

提出日： 2025 年 5 月 24 日

共同利用研究の種類： ☐ 国際共同研究 ☒ 一般共同研究 ☐ 設備共同利用 ☐ ワークショップ課題名： 6 軸プレスを活用した高温高压下における熱電材料の熱電性能指数の測定共同研究員氏名： 森 嘉久所属・職名： 岡山理科大学理学部・教授

分担者氏名： _____

分担者所属・職名： _____

研究報告・ワークショップ実施報告：

資源量が豊富で人体にも無害な Mg と Si から成るシリサイド半導体 Mg_2Si に対して、6 軸超高压発生装置(6UHP-70)を用いて、高压下での熱電性能の測定を実施している。熱電性能は、無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ (S :ゼーベック係数, σ :電気伝導度, κ :熱伝導率)で評価され、高い ZT が得られる材料は、高効率かつ社会実装可能な熱電変換素子として期待される。

昨年度までの共同利用研究課題では、ゼーベック係数と電気伝導度の測定を行い、パワーファクターの圧力依存性について報告してきた。一方で、熱伝導率の測定については、解析プログラムの未整備もあり、従来の実験手法では困難であった。さらに、従来のセル構造では温度制御と熱伝導率検出に同一の熱電対を使用していたため、測定が干渉し合い、熱暴走が発生するという課題があった。

そこで本研究では、Fig.1 に示すように、試料を 3 層構造に変更し、それぞれの層の間に熱伝導率検出用およびヒーター制御用の温度測定熱電対を独立に配置することで、干渉を回避し、オングストローム法による熱拡散率の測定を目指した。熱拡散率は、

$\alpha = \pi f d^2 / \theta^2$ (d :厚さ, θ :位相差)から算出でき、これにより熱伝導率は $\kappa = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$ (α :熱拡散率, ρ :密度, C_p :比熱容量)で求められる。

試料サイズとしては外径 3.1mm ϕ で、厚さは中央の測定試料が 1.1mm で、熱流を良くするためにその上下に配置した試料がそれぞれ 2.2mm であった。試料の周りは外径 10.0mm ϕ の ZrO_2 で熱絶縁されており、ヒーターからの熱が効率よく上下方向に流れるように設計されている。測定方法としては、Fig.2 に示すように、制御用熱電対を用いて片方のヒーター温度を固定し、もう一方を $\pm 5^\circ\text{C}$ の温度で周期的に振動させて熱流を検出用熱電対で検出する。その後、固定・振動のヒーターを入れ替えて同様の測定を行

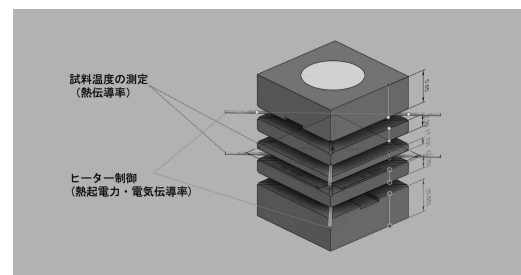


Fig. 1. Schematic diagram of a high-pressure cell used for thermal conductivity measurement using 6UHP-70.

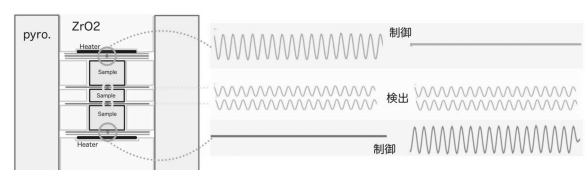


Fig. 2. Schematic diagram of a method for measuring thermoelectric performance, including measurement of thermal conductivity.

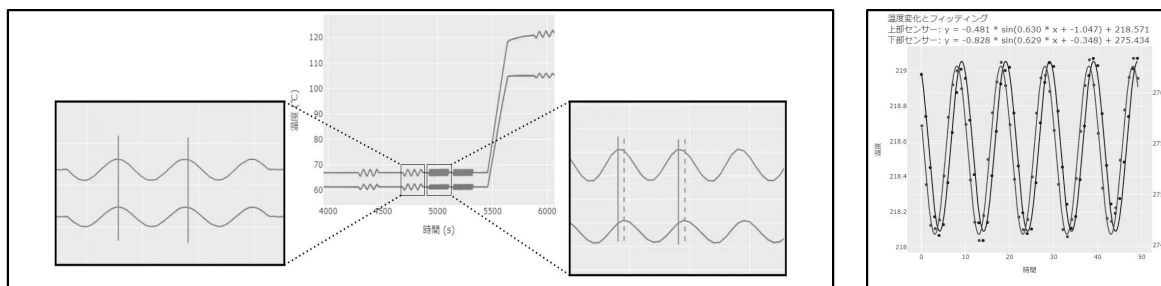


Fig. 3. Measurement results of thermocouples under 1 GPa pressure for Mg_2Si thermoelectric materials. Thermocouples were attached to the top and bottom of the sample, and their log data were recorded. The enlarged view on the left shows the result of the Seebeck coefficient measurement, while the right-hand enlargement shows the result of the thermal conductivity measurement. The figure on the right displays the experimental data at 300°C along with the fitting curve obtained using a sine wave.

い、得られたデータを平均化することでセルの非対称性の影響を低減することを試みた。本研究では、1 GPa の圧力下で、温度を 100°C から 600°C まで 50°C 毎に変化させ、加熱温度の変調周期は、ゼーベック係数の測定では 60 sec、熱伝導率測定では 10 sec とした。

1 GPa の圧力下における Mg_2Si 熱電材料の測定で、試料の上下に配置した検出用熱電対のログデータの一部を Fig.3 に示す。Fig.3 の左図では、周期加熱に対応して上下の熱電対の出力も周期的に振動している様子が確認できる。左図の拡大図には、ゼーベック係数測定用と熱伝導率測定用の 2 つの波形が示されており、ゼーベック係数測定の拡大図(左)では明確な位相差は認められないが、熱伝導率測定の拡大図(右)では位相差がはっきりと認識できる。Fig.3 の右図には、 300°C のときの熱伝導率測定結果と、それに対するサインカーブフィッティングの結果を示している。このフィッティング結果から、位相差を定量的に求めることができた。フィッティングにより求めた位相差から熱拡散率を算出し、各温度における熱伝導率を求めた結果を Fig.4 に示す。なお、高圧下における試料のパラメータとしては 1 GPa における比熱: 0.25×4.2 [J/kg·K]、密度: 2.2 [kg/m³] を用いて計算を行った。熱伝導率は温度の上昇とともに急激に低下するが、600 K 付近からはほとんど変化しないことが明らかとなった。この結果は、別途実施している分子動力学計算による理論値と良い一致を示した。

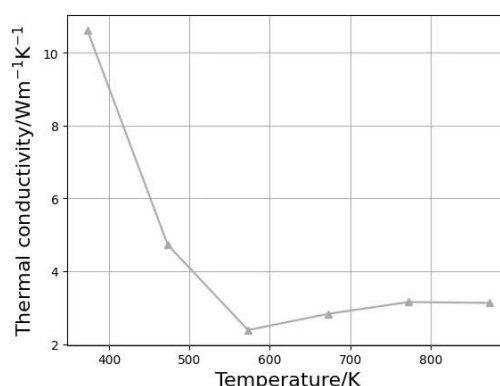


Fig. 4. Temperature dependence of thermal conductivity in Mg_2Si .

一方、長い変調周期の測定結果から求めたゼーベック係数の温度依存性を Fig.5 に示す。この結果は、これまでに報告してきたデータと良い一致を示した。また、電気抵抗の測定も実施しており、これらの結果を統合することで、無次元性能指数 ZT を算出できることが分かった。

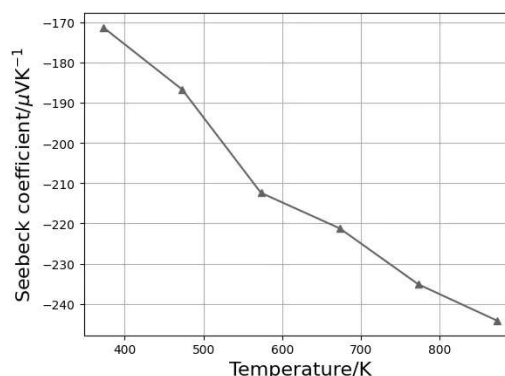


Fig. 5. Temperature dependence of Seebeck coefficient in Mg_2Si .

なお、研究成果の一部は、第 65 回高圧討論会、粉体粉末冶金協会第 134 回講演大会、第 72 回応用物理学会春季学術講演会にて報告した。