{*}, A. T. BURKOV^{*},
矢ヶ崎克馬^{*}

^{*} 琉球大学理学部物質地球科学科

NAKAMA Takao^{*}, Takafumi OYOSHI^{*}, Masato HEDO^{*}, Junkō TAMASHIRO^{*},
Kiyoharu UCHIMA^{*}, Alexander T. BURKOV^{*} and Katsuma YAGASAKI^{*}:
Experimental set-up for Thermopower and Resistivity Measurements up to 1300 K

概要

The experimental set-up for simultaneous measurements of electrical resistivity and thermopower in the temperature range between room temperature and 1300 K was developed. The mechanical contacts of thermocouples, current leads and potential probes with sample were utilized make it possible to measure a large variety of materials and result in a flexibility with respect to the sample form and dimension. The resistivity and thermopower of pure Ni, CeB₆ heavy fermion compound and a Cr-Si thin film composite are presented as test material to demonstrate the possibilities and accuracy of our experimental set-up.

はじめに

高温領域の輸送特性の測定は、電子のフェルミレベルからの熱励起の幅が大きくなるため、より広い範囲のフェルミレベル付近の状態密度の情報を得ることができる。また、低温領域特有の不純物、格子欠陥および熱電能ではドラッグ効果等を無視できる利点があり、物性解明に関しても重要な測定手段である。しかし、物性研究の分野においては、高温領域の研究は特定の分野を除きこれまであまりなされていない。物質の高温領域の輸送特性は、低温領域における特性から単純に類推できるものではないにもかかわらず、理論的にも実験的にも十分な解明がなされていないのが現状である。

高温領域の輸送特性の測定は、最近クリーンエネルギーの有力な候補として注目されている熱電変換素子の開発にとって非常に重要な測定手段である。これらの素子は、主としての廃熱の利用など高温領域における使用が考えられている。そのため熱電変換効率の向上には、利用温度範囲である高温領域の輸送特性の理解が重要不可欠である。高温領域における輸送特性の実験的な研究は、この応用的分野においても重要な研究手段の1つである。

しかしながら、高温領域の物性測定は高温材料の選択・試料と周囲の絶縁性の確保および試料の酸化など困難が多いため、あまり開発されていない。このことは、市販の高温領

受理:

^{*}Department of Physics and Earth Sciences, College of Science, University of the Ryukyus, Nishihara, Okinawa 903-0213

域物性測定用装置が少なく、また市販されている製品でも測定できる試料のサイズおよび形状が非常に限られたものになっていることからわかる。

今回、我々は高温領域の輸送特性のうちの熱電能と電気抵抗率を同時測定できる装置を開発した。電気抵抗と熱電能の同時測定が可能であることは物性解明に非常に有効であるばかりでなく、応用分野においても熱電変換素子の信頼性の高い電力因子 (power factor)¹を得ることをもたらす。また、電気抵抗および熱電能は物質の構造に非常に敏感な物理量であるため、高温領域における相転移、固相反応、相安定性等の研究分野でも、この装置による輸送特性の測定は有用な手段となり得る。さらにこの装置は、熱処理炉と測定装置の二つの機能を同時に持たせることができ、熱処理効果のリアルタイムモニターが可能である。従って、エレクトロニクスデバイス等の材料開発にもきわめて有効であり、実用・応用面からも非常に有用な装置であるといえる。

測定装置の仕様

室温から 1300 K までの高温領域における、電気抵抗率および熱電能を同時連続測定が可能な装置の開発を行った [1]。この装置の開発には、以下のことを念頭におき行った。

- 1 高温領域では蒸気圧が高くなるため、測定プローブおよび絶縁材料は金属の蒸着による劣化から免れることができない。そのため、測定プローブおよび絶縁材料等の点検および交換が容易な構造とする。
- 2 試料ホルダーは試料の装着が簡便で単純な構造にし、高温においても確実に試料とワイヤーの接触が得られるような素材とメカニカルコンタクトを採用する。
- 3 測定温度は 1300 K までとする。
- 4 バルク試料及び薄膜試料も測定でき、試料サイズは 4 mm から 25 mm までいろいろな大きさの試料に柔軟に対応できるようにした。

上記のことを実現するために、工夫した点は以下の通りである。

- 1 試料と熱電対端子の接触を確保する方法として、高温でも弾性を失わないイリジウム (Ir) をバネとして採用し、熱電対を通した 2 穴の絶縁管をバネで押しつける構造にした。
- 2 試料に温度勾配を与える、温度勾配用ヒーターは熱伝導度の良いモリブデンの中にカンタル線を埋め込み、効率よく試料に熱が伝わるようにした。
- 3 熱電対の低温側に 0 °C の氷水を使わず、低温側接点を銅の熱浴に埋め込み測温ダイオードで熱浴の温度を測定した。
- 4 高温用の材料として、基本的には高温用ステンレススチール (SUS-310) を用いた。絶縁材料としてはマイカおよびセラミックを使用し、熱電対は Pt-PtRh(13%) を用いた。

¹素子の熱電変換効率の指標で、 S^2/ρ (S : 熱電能, ρ : 電気抵抗率) で表される。熱電変換素子を通常の電池と比較してみると、 S が温度差による起電力で電池の起電力に、 ρ が電池の内部抵抗に対応する。また熱電変換素子では温度差がつきやすいほど電力が多く取り出せるため、変換特性を表す性能指数 (figure of merit) Z として、 $Z = S^2/\rho\kappa$ (κ : 熱伝導率) を用いる。

- 5 測定は、すべてコンピュータで機器のコントロールを行い、自動的に行えるようにした。

以下、開発した高温領域電気抵抗率・熱電能測定装置の詳細について述べる。

測定装置の構成および構造

測定装置全体図を図 1 に示す。測定装置は、以下の構成になっている。

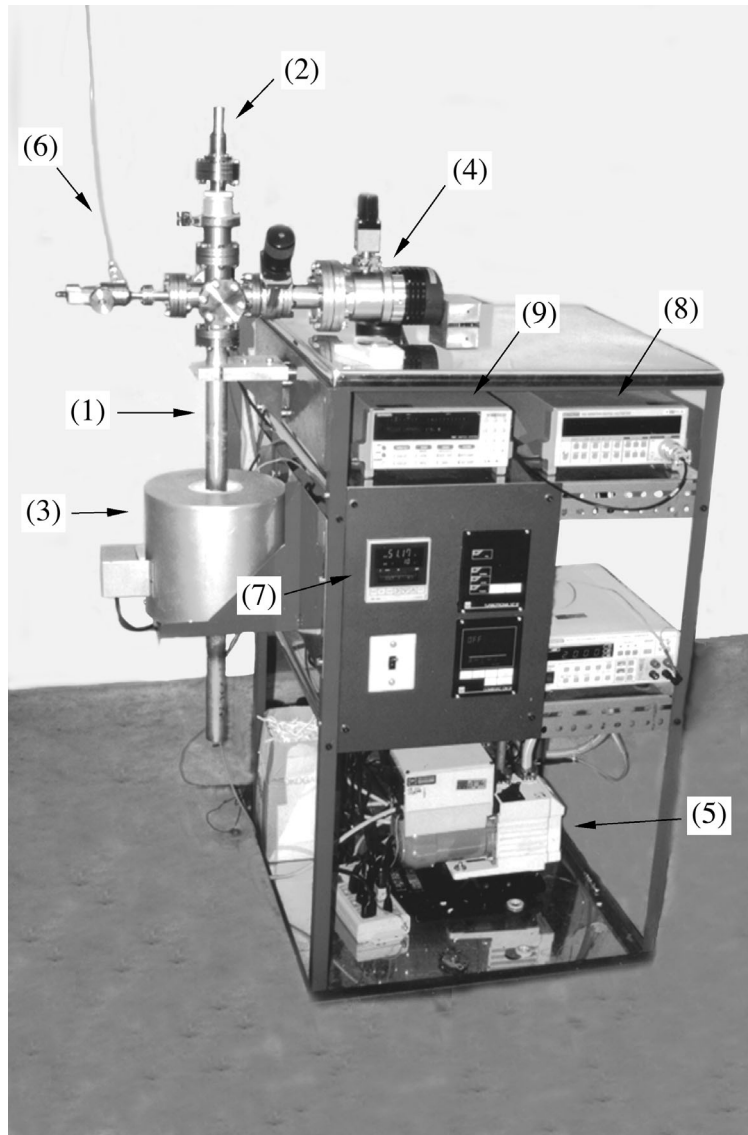
- 1 試料用保護管および試料ホルダー
- 2 加熱システム
- 3 測定回路システム
- 4 真空システム

試料は、試料保護管 (1) の内部にある試料ホルダー (2) に固定する。試料保護管は、ターボ分子ポンプ (4) および油回転ポンプ (5) により $\sim 10^{-7}$ torr の真空度まで排気される。通常の測定では、試料保護管内部はニードルバルブを通して高純度のヘリウムガス (6) で置換される。測定は真空中でも行うことはできるが、真空中では絶縁材料、試料および熱電対線材への周囲の金属が蒸着しこれらの劣化が激しくなるだけでなく、測定中にも試料・熱電対線と装置本体との絶縁性が悪くなり、データの信頼性が低くなる。そのため、真空中での測定はできるだけ避ける必要がある。試料の温度は、温度コントローラー (7) で制御されたメインヒーター (3) により行う。試料の電圧測定は、スイッチングスキャナー (KEITHLEY 7001 およびナノボルトカード 7168)(9) を介して、デジタルナノボルトメーター (KEITHLEY 182 型)(8) で行う。すべての機器はパーソナルコンピュータで制御し、測定は自動的に行うようにした。

図 2(a) に、試料ホルダーの全体図を示す。試料ホルダーは、高真空用フランジ (10) に取り付けられた 2 重のステンレス管からなり、外側の管 (11) は、内側の管 (13) に 50mm 間隔で取り付けられたステンレスの円板 (12) によって固定されている。試料台座 (14) は、温度勾配用ヒーターブロック (15) および熱浴 (16) の間に置かれている。ヒーターブロックおよび熱浴はともに、高温で熱伝導度の高いモリブデンで作製されている。試料 (17) は、バネ (21) で引かれているプレスアーム (20) により試料固定板 (22) を介して、試料台座に取り付けられた熱電対 (18) および電流端子 (19) の接点に対して押さえつけられるようになっている。熱電対線および電流端子用線は、それぞれ独立に $\phi 1$ mm 長さ 500 mm の 1 穴セラミック管 (21) に入れられ、試料ホルダー上部にある配線用コネクタに接続するようになっている。熱電対線は、低温接点用の銅ブロック (23) 中で銅線と接続される。

図 2(b) に試料ホルダーの拡大図を示す。熱電対 (18) および電流端子 (19) 用の線を通した 2 穴 $\phi 1$ mm のセラミック管 (26) は、イリジウムの線で作ったバネ (27) によって、試料 (17) に押さえつけられるようになっている。イリジウムのバネは、ステンレスの試料台座 (14) に点溶接で固定した。熱電対等が取り付けられた試料台座と試料固定板 (22) の試料側表面には、絶縁のためのマイカの薄板 (28) が張られている。

温度勾配は、主に試料をメインヒーター中のオフセンターの位置に置くことによって与えられるが、測定に適切な温度勾配は、図 3 に示した温度勾配用ヒーターで調整する。温度勾配用ヒーターは、熱伝導度の良いモリブデンに、カンタル線を通したセラミック管を



☒ 1: General view of the system for the thermopower and resistivity measurements.

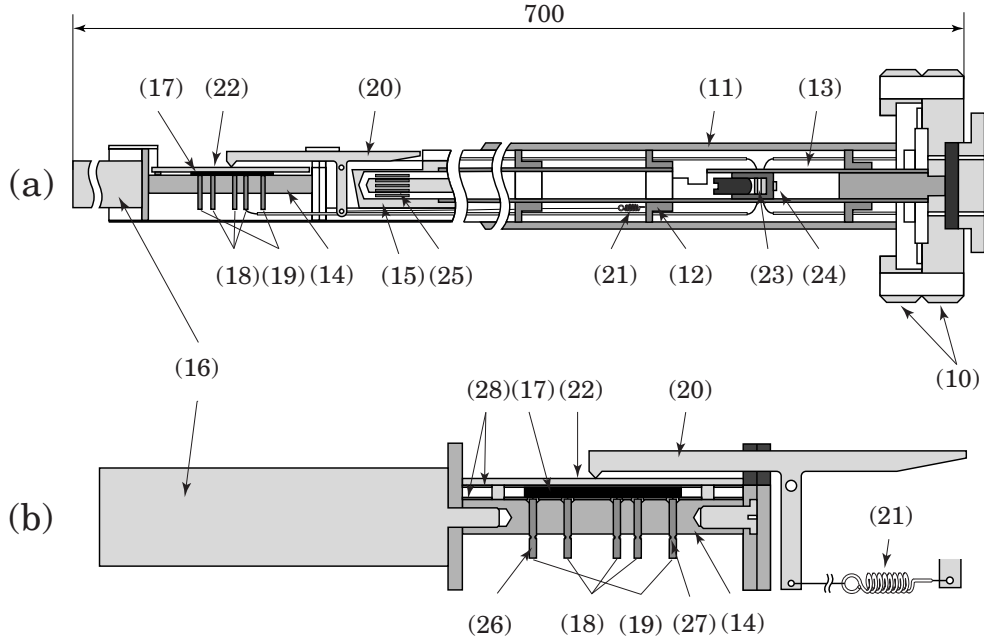


図 2: (a) General design of sample holder. (b) Detailed drawing of sample holder.

巻き付けた構造になっている．ヒーターは，ステンレスのバネ (29) によってモリブデンの外容器に押さえつけられる構造になっている．この外容器は，試料台座に密着させてある．測定中の温度差は，5 K から 20 K の間になるように温度勾配用ヒーターを使い調整した．

この測定装置では，試料の温度測定および熱電能測定のための熱電対の基準接点として氷点は使用せず，図 4 に示した銅ブロックを低温側接点として用いた．ハンダ付けされた 6 組の熱電対線 (30) と銅線 (31) を 2 穴のセラミック管 (32) の中に入れ，銅ブロックの中に入れる．すべての接点はそれぞれ接触しないように配置し，同じ温度に保つため，AlN のセラミックの円板 (33) ではさみ，ネジ (34) で押されたバネ (35) で銅柱 (36) に密着させた．AlN は，電気的には絶縁体で熱的には良導体である [2] セラミックとして知られている．銅ブロックはステンレス内管の上部に固定され，その上部に接着した Si ダイオード (37) でこの銅ブロックの温度を測定し，以下の通り試料の温度を求めた．

いま，試料の温度を T ，銅ブロックの温度を T_{Cu} とすると，測定される熱電対の起電力 V は以下ようになる．

$$V = \int_{T_{Cu}}^{T_x} S_{PR13} dT = \int_{T_0}^{T_x} S_{PR13} dT - \int_{T_0}^{T_{Cu}} S_{PR13} dT = V_x - V_{Cu} . \quad (1)$$

ここで， T_{Cu} ， T_0 および T_x はそれぞれ銅ブロック，氷点および試料の温度である．試料の温度は， V_{Cu} を Si ダイオードで測定された銅ブロックの温度から計算し， $V_x = V + V_{Cu}$ から求めた．

高温領域の熱電能測定では，温度勾配を大きくとれるので接触電位差等の余分な起電力は相対的に無視できる微小量となる．従って差分法のような特別な測定法は採用せず，温度勾配および熱起電力を直接測定し熱電能を求めた．図 5 に，その測定回路のブロックダ

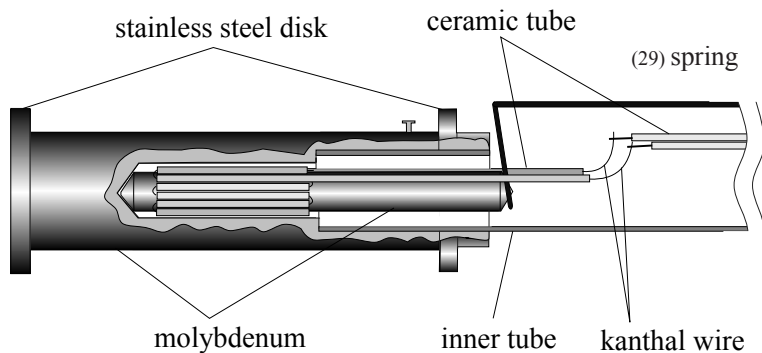


図 3: Gradient heater.

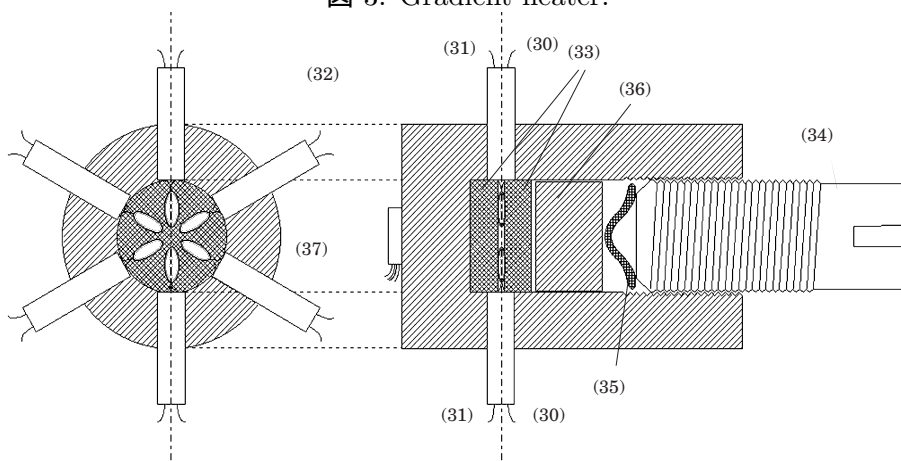


図 4: Cold end for thermocouples.

イアグラムを示す．熱起電力の測定用の Pt 線は，測定する試料の大きさにより選択できるようにした．試料が十分長いときは (2)-(4) (端子間距離: ~ 10 mm) の熱電対の Pt 線，試料が小さいときは (2)-(3) (端子間距離: ~ 5 mm) の熱電対のものを使用するようにした．熱電能測定の参照物質としては，高温領域での広く使用されている Pt 線を参照物質として使用した試料の温度および温度勾配は，まず (2) と (4) (あるいは (2) と (3)) の熱電対により温度を測定し，その差で温度勾配を求め，その平均値を試料のその時の温度とした．

電気抵抗率は，標準 4 端子法を用い測定した．電圧測定端子としては，試料の長いときは (1)-(5) を使い，試料がそれほど長くない場合でも他の熱電対ワイヤーを電流端子として使える場合は，熱電対を電流端子として使用した．試料の長さが ~ 5 mm 程度の場合は，セラミック板等に試料を固定し，試料の両端に Pt 板等を置きそれと試料を導電性の接着剤等で接着して電流端子とし，(2)-(3) を電圧用の端子として測定を行った．

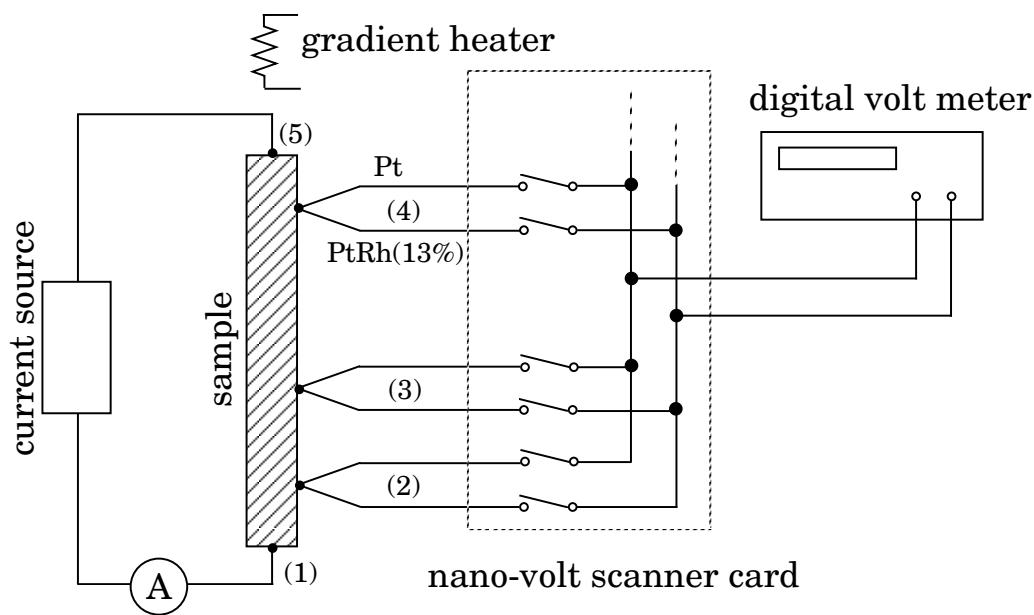


図 5: Block diagram of measurement circuit.

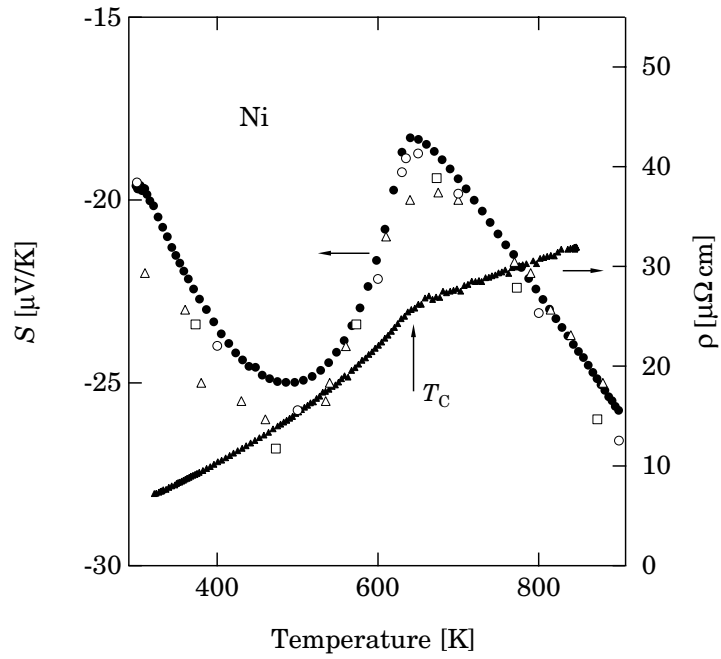
測定

作製した高温領域の熱電能・電気抵抗率測定装置を用いて、強磁性物質である Ni，強相関電子系化合物 CeB_6 および Cr-Si 薄膜の熱電能及び電気抵抗率の測定を行った。

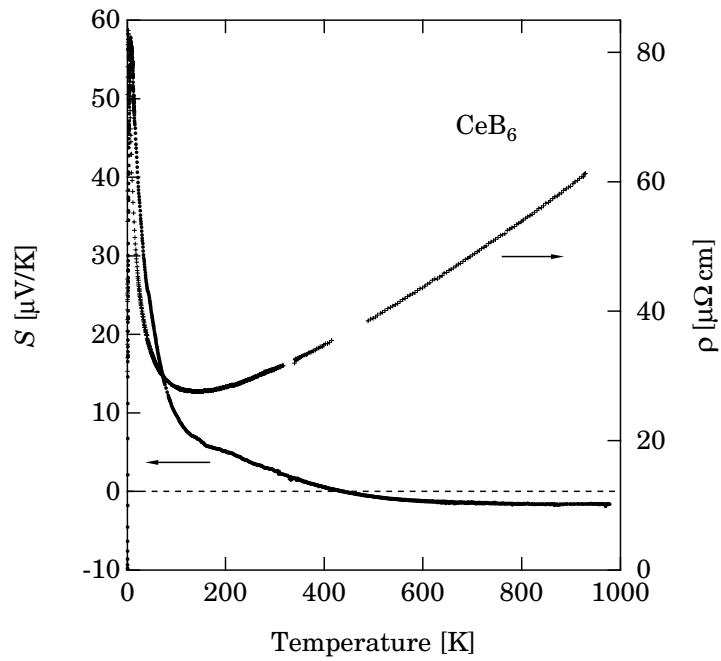
Ni は，キュリー温度 $T_C \approx 630$ K の強磁性物質である．図 6 に，Ni の熱電能および電気抵抗率の温度依存を示す．熱電能については，文献値も同時に示した [3, 4, 5]．図 6 で示したように，熱電能および電気抵抗率ともにキュリー点で大きな折れ曲がりを示している．高温領域における測定値と文献値は非常によく一致しているが，500 K 以下の温度領域では文献値と測定値の一致はあまり良くない．この不一致の原因は，測定に使用した試料の純度の違いによるものではないかと思われる．われわれは高温領域の熱電能の参照物質として，試料に Pb, Cu および Pt を使用しこの装置の精度の確認を行い，すべての物質で室温における絶対熱電能の誤差の範囲内 ($\pm 2 \mu\text{V}$) で一致する結果を得た．

CeB_6 は典型的な強相関電子系化合物で， $T_N \approx 2.5$ K にネール点をもつ．図 7 に CeB_6 のパウダーをアーク溶解して作成した多結晶試料の熱電能および電気抵抗率の温度依存を示す．室温以下の低温領域の熱電能および電気抵抗率は，他の装置 [6] で測定した結果である．測定結果は，低温領域と高温領域の測定値が非常に良く一致し，高温領域における熱電能および電気抵抗率の測定が精度良く行われていることを示している．Ni および CeB_6 の測定は，温度上昇および温度下降過程で行った．

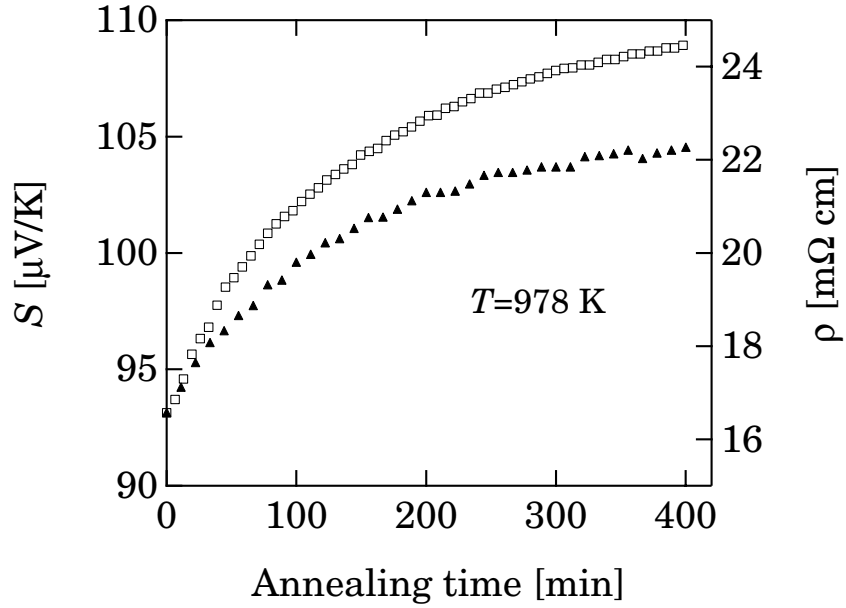
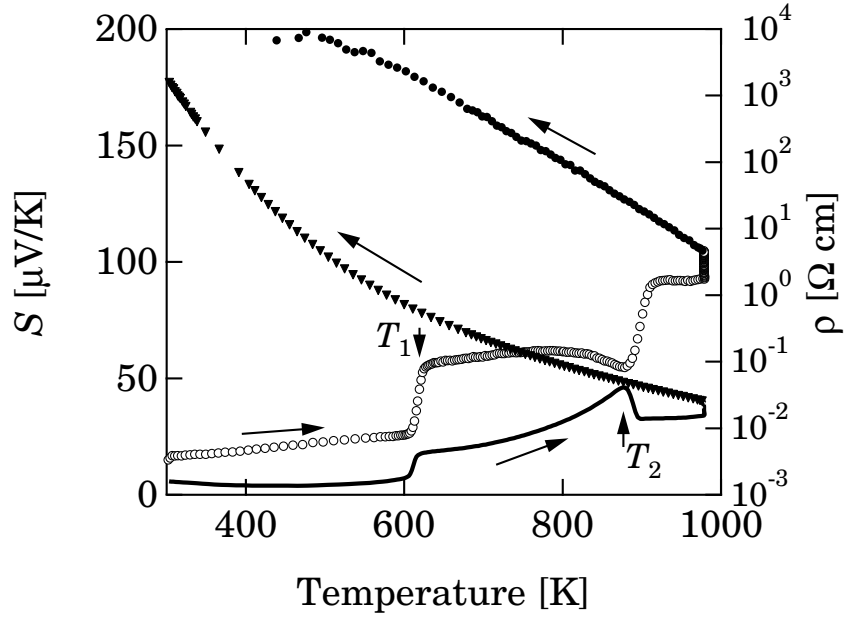
Cr-Si 薄膜の熱電能と電気抵抗率の測定データを図 8 に示す．Cr-Si 薄膜は，マグネトロンスパッタリングで石英基板上に蒸着し作成した．膜厚は，約 100 nm である．膜は，蒸着したままの状態ではアモルファス構造である．図 8(a) は，Cr-Si 薄膜の熱電能および電気抵抗率の温度依存を示す．室温からの温度上昇過程で，膜はアモルファス状態から CrSi_2 の結晶化と Si の結晶化の 2 段にわたる構造転移を行う．図 8(a) に示したように，熱電能



⊠ 6: Thermopower (●) and resistivity (—) of Ni vs. temperature. Also shown are the literature results for the thermopower: — M. J. Laubitz et al.; — V. F. Nemchenko et al.; — F. F. Bekker et al.



⊠ 7: Thermopower and resistivity of CeB₆ vs. temperature.



☒ 8: Thermopower and resistivity of $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ thin film composite. Upper panel: temperature dependencies. Solid line - resistivity on heating; \circ - thermopower on heating; \triangle - resistivity on cooling; \circ - thermopower on cooling. T_1 and T_2 denote the crystallization temperatures of CrSi_2 and of Si, respectively. Lower panel: the dependencies of the thermopower (\square) and of the resistivity (\triangle) vs. annealing time at fixed temperature.

および電気抵抗率の測定から薄膜の結晶化を明瞭に見ることができる．図中に示した T_1 および T_2 は，それぞれ CrSi_2 および Si への結晶化温度である．温度下降過程では，膜は典型的な活性化型の電気抵抗率の振る舞いを示し，その活性化エネルギーは約 1 eV である．温度処理の前後で，電気抵抗率は 40Ω から $4 \times 10^7 \Omega$ まで約 6 桁の変化を示している．熱電能は，温度下降過程においては電気抵抗が $10^6 \Omega$ 程度になるため，約 400 K 以下は測定できない．高抵抗の試料の熱電能は，ナノボルトメーターの内部インピーダンスとの関係で測定が不安定になる．図 8(b) に，一定温度 $T = 978 \text{ K}$ おける約 7 時間のアニーリング (焼鈍) 中の熱電能および電気抵抗率の変化を示す．熱電能および電気抵抗率は，時間とともに増加し飽和する傾向を示している．測定から，この装置が高温において長時間非常に安定して動作していることがわかる．

まとめ

今回，われわれは室温から 1300 K までの高温領域における，熱電能および電気抵抗同時測定システムを開発した．この装置を使用して， Ni ， CeB_6 および Cr-Si 薄膜の熱電能および電気抵抗を測定した結果，精度および再現性の高い測定を行うことができた．また， Cr-Si 薄膜の熱電能および電気抵抗測定では， CrSi_2 および Si の結晶化に伴う異常が認められ，この装置が高温領域物性研究に対して有用であることがわかった．

参考文献

- [1] T. Nakama, A. T. Burkov, A. Heinrich, T. Oyoshi and K. Yagasaki, *Proceedings of ICT98 Nagoya* 1998.
- [2] R. B. Dinwiddle, A. J. Whittaker and D. G. Onn, *Ins. J. Thermophys.* **10** 1989 1075.
- [3] M. J. Laubitz, T. Matsumura and P.J. Kelly, *Can. J. Phys.* **13** 1976 92.
- [4] V. F. Nemchenko, S. N. L'Vov, P. I. Mal'ko and N. P. Vereshchanka, *Phys. Met. Metallogr.* **30** (5) 1970 202.
- [5] F. F. Bekker and C. J. A. Van Duren, *Physica* **77** 1974 609.
- [6] R. Resel, E. Gratz, A. T. Burkov, T. Nakama, M. Higa and K. Yagasaki, *Rev. Sci. Instrum.* **67**(5), 1996.