

探針を用いた簡易型ゼーベック係数測定装置の開発

(理科教育講座・物理学教室) 中本 剛

(東温市立南吉井小学校) 重松 幹大

Development of the simplified apparatus for Seebeck coefficient measurement by using probes

Go NAKAMOTO and Kanta SHIGEMATSU

(平成 29 年 10 月 20 日受理)

抄録 : The simplified apparatus for Seebeck coefficient measurement of solids has been developed by using probes in this study. The Nagy and Tóth method is employed for a Seebeck coefficient measurement. Two pair of injection needle and syringe for medical use are selected as the Seebeck probes. Seebeck coefficient measurements of various materials such as Aluminum, Copper, Iron and thermoelectric materials have been performed by using the apparatus at room temperature. It has been revealed that the apparatus developed in this study can be useful to evaluate Seebeck coefficient of various thermoelectric materials accurately and quickly.

キーワード : ゼーベック効果 (Seebeck effect), ゼーベック係数 (Seebeck coefficient), 探針 (Probe), 熱電変換材料 (Thermoelectric materials)

1. はじめに

1-1 ゼーベック効果とゼーベック係数

ゼーベック効果とは、物質の両端に温度差 ΔT を与えたとき、温度差 ΔT に比例する熱起電力 ΔV が発生する熱電気効果のひとつである。1821年にドイツのゼーベックにより発見された。平易な表現をすれば、物質に温度差を与えるとその物質が電池になる現象である。すなわち、発生する熱起電力 ΔV は、比例定数 S を用いると、

$$\Delta V = S\Delta T \quad (1)$$

と表すことができる。この比例定数 S をゼーベック係数

と呼び、物質に1Kの温度差を与えたときに発生する熱起電力の大きさを意味する物質固有の物理量である。身近に存在するアルミニウムや銅などの金属材料のゼーベック係数は、せいぜい $1\mu\text{V/K}$ 程度の大きさである。後述する不純物半導体である熱電変換材料では、約100倍の数 $100\mu\text{V/K}$ の値を持つ。

ゼーベック効果は、現象論的には、次のように説明できる。図1(a)に電気のキャリアが自由電子であるN型半導体の両端に温度差を与えた場合の様子を示す。高温側の電子は低温側のそれよりも大きな熱エネルギーを持つため、運動が活発になり密度が低温側に比べて疎になる。つまり、物質に温度差を与えると、その内部で自由電子

密度に偏りが生じることとなる。その結果、物質は自由電子が疎の高温側では正に、自由電子が密な低温側では負に帯電することになる。一方、図 1(b)に示すキャリアが正の電荷を持つ正孔（ホール）である P 型導体の場合は、温度差を与えると、N 型導体とは逆に、高温側が負、低温側が正の極となる。つまり、導体の伝導型の違いによって、温度差を与えたときに発生する熱起電力の極性が異なる。このことは、ゼーベック係数の符号が P 型導体と N 型導体で異なることを意味する。P 型導体のように、高温側に負極、低温側に正極が現れる場合に、ゼーベック係数の符号を正と定義する。つまり、ゼーベック係数を測定すれば、その符号から、P 型か N 型かという物質の伝導型も判定できる。

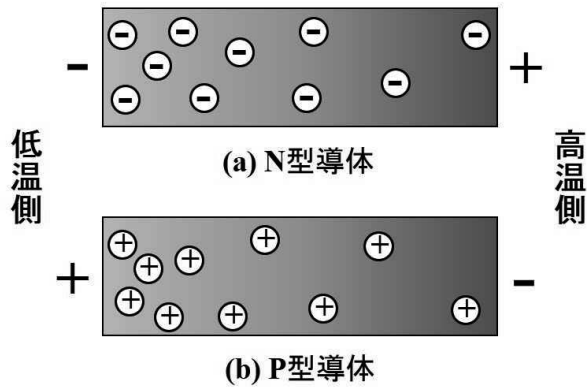


図 1 N 型導体(a)および P 型導体(b)に温度差を与えたときの電気キャリアの分布

ゼーベック係数 S は、電子論的には以下の式で与えられる。

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[\frac{\partial \ln D(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_F} \dots \dots (2)$$

ここで、 $k_B, T, e, D(\epsilon), \epsilon_F$ は、それぞれ、ボルツマン定数、絶対温度、素電荷、電子状態密度、フェルミ準位である。このように、ゼーベック係数 S は、(2)式で表されるように、電子状態密度 $D(\epsilon)$ の自然対数をフェルミ準位 ϵ_F におけるエネルギー ϵ で微分したものとして与えられる。つまり、ゼーベック係数とは、フェルミ準位における電子状態密度（キャリア密度）と電子状態密度の形状とに依存する物質の電子状態を強く反映した物理量であ

る。

あまり馴染みがないゼーベック効果であるが、工業的には、P 型導体と N 型導体を対にした熱電対と呼ばれる温度計の原理として広く用いられている。また、近年では、このゼーベック効果を利用した熱電変換技術のひとつである熱電発電が注目されている。

1-2 熱電発電とそのエネルギー変換効率

熱電発電とは、図 2 に示すように、P 型導体と N 型導体を電氣的に直列に接続した素子を用いて、2 つの接合面に温度差を与えることで、ゼーベック効果により発電を行うエネルギー変換技術のひとつである。近年、膨大に発生する排熱の有効利用に資する技術として注目を集めている。熱電素子に使用される物質を熱電材料と呼ぶ。

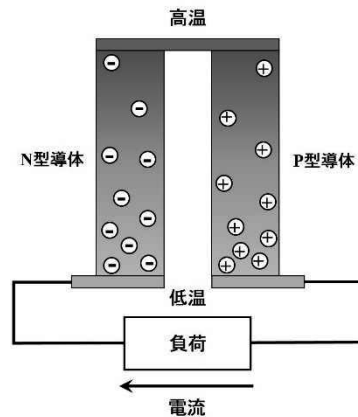


図 2 N 型導体と P 型導体を組み合わせた熱電変換素子による熱電発電

この熱電発電のエネルギー変換効率 η は、以下の(3)式で与えられる。

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_L}{T_H}} \dots \dots (3)$$

T_H と T_L はそれぞれ、熱電材料の高温側と低温側の温度である。 ΔT は試料の温度差 $\Delta T = T_H - T_L$ 、 \bar{T} は試料の平均温度 $\bar{T} = (T_H + T_L) / 2$ を表す。 Z は、性能指数と呼ばれる物質固有の物理量であり、(4)式により与えられる。

$$Z = \frac{S^2}{k\rho} \dots \dots (4)$$

S, κ, ρ は、それぞれ、ゼーベック係数、熱伝導率、電気抵抗率である。 Z に絶対温度 T を乗じたものを無次元性能指数と呼ぶ。

エネルギー変換効率 η を無次元性能指数 ZT に対してプロットしたのが図 3 である。

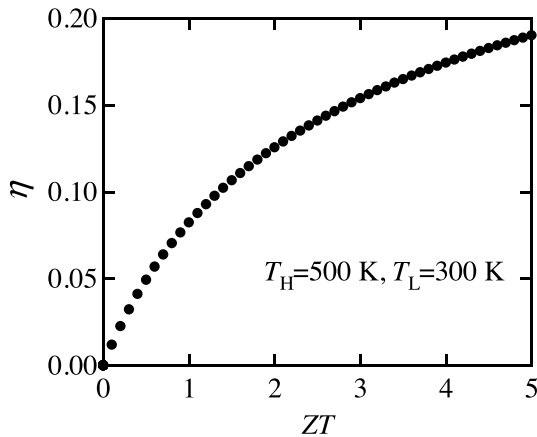


図 3 エネルギー変換効率 η の無次元性能指数 ZT に対する変化

エネルギー変換効率 η は、無次元性能指数 ZT の単調増加関数であることが判る。このことは、熱電発電のエネルギー変換効率 η を大きくするためには、物質固有の無次元性能指数 ZT を大きくすることが必要であることを意味する。無次元性能指数 ZT は、(3)式で表されるように、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ 、電気抵抗率 ρ の 3 つの物理量によって決まる。この中でも、分子に 2 乗で寄与するゼーベック係数は、高性能熱電材料の物質探索において特に重要である。

1-3 本研究の目的

近年、再生可能エネルギーのひとつとして注目されている熱電発電のエネルギー変換効率の向上を目指して、大きなゼーベック係数を有する高性能熱電材料の研究・開発が盛んに行われている。このために、多数の材料のゼーベック係数を短時間かつ高い精度で測定する装置の開発が強く望まれている。

本研究では、高性能熱電変換材料の探索に有効な高速かつ十分な測定精度を有する探針を用いた簡易型ゼーベック係数測定装置の開発を行ったので、その結果について報告する。

2. 装置の開発

2-1 ゼーベック係数測定法

2-1-1 Nagy と Tóth の方法

ゼーベック係数とは、前に述べたように物質に 1 K の温度差を与えたとき生じる熱起電力の大きさであるので、これを測定するためには、物質に温度差を与えて、試料上の 2 点間において温度差と発生した熱起電力を測定すれば(1)式より求めることができる。一般的には、図 4 に示すように、試料の一端に加熱用ヒーターを取り付けて試料に温度勾配を与え、試料上の任意の 2 点間にそれぞれ温度測定と電圧測定用の端子を設けることで、2 点間の温度差と熱起電力を測定し、ゼーベック係数を求める。

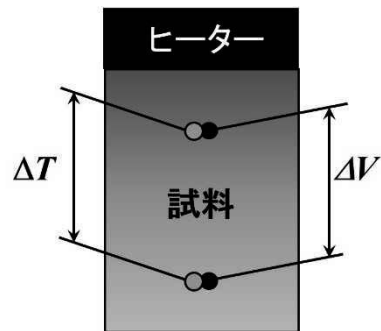


図 4 ゼーベック係数の測定法

しかしながら、このように温度と電圧を独立に測定する場合は、これら 2 つの物理量の測定点が空間的に厳密に一致しないため、誤差が生じる原因となる。また、試料を適当な形状に成形し、かつヒーターや測定端子を試料に固定する必要があるため、セットアップや測定に時間が掛かるという欠点を持つ。

そこで本研究では、ゼーベック係数測定法として Nagy と Tóth の方法[1]を採用し、かつ測定接点を探針に置き換えることで、任意の形状の試料に対してゼーベック係数測定を可能にすることを試みた。さらに、ゼーベック係数の算出法として微分法を用いることで、測定時間の短縮も図った。

まず Nagy と Tóth の方法について説明する。この方法は、前述の温度と電圧の測定点の空間的不一致に由来する誤差を除去する方法のひとつである。ゼーベック係数が既知であり伝導型が異なる 2 種類の導線 A と B を対にした熱電対 2 組を用いて、試料上に図 5 のような回路を

形成する。

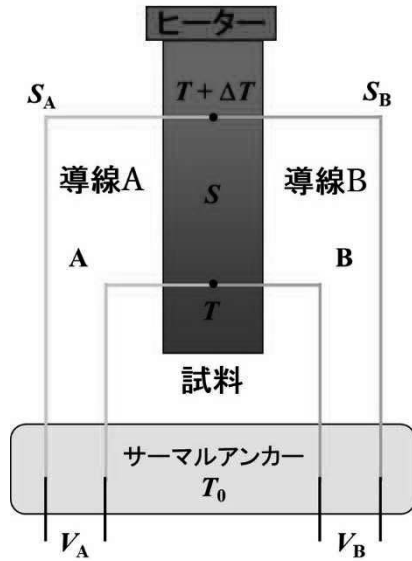


図5 Nagy と Tóth の方法によるゼーベック係数の測定法

試料上の2点に熱電対の接点を固定し、2組4本の導線は、サーマルアンカーを介して別の導線に接続される。試料上部に取り付けたヒーターを用いてこれら2つの接点間に温度差を与える。ここで、導線AとB、および試料のゼーベック係数を、それぞれ S_A, S_B, S とし、高温側接点、低温側接点、サーマルアンカーの温度を、それぞれ $T+\Delta T, T, T_0$ とする。また、導線A間と導線B間で測定される熱起電力を、それぞれ V_A と V_B とする。導線A間で測定される熱起電力は、i) サーマルアンカーから高温側接点までの導線Aに発生する熱起電力、ii) 試料に発生する熱起電力、iii) 低温側接点からサーマルアンカーまでの導線Aに発生する熱起電力、の和となり、(3)式のように表される。

$$V_A = S_A(T_0 - T - \Delta T) + S\Delta T + S_A(T - T_0) = (S - S_A)\Delta T \dots \dots (5)$$

導線B間の熱起電力 V_B に対しても同様で、

$$V_B = (S - S_B)\Delta T \dots \dots (6)$$

となる。これら(5)式と(6)式を連立させて解くことにより、2つの接点間の温度差 ΔT を(7)式のように求めることができる。

$$\Delta T = \frac{V_A - V_B}{S_B - S_A} \dots \dots (7)$$

つまり、Nagy と Tóth の方法では、2組の導線間の熱起電力のみを測定することにより、試料の温度差 ΔT も同時に得ることができる。温度と電圧を独立に測定する必要がないので、これら測定点の空間的相違に起因するゼーベック係数の誤差を殆ど生じないという利点を持つ。ただし、重要なことは、サーマルアンカー上の4つの導線間の温度を同一に保つことである。サーマルアンカー上で導線間に温度差が存在する場合、余剰な熱起電力が発生するため、誤差を生じる原因となる。(5)式と(6)式から判るように、測定される熱起電力 V_A と V_B は、温度差 ΔT に比例するので、温度差 ΔT に対する熱起電力 V_A と V_B のグラフの傾き $S - S_A$ と $S - S_B$ を求めれば、 S_A と S_B は既知であるので、試料のゼーベック係数 S を得ることができる。

2-1-2 定常法と微分法

Nagy と Tóth の方法でゼーベック係数を求める場合に、時間に対する熱起電力の測定方法の違いにより、定常法と微分法の2つの方法に分けることができる。

定常法とは、ヒーターにより試料に温度差を与えたとき温度差が時間に依らず一定になった定常状態において温度差と熱起電力を測定し、 $V-\Delta T$ グラフの定常状態の点と原点とを結んだ直線の傾きから試料のゼーベック係数を求める方法である。この方法は、定常状態になるのを待って測定を行うため、室温では一測定点当たり数分から数十分と測定時間が長いこと、測定開始前に試料に温度勾配が残存していると、誤差を含みやすいという欠点がある。

一方の微分法では、加熱開始後から定常状態に至るまで過程においてデータを採取し、それらのデータを最小2乗法によって直線近似することで、その傾きからゼーベック係数を求める方法である。この方法は、定常法に比べて圧倒的に測定時間が短いこと、測定開始前の試料に残在する温度勾配の影響を受けないことが利点である。

本研究では、ゼーベック係数の測定法として、電圧測定のみでゼーベック係数が得られる Nagy と Tóth の方法

を採用し、熱起電力の測定法としては、短時間で精度良く測定を行うことができる微分法を用いてゼーベック係数を求めることにした。

2-2 探針の作製と加熱方法の検討

前に述べたように、ゼーベック係数の測定では、どの方法を用いるにしても、試料を適当な形状に成形し、さらに、加熱用ヒーターと測定端子を試料表面に固定する必要がある。この場合、測定までのセットアップにかなりの時間を要するとともに、測定点を試料上の任意の位置に変更することは容易ではない。

そこで、我々は、図5において試料上に固定した2組の熱電対接点を探針化することで、試料上の任意の2点間での測定を可能にすることを試みた。例えるなら、電気抵抗、電流、電圧など電気的な測定に用いるテスターのイメージである。

まず、測定回路を構成するゼーベック係数が既知の2つの導線として、熱電対にも使用される直径0.076 mmの被覆されたアルメル線（N型）とクロメル線（P型）を用いた。このような直径0.076 mmの細線を選んだのは、熱容量が小さいため応答が早く、微分法による測定に適しているからである。2つの導線の接点は、図4に示すように点溶接により作製した。図6(a)のように2つの導線を重ねて、点溶接機の銅製の正電極板上に置き、上から銅製の負電極棒により接点を固定した後、放電させることで図6(b)に示すように両者を溶着させた。その後、不要な部分をカッターナイフで切断除去した。

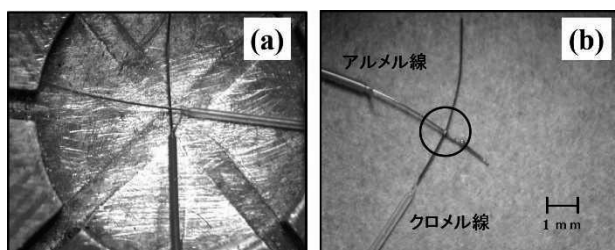


図6 点溶接による作製したアルメルクロメル熱電対

探針としては、医療用のステンレス製注射針（テルモ注射針 18 G）及びシリンジを採用した。図7に示すように、点溶接したアルメルクロメル線をこの注射針内に通し、針の先端近傍に点溶接により接合した。2組の

注射針探針より引き出されたアルメルクロメル線は、シリンジ内で超音波ハンダを用いて別の導線に接続され外部へ取り出した。

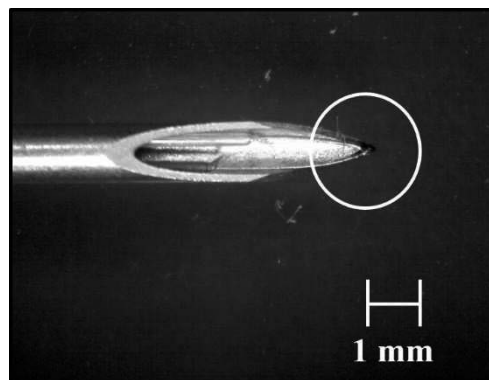


図7 注射針にアルメルクロメル熱電対を点溶接して作製したゼーベック係数測定用探針の先端部

探針の全体図を図8に示す。アルメル線間およびクロメル線間の熱起電力は、1 μ Vの測定分解能を有するデジタルマルチメーター（HIOKI DT4281）により測定した。以上のように測定接点を探針に置き換えることにより、試料上の任意の2点間でのゼーベック係数測定を可能にした。



図8 作製した探針の全体図

従来のゼーベック係数測定法では、試料に温度差を与えるための加熱用ヒーターは、試料の一端に固定する必要がある。しかしながら、この従来の加熱方法では、測定位置が大きく制限され、測定接点を探針化したメリットが失われてしまう。そこで、本研究では、試料の任意の位置を加熱し、温度差を与えるために、ハンダゴテをヒーターとして用いることにした。図9に10円硬貨（銅）の測定の様子を示す。ハンダゴテ（加熱用ヒーター）、高温側探針、低温側探針の順にこれらを試料上に直線状に

配置することで、任意の2点間で測定を行えるようにした。

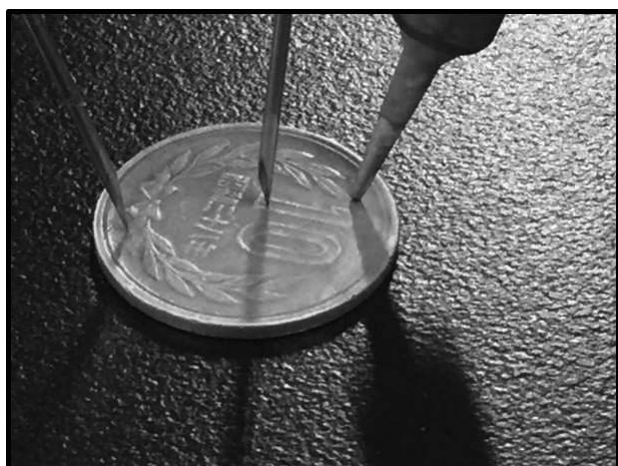


図9 探針およびハンダゴテを用いた銅（10円硬貨）のゼーベック係数測定

2-3 測定プログラムの作成

本研究でアルメル線間とクロメル線間に発生する熱起電力 V_{Al} と V_{Ch} の測定に用いたデジタルマルチメーター（HIOKI DT4281）は、付属のソフトウェアを用いることでUSBケーブルを介して測定データをエクセル形式でリアルタイムにコンピューターへ取り込むことができる。そこで Visual Basic を用いて、測定した熱起電力 V_{Al} と V_{Ch} から、i) 温度差 ΔT を計算、ii) $V_{Al}-\Delta T$ および $V_{Ch}-\Delta T$ グラフを作成、iii) グラフの傾き ($S-S_{Al}$, $S-S_{Ch}$) を最小2乗法により決定、近似直線とその式をグラフ上に表示、iv) 試料のゼーベック係数 S の計算と表示、することができるプログラムを作成した。ここで、 S_{Al} と S_{Ch} はそれぞれ、アルメル線とクロメル線のゼーベック係数である。アルメル線とクロメル線のゼーベック係数 S_{Al} と S_{Ch} のデータ表は、アメリカ標準技術研究所（National Institute of Standards and Technology, NIST）のデータを基に多項式フィットすることで作成し、プログラムに組み込んだ[2]。

実際の測定手順は以下のとおりである。まず、実験スタンドに固定した試料加熱用ヒーター（ハンダゴテ）を測定試料に当て、続いて任意の2点間に2つの探針を配置する。ヒーターの電源をオンにした後、クロメル線間とアルメル線間の熱起電力の測定を開始する。データは1秒間隔で約60秒～100秒程度採取し、作成した測定プログラムによりデータ表示、グラフ化、最小2乗法によ

るデータフィットを行い、ゼーベック係数を求めた。

3. 測定結果と考察

本研究では、開発した装置の性能を検証するとともに、目的である熱電材料の評価を行うために、測定試料として以下のものを選んだ。まず、装置の性能を調べるために、ゼーベック係数が小さい金属材料である銅（10円硬貨）と鉛を、熱電材料として測定値が既知であるビスマスーテル系材料および亜鉛-アンチモン系材料を選択した。

3-1 金属材料の測定結果

図10に銅（10円硬貨）における、温度差 ΔT に対するアルメル間およびクロメル間の熱起電力 V_{Al} と V_{Ch} の測定結果の一例を示す。N型導体であるアルメル間の熱起電力が正であるのに対して、P型導体であるクロメル間のそれは負となっている。アルメル間およびクロメル間いずれの熱起電力も温度差に比例して直線的にその絶対値が増加することが判る。グラフ上の直線は、熱起電力のデータを作成したプログラムにより最小二乗フィットした結果である。近似式はグラフ上に示してある。切片が有限の値を持つのは、測定開始時に試料に有限の温度差が存在することを意味する。10回の測定を行い、それら直線の傾きから(3)式と(4)式を用いて銅のゼーベック係数を求めると、 $3.8 \pm 0.4 \mu V/K$ の値を得た。

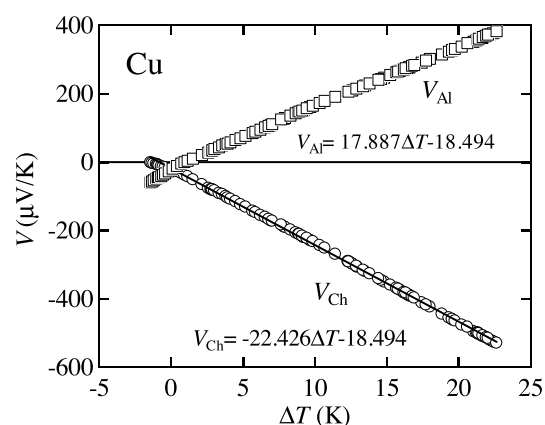


図10 銅におけるアルメル線間及びクロメル線間の熱起電力 V_{Al} と V_{Ch} の温度差 ΔT に対する変化

図11に鉛の測定結果を示す。銅と同様にアルメル間とクロメル間の熱起電力は、温度差に対して直線的に変化していることが判る。この試料についても10回の測定を

行い、最小二乗法による直線近似を用いて、その傾きから求めたゼーベック係数は、 $4.1 \pm 0.4 \mu\text{V/K}$ となった。

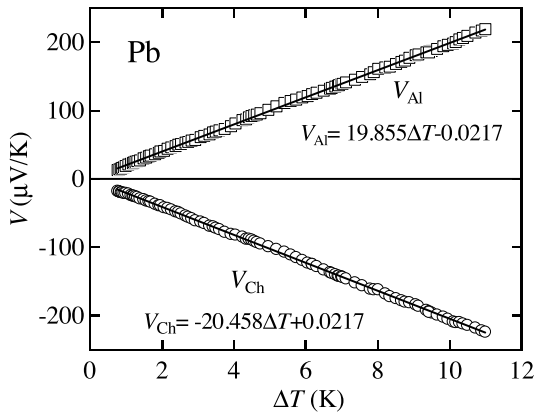


図 11 鉛におけるアルメル線間及びクロメル線間の熱起電力 V_{Al} と V_{Ch} の温度差 ΔT に対する変化

表 1 金属材料に対するゼーベック係数 S の測定値

試料	S ($\mu\text{V/K}$)	文献値 ($\mu\text{V/K}$)
銅	3.8 ± 0.4	1.83 [3]
鉛	4.1 ± 0.3	-1.27 [3]

以上の結果を文献値[3]とともに表 1 に示す。今回測定した 2 つの試料のゼーベック係数は、いずれも文献値に比べて数 $\mu\text{V/K}$ 程度大きいことが判る。これは、装置を簡便にするために図 3 で示したサーマルアンカーを設けなかったことが主な原因であると考えられる。本装置では、このサーマルアンカーに相当する箇所は、シリンジ内で空气中に置かれている。サーマルアンカー上にあるクロメル線の 2 ヶ所が同一温度ではなく、一方が T_0 、他方が T_1 の異なる温度であるとすれば、クロメル線間で観測される熱起電力 V_{Ch} は、クロメル線のゼーベック係数を S_{Ch} とすれば、

$$V_{Ch} = (S - S_{Ch})\Delta T + S_{Ch}(T_1 - T_0) \dots \dots (6)$$

となり、2 項目に与えられる 2 ヶ所間の温度差に比例する余剰な熱起電力が加わることになる。仮に 1 K の温度が存在すれば、その温度差に室温におけるクロメル線のゼーベック係数 $26.8 \mu\text{V/K}$ を乗じた $26.8 \mu\text{V}$ の熱起電力が測定熱起電力に重畳されていることになる。測定時に試料に与えた温度は、10 K ~ 20 K であるので、ゼーベ

ック係数としては、 $1.34 \sim 2.68 \mu\text{V/K}$ の真値からの差を生じることになる。ゼーベック係数の小さい金属材料をより精密に測定するためには、この余剰熱起電力を除去する必要がある。シリンジ内のアルメル線間およびクロメル線間を熱伝導率の大きな銅などの金属上に置き、電気絶縁をした上で良好な熱接触を実現して温度を一定に保つなどの工夫が必要と考えられる。

3-2 熱電材料の測定結果

図 12 と 13 に、ビスマス-テルル系および亜鉛-アンチモン系熱電材料の測定結果を示す。

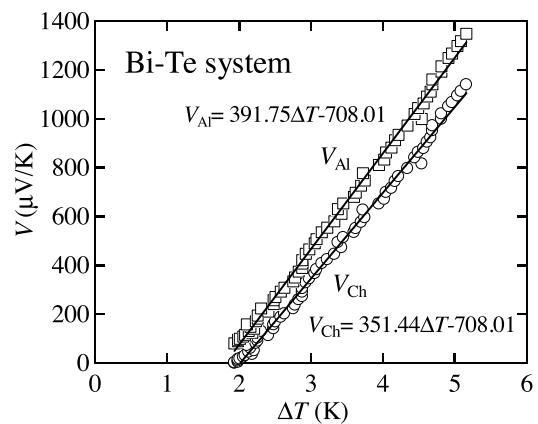


図 12 ビスマス-テルル系材料におけるアルメル線間及びクロメル線間の熱起電力 V_{Al} と V_{Ch} の温度差 ΔT に対する変化

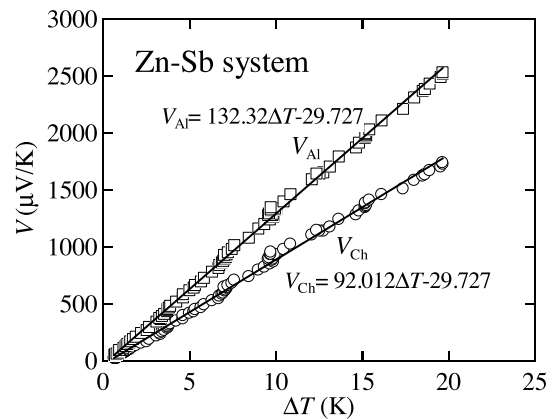


図 13 亜鉛-アンチモン系材料におけるアルメル線間及びクロメル線間の熱起電力 V_{Al} と V_{Ch} の温度差 ΔT に対する変化

アルメル間とクロメル間の熱起電力はいずれも温度差に対して直線的に変化しており、測定が正しく行われていることを示している。これらの熱電材料に対しては、アルメル間、クロメル間いずれの熱起電力も正であること

から、これら材料が正の大きなゼーベック係数を持つP型材料であることが判る。これら熱電材料に対しても10回測定を行い、最小二乗法により $V-\Delta T$ グラフの直線の傾きから求めたゼーベック係数を表2に示す。

表2 熱電材料に対するゼーベック係数 S の測定値

試料	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	文献値 ($\mu\text{V}/\text{K}$)
ビスマステルル系	316.9	310 [4]
亜鉛-アンチモン系	118.2 ± 2.7	112.0 ± 3.2 [5]

ビスマステルル系および亜鉛-アンチモン系材料のゼーベック係数はそれぞれ、 $316.9 \mu\text{V}/\text{K}$ と $118.2 \pm 2.7 \mu\text{V}/\text{K}$ となった。一方、文献値は、それぞれ、 $310 \mu\text{V}/\text{K}$ と $112.0 \pm 3.17 \mu\text{V}/\text{K}$ である[4,5]。金属材料と同様、文献値に比べて測定値が数 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度大きいことが判る。これは、前に説明したように、装置の簡便化のためにサーマルアンカーを設けなかったために、アルメルとクロメルそれぞれの導線の間に温度差が生じて余剰な熱起電力が生じたのが原因と考えられる。これら熱電材料においても、文献値と比べて数 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度の差があるものの、熱電材料は本来ゼーベック係数が大きいため、その影響は数%に過ぎない。したがって、本装置は、本来の目的であるゼーベック係数の大きな熱電材料などの物質探索に対しては、十分な精度とスピードを有すると言える。また、今回は、装置の性能評価のために、金属材料、熱電材料ともに100秒(100データ点)程度の測定時間を掛けたが、さらに測定時間を短くすることも可能である。

3-3 装置の改善点

より簡便にゼーベック係数を測定するための装置の改善点として、加熱用ヒーターの改良が挙げられる。現状では、ハンダゴテを試料加熱用ヒーターとして用いているが、その固定には実験スタンドなどの器具が必要であり、電気測定に使用するテスターのような簡便さには及ばない。そこで、一方の探針にヒーターを直接取り付け内蔵することにより、2組の探針のみで測定が可能となるよう現在改良を進めている。図14(a)と(b)に探針に取り付けるヒーターブロックの概略図と実際に取り付けた写真をそれぞれ示す。

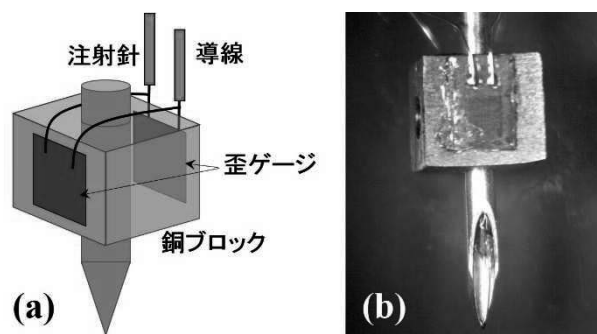


図14 探針に取り付けたヒーターブロックの概略図(a)と写真(b)

放電加工により1辺5mmの立方体に成形した銅ブロックに注射針を通すための穴を開け、側面からM2のビスで針に固定できるようにねじ穴を設けた。ヒーターには、 120Ω の電気抵抗を持つ歪ゲージ(KYOWA STRAIN GAGES KFL-1-120-C1-16)を用いた。探針を均一に加熱するため、2枚の歪ゲージをヒーターブロックの対向する2面にワニスを用いて貼り付けた。また、ヒーター電源として定電圧源である9Vの乾電池を用いた。このため、ヒーター電力を大きくするために、2枚の歪ゲージを電氣的に並列に接続した。歪ゲージに通電することにより銅製ヒーターブロックを介して探針により直接試料を加熱する。図15に示すように、電源スイッチをシリンジ上部に設けることでプローブを手で保持したまま任意のタイミングで加熱ができるようにした。

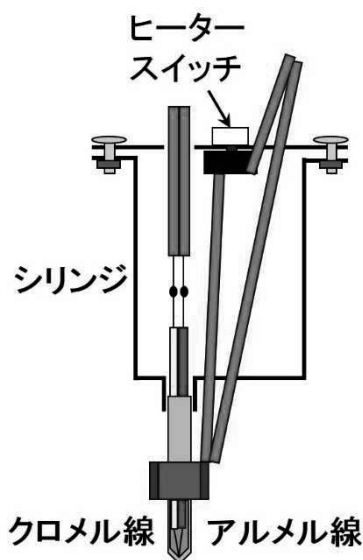


図15 ヒーターを内蔵した高温用探針の概略図

このヒーターにより、ハンダゴテの場合と同程度の温度差が試料に誘起されることも確認している。今後、この方式を用いて更に実験と改良を進め、より簡便な測定装置の開発を行いたい。

4. まとめ

本研究では、高性能熱電材料の物質探索を目的とした探針を用いた簡易型ゼーベック係数測定装置の開発を行った。加熱用ヒーターとしてハンダゴテを使用し、従来の Nagy と Tóth の測定法では、試料上に固定されている熱電対接点を探針化することで、任意の試料上の位置における測定を可能にした。さらに微分法によりゼーベック係数を求めることで、測定時間の短縮も達成した。装置を簡便化するために、高精度な測定に重要なサーマルアンカーを省いたことが原因で、ゼーベック係数の測定値に数 $\mu\text{V/K}$ 程度の誤差は生じるものの、熱電材料の物質探索のためのゼーベック係数測定には、十分な精度とスピードを有する装置の開発に成功した。今後、ヒーターの内蔵化やサーマルアンカーの設置など、さらに改良を進め、より簡便で高精度な測定を目指したい。

また、試料の形状を選ばず物質のゼーベック係数を簡便に測定することができる本装置は、教育現場においても物理学や工学分野のみならず、エネルギー・環境教育分野でも有効に活用できると考えられる。

参考文献

- [1] E. Nagy and J. Tóth, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 1043.
- [2] M. Croarkin *et al.*, Temperature-electromotive force reference function and tables for the letter-designated thermocouple types based on the ITS-90. *Natl. Inst. Stand. Technol. Monogr.* 1993; 175: 630. Available online at: <http://srdata.nist.gov/its90/main/>. T.C. tables NIST.
- [3] M.J. Laubitz *et al.*, *Can. J. Phys.* **54** (1976) 92.
- [4] N.T. Houng *et al.*, *J. Alloys Compd.* **368** (2004) 44.
- [5] G. Nakamoto and Y. Nakabayashi, *Intermetallics* **32** (2013) 233.

