

令和元年6月13日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07399

研究課題名(和文) 交流ハーマン法の高精度化と単結晶の熱電物性精密評価への応用

研究課題名(英文) Precise Measurement of Thermoelectric Performances of single crystals using AC Harman Method

研究代表者

大川 顕次郎 (Okawa, Kenjiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究員

研究者番号：80805119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：熱電発電技術の普及のため、正確な性能評価法の確立は必須の技術課題となっている。本研究では、無次元性能指数 $ZT$ を交直流電気計測から直接評価する交流ハーマン法の高精度化を目指した。 $ZT$ の評価式において、これまで定量的に考慮されていなかった熱損失を含んだ新たな熱補正項の導出および実験的検証に取り組んだ。正確な評価のための測定環境(条件)の構築を行い、圧力やリード線径、電極位置の取り付け位置による $ZT$ の各依存性の検証から、対流熱伝達やリード線の熱伝導、トムソン熱による熱損失の影響を明らかにした。製品に近いモジュール構造の基板の熱損失の影響も評価し、交流ハーマン法における評価式の補正を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

未利用熱のうち300 以下の低温域の未利用熱は膨大であり、産業分野のみで日本の年間総発電量を上回ると言われ、その積極的な利用が求められている。熱電発電技術は廃熱を直接電気エネルギーに変換する技術であり、産業界での潜在的なニーズは高く、省エネのため自動車部品やIoT用のセンサ電源への普及が進めば大きな波及効果が期待される。その一方で、熱電材料の評価には様々な測定手法が使われており統一された規格がない。本研究では、簡便な電氣的評価法として有望な交流ハーマン法の高精度化に取り組んだ。正確な評価法の確立は、将来的な新材料の効率的な探索、信頼性評価、デバイスの効率評価応用へと繋がることが期待される。

研究成果の概要(英文)： A method to obtain the  $ZT$  is the Harman method, which can directly estimate  $ZT$  through AC and DC voltage measurements using  $ZT = (V_{DC} - V_{AC}) / V_{AC}$ . In the actual experiment, the estimated value of  $ZT$  deviates from the ideal value because this formula is based on the assumption of an adiabatic condition. There have been only a few studies on the quantitative correction.

Here, in order to accurately determine  $ZT$  using the Harman method, we performed thermal analysis using the heat conduction equation, which is based on the Fourier law. We developed the thermal correction using the one-dimensional heat conduction model, considered as heat losses of convection, Joule heating, Thomson heating, and conduction through lead wires. From this analysis, the temperature distribution in the sample was investigated. Our results indicate that a correction factor for each heat loss should be added to the original formula for highly accurate Harman measurement.

研究分野：固体物理、電気計測

キーワード：熱電発電 精密計測 交流ハーマン法 熱電材料

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

未利用排熱を利活用する熱電変換技術の実現のため、材料デバイスにおける熱電特性の正確な評価手法の確立は必須の技術課題である。熱電材料の評価には様々な測定手法が使われており、統一された規格がない。熱電材料の性能を表す熱電性能指数( $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ )は、3種類の物理パラメータ(電気抵抗率 $\rho$ 、ゼーベック係数 $S$ 、熱伝導率 $\kappa$ )の組み合わせで表されるため、熱電デバイスの性能を制御するためには $ZT$ の正確な評価が必要不可欠である。無次元性能指数 $ZT$ の評価法として、3種類のパラメータを各個評価する手法が一般的である。しかし、現状の一般的な測定法では、電気抵抗率、ゼーベック係数と熱伝導率の測定において必要なサンプル形状がそれぞれ異なるため、異種サンプルを用いた測定を余儀なくされる。また、新物質の物性評価は単結晶を用いた測定が必要であるが、微小試料では温度勾配が小さく、ゼーベック係数、熱伝導率の測定は極めて困難である。

一方で、交流ハーマン法は、交直流電圧測定から直接 $ZT$ を求めることができる熱電物性測定法である。試料に交直流電流を交互に印加し、試料抵抗に起因するオーミック電圧成分と、ペルチェ効果とゼーベック効果による熱起電力成分を分けて測定することで、試料の $ZT$ を一括で評価することができる( $ZT = (V_{DC} - V_{AC}) / V_{AC}$ )。ここで、 $V_{DC}$ 、 $V_{AC}$ はそれぞれ直流と交流電流印加時の電圧応答である。この手法は、ペルチェ熱によって生じた温度勾配を利用しており、バルク材料だけでなく、微小な単結晶、薄膜形状の簡便な $ZT$ 評価手法として広く用いられてきた。しかし、交流ハーマン法で用いられる測定方程式は、理想的な断熱状態、ジュール熱やトムソン熱が発生しないこと、温度分布が無視できることを仮定して導出されており、定量的な熱補正についての議論が十分に行われていなかった。そのため、計測される試料の $ZT$ は様々な熱損失により過小評価されるため、交流ハーマン法を用いて試料本来の $ZT$ を求めるためには測定方程式に熱補正項を導入する必要がある。一方で、リード線の熱損失や、熱輻射、試料の形状効果を考慮した解析が行われたが、熱収支の観点から導出されたマクロなものが主であり、ハーマン法の正確な計測技術は未だ確立されていないと言える。

### 2. 研究の目的

本研究では、交直流電気測定から単一試料の熱電性能指数 $ZT$ を一括評価可能な交流ハーマン法の高精度化を目指した。より精度の高い簡便な熱電材料評価が可能になることで、新材料の効率的な探索実験、材料の信頼性評価、さらに型熱電デバイスの効率評価応用が期待できる。前述の様に交流ハーマン法における $ZT$ の評価式は、電流印加により試料端に生じたペルチェ熱がすべて試料に流れ込む理想的な断熱環境を仮定しているが、実際の測定環境では様々な熱損失が生じるため、正確な $ZT$ 評価のためには熱解析による補正項の導入が必要となる。申請者は、フーリエの法則に基づく熱伝導方程式を用いて、正確な試料内の温度分布に加え、これまで考慮されてこなかったイントリンシックなトムソン効果を取り入れた熱伝導解析を行い、新たな熱補正項を導く。さらに、交流ハーマン法による評価装置を開発して補正項の実験実証を行い、熱補正項の妥当性を検証することを目標とした。また、検証した熱補正項と開発した装置により、数mmサイズの微小な単結晶物質の正確な熱電物性評価への展開を目指した。

### 3. 研究の方法

試料内温度分布を反映させた熱伝導解析から得られた熱補正項(対流熱伝達、リード線の熱伝導、トムソン熱)についてそれぞれ実証を行った。そのために代表的な熱電材料である $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系バルク試料を用意して交流ハーマン法による測定を行った。試料の熱的孤立を確保するよう検討を行い、真空チャンバー内に10cm異常のAuなどのリード線を四端子法として取り付け、空中に試料を吊るした。試料端で発生したペルチェ熱が試料に流れるように電流用の電極端子はスパッタ法を用いて作製した。試料端部の電流端子の密着性が不十分であると $ZT$ の値に大きなずれが生じることも確認した。また、ジュール熱の影響の抑制、交直流応答成分の分離のため、印加電流および交流周波数の各依存性を予め測定し、 $ZT$ 評価値に影響のない領域を設定するなどして実証のための測定環境を構築した。各補正項の検証のため、以下の測定条件を変化させて $ZT$ の各パラメータ依存性の実験値と補正項から見積もる理論値との比較を行った。(1)対流熱伝達による熱損失の影響の検証のため、真空チャンバー(試料空間)内の真空度を変化させて $ZT$ 評価を行った。(2)リード線の熱伝導による熱損失の検証のため、取り付けるリード線の線径を変化させて測定を行った。(3)試料内で生じるトムソン熱による熱損失の検証では、電圧端子の取り付け位置を非対称にした場合の測定を行った。

### 4. 研究成果

#### 熱補正項の導出

交流ハーマン法の $ZT$ を求めるための新たな熱補正項を導くために、一次元等温壁の試料系を解析モデルとして扱った。フーリエの法則に基づく熱伝導方程式を用いて、リード線と試料の熱流連続を境界条件として解くことで、電流印加時の試料内の温度分布を解析的に得た。その結果、 $ZT$ の評価式である交直流電圧差( $V_{DC} - V_{AC}$ ) /  $V_{AC}$ は、 $ZT$ に対流熱伝達、リード線の熱伝導、トムソン熱による熱損失の熱補正項がそれぞれ加わることがわかった。導出された各補正項の影響をそれぞれ検証した。

#### 対流熱伝達による熱損失

交流ハーマン法により室温における(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の( $V_{DC} - V_{AC}$ ) /  $V_{AC}$ の真空圧力依存性を測定した。高真空下から 10<sup>-1</sup> Pa を境に( $V_{DC} - V_{AC}$ ) /  $V_{AC}$ は急激に減少し大気圧下では 40 %以上減少した。この値の差は、大気圧から分子流領域に達することで分子同士の相互作用が小さくなり、熱伝達を担う分子が減少し、熱損失が軽減されることで理解できる。この対流熱伝達による熱損失は、得られた熱補正項から熱伝達係数を圧力の関数としてシミュレーション(青線)を行うと振る舞いは良く一致した。得られた補正項からも示唆される対流熱伝達の顕著な影響を確認した。

#### リード線の熱伝導による熱損失

リード線の熱伝導による熱損失の検証のために、線径(30 μm ~ 150 μm)を変化させて測定を行った。(  $V_{DC} - V_{AC}$  ) /  $V_{AC}$  のリード線の熱コンダクタンス  $K_w$  依存性をプロットしたところ、( $V_{DC} - V_{AC}$ ) /  $V_{AC}$  は  $K_w$  が大きくなるにつれ、ほぼ線形に減少した。この結果はリード線の径の増加により、熱伝導によるペルチェ熱の損失があることを明確に示している。この減少率は、本研究で導いた補正項から推測される値と良く一致した。

さらに電極の取り付け位置によっても測定値は顕著に変化したことから、トムソン熱などを考慮した試料内温度分布を正確に反映した熱補正が必要であるといえる。基礎材料研究において重要である(微小)単結晶試料の測定では、本研究で導いた熱解析モデル(熱補正項)を適用することで、交直流電気測定からより正確な ZT 評価が可能になると期待できる。

#### モジュール基板による熱損失

主題の熱電材料評価に加え、実際の製品に近いモジュール構造への適用にも取り組み、硬質基板や薄いスケルトンタイプ基板を用いた熱電モジュールについて、交流ハーマン法による ZT 評価を行った。モジュールの代表的な評価法である熱流計測法とガードヒーター法との比較を行った結果、どちらのモジュールも熱補正を行っていない交流ハーマン法の評価では、変換効率が過小評価される。しかし、各測定法間の差は薄いスケルトン基板モジュールの方が小さく、これは基板へ逃げる熱損失の影響であることがわかった。モジュールのより正確な熱補正のためには、複雑な構造を反映した熱シミュレーション解析が必要となる。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

- 1) O. J. Clark, F. Mazzola, I. Marković, J. M. Riley, J. Feng, B-J. Yang, K. Sumida, T. Okuda, J. Fujii, I. Vobornik, T. K. Kim, K. Okawa, T. Sasagawa, M. S. Bahrany and P. D. C. King, "A general route to form topologically-protected surface and bulk Dirac fermions along high-symmetry lines", *Electron. Struct.* **1**, 014002 (2019). DOI: 10.1088/2516-1075/ab09b7, 査読有。
- 2) H. Fujiki, Y. Amagai, K. Okawa, "Establishment of High-Voltage AC–DC Voltage Transfer Standards in 1–100-kHz Range at NMIJ", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* **68**, 1921 (2019). DOI: 10.1109/TIM.2018.2877858, 査読有。
- 3) Y. Amagai, H. Fujiki, K. Okawa, and N-H. Kaneko, "Low-Frequency AC–DC Differences of a Series–Parallel Circuit of Thermal Converters", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* **68**, 1907 (2019). DOI: 10.1109/TIM.2018.2882929, 査読有。
- 4) K. Okawa, M. Kanou, H. Namiki, T. Sasagawa, "Extremely large magnetoresistance induced by hidden three-dimensional Dirac bands in nonmagnetic semimetal InBi", *Physical Review Materials* **2**, 124201 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.124201, 査読有。
- 5) H. Fujiki, Y. Amagai, K. Okawa, "Development of Thin-film Resistors Fabricated on an AlN Substrate for High-Voltage AC-DC Transfer Standards", *IEEE 2018 Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM 2018)* (2018). DOI: 10.1109/CPEM.2018.8500961, 査読有。
- 6) Y. Amagai, H. Fujiki, K. Okawa, "Improved Power Coefficient of Sensitivity in a Series-Parallel Circuit of Thermal Converters", *2018 Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM 2018)* (2018). DOI: 10.1109/CPEM.2018.8500874, 査読有。
- 7) O. J. Clark, M. J. Neat, K. Okawa, L. Bawden, I. Marković, F. Mazzola, J. Feng, V. Sunko, J. M. Riley, W. Meevasana, J. Fujii, I. Vobornik, T. K. Kim, M. Hoesch, T. Sasagawa, P. Wahl, M. S. Bahrany, and P. D. C. King, "Fermiology and Superconductivity of Topological Surface States in PdTe<sub>2</sub>", *Phys. Rev. Lett.* **120**, 156401 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.156401, 査読有。

- 8) M. S. Bahramy, O. J. Clark, B.-J. Yang, J. Feng, L. Bawden, J. M. Riley, I. Marković, F. Mazzola, V. Sunko, D. Biswas, S. P. Cooil, M. Jorge, J. W. Wells, M. Leandersson, T. Balasubramanian, J. Fujii, I. Vobornik, J. E. Rault, T. K. Kim, M. Hoesch, K. Okawa, M. Asakawa, T. Sasagawa, T. Eknapakul, W. Meevasana & P. D. C. King, "Ubiquitous formation of bulk Dirac cones and topological surface states from a single orbital manifold in transition-metal dichalcogenides", *Nature Materials*, **17**, 21 (2018). 10.1038/nmat5031, 査読有.
- 9) K. Iwaya, Y. Kohsaka, K. Okawa, T. Machida, M. S. Bahramy, T. Hanaguri & T. Sasagawa, "Full-gap superconductivity in spin-polarised surface states of topological semimetal  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub>", *Nature Communications*, **8**, 976 (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-01209-9, 査読有.
- 10) 天谷 康孝, 大川 顕次郎, 金子 晋久, "フレキシブルプリント回路基板上にビスマス・テルル焼結体を高密度実装したフレキシブル熱電モジュール", *ファインセラミックスレポート (FC レポート)* **37**, 51 (2019). 査読有.

〔学会発表〕(計 12 件)

- 1) K. Okawa, Y. Amagai, H. Fujiki, "Comparison of Three Accurate Measurement Methods for Measuring the Efficiency in Thermoelectric Modules", 37th/16th International and European Conference on Thermoelectrics (ICT2018), Caen, France, July 2018.
- 2) K. Okawa, Y. Amagai, H. Fujiki, "Heat Transfer Analysis on the Measurement of Thermoelectric Performances using the Harman Method", 37th/16th International and European Conference on Thermoelectrics (ICT2018), Caen, France, July 2018.
- 3) Y. Amagai, H. Fujiki, K. Okawa, Y. Tasaki, K. Ohata, M. Okajima, and S. Nambu, "Apparatus for Measurement of the Output Power and Efficiency of Flexible Thermoelectric Power Generators", 37th/16th International and European Conference on Thermoelectrics (ICT2018), Caen, France, July 2018.
- 4) Y. Amagai, T. Shimazaki, K. Okawa, and H. Fujiki, "Direct Current Polarity-Reversal Technique to Measure the Thomson Coefficient to Determine the Absolute Seebeck Coefficient", 37th/16th International and European Conference on Thermoelectrics (ICT2018), Caen, France, July 2018.
- 5) H. Fujiki, Y. Amagai, K. Okawa, "Development of Thin-film Resistors Fabricated on an AlN Substrate for High-Voltage AC-DC Transfer Standards", 2018 Conference on Precision Electromagnetic Measurements, Paris, France, July 2018.
- 6) Y. Amagai, H. Fujiki, K. Okawa, and N-H. Kaneko, "Improved Power Coefficient of Sensitivity in a Series-Parallel Circuit of Thermal Converter", 2018 Conference on Precision Electromagnetic Measurements, Paris, France, July 2018.
- 7) 大川 顕次郎, 天谷 康孝, 藤木 弘之, 金子 晋久, 土嶺 信男, 金子 博, 田崎 雄三, 大畑 恵一, 岡嶋 道生, 南部 修太郎, "フレキシブル基板上にビスマス-テルル素子を実装した熱電モジュールの発電性能および耐久性の評価", 第 15 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2018), 東北大学 (宮城), 2018 年.
- 8) 大川 顕次郎, 天谷 康孝, 藤木 弘之, 金子 晋久, "交流ハーマン法を用いた熱電材料評価における熱損失の影響の実証", 第 15 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2018), 東北大学 (宮城), 2018 年.
- 9) 大川 顕次郎, 天谷 康孝, 藤木 弘之, "熱電モジュールの性能評価方法の比較", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学 (東京), 2018 年.
- 10) 大川 顕次郎, 天谷 康孝, 藤木 弘之, "交流ハーマン法の熱伝達解析", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場 (福岡), 2017 年.
- 11) 天谷 康孝, 島崎 毅, 大川 顕次郎, 藤木 弘之, "直流極性反転による絶対ゼーベック係数の測定", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場 (福岡県), 2017 年.
- 12) 藤木 弘之, 天谷 康孝, 大川 顕次郎, 春本 高志, "薄膜試料のトムソン係数の精密測定法の開発", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場 (福岡県), 2017 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://staff.aist.go.jp/okawa.k/>

## 6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：天谷 康孝

ローマ字氏名：AMAGAI, Yasutaka

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。