

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13840

研究課題名(和文) 熱輻射制御による微小試料の高温熱伝導度測定法の開発と有機熱電材料への応用

研究課題名(英文) Development of the technique to measure thermal conductivity of small samples at high temperatures and its application to organic thermoelectric materials

研究代表者

吉野 治一 (Yoshino, Harukazu)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60295681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：廃熱を利用するために、温度差から直接発電できる熱電材料が有望である。熱電材料は熱伝導率が低いほど高性能だが、200 K以上の高温では、試料と周囲の環境との間で熱輻射(電磁波)が熱伝導率測定の原因となり、性能が正しく評価できない。そこで本研究では、微小試料の熱伝導率測定で採用されている定常比較法の参照試料の配置を工夫して、輻射の影響を補正する方法の開発を行った。また、従来は影響が小さいと考えられた、温度差測定用の熱電対からの熱流出も同時に補正し、より正確に熱伝導率を測定できるシステムの開発に成功した。さらにこれを用いて、p型有機伝導体(TTT)213の熱電性能指数の試料依存性を測定した。

研究成果の概要(英文)：Thermoelectric materials, which can directly generate electricity from temperature difference, are promising to utilize waste heat. The efficiency of a material becomes higher for lower thermal conductivity. At higher temperature above 200 K, however, the experimental error in the thermal conductivity due to heat radiation makes the accurate estimate of the efficiency very difficult. In this study, we improved our own technique to measure thermal conductivity with a steady-state comparative method. By optimizing the arrangement of reference samples to a target sample, we have successfully calibrated the influence of the heat radiation as well as unexpected heat leak through thermocouples to measure the temperature difference along the target and reference samples. We applied the improved technique to samples of a p-type organic conductor (TTT)213 and compared the results with that obtained by the conventional method.

研究分野：固体物性(輸送現象測定)

キーワード：熱伝導率 熱電材料 有機伝導体

1. 研究開始当初の背景

廃熱を利用するために、温度差から直接発電できる熱電材料が有望である。熱電材料の性能はしばしば、無次元熱電性能指数 ZT によって評価される。

$$ZT = (\sigma S^2 / \kappa) T$$

ここで、 σ は電気伝導率、 S はゼーベック係数、 κ は熱伝導度、 T は絶対温度である。 S は試料で消費されてしまう電力に関係するため、高い方が有利である、 S は単位温度差あたりに生じる熱起電力なので、やはり高い方が有利である。 κ は試料の高温側と低温側の温度差を大きく保つためには小さい方が有利である。したがって、熱電材料は、熱伝導率の観点からはそれが低いほど高性能だということがわかる。

ZT を決定するためには、これらの3つの輸送係数が必要となるため、我々は微小で壊れやすい有機伝導体試料について、3つの輸送係数を同時に測定するためのシステムの開発を行ってきた。その結果、従来のシステム(試料ホルダー)を用いると、200 K以上の高温では、試料と周囲の環境との間で熱輻射(電磁波)が熱伝導率測定の誤差の原因となり、性能が正しく評価できないという問題があることが明らかとなった。

2. 研究の目的

熱輻射を低減するためには、試料と周囲の温度が同じになるように調節しながら、熱伝導率を測定するのが最も確実であるが、長さ1 mm程度の微小試料ではこれは難しい。そこで本研究では、熱輻射自体を低減するのではなく、微小試料の熱伝導率測定で採用されている定常比較法の参照試料の配置を工夫して、輻射の影響を補正する方法の開発を主目的とした。この新しい方法がどの程度正確な熱伝導率を与えるかを評価し、実際に微小試料について適用することも目指した。

3. 研究の方法

長さ約1 mmの試料の熱伝導率を、電気抵抗率およびゼーベック係数と共に同時に測定できる従来型の試料ホルダーを改良した。この試料ホルダーでは、試料と参照試料(マンガニン線)を直列につなぎ、ヒーターを用いて熱流を流した際にそれぞれで生じる温度差を熱電対によって測定する。

研究開始当初は、この試料と参照試料を共に熱輻射シールドで覆い、シールドと試料の温度および温度勾配が一致するように外部

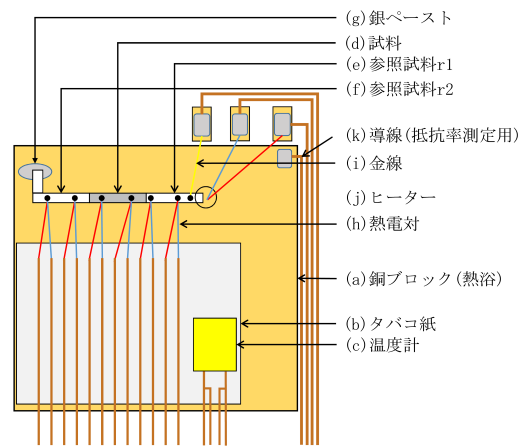


図1 2本の参照試料を用いた熱電性能指数測定用試料ホルダー。

制御することで熱輻射の抑制を試みたが、試料ホルダーが複雑になりすぎたため断念した。

そこで、発想を転換し、試料を2本の参照試料で挟んで熱流を流し、外部に流出した熱を補正する方法を考案した。すなわち、参照試料1 試料 参照試料2の順で熱が流れる際に、熱輻射で一定量の熱が失われていくと仮定し、参照試料1と2に生じた温度差の平均を取ることで、試料に流れる熱流を見積もる。図1に本研究で作成した試料ホルダーの模式図を示す。

4. 研究成果

図2に今回作成した試料ホルダーを用いて測定した、ニオブチタン(NbTi)線材の熱伝導率の温度依存性を示す。黒い曲線が、今回開発した方法で決定した結果である。一方、赤と青のデータは、従来と同様に参照試料1つと試料のみを用いた場合で、赤と青はそれぞれヒーター側に参照試料と試料を配置した場合であり、黒と比べるとそれぞれ過大もしくは過小な見積もりになっている。これは、ヒーターから離れるほど、熱が外部に流出していることを意味しており、黒の結果が平均

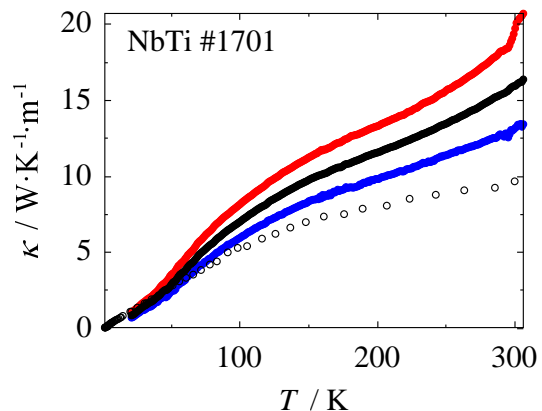


図2 NbTi線の熱伝導率の温度依存性。赤: 参照試料1+試料, 青: 試料+参照試料2, 黒: 参照試料1+試料+参照試料2, 白丸: 文献値。

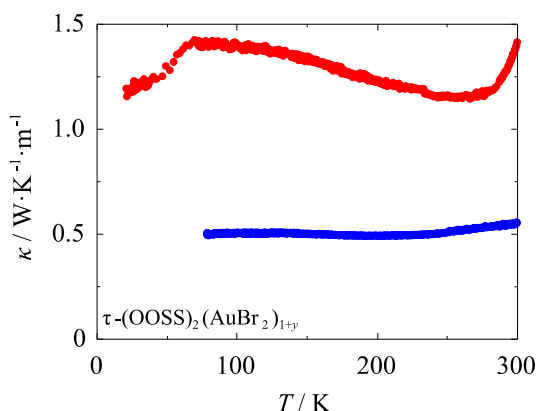


図3 τ -(OOSS)₂(AuBr₂)_{1+y} の熱伝導率の温度依存性。2 個の試料についての結果。

的な値を示していることはもっともらしい。

一方、黒と赤・青の値の比は温度で大きく変わらないという興味深い結果が得られた。熱輻射が誤差の主たる原因であれば、200 K 以上で高温になるほどデータ間の違いが大きくなると思われるが、それとは異なる。このことは、試料や参照試料からの熱流出の主因が、熱輻射ではなく温度差測定用の熱電対を介したものであることを強く示唆しており、今回の研究によって新しく明らかになったことである。

また、今回の方法を低分子の有機伝導体として最も高い ZT を持つ、 τ 型有機伝導体について適用した。結果を図3に示す。2つの試料について新しい試料ホルダーで測定を行ったところ、非常に大きい試料依存性があることがわかった。残念ながら今回の補正を行っても、250 K 以上で熱伝導率が異常に増大しているという結果が得られた。これは τ 型の試料が NbTi 線よりも小さく、熱輻射の影響をより大きく受けているためだと考えられる。この結果を受けて、現在さらに改良を施した試料ホルダーの開発を行っているところである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

1. “Thermoelectric Properties of 3D Topological Insulator: Direct Observation of Topological Surface and Its Gap Opened States”, S. Y. Matsushita, K. K. Huynh, H. Yoshino, N. H. Tu, Y. Tanabe, and K. Tanigaki, Phys. Rev. Materials 1 (2017) 054202/1-9. (査読有り)

2. “数値計算によるディラック電子系の巨大ローレンツ数の解明”, “Investigation of Giant Lorenz Ratio of Dirac-Fermion Systems by Numerical Calculations”, 吉野治一, 熱測定, 44 (2017)

93-100.
(査読有り)

〔学会発表〕(計7件)

1. “ τ -(EDO-S,S-DMEDT-TTF)₂(AuBr₂)_{1+y} ($y \leq 0.875$) のキャリア密度と無次元熱電性能指数 ZT の試料依存性”, “Sample Dependence of Carrier Density and Dimensionless Thermoelectric Figure of Merit ZT of τ -(EDO-S,S-DMEDT-TTF)₂(AuBr₂)_{1+y} ($y \leq 0.875$)”, 菅原寛人, 吉野治一, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, 日本物理学会第73回年次大会(2018年), 22aB404-8, 東理大(野田キャンパス), 2018/3/22-25.

2. “擬一次元有機伝導体(TTT)₃I_{3+δ}の無次元熱電性能指数 ZT の試料依存性”, “Sample Dependence of Dimensionless Thermoelectric Figure of Merit ZT of Quasi-One-Dimensional Organic Conductor (TTT)₂I_{3+δ}”, 吉野治一, 長谷川祥史, 黒田菜月, 田中里佳, 小寄正敏, 日本物理学会第73回年次大会(2018年), 22aB404-7, 東理大(野田キャンパス), 2018/3/22-25.

3. “擬一次元有機伝導体(TTT)₃I_{3+δ} ($\delta < 0.1$) の熱電性能指数の試料依存性”, “Sample Dependence of Thermoelectric Figure of Merit of Quasi-One-Dimensional Organic Conductor (TTT)₃I_{3+δ} ($\delta < 0.1$)”, 吉野治一, 長谷川祥史, 黒田菜月, 田中里佳, 小寄正敏, 2018年 第65回応用物理学会春季学術講演会, 17a-F102-1, 早稲田大(西早稲田キャンパス), 2018/3/17-20.

4. “Thermoelectric Figure of Merit ZT of Quasi-One-Dimensional Organic Conductor (TTT)₂I₃ (TTT = tetrathiatetracene)”, H. Yoshino, A. Hasegawa, N. Kuroda, R. Tanaka and M. Kozaki, 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017), POS-1203, Miyagi (Japan) 2017/9/24-29.

5. “擬一次元有機伝導体(TTT)₂I₃ の ESR 測定”, “ESR Investigation for Q1D Organic Conductor (TTT)₂I₃”, 中村敏和, 浅田瑞枝, 長谷川祥史, 小寄正敏, 吉野治一, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 21pE21-5, 岩手大, 2017/9/21-24.

6. “擬一次元有機伝導体 (TTT)₂I₃ の無次元熱電性能指数 ZT ”, “Dimensionless Thermoelectric Figure of Merit (ZT) of the Quasi-One-Dimensional Organic Conductor

(TTT)₂I₃”。

長谷川祥史,黒田菜月,小寺正敏,吉野治一,
日本物理学会第 72 回年次大会(2017 年),
20aC21-4, 阪大, 2017/3/17-20 .

7. “ 気相成長させたトポロジカル絶縁体
Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y 薄膜の電子状態: 輸送現象の膜
厚依存性 II ”, “ The Electronic Properties of
Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y Topological Insulator Thin Film
Grown by PVD Method: The Thickness
Dependence of Transport Phenomena ”,
松下ステファン悠, T.-N. Han, 田邊洋一, K.-K.
Huynh, 渡部智貴, L.-H. Phuoc, 吉野治一,
谷垣勝己, 日本物理学会 2016 年秋季大会,
15aBH-2, 金沢大, 2016/9/13-16 .

〔その他〕

<http://e.sci.osaka-cu.ac.jp/yoshino/study/publication.shtml>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

吉野 治一 (YOSHINO, Harukazu)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：6 0 2 9 5 6 8 1