

交直変換標準の現状と熱電材料・デバイス計測への展開

大川顕次郎*

(2018年10月29日受理)

A Review of AC-DC Transfer Standard and Development into Thermoelectric Materials and Devices Measurement

Kenjiro OKAWA

Abstract

AC-DC transfer standards provide a link for the determination of ac voltages and currents in terms of the SI units. Thermal converters are widely used form of primary ac-dc transfer standards. This article reviews the fundamental principles of AC-DC transfer measurements and recent developments into the thermoelectric materials and devices measurement using AC-DC transfer difference measurement technique.

1. はじめに

工業製品の品質に関わる国際規格（ISO シリーズ、ISO/IEC ガイド）の中では、製品の製造・試験・検査に使用される各種計測器は国家標準への計量トレーサビリティ（測定器が校正の連鎖によって国家標準に辿り着けることが確かめられていること）が必須の要件として定められていることが多い¹⁾。つまり、より高精度な国家標準を持つことが産業基盤を確固たるものとし、国際的な産業競争力を高めることに繋がる。我が国では、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（National Metrology Institute of Japan; NMIJ）が国家標準を維持・管理し、計量標準の中核的研究機関として産業界の指導的な役割を担っている。

計量標準の中でも電気標準は電気計測機器の製造・流通・利用などの際、高い安全性や信頼性を確保するための重要な基盤となるものの一つである。電気計測機器はスマートフォン、タブレット、環境計測機器に代表されるデジタル家電の高機能化・多機能化を支えるマザーツールとして産業界において広く利用されている²⁾。

図 1.1 に現在の直流・低周波電気標準体系を示す。国

際単位系（SI: The International System of Units）において定義される7つの単位のうち、電気量の単位は m （長さ）、 kg （質量）、 s （時間）、 A （電流）の4種類の組み合わせで表すことができる³⁾。従ってSIに準拠するためには、すでに実現されている長さ、質量、時間に加えて電流標準を作らなければならない。しかしながら電流値は直接的・字義通りには実現困難な方法で定義（2本の導体間の斥力、つまり磁気定数を定義すること）されているうえ⁴⁾、力学量と電気量を結びつけることに技術的な困難が生じる。このような理由から電気標準に限り、電圧と抵抗を基準として電流を導く実用上の標準体系が構築された⁵⁾。直流電圧標準はジョセフソン効果^{6),7)}を利用し、基礎物理定数（プランク定数 h および電気素量 e ）と11桁以上での正確な測定が可能な周波数標準から導かれている⁸⁾。直流抵抗標準は量子ホール効

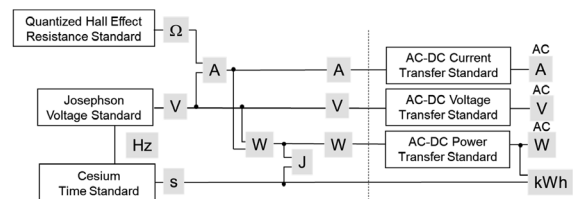


図 1.1 直流・低周波電気標準体系。

*物理計測標準研究部門応用電気標準研究グループ

果^{9),10)}を用いて基礎物理定数から決定されている^{11),12)}。いずれも普遍的な物理現象から量子力学的に保証された正確な電圧、抵抗が導かれ、残る電流はオームの法則により決定される。SIに忠実な方法として、ナノアンペア以下の微小電流をまずターゲットとして単一電子ポンプを用いた量子電流標準の研究が各国計量研究機関で盛んに行われている^{13),14)}。新しいSIで電気素量が定義値となった後はSIに最も忠実な電流の実現方法としてさらに注目を集めると考えられる。単一電子ポンプはジョセフソン効果、量子ホール効果、単一電子トンネリング効果の整合性の検証、つまり量子メトロロジートライアングルと呼ばれるオームの法則の量子力学的検証に必要不可欠である¹⁵⁾。

このように直流電流量が量子力学的な原理から決定される一方で、本稿で扱う交流電圧標準はサーマルコンバータと呼ばれる電気-熱変換素子を用い、直流と未知の交流の熱量を比較測定する交直変換方式により導かれている^{16),17)}。より正確に交流電圧の実効値を決定するためには、後述するようにサーマルコンバータの交流-直流変換性能に相当する交直差を求める必要がある。交直差はサーマルコンバータのヒータに直流電流を流した時にのみ発生するトムソン効果、パルティエ効果、ゼーベック効果等の熱電効果が本質的な原因である。その正確な決定にはジュール効果と比べて100倍以上小さな熱電効果を正確に測定する必要があり、様々な技術が開発されてきた。交直差は交流計測体系の中でも基本的であり最も正確な決定が可能な量であることから、その標準体系は交直変換標準として整備されている。現在では各国の標準研究機関に交直変換標準が配備され、電圧・電流範囲の拡張、周波数範囲の拡張に関する研究が行われている。

産総研では世界的な課題である低炭素社会の実現に向け様々な技術開発を行っている^{18),19)}。しかし開発した材料、デバイス技術を国際的に速やかに普及し、国際市場を拡大させるためには国際標準化、国家標準の整備への対応が必要不可欠である。近年、有効利用が難しかった工場や自動車などからの廃熱（未利用熱）を、熱電材料を用いて電気エネルギーに変換することで再利用できる熱電発電技術が注目されている。高性能材料や高効率な熱電モジュールの開発が行われ、工場や自動車への熱電モジュールの実装試験も進んでいる。欧米の先進標準研究機関では熱電材料や熱電モジュールの評価技術の開発やその標準化が始まっている²⁰⁾⁻²²⁾。NMIJでも熱電効果に起因する交直差の計測技術を応用して、熱電材料・デバイスの評価技術の開発を行っている。このような現状

を踏まえ、本稿では交直変換標準の現状と熱電材料・デバイス計測への展開に関する調査結果を報告し、交直差計測技術の熱電モジュールの効率評価への応用に向けた現状と課題、その将来展望を議論する。

本論文の構成は次のようである。まず第2章では、交直変換標準の基本的な校正原理を述べる。第3章では熱電計測分野における材料計測法について、各物性パラメータの原理と測定法をまとめ、さらに交直差測定技術の応用例を取り上げる。熱電デバイス素子計測へと展開するための現状と課題を説明し、最後に第4章で総括する。

2. 交直変換標準

2.1 サーマルコンバータ

本章ではサーマルコンバータを用いた交直変換標準について原理と課題を簡単に述べる²³⁾⁻²⁵⁾。まず交流電圧値 $V_{AC}(t)$ の実効値 $V_{AC,rms} \equiv V_{AC}$ は、抵抗 R で消費される平均電力 P が直流電圧値 V の場合と等しい時に直流電圧の実効値 V_{DC} と同じ値を持つと定義される。周期 T の交流電圧の実効値 V_{AC} は (2.1) 式のように二乗平均として定義される。

$$V_{AC,rms} \equiv V_{AC} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T [V(t)]^2 dt} \quad (2.1)$$

特に正弦波の場合には、交流電圧振幅値の $1/\sqrt{2}$ 倍が実効値となる。高調波の実効値も同様に定義され、電圧と電流は周波数成分の和として表すことができる。つまり、高調波の実効値は各成分の実効値の2乗和の平方根となる。

以上の実効値の定義に基づき、実際に交流の実効値を直流値に変換する装置を交直変換器と呼ぶ。交直変換器の中でも精度が良く周波数範囲が広いことから、現在では熱型の交直変換器であるサーマルコンバータが最も普及している。サーマルコンバータの研究は1940年代から開始され、Hermachらにより交直変換標準として整備が進んだ²⁶⁾⁻²⁸⁾。図2.1に単一熱電対型サーマルコンバータの構造を示す¹⁶⁾。サーマルコンバータはヒータ線とその中央部分に電氣的に絶縁された熱電対から構成されている。熱電対とヒータはガラスの中に真空封止されている。熱電対は先端が絶縁加工されヒータ線のほぼ中央部に取り付けられている。リード線はガラスで封止されるため、ジュメット線が用いられ電磁気的な干渉を低減するため配線構造を工夫した高周波型等もある。1950年代に導入されて以来、多熱電対型、薄膜型など改良を加えられながら発展を続け、日本を含む各国の標準研究

機関で一次標準器として現在でも広く利用されている。

2.2 交直差

図 2.2 にはサーマルコンバータを用いた交流電圧の電気測定回路を示した²⁹⁾。サーマルコンバータのヒータには直流電圧源と交流電圧源が接続されている。この回路では、ジョセフソン直流電圧標準によって校正された直流電圧と未知の交流電圧をサーマルコンバータのヒータに交互に入力し、熱量の比較を行うことで交流電圧の実効値を決定可能である。サーマルコンバータでは、ジュール効果によって生じた熱量はヒータ中央部に取り付けられた熱電対で熱起電力として測定する。この熱起電力をサーマルコンバータの出力電圧と呼ぶ。

しかし、実際のサーマルコンバータではジュール熱以外にもトムソン効果、ペルティエ効果、ゼーベック効果等の可逆現象に加えて伝導、輻射等の不可逆現象が複雑に生じている。特に熱電効果は極性を有するため、ヒータの熱的なカットオフ周波数に相当する周波数以上の交流電圧を入力すると熱電効果による発熱は十分に小さいと見做せる。つまり直流で発生する熱電効果は交流では発生しないため、熱電効果による発熱の影響を補正しなければ純粋にジュール発熱を比較することができない。このようなサーマルコンバータの交流入力と直流入力の応答差は「交直差」と呼ばれ、次のように定義される³⁰⁾。

$$\delta_{AC-DC} \equiv \frac{V_{AC} - V_{DC}}{V_{DC}} \Bigg|_{E_{AC} = E_{DC}} \quad (2.2)$$

ここで V_{AC} , V_{DC} はそれぞれ交流、直流の入力電圧、 E_{AC} , E_{DC} は出力電圧である。つまり交流と直流の出力電圧が等しい場合における入力電圧の差を交直差としている。従って、より正確に交流電圧を測定するには単に直流と交流の発熱量の比較のみでは不十分であり、サーマルコンバータの特性値である交直差を決定する必要がある。このことから交流電圧標準および交直変換標準の

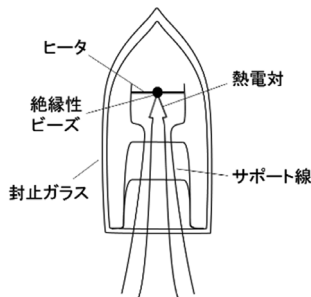


図 2.1 単一熱電対型サーマルコンバータの模式図。

高精度化は同意義に扱われることが多い。

2.3 交直差のメカニズム

交直差のメカニズムは周波数毎に異なり、主に下記の3つに大別される。現在の所、熱電効果を除けば交直差の絶対値を実験的に決定する方法はほとんどない。理論計算、特性が可計算なサーマルコンバータの製作、または構造の異なるサーマルコンバータの比較測定を通し交直差を推定することが多い。

1) 交直差の直流特性

前述のように直流電圧をヒータに加えるとジュール熱以外にもトムソン効果やペルティエ効果による吸熱・発熱が生じ、これが交直差の原因となっている。図 2.3 に熱電効果により生じるヒータの温度分布を示す。トムソン効果やペルティエ効果による温度変化は、直流電流の向きを入れ替えて温度を加算平均することでも交流の場合と同様に相殺することが可能であるが、二次のトムソン効果は極性が無く出力電圧の平均操作を行っても打ち消すことができない。ペルティエ効果とトムソン効果は電流モードと電圧モードの両方で発生する。その一方、電圧モードではゼーベック効果による交直差が発生する。つまりペルティエ効果により生じた温度差でゼーベック効果が発生するため、印加した電圧に加えてゼーベック効果による熱起電力の和がサーマルコンバータに

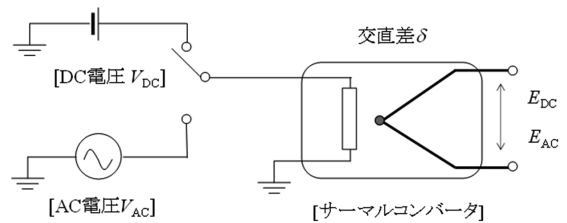


図 2.2 サーマルコンバータを用いた交流電圧実効値測定の原理²⁹⁾。

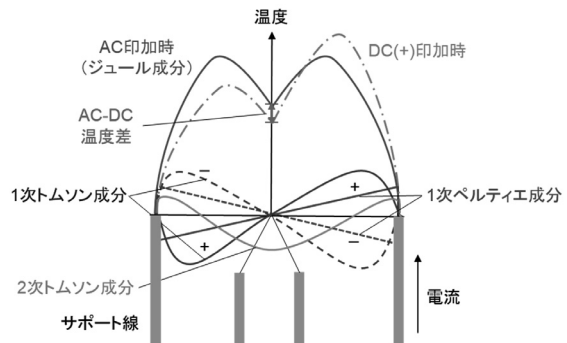


図 2.3 サーマルコンバータのヒータ部分における熱電効果により生じる温度分布。

印加される電圧となる。Takahashi らの解析³¹⁾を参考にすると、ゼーベック係数に起因する交直差は後述する交流ハーマン法で導かれる性能指数と数学的に等価であることが示される。つまり、交直差測定により逆に熱電材料の無次元性能指数を測定することが可能となることが示される。

熱電効果に起因する交直差はFR-DC法(Fast-Reversed DC法)によって周波数依存性に起因する交直差とは独立に実験的に決定する。FR-DC法とは半導体回路により合成された矩形の交流波形と疑似直流波形を用いてサーマルコンバータの交直差を評価する方法である。この方法を用いて現在では熱電効果による交直差を0.1 $\mu\text{V}/\text{V}$ の不確かさで決定することが可能である。

2) 交直差の低周波特性

低周波領域ではヒータの温度振幅が生じ交直差の原因となる。図2.4にはサーマルコンバータの低周波での入出力応答と温度分布の模式図を示した。サーマルコンバータでは周波数が十分高ければ熱電対からの出力電圧は直流と見做すことができる。従って、温度分布は直流の場合と同じ状態に保たれているため交直差は生じない。一方100 Hz以下の低周波ではサーマルコンバータのヒータ部分での熱的平均化が不十分となるため、出力電圧が入力電圧周波数に連動し振動する。その結果、入力電圧周波数の2倍の温度振動が生じる。温度振動が生じる低周波領域であってもヒータ発熱や伝熱が温度に依存しなければ、交流の温度振幅の平均値は直流の場合と等しくなるはずである。しかしながらヒータ電気抵抗率、熱伝導率、輻射はいずれも温度に依存するため系は非線形となり温度上昇は直流電圧を入力した場合と一致しない。このように低周波では熱的非線形性に起因する交直差が発生する。

低周波の交直差についても現在の所、絶対値を実験によって決定する方法はなく理論的な推定を基に交直差が

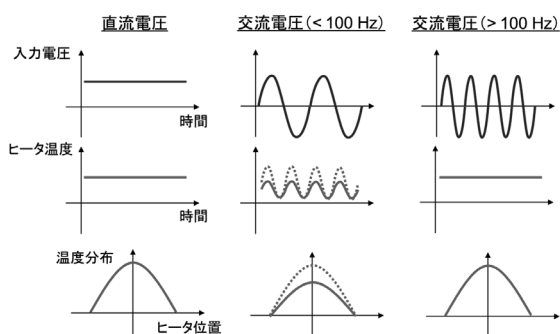


図 2.4 サーマルコンバータの低周波での入出力応答と温度分布²⁹⁾。

決定されている。周波数が低い場合には熱伝導が複雑化することから、電圧依存性を理論的に推定することが困難になる。そのため周波数が低いほど不確かさも大きくなり、10 Hzの測定の不確かさは10 $\mu\text{V}/\text{V}$ 以上と推定されている。

3) 交直差の高周波特性

図2.5にはサーマルコンバータの高周波での分布定数回路を示した。10 kHz以上の周波数域においては(a)出力端子間の浮遊容量、(b)導線の残留インダクタンス、(c)導線の残留抵抗、(d)導線とシャーシの間のキャパシタンスにより漏れ電流が増え、交直差の原因となる。また、より高い100 kHz以上の高周波においては表皮効果、誘電損失も無視出来なくなる。単一熱電対型サーマルコンバータの場合、1 MHz付近の交直差は100 $\mu\text{V}/\text{V}$ である。

高周波の交直差の決定方法としてはパワーメーターとの比較、もしくは高周波特性を計算可能な伝送線路を設計し、計算により交直差を決定する方法がある。熱電効果による交直差の評価法とは異なり、絶対値を実験によって決める方法はない。そのため伝送線の幾何構造の異なるサーマルコンバータ同士を比較することで計算値の妥当性を検証している。

2.4 交直変換標準の開発動向

交直変換標準、交流電圧標準の現状をまとめ、最後に今後の開発トレンドについて述べる。図2.6には交流電圧標準の開発の歴史を示した²⁹⁾。交流電圧標準の分野では1950年頃に米国国立標準技術研究所の前進である米国国立標準局において、熱型の実効値測定素子としてサーマルコンバータが優れた特性を示すことが見いだされ、交直変換方式に基づく精密な実効値測定の道が開かれた。1960年代には商用周波数以上で約6桁の精度で実効値測定がすでに行われていた。これまでに交直差が

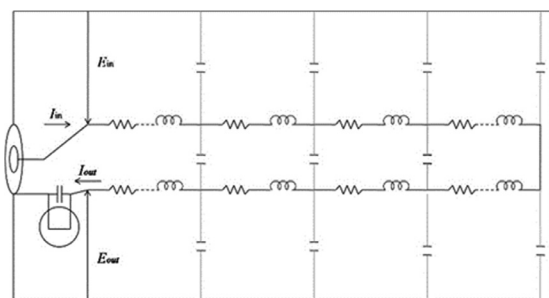


図 2.5 サーマルコンバータの分布定数回路²³⁾。

可計算なサーマルコンバータとして開発された単一熱電対型、多熱電対型、薄膜型に加え、取り扱いが比較的容易な市販品の半導体センサ型のサーマルコンバータが開発された。当初、構造の異なる素子ごとに理論的に決定されていた熱電効果に起因する交直差であったが、ドイツ物理工学研究所で開発されたFR-DC法により実験的に評価することが可能になった。この方法は2つの独立な直流電圧源を交互に切り替えることで、実効値が等しい矩形波と疑似直流電圧を発生する方式である。その後、産業技術総合研究所の前身である電子技術総合研究所で電磁気的な干渉を改善した改良型が開発され、素子構造に依存せず交直差を決定することが可能となった。今後は交流計測機器の発展に対応し、周波数、電圧範囲の拡張研究に加え交流電流への応用が進むものと予想される。

一方、SIに忠実な交流電圧の実現方法として直流電圧標準に用いられてきたジョセフソン効果を交流電圧波形へ応用した研究が活発に行われている。直流電圧標準と同様にジョセフソンの関係式から得られる究極の精度で正弦波を合成することができる。これまでバイナリ方式³²⁾、パルス駆動方式³³⁾、RSFQ (Rapid Single-Flux Quantum) 論理素子^{34), 35)}を用いた様々な方式が提案された。近年では量子交流電力標準、交直差の評価への応用も報告されるなど応用範囲は広がっている^{36), 37)}。今後、システム化や信頼性の検証等の実用化研究が本格化し、サーマルコンバータが苦手とする低電圧、低周波数領域を中心に置き換えが進み相補的な利用が始まると予想される。

3. 熱電材料・デバイス計測への展開

3.1 未利用熱の利活用のための熱電発電技術の背景

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³⁸⁾。熱電発電は特殊な合金や半導体である熱電材料を用いて、廃熱を電気エネルギーに変換する技術である。一般に熱電材料単体では起電力が小さいため、*p*型と*n*型の熱電材料を多数直列に接続した熱電モジュールの形で利用される。これは小型分散型の温度差発電としては最も有望な方式であり、従来は有効利用があまり進んでいなかった300℃以下のエネルギー価値の低い低温廃熱を電気エネルギーに変換できることから注目を集めている^{39), 40)}。近年では量子効果を利用することにより高い熱電性能指数 zT を有する様々な物質が報告されており、人体、工場、自動車、IoT (モノのインターネット) センサ用の電源等様々な廃熱を利用した発電への応用に期待が集まっている⁴¹⁾。

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。大学や研究所では独自の装置を開発し物性評価に利用していることが多い。そのため他の機関で測定を行っても結果を再現できないことも多く、異なった熱電材料の性能指数が報告されることがある。統一した方法で測定を行えば、その相対的な熱電性能指数を比較することは可能であるが絶対値の評価には課題が残る。

こうした問題を解決するために、各国の研究機関が標準サンプルを持ち回りで計測を行う国際ラウンドロビン

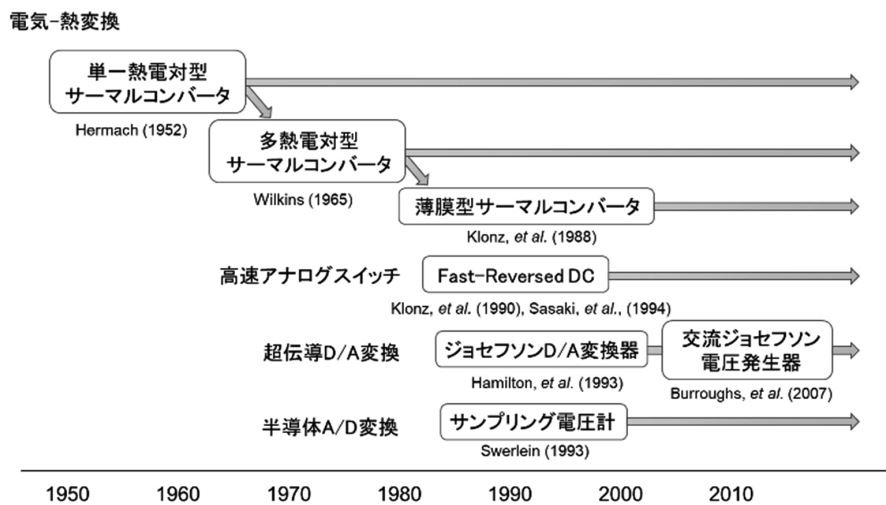


図 2.6 交直変換標準、交流電圧標準の開発の歴史と今後の動向 (文献 23), 29) を元に作成)。

テストにより測定結果の客観的な評価が行われている^{42), 43)}。また先進標準機関では計測技術を統一するための標準化を推進し、熱電材料の発電性能の指標となるゼーベック係数の標準サンプルの配布を開始した^{21), 22)}。自動車、プラントメカ等、熱電発電のエンドユーザのインターフェイスとなる熱電モジュールについては、ようやく各研究機関の評価方法の比較や標準化の検討が始まったばかりである。

このような背景の下、NMIJ では熱電発電分野での新しい計測技術を確立するため、前述した交直差測定技術を用いた新たな熱電材料のゼーベック係数の絶対測定技術の開発を進めている。さらに交直差測定技術を熱電モジュールについても適用する計画を進めている。本章では熱電材料・デバイスの基礎的な測定原理を述べた後、ゼーベック係数の絶対測定手法、熱電デバイス計測への展開に向けた現状と課題、将来への展望を述べる。

3.2 熱電材料・デバイスの測定原理

本節では熱電材料とデバイス素子の性能測定の実理について述べる。熱電モジュールの構成要素を図 3.1 に示す。熱電モジュールは熱起電力を大きくするため n 型と p 型の熱電材料を電極で組み合わせた Π 型デバイスと呼ばれる素子を直列に並べた構造になっている。さらに素子の機械的な破損を防ぐため両面は絶縁基板で保護されている。熱電モジュールの変換効率は熱電モジュールに投入した熱量 Q_{in} と熱電モジュールからの出力 P の比として定義される。

$$\eta = \frac{P}{Q_{in}} \quad (3.1)$$

熱電モジュールの発電効率は、熱電モジュールの内部抵抗と外部可変抵抗が等しい場合に最大となり、この時の最大変換効率 η_{max} は理論的に以下の式で与えられている⁴⁴⁾。

$$\eta_{max} = \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\sqrt{1+zT} - 1}{\sqrt{1+zT} + T_C/T_H} \quad (3.2)$$

ここで T_H , T_C はそれぞれ高温部と低温部の温度、 $\Delta T (= T_H - T_C)$ は両端の温度差、 T は平均温度である。(3.2)

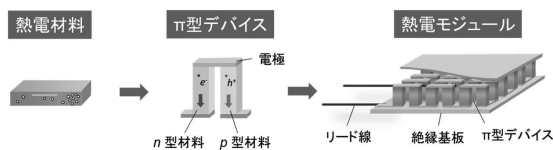


図 3.1 熱電モジュールの構成要素。

式は $\Delta T/T_H$ で表現されるカルノー効率を表す係数と物性値によって決まる因子の積で表されている。また zT は以下の式

$$zT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (3.3)$$

で与えられ、熱電材料の無次元性能指数 (Dimensionless Figure of Merit) と呼ばれる。 zT は材料の使用温度 T におけるゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ の 3 種類の物性パラメータの複合値であり、熱電材料の発電性能を示す。(3.2) 式から考えると最大変換効率は zT の増加とともに単調に増加することから、 zT が熱電モジュールの発電性能を示す良い指標となる。その一方、(3.3) 式は熱電材料だけでモジュールが構成されていることを仮定して導出され、熱電モジュールを構成する基板への熱伝導、周囲環境への熱損失、電極や界面の電気抵抗は考慮されていない。従って熱電材料の zT を評価するだけでは熱電モジュールの変換効率を正確に予測することは困難である。また、材料測定により得られる zT の合成標準不確かさが 10 % 以上と試算されている報告もある^{45), 46)}。そのため熱電材料の計測法のみならず、デバイス構造の素子を直接評価する標準的手法の確立が望まれている。3.2.1 節、3.2.2 節ではそれぞれ熱電材料とデバイスの一般的に用いられる測定技術について述べる。

3.2.1 熱電材料の測定技術

ゼーベック係数

熱電効果の一種であるゼーベック効果は Seebeck によって 1820 年代に報告された^{47), 48)}。2 種の物質両端の接合部に温度勾配を与えると、温度差に比例した電気化学ポテンシャル勾配が生じる。これは高温部で熱を運ぶキャリアの運動エネルギーが増大し、低温部への拡散が生じることによる (図 3.2)。この時、単位温度当たりの熱起電力は導体 B に対する導体 A の (相対) ゼーベック係数 S_{ab} として、

$$S_{ab} = S_b - S_a = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V_{ab}}{\Delta T} \quad (3.4)$$

で表される。 ΔV_{ab} は温度勾配 ΔT の下で 2 種導体間の界面で生じる電気化学ポテンシャル勾配である。導体 A のゼーベック係数 S_a を評価する為に、一般的には $S_{ab} = S_b - S_a$ として参照物質 (導体 B) の既知の値 S_b を含めた相対測定が汎用的評価法として普及している。

相対ゼーベック係数の主な評価法としては、ある温度範囲の熱起電力 V を測定し温度変化 ΔT とのグラフの傾きからゼーベック係数を求めるスロープ法と、直接 $V/\Delta T$ を計測する一点計測法がある。スロープ法では計測

時に試料に対する温度差を定常状態まで安定させる必要があるため、一点の計測に時間を要する。一方で、一点計測法では温度差を緩やかに変化させるとともに電圧計測を連続的に行う準定常状態での測定になる。実際の測定では試料や導線に起因するオフセット電圧とともに、“cold finger effect”と呼ばれる熱電対がヒートシンクの役割となり試料との接触面で生じる温度変化が影響を与える。スロープ法では一回の測定中でオフセット電圧が一定であるとすると、 V と ΔT の傾きから熱起電力成分を抽出することができる（熱的要因は排除できない）。市販のゼーベック係数の評価装置では、正確な評価のためにスロープ法が主に用いられている。米国立標準技術研究所（National Institute of Standards and Technology: NIST）ではゼーベック係数の標準試料に対して、この2種類の方法で不確かさを評価し報告している²²⁾。

正確な評価のためには試料と導線の接触方法も重要な要素となる。ゼーベック係数計測時の端子接触の方法を図3.3に示す。2点接触の場合は、熱電対と電圧線をヒータ部分の金属部材に埋め込むことで熱・電気的接触を良好に確保できる⁴⁹⁾。高精度の他に広い温度範囲で測定したい場合などに2点接触のメリットがある⁵⁰⁾。一方で電気抵抗率測定を同時に行う場合には、試料側面の2箇所にも熱電対と電圧線を接触させる4点接触が用いられる。この場合は電圧と温度測定を同一箇所で行う。ヒータ部分の電流端子と試料側面の電圧端子を用いて4端子法による電気抵抗率測定を行うことができる。市販の評価装置では主に4点接触が用いられており、ゼーベック係数と電気抵抗率を組み合わせた電力因子を同一セットアップで評価することができる。しかし試料と熱電対の接触面では、熱抵抗の違いや周囲との温度差から生じる cold finger effect が測定精度に大きく影響を与える。Martin は、この影響を詳細に解析し4点接触ではゼーベック係数が過大評価されることを示した⁴⁹⁾。実際の市販の評価装置を用いた4点接触の場合の不確かさ解析は Mackey らにより報告されている⁵¹⁾。

現在、市販の装置などで汎用的に用いられる計測法では、測定対象の試料とリード線の全体のゼーベック係数の測定を行い、PtやCuなどのリード線のゼーベック係

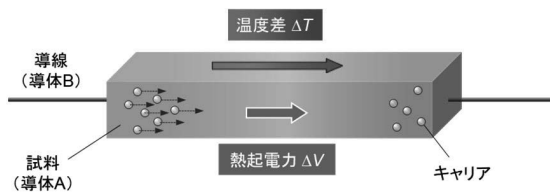


図 3.2 ゼーベック効果の模式図

数を差し引くことで試料のゼーベック係数を得る。ここでリード線は参照物質で作製され、既知である。物質の絶対ゼーベック係数を直接評価するためにはトムソン係数を測定する必要がある。トムソン効果は Thomson により 1850 年に理論予測された⁵²⁾。トムソン効果とは熱電効果の一種であり、導体に電流と温度差を与えると吸熱（発熱）反応が生じる。電流 I 、温度差 ΔT を与えた場合にトムソン効果により発生する単位時間当たりの熱量 Q は

$$Q = \mu I \Delta T \quad (3.5)$$

と表され、係数 μ をトムソン係数という。電流方向を反転させると吸熱は発熱反応となる。またトムソン係数とゼーベック係数の間には次のケルビンの関係式が成り立つ^{52), 53)}。

$$S(T) = \int_0^T \frac{\mu(T)}{T} dT \quad (3.6)$$

このように物質のゼーベック係数はトムソン係数の温度の積分で表されるため、トムソン係数を広い温度範囲に亘って精密に計測することにより、物質の絶対ゼーベック係数を評価することが可能である。実際の測定では試料に温度差 ΔT を与え、直流電流 I_{DC} を加えた時の試料中央部の温度上昇 ΔT_{DC} を計測する。断面積 A 、長さ l 、熱伝導率 κ の試料のトムソン係数は

$$\mu = \frac{4\kappa A \Delta T_{DC}}{I_{DC} l \Delta T} \quad (3.7)$$

と表される⁵⁴⁾。1977年に R. B. Roberts は Pb 細線を用いて直接トムソン係数を計測し⁵⁵⁾、その後 Cu, Pt, W といった参照物質として用いられる物質の絶対ゼーベック係数を報告した⁵⁶⁾⁻⁵⁸⁾。1985年には科学技術データ委員会 CODATA (Committee on Data for Science and Technology) において絶対ゼーベック係数の推奨値と

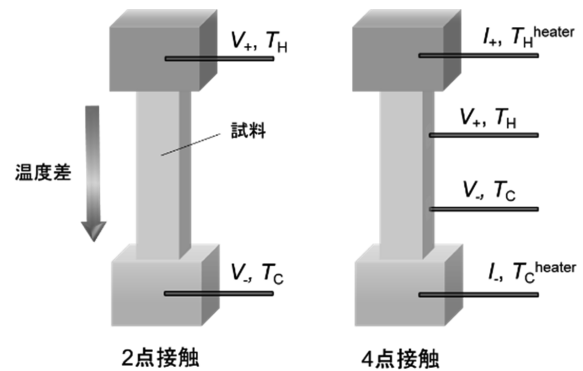


図 3.3 ゼーベック係数計測時の端子接触。

して報告されている⁵⁹⁾。現在では、これらの物質を参照値として相対ゼーベック係数を測定し、新材料のゼーベック係数の絶対値が決定されている。その一方 Pb 等の絶対ゼーベック係数は非常に微小な値であり、これまでの報告値には大きな食い違いがある。そのため現在では正しい値を知ることは困難になっている。3.3節ではこのような現状を踏まえ、新たな測定原理に基づく絶対ゼーベック係数計測法の開発を目的とした NMIJ の取り組みを述べる。

電気抵抗率

電気抵抗率の計測で問題となるのは、まず電流印加時のジュール発熱とともに発生する熱起電力であるが、これは印加電流の極性反転を利用して打ち消すことはできない。試料の熱起電力の影響を抑えるためには、弾圧端子間距離を短くした上で、電流印加後に短時間で測定するなどの工夫が必要である⁶⁰⁾。熱電物質の多くは低い熱伝導率を持つため、計測時間に比べて発熱は十分長いと考えられる⁴⁶⁾。端子接触面での接触抵抗の影響を抑えるために、一般的には4端子法が用いられる。4端子法では直方体に成型した試料の両端に電流端子を付け、生じる電圧降下を2本の電圧端子で計測する。高抵抗試料の場合は電極を作成することで接触抵抗を低減させる。さらに電気抵抗率 ρ は試料の抵抗 R 、長さ l 、断面積 A の場合、 $\rho = RA/l$ と表されるため、形状因子 A/l も不確かさの大きな要因となる。つまりワイヤソー等を用いた理想的で正確な試料成型が重要である。インゴットの成型が難しい試料や円形の試料の場合は、四方に端子を接続する van der Paw 法が用いられる^{61), 62)}。熱電物質の場合、電気抵抗率はゼーベック係数と同セットアップで計測されることが多いが、端子の径や長さにより接触による圧力で試料の温度分布が変化するため注意が必要である。

熱伝導率

熱伝導率 κ の評価法は、主に定常法と非定常法の2種類に分類される⁶³⁾。定常法では次の関係式

$$q = -\kappa A \frac{dT}{dx} \quad (3.8)$$

を用いて定常熱流を流し温度勾配を直接計測する。ここで q は試料に流れる熱流、 A は試料断面積、 dT/dx は温度勾配である。実際の測定では試料からヒータや熱電対から逃げる熱損失や、熱輻射を考慮する必要があり、特に高温(200 K以上)での測定の場合は熱輻射の影響を受けるため補正が行われる^{43), 64)}。

一方、非定常法ではレーザーフラッシュ法などにより熱拡散率 α を計測し、比熱容量 C_p と密度 d をもとに熱伝

導率との関係式

$$\kappa = \alpha C_p d \quad (3.9)$$

より熱伝導率を計算する。レーザーフラッシュ法では試料片面にレーザー(パルス波)を照射し、反対側の面の温度変化を計測する。厚さ t の試料の最大上昇温度の半分に至るまでの時間 $T_{1/2}$ をもとに、関係式 $\alpha = 1.38t^2/\pi T_{1/2}$ から熱拡散率 α を見積もることができる⁶⁵⁾。この関係式は軸方向への熱流と熱損失がないことを仮定しているため、試料の厚さが直径よりも十分薄い、 $T_{1/2}$ はミリ秒から数秒以下であることが求められる。実際の測定での熱損失の補正項を導入した手法も提案され広く用いられている^{66), 67)}。NMIJにおいてもレーザーフラッシュ法を用いた熱拡散率の国家標準が整備されている。より詳細については文献⁶³⁾を参考されたい。その不確かさの主な要因は試料の厚さ、あるいはレーザーの吸収率を高めるために行う、試料へのグラファイトコーティングによるものである⁴⁶⁾。非定常法にはパルス加熱を行うレーザーフラッシュ法の他に、 3ω 法に代表される周期的加熱、ホットディスク法に代表されるステップ加熱などの様々な加熱法が開発されている⁶⁸⁾。一般的に非定常法は、定常法に比べて短時間測定が可能であり、熱放射の影響が小さいため精度良く測定できるとされているが、比熱容量の測定が難しい場合には定常法が用いられる。

3.2.2 熱電デバイスの測定技術

熱電モジュールの変換効率を評価する際は、効率の定義式(3.1)に基づきモジュールへの投入熱量と発電量を測定する。一般的に投入熱量を正確に評価することは難しいため、精密な熱流測定と熱損失を抑える工夫が必要となる。熱電デバイスの正確な評価手法としては、代表的な3種類の手法が挙げられる^{44), 69), 70)}。まず(i)熱流計によりデバイスへの投入熱量を測定する「熱流計測法」、(ii)ガードヒータを用い電力測定により熱流を測定する「ガードヒータ法」、そして(iii)電圧測定からデバイスの無次元性能指数を計測し理論解析から熱電変換効率を推定する「交流ハーマン法」である。図3.4に熱流計測法とガードヒータ法の模式図を示す。熱流計測法はデバイスを金属で挟み込み、低温側に流れる熱量 Q_{flow} を熱流計により計測し、外部負荷装置から得られる発電量 P_{out} と合わせてデバイスへの入力熱量 Q_{in} を求める。デバイスの変換率は $\eta = P_{\text{out}}/(Q_{\text{flow}} + P_{\text{out}})$ より評価できる。一方で、ガードヒータ法では2つのヒータで絶縁体を挟むことでヒータからの投入熱流をデバイスへ向かう一方向へ制御する。投入熱流がすべてデバイスへ流

れ込むと仮定すると、 Q_{in} は発電量 P_{out} を計測することで求めることができる。変換効率は $\eta = P_{out}/Q_{in}$ で評価できる。これらの手法では熱流を計測する金属ブロックから逃げる輻射やデバイス側面からの熱損失は不確かさの要因となるため、装置構築の際に注意が必要となる。またデバイスの熱接触を十分に確保するために外部圧力を印加しながら測定を行う。産総研をはじめとする各国の研究機関で行われているデバイスの性能評価はこれまで熱流計測法とガードヒータ法を中心に行われてきた^{44), 71)}。

3.3 交直差測定技術を応用した熱電材料の評価技術

前節では既存の評価技術についてまとめたが、NMIJでは交直差測定技術で用いられる交直流電流印加時の精密温度・電気計測を応用した熱電評価手法の開発を進めている。本節では材料のゼーベック係数の絶対測定技術について述べ^{71), 72)}、次節では交直流電圧測定を利用したデバイス性能評価技術の取り組みについてまとめる。

3.2.1節で触れたように、材料の絶対ゼーベック係数は温度で規格化したトムソン係数を温度で積分することで得られる。従って、トムソン係数を精密に測定することで絶対ゼーベック係数を評価できる。しかし、これまで R. B. Robert らによりわずかに4種類の金属の評価が行われたのみで⁵⁵⁾⁻⁵⁸⁾、これまでの結果にも大きな食い違いがあるため正しい値を入手することは困難である。その要因はトムソン効果による発熱の変化が1 mKと非常に小さいこと、またトムソン係数を求めるには正確な推定が困難な熱伝導率値、試料寸法値を要することである。そこで NMIJ では交直変換標準（サーマルコンバータ）の研究で培った交直差測定技術を応用することで、精密な交直流電気測定と温度測定から熱伝導率などの測定が不要な新原理の絶対ゼーベック係数評価法を開発した。

まず新たな評価式を導くための熱解析モデルを述べ

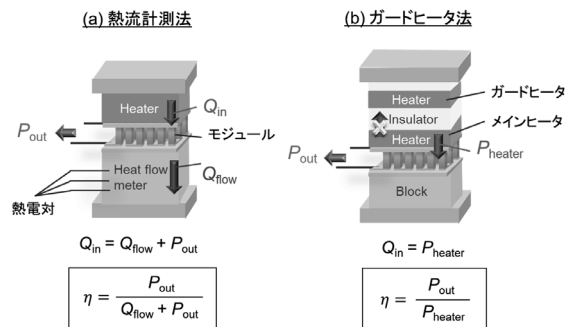


図 3.4 (a) 熱流計測法と (b) ガードヒータ法を用いた熱電モジュールの変換効率 η 評価の模式図。

る。図 3.5 に示すように断面積 a 、長さ l の細線に交直流電流を印加し、両端の温度を T_1 、 T_2 (温度差 $\Delta T = T_1 - T_2$) として試料中心の熱電対で温度を測定する。すると、このモデルの熱伝導方程式は以下のように書ける。

$$a\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \mu I(\omega) \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{I(\omega)^2 \rho}{a} = asd \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.10)$$

ここで κ は試料の熱伝導率、 μ はトムソン係数、 $I(\omega)$ は印加電流、 ρ は電気抵抗率、 s は比熱容量、 d は密度である。(3.10) 式の左辺第 1 項はヒータの熱伝導、第 2 項はトムソン熱、第 3 項はジュール発熱、右辺は伝熱の時間依存性をそれぞれ表している。熱伝達による熱損失は真空中での測定により無視でき、熱輻射の影響は室温付近では小さいとする。まず直流電流 I_{DC} を印加した場合を扱う。熱的時定数よりも十分長い時間における解を考えるため ($t \gg ds l^2 / \kappa$) 右辺はゼロとする。熱電対から逃げる熱伝導が十分小さいとすると試料中央部で測定される温度 T_{DC} は、

$$T_{DC} = \frac{I_{DC}^2 \rho l^2}{a^2 \kappa} \left[1 - \left(\frac{\mu I_{DC}}{a \kappa} \right)^2 \frac{l^2}{2} \right] + \frac{\mu I_{DC}}{a \kappa} \frac{l}{4} \Delta T + \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (3.11)$$

と書ける。(3.11) 式の右辺第 1 項はジュール熱、第 2 項は 2 次のトムソン効果、第 3 項は 1 次のトムソン効果による温度上昇を表している。ジュール熱と 2 次のトムソン効果による発熱は直流電流の方向に依らないため、電流の符号反転操作によって打ち消すことができる。よって両方向に直流電流を印加した場合のトムソン係数は次のように書ける。

$$\mu = \frac{4a\kappa \Delta T_{DC}}{I_{DC} l \Delta T} \quad (3.12)$$

ここで 1 次のトムソン効果による温度上昇は、 $\Delta T_{DC} \equiv (T_{+DC} - T_{-DC})/2$ として両方向に直流電流を印加した場合の温度差としている。この式は従来のトムソン係数の評価式 (3.7) と同義であることがわかる。

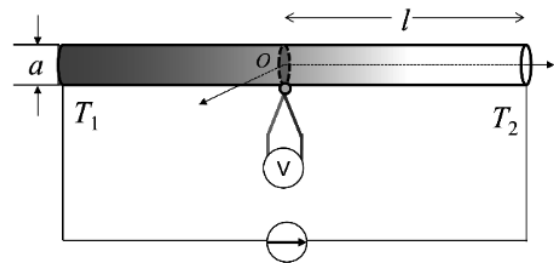


図 3.5 トムソン係数測定における熱解析モデルの模式図⁷²⁾。

次に交流電流を印加した場合を考える。交流電流の周波数 ω は試料の熱応答よりも十分高い ($\omega \gg \kappa/(sd^2)$) とすると、トムソン効果による発熱は打ち消される。この場合の熱伝導方程式は、

$$a\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I(\omega)^2 \rho}{a} = 0 \quad (3.13)$$

となる。試料中央部で測定される温度 T_{AC} は、

$$T_{AC} = \frac{I_{AC}^2 \rho}{a^2 \kappa} \frac{l^2}{2} + \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (3.14)$$

と表される。従って、交流電流印加による温度上昇 ΔT_{AC} はジュール発熱成分と等しいことが理解できる。ここで得られた $\Delta T_{AC} = I_{AC}^2 \rho l^2 / 2a^2 \kappa$ と試料の電気抵抗 $R = 2\rho l/a$ をトムソン係数の評価式に代入することで次式を得る。

$$\mu = \frac{I_{AC} R}{\Delta T} \frac{\Delta T_{DC}}{\Delta T_{AC}} \quad (3.15)$$

この式を用いると従来の課題であった熱伝導率や試料形状を測定することなくトムソン係数を評価することができる。つまり精密な電気・温度測定から試料の絶対ゼーベック係数を評価することができる。

次に NMIJ で構築されたトムソン係数評価装置について述べる。図 3.6 に装置の模式図を示す。真空チャンバー内の Cu ブロック上に測定試料（この場合は Pt 細線）の両端をサーマルグリースで固定する。これは試料端で生じるペルティエ効果を抑えるためである。試料端の温度差を保つために Cu ブロックはステンレスプレート上に設置され、Cu ブロック内に温度計が埋め込まれている。試料中央部には熱電対を設置するが、その熱電対を通じた熱伝導の影響を考慮し、細径の熱電対を取り付ける。チャンバー内のガスによる熱伝達を抑えるためチャ

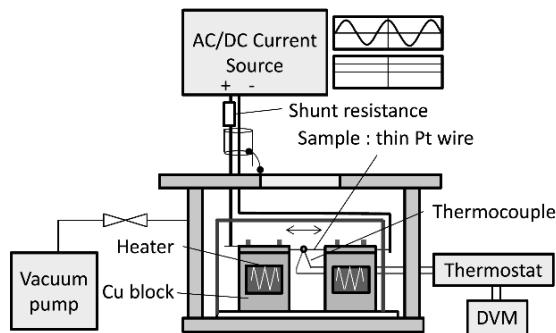


図 3.6 NMIJ で開発したトムソン係数測定装置の模式図⁷²⁾。

ンバー内は 10^{-4} Pa 以下の高真空状態に保つ。さらに輻射による影響を防ぐため試料は輻射シールドで覆われる。AC/DC 電流源により交直流の実効値の等しい電流を印加し、ドリフト効果を打ち消すために AC/+DC/-DC/AC の繰り返しシーケンスで測定を行う。温度測定は高精度な直流電圧計を用いている。

上記の様に構築された装置により測定した Pt 細線のトムソン係数は、従来の DC 法により評価された値に比べて精度良く測定される。図 3.7 に示すように広い周波数範囲で AC/DC 法で得られたトムソン係数は DC 法の値の上下限内に収まっている。DC 法によるトムソン係数の不確かさは $0.6 \mu\text{V/K}$ であるが、熱伝導率や試料寸法を必要としない AC/DC 法では $0.2 \mu\text{V/K}$ 以下まで低減され高精度化に成功した。一方でジュール発熱が大きな測定条件の上、温度差が 10 K とカロリメトリー測定としては大きい試料の温度係数の影響等が十分に排除できず、精密な検証にはさらなる実験装置の開発が必要である。また絶対ゼーベック係数の基点となる低温での超伝導物質との比較測定が行われておらず、Pt 材の文献データを基点とした予備的な結果に留まっている。

現在 NMIJ では AC/DC 法を用いた絶対ゼーベック係数評価の精密測定の実証のため、トムソン熱測定用のクライオスタットや超伝導物質との比較測定法の開発を行っている。

3.4 交直差測定技術を応用した熱電デバイスの評価技術

これまで熱電材料・デバイスにおける代表的な測定技術の原理、そして NMIJ における交直差測定技術を応用した材料計測法について述べた。本節では実際の製品に

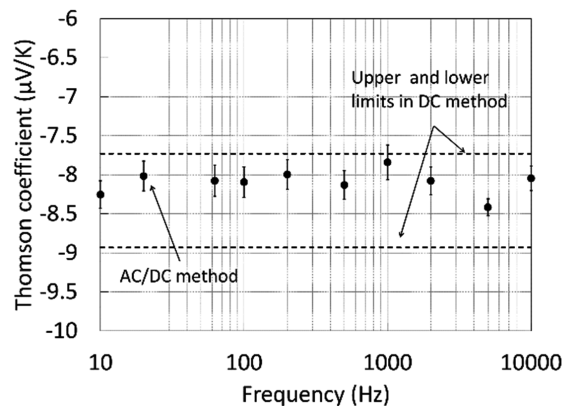


図 3.7 AC/DC 法により測定した Pt 細線のトムソン係数の周波数依存性。点線は従来の DC 法による測定値の上下限⁷²⁾。

より近い構造であるデバイス素子の計測技術として、交直流電圧測定により熱電性能を評価する交流ハーマン法の高精度化への動向と課題、展望についてまとめる。

3.4.1 交流ハーマン法

熱電材料の無次元性能指数 zT を評価する場合、一般的には3種類の物理パラメータ（ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率）の測定が必要である。そのため zT の正確な見積もりは各測定精度に依存する。ゼーベック係数・電気抵抗率測定と熱伝導率測定は異なるセットアップでの測定を行うことが多く、同一試料（形状）での評価は難しい。

1958年にHarmanは試料抵抗に起因するオーミック電圧成分と、ペルティエ効果とゼーベック効果による熱起電力を分けて測定することで電圧測定から zT を一括で評価する手法を報告した⁷³⁾。図3.8に交流ハーマン法の模式図を示す。試料に直流電流 I_{DC} を流した場合はオーミック電圧 $V_R = I_{DC}R$ と熱起電力 $V_S = S\Delta T$ が生じる。ここで試料抵抗 R 、ゼーベック係数 S 、試料両端の温度差 ΔT である。試料に流れる電流により生じるペルティエ熱流 $Q = \Pi I$ （オンサーガーの相反定理よりペルティエ係数 $\Pi = ST$ ）は、熱収支の観点から

$$STI_{DC} = K\Delta T \quad (3.16)$$

となる。 K は試料の熱コンダクタンスである。この関係式を用いると zT は

$$zT = \frac{S^2}{RK} T = \frac{V_R}{V_S} \quad (3.17)$$

と書き直すことができる。交流ハーマン法では交流電流による電流方向の極性反転を利用する。ペルティエ効果は極性を持つため、試料へ交流電流を印加した場合には熱起電力 V_S は打ち消される。この時、測定される交流電圧は $V_{AC} = V_R$ となるはずである。一方で直流電圧は $V_{DC} = V_R + V_S$ であるため、 zT は

$$zT = \frac{V_{DC} - V_{AC}}{V_{AC}} \quad (3.18)$$

と表すことができる。つまり、交直流電圧を精密に計測することで熱電材料の zT を一括で評価することができる。(3.18)式は2.3節で説明したゼーベック係数に起因する交直差とは独立に導かれているものの数学的には等価であり、熱電性能指数の意味を明確に表現したものである。つまり無次元性能指数は電圧モードによる交直差測定により求めることができるとも整理できる。ここで直流と交流の印加電流は実効値を等しくし、交流電流は試料の熱的応答よりも十分高い周波数での測定が必要である。また試料のゼーベック係数と電気抵抗率が既知の

値の場合、ハーマン法により求めた zT から熱伝導率を評価することが可能である^{73),74)}。交流ハーマン法のセットアップでは電流線と電圧線の4端子による測定になるため、微小単結晶試料に対しても熱伝導率の評価が可能になる利点がある⁷⁵⁾⁻⁷⁷⁾。さらに試料に付く温度差 ΔT を同時に測定するとゼーベック係数が $S = (V_{DC} - V_{AC})/\Delta T$ より求められる。電気抵抗率は交流電圧測定より評価できるので、同一セットアップで zT 、 S 、 ρ 、 κ を独立に評価することが可能と考えられている⁷⁸⁾。

交流ハーマン法で注意すべき点は、試料端で生じるペルティエ熱がすべて試料に流れ込むという仮定のもと zT の評価式が成り立っていることである。実際の実験環境では様々な熱損失が生じるため、試料の熱的孤立状態を十分に確保することが求められる。Iwasakiらは熱的孤立条件の十分な確保に向けた評価装置の構築を行っており(図3.9)、室温以下の測定において熱輻射を低減するために試料ホルダーを三重にCuドラムで覆う、リード線から逃げる熱伝導を考慮して試料に取り付けるリード線は十分に長く、その径は25 μm のワイヤーを使用する、また十分にペルティエ熱が試料に拡散できるように試料両端にAu電極を作製する、試料周りのガスによる熱伝導を抑えるために 10^{-4} Pa 以上の高真空状態で測定を行う等の測定上の注意点を挙げている⁷⁸⁾⁻⁸⁰⁾。このような実験的環境による熱損失の低減と共に、断熱状態を仮定した zT の評価式に熱解析による補正項を導入することで高精度化が可能である。これまでの補正項の導入に関する動向は後述する。

交流ハーマン法では試料はワイヤーの空中配線により

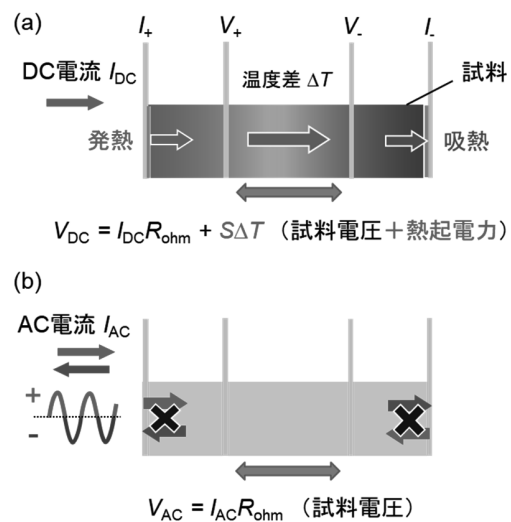


図3.8 交流ハーマン法の原理図。(a) DC印加 (b) AC印加時。

吊るされた状態で定常状態での測定を行うが、直流電流を印加した際の過渡応答を見るトランジェントハーマン法も広く用いられている^{44), 81)}。この方法では試料の温度コントロールを容易にするため、試料片面をヒータに接触させて測定を行う。そして符号反転させた直流電流による測定から zT を評価する。この手法により薄膜試料や超格子構造といったバルク以外の様々な構造における zT 評価が実現されている^{82), 83)}。

以上の様にハーマン法は電圧測定のみで同一セットアップによる zT 、熱伝導率評価が可能であり、測定対象を選ばない評価法として有効な手法である。実際にロシアでは交流ハーマン法を利用した市販の簡易的 zT 評価装置が開発されるなど⁸⁴⁾、ハーマン法の優位性を利用した研究が行われている。

3.4.2 交流ハーマン法を用いたデバイス評価

交流ハーマン法は様々な熱電材料の一括 zT 評価法として普及してきたが、デバイス構造を持つ素子に対して評価することも可能である。変換効率は交流ハーマン法から得られたデバイスの zT と(3.1)式を用いて推定する。デバイスのリード線に電流・電圧端子を接続して交直流電気測定を行う原理的にシンプルな評価手法であるため、熱流測定法のような大型の装置構築の必要はない。原理的には電気測定なので、後述するように正確な熱補正が実現できれば高精度な測定が可能であると考えられる。またデバイス評価法が確立すれば、電気測定という簡便さ故に生産現場において熱電モジュールの品質管理手法として広く普及することも期待できる。

デバイス計測の場合は材料だけでなく p 型と n 型の

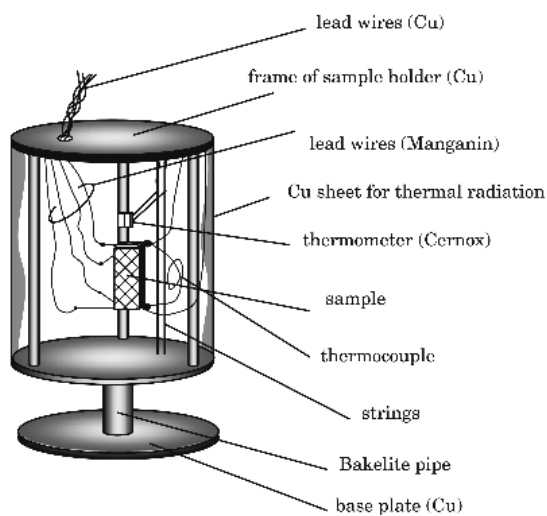


図 3.9 H. Iwasaki らによる交流ハーマン法の測定セットアップ⁸⁰⁾。

熱電材料を接続する電極や、基板との接合面等で生じる熱・電気的抵抗の影響を考慮しなければならない。デバイス計測における交流ハーマン法の zT の評価式(3.18)式を Iwasaki らは次のように改良した⁸⁵⁾。

$$zT = \left(1 - \frac{2\Delta R}{R_{AC}^0}\right) \left(\frac{R_{DC}^0}{R_{AC}^0} - 1\right) \quad (3.19)$$

ここで ΔR はデバイス間を接続する電極による抵抗成分、 R_{AC}^0 と R_{DC}^0 は ΔR を除いた交直流抵抗成分である。 p 型と n 型材料の対の数を n 個とすると、 $R_{DC} = R_{DC}^0 + 2n\Delta R$ 、 $R_{AC} = R_{AC}^0 + 2n\Delta R$ である。この評価式の zT は p - n 対の数に依存しないことがわかる。そのため p 型と n 型の材料の交直流抵抗を事前に測定し、デバイスの抵抗値と比較することで電極部の補正項 $2\Delta R/R_{AC}^0$ を見積もることができる。(Bi, Sb)₂Te₃で構成されるデバイスを用いた報告では補正項 $2\Delta R/R_{AC}^0$ は7%程度と見積もられている⁸⁵⁾。

3.4.3 高精度化への取り組みの動向と課題

交流ハーマン法は材料からデバイス素子までの一括で無次元性能指数 zT を可能な評価法であるが、 zT の評価式(3.18)は試料の理想的な断熱状態を仮定し導出されたものである。本節では交流ハーマン法の高精度化のために必須である評価式(3.18)に導入された様々な補正項の研究について、これまでの動向と課題をまとめる。

まず1960年代には熱輻射に関する補正解析が報告された。Simon らと Cambell らは円筒型の試料に対して熱伝導モデルを立て、熱輻射の影響を解析した^{86), 87)}。また Penn は直方体の試料に対して熱輻射と試料寸法の影響を解析した⁸⁸⁾。Penn による熱補正項は熱伝導率 k 、抵抗率 ρ 、試料長 P 、断面積 A 、長さ l の試料を考え、一次元熱伝導方程式

$$k \frac{d^2 T}{dx^2} - 4\sigma E T_a^3 \frac{P}{A} (T - T_a) + \rho J^2 = 0 \quad (3.20)$$

を用いて解析された。ここで σ はシュテファン・ボルツマン定数、 E は放射率、 T_a は周囲温度、 J は印加電流密度である。左辺第一項は熱伝導、第二項が熱輻射、第三項がジュール発熱による項である。このモデルをもとに性能指数 z が導かれ、以下の評価式が得られた。

$$z = z_0 \left[1 + \left\{ \frac{h'A}{2} \left(1 + \frac{P}{A} x \right) + \frac{K_m}{2} + \frac{hPl}{24} \left(3 - \frac{l_1^2}{P^2} \right) \right\} / K \right] \quad (3.21)$$

ここで h は試料の放射熱伝達率、 h' は端子の接触を十分に確保するためのCu板による放射熱伝達率、 K_m はリード線の熱コンダクタンス、 l_1 はリード線の間隔である。この式から右辺第一項の測定により得られる性能指数 z_0

に加えて、第二項以降にリード線から逃げる熱伝導や熱輻射の影響による補正項が加わることが分かる。1960年代の幾つかの解析の報告の後、実験的検証が不十分な状態のまま熱補正に関する研究は少なくなっていた。しかし当時と比べ様々な精密計測機器が普及した近年になり、各国で実験による補正項の定量的な検証が行われ始めている。

2000年代に入り Iwasaki らは交流ハーマン法の高精度な測定の為に、前節で述べた熱損失を抑える実験環境構築を報告した⁷⁹⁾。さらに電圧端子間距離 L_v が試料内温度分布に影響を与え、電流密度 j 、電流印加による試料の温度上昇 ΔT の時、 $zT = (S/\rho j)(\Delta T/L_v)$ として相関関係を実験的に検証した⁸⁹⁾。Jacquot らは2007年に高温での熱輻射、電極の接触抵抗、試料形状の補正項を導き⁹⁰⁾、熱輻射に関しては後に Dybko らにより PbTe を用いて実験的に検証され、660 K の高温で zT が 30 % 程度過小評価されることが示された⁹¹⁾。2011年に独マックスプランク研究所の Ao らは熱輻射に関する補正項を導き、熱伝導率や放射率などの情報を経ずに補正する手法を示し、実験的な検証を行った⁹²⁾。InSb を用いた検証により熱輻射による損失は 440 K まで大きくなり 10 % 以内の影響を与えることを示している。2014年に韓国科学技術研究院 (KIST) の Kwon らは熱輻射、ジュール発熱、リード線の熱伝導を考慮した熱補正の実験を行っている⁹³⁾。長さ L 、断面積 A 、周囲長 P の試料に電流 I を印加した場合の熱収支方程式から導かれる zT は以下の補正項と共に与えられるとした。

$$zT = \left(\frac{V_{DC}}{V_{AC}} - 1 \right) \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_s - \alpha_w} \right)^2 \times \left[1 + \frac{\beta P A (\bar{T} - T_0) - I^2 \rho_s}{2 \Delta T \kappa_s} \frac{L^2}{A^2} + \frac{K_w}{2 \kappa_s} \frac{L}{A} \right] \quad (3.22)$$

ここで α_s 、 α_w はそれぞれ試料とリード線のゼーベック係数、 β は放射熱伝達率、 \bar{T} は試料の平均温度、 T_0 は周囲温度、 ρ_s は試料の抵抗率、 ΔT は試料とリード線の温度差、 κ_s は試料の熱伝導率、 K_w はリード線の熱コンダクタンスである。右辺第一項は測定により得られる性能指数であり、その後の項はそれぞれの補正項である。角括弧内第二項は熱輻射とジュール熱による補正項であり、第三項はリード線から逃げる熱伝導による補正項である。これらの補正項は試料の形状因子 L/A に依存することがわかる。Kwon らは異なる熱コンダクタンスを持つリード線を用いて補正項の影響を検証した。図 3.10 には補正項の形状因子 L/A 依存性の計算結果を示している。 $L/A > 1$ の場合には補正項は 1.06 を超え、熱コンダクタンスの大きいリード線を用いるほど熱損失の影響

も大きくなる。 $L/A > 2$ ではリード線の熱伝導による影響が大きくなり輻射やジュール熱の熱損失を上回る。 $L/A \sim 7$ の試料 ((Bi,Sb)₂Te₃) の場合には補正による zT の値が室温で 28 % まで影響し得ることを示した。つまり精度良く交流ハーマン法の計測を行うためには、形状因子の小さい試料を用いることが重要であることを示した。しかし Kang らはその後、形状因子が小さい場合は電気抵抗が小さくなるため、熱的要因に加えてリード線との接触抵抗等の電気的要因が zT に影響を与えることを報告した⁹⁴⁾。

以上は材料計測の場合を考えていたが、デバイス計測の場合にはこれらの要因に加えてさらに基板や電極からの熱損失の影響を考慮する必要がある。前節で述べた Iwasaki らによる補正⁸⁵⁾とは別に他機関でもデバイス計測への適用の検討が始まり、2014年に米 MIT の Kraemer らは p 型と n 型の材料を組み合わせた $p-n$ 対を用いて熱収支の観点から熱輻射の影響を検証した⁹⁵⁾。2016年には KIST の Roh らは図 3.11 の様に熱輻射、ジュール発熱、リード線の熱伝導を考慮した熱収支方程式を考えた上で、基板の種類や $p-n$ 対の数による zT の変化を実験的に検証した⁹⁶⁾。近年では交流ハーマン法をベースに試料の周波数特性を利用したインピーダンススペクトロスコピー法によるデバイスの zT 評価法の研究

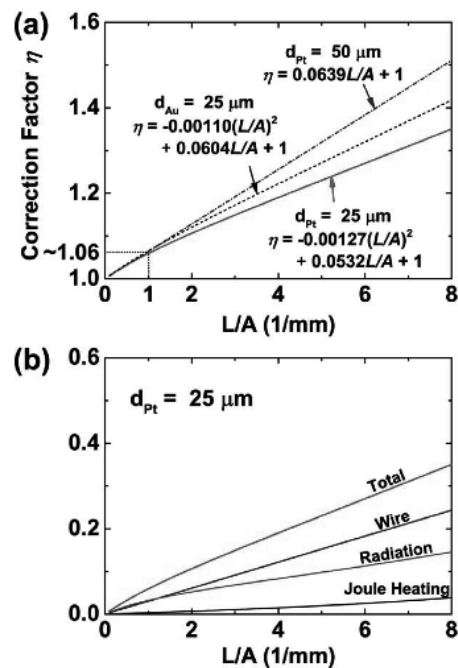


図 3.10 (a) 異なるリード線を用いた時の補正項の試料の形状因子依存性。 (b) 25 μm の Pt 線を用いた時の各補正項成分の形状因子依存性⁹³⁾。

も始まっている^{97), 98)}.

以上の様に、これまでの研究により交流ハーマン法を用いた性能指数測定では不可避であった種々の熱損失の補正が導かれ、さらに系統的な実証研究が進んだことで、より正確な性能指数の決定が可能になった。また、可能な限り熱損失を排除した計測装置も開発された。しかしゼーバック係数、電気抵抗率、熱伝導率を独立に評価した結果との正確な比較はまだ難しい。この課題を解決するためには熱伝導方程式に立ち戻った検討が必要であり、これまで行われてきたエネルギー収支解析や単純

化した熱伝導方程式に基づく解析だけでは不十分である。また補正項の実証のため、より精密な電気測定技術や均質な熱電材料試料も必要となるであろう。表1にはこれまでの補正項に関する研究状況をまとめた。従来の熱損失の解析ではイントリシクなトムソン効果、電圧リード線の設置位置の影響、温度分布、自然対流による熱損失等、まだ考慮されていない因子が存在することがわかる。これらの影響を明らかにすることが次の研究課題といえる。

一方、熱電デバイスやモジュールに関しては電極やセラミック基板等の異種材料からなる複合構造であるため、材料と比べ研究は未だ遅れている。近似解を得られない場合も多く、計算機シミュレーションの積極的な活用が必要となるだろう。また、先行研究ではモジュールの基本構造であるパイ型構造では熱輻射の補正が可能との展望もあり、熱輻射に限らず様々な補正因子を実証する優れた方法といえる。以上の課題に対して、交直変換分野で独自に発展してきた測定技術や熱電効果に関する熱解析技術を活用することで交流ハーマン法の高精度化が望めると考えられる。

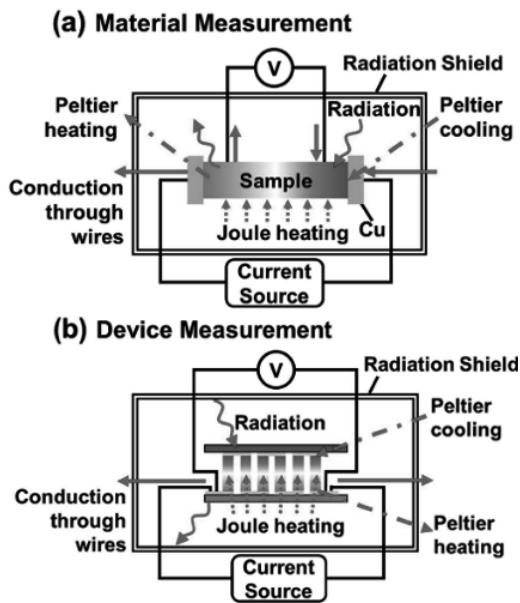


図 3.11 交流ハーマン法における (a) 材料 (b) デバイス計測時の熱損失の模式図⁹⁶⁾.

4. 総括

本稿では交直変換標準と交直差計測技術を用いた熱電材料・デバイス評価の2つの観点から調査研究をまとめた。交直差のメカニズム、交直差の測定方法など基本的な内容を説明した後、自動車や工場などからの廃熱（未利用熱）の有効活用技術として期待されている熱電発電分野での研究背景を述べ、交直差計測技術を応用したユニークなゼーバック係数の絶対測定技術の開発が行われ

表 1 交流ハーマン法におけるこれまでの代表的な補正項に関する報告の一覧。

		考慮した補正項					解析		実験	備考
		輻射	対流	伝導	ジュール	トムソン	形状	熱伝導方程式		
材料	Simon, <i>et al.</i> , [84]	○		○	○			○		円筒型モデル
	Cambell, <i>et al.</i> , [85]	○		○	○			○		円筒型モデル
	Penn, [86]	○		○	○		○	○	○	直方体モデル
	Iwasaki, <i>et al.</i> , [77]								○	端子間距離を考慮
	Jacquot, <i>et al.</i> , [88]	○		○	○		○	○		電極接触抵抗を考慮
	Dybko, <i>et al.</i> , [89]	○							○	[87]のモデルを実験検証
	Ao, <i>et al.</i> , [90]	○						○	○	440 Kまで実験検証
Kwon, <i>et al.</i> , [91]	○		○	○		○	熱収支	○	形状因子により補正	
デバイス	Iwasaki, <i>et al.</i> , [83]								○	電極接触抵抗を考慮
	Kraemer, <i>et al.</i> , [93]	○						熱収支	○	
	Roh, <i>et al.</i> , [94]	○		○	○		○	熱収支	○	基板・素子数も検証

ていることを述べた。これらの現状を踏まえ、交直差計測技術の熱電デバイス、熱電モジュール計測への展開について説明した。熱電材料の計測では各国の研究機関で測定結果の妥当性や問題点を洗い出す動きがあり、高精度化研究が進展していることを述べた。一方、熱電モジュールの計測技術の開発は複雑な構造のため材料と比べて遅れており、国際的にも標準的な測定方法が確立されていないのが現状である。今後、熱電市場が立ち上がれば商取引の中心となる熱電モジュールの発電性能評価技術の開発がより注目されることが予想される。

謝辞

本稿をまとめるにあたり貴重なご助言とご鞭撻を賜りました。産業技術総合研究所 物理計測標準研究部門 中村安宏前部門長（現 企画本部副本部長）、金子晋久首席研究員、応用電気標準研究グループ 藤木弘之前グループ長（現 企画本部総括企画主幹）、天谷康孝主任研究員に深く感謝致します。応用電気標準研究グループ、量子電気標準研究グループの皆様には貴重なご意見を頂きました。末筆ながら、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 国際標準化機構 (ISO: International Organization for Standardization), <http://www.iso.org/iso/home.html>.
- 2) 経済産業省生産動態統計, JEMIMA 会報, **50**, 5 (2013).
- 3) 遠藤忠, 応用物理, **59**, 712 (1990).
- 4) 計量標準センター訳編, 国際単位系 (SI) 日本規格協会, 103 (2007).
- 5) N-H. Kaneko, *IEEE Trans.*, **12**, 627 (2017).
- 6) B. D. Josephson, *Phys. Lett.*, **1**, 251 (1962).
- 7) P. W. Anderson and J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.*, **10**, 230 (1963).
- 8) 丸山道隆, 産総研計量標準報告, **Vol. 8, No. 2**, 263 (2011).
- 9) K. von Klitzing, G. Gorda, M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 494 (1980).
- 10) R. B. Laughlin, *Phys. Rev. B*, **23**, 5632 (1981).
- 11) 金子晋久, 産総研計量標準報告, **Vol. 2, No. 4**, 617 (2004).
- 12) 大江武彦, 産総研計量標準報告, **Vol. 6, No. 2**, 119 (2007).
- 13) 中村秀司, 産総研計量標準報告, **Vol. 8, No. 4**, 441 (2013).
- 14) N-H. Kaneko, S. Nakamura, and Y. Okazaki, *Meas. Sci. Technol.* **27**, 032001 (2016).
- 15) 岡崎雄馬, 産総研計量標準報告, **Vol. 9, No. 3**, 323 (2016).
- 16) B. D. Inglis, *Metrologia*, **29**, 191 (1992).
- 17) M. Klonz, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **44**, 363 (1995).
- 18) X. Hu, P. Jood, M. Ohta, M. Kunii, K. Nagase, H. Nishiate, M. G. Kanatzidis, and A. Yamamoto, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 517 (2016).
- 19) H. Ohta, S. W. Kim, S. Kaneki, A. Yamamoto, and T. Hashizume, *Adv. Sci.*, **5**, 1700696 (2018).
- 20) J. B. Martin, T. Tritt, C. Uher, *J. Appl. Phys.*, **108**, 121101 (2010).
- 21) N. D. Lowhorn, W. Wong-Ng, W. Zhang, Z. Q. Lu, M. Otani, E. Thomas, M. Green, T. N. Tran, N. Dilley, S. Ghamaty, N. Elsner, T. Hogan, A. D. Downey, Q. Jie, Q. Li, H. Obara, J. Sharp, C. Caylor, R. Venkatasubramanian, R. Willigan, J. Yang, J. Martin, G. Nolas, B. Edwards, T. Tritt, *Appl. Phys. A*, **94**, 231 (2009).
- 22) N. D. Lowhorn, W. Wong-Ng, Z. Q. Lu, E. Thomas, M. Otani, M. Green, N. Dilley, J. Sharp, T. N. Tran, *Appl. Phys. A*, **96**, 511 (2009).
- 23) H. Sasaki and K. Takahashi, *Researches of the Electro-technical Laboratory*, **989** (1999).
- 24) 天谷康孝, 産総研計量標準報告, **Vol. 8, No. 2**, 245 (2011).
- 25) 藤木弘之, 天谷康孝, 佐々木仁, *Synthesiology*, **8**, 127 (2015).
- 26) F. L. Hermach, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **48**, 121 (1952).
- 27) F. L. Hermach and E. S. Williams, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **15**, 260 (1966).
- 28) B. D. Inglis, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **27**, 440 (1978).
- 29) 天谷康孝, 東京理科大学基礎工学研究科学学位論文, (2014).
- 30) B. Inglis, *Metrologia*, **17**, 111 (1981).
- 31) K. Takahashi, H. Sasaki, B. D. Inglis, and M. Klonz, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **48**, 391 (1999).
- 32) C. A. Hamilton, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **44**, 223 (1995).
- 33) S. P. Benz and C. A. Hamilton, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3171 (1996).
- 34) C. A. Hamilton, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **2**, 139 (1992).

- 35) V. K. Semenov, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **3**, 2637 (1993).
- 36) C. J. Burroughs, S. P. Benz, P. D. Dresselhaus, B. C. Waltrip, T. L. Nelson, Y. Chong, J. Williams, D. Henderson, P. Patel, L. Palafox, R. Behr, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **56**, 289 (2007).
- 37) Y. Amagai, M. Maruyama, H. Fujiki, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **63**, (2013).
- 38) 一般財団法人省エネルギーセンター, 月刊省エネルギー, **12**, 17 (2017).
- 39) X. Zhang and L-D. Zhao, *J. Materiomics*, **1**, 92 (2015).
- 40) J. He and T. M. Tritt, *Science*, **357**, 1369 (2017).
- 41) 鈴木雄二, 環境発電ハンドブック, エヌ・ティール・エス, pp.3 (2012).
- 42) H. Wang, W. D. Porter, H. Bottner, J. Konig, L. Chen, S. Bai, T. M. Tritt, A. Mayolet, J. Senawiratne, C. Smith, F. Harris, P. Gilbert, J. Sharp, J. Lo, H. Kleinke, L. Kissi, *J. Electron. Mater.*, **42**, 654 (2013).
- 43) H. Wang, W. D. Porter, H. Bottner, J. Konig, L. Chen, S. Bai, T. M. Tritt, A. Mayolet, J. Senawiratne, C. Smith, F. Harris, P. Gilbert, J. Sharp, J. Lo, H. Kleinke, L. Kissi, *J. Electron. Mater.*, **42**, 1073 (2013).
- 44) D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, **18**, 189 (1995).
- 45) H. Wang, R. Mccarty, J. R. Salvador, A. Yamamoto, J. Konig, *J. Electron. Mater.*, **43**, 2274 (2014).
- 46) K. A. Borup, J. D. Boor, H. Wang, F. Drymiotis, F. Gascoin, X. Shi, L. Chen, M. I. Fedorov, E. Muller, B. B. Iversen, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 423 (2015).
- 47) E. Velvre, *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* **13**, 276 (2007).
- 48) J. Martin, T. Tritt and C. Uher, *J. Appl. Phys.* **108**, 121101 (2010).
- 49) J. Martin, *Meas. Sci. Technol.*, **24**, 085601 (2013).
- 50) D. Platzek, G. Karpinski, C. Stiewe, P. Ziolkowski, C. Drasar, E. Muller, *24th International Conference on Thermoelectrics*, (2005).
- 51) J. Mackey, F. Dynys, A. Sehirlioglu, *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, 085119 (2014).
- 52) W. Tomson, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **91**, (1851).
- 53) H. B. Callen, *Phys. Rev.*, **73**, 1349 (1948).
- 54) H. R. Nettleton, *Proc. Phys. Soc.*, **29**, 59 (1916).
- 55) R. B. Roberts, *Nature*, **265**, 226 (1977).
- 56) R. B. Roberts, *Phil. Mag.*, **36**:91 (1977).
- 57) R. B. Roberts, *Phil. Mag.*, **43**:1125 (1981).
- 58) R. B. Roberts, F. Righini, R.C. Compton, *Phil. Mag.*, **B52**: 1147 (1985).
- 59) G. K. White and M. L. Minges, *Int. J. Thermophysics*, **18**, 1269 (1997).
- 60) 磯田幸宏, 応用物理, **85**, 1043 (2016).
- 61) L. J. van der Paw, *Philips Res. Rep.*, **13**, 1 (1958).
- 62) L. J. van der Paw, *Philips Tech. Rev.*, **20**, 220 (1958).
- 63) 馬場哲也, 阿子島めぐみ, *Synthesiology*, **7**, 1 (2014).
- 64) A. L. Pope, B. Zawilski, T. M. Tritt, *Cryogenics*, **41**, 725 (2001).
- 65) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1679 (1961).
- 66) R. D. Cowan, *J. Appl. Phys.*, **34**, 926 (1963).
- 67) L. M. Clark III and R. E. Taylor, *J. Appl. Phys.*, **46**, 714 (1975).
- 68) 八木貴志, ネットワークポリマー, **34**, 54 (2013).
- 69) L. Rauscher, H. T. Kaibe, H. Ishimabushi, S. Sano, E. W. Miller, D. Platzek, *Proc. 22nd International Conference on Thermoelectrics*, p.p.503 (2003).
- 70) H. Takazawa, H. Obara, Y. Okada, K. Kobayashi, T. Ohnishi, T. Kajikawa, *Proc. 25th International Conference on Thermoelectrics*, p.p.189 (2006).
- 71) 天谷康孝, 山本淳, 太田道広, 日本熱電学会誌, **12**, 14 (2015).
- 72) Y. Amagai, A. Yamamoto, M. Akoshima, H. Fujiki, N. Kaneko, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64**, 1576 (2015).
- 73) T. C. Harman, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1373 (1958).
- 74) T. C. Harman, J. H. Cahn, M. J. Logan, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1351 (1959).
- 75) A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii, I. Terasaki, *J. Appl. Phys.*, **96**, 931 (2004).
- 76) W. Kobayashi, W. Tamura, I. Terasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 07606 (2008)
- 77) W. Kobayashi, W. Tamura, I. Terasaki, *J. Electron. Mater.*, **38**, 964 (2009).
- 78) 岩崎秀夫, 日本熱電学会誌, **12**, 8 (2015).
- 79) H. Iwasaki, M. Koyano, H. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6606 (2002).
- 80) H. Iwasaki, H. Morita, Y. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 3576 (2008).
- 81) S. Fujimoto, H. Kaibe, S. Sano, T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 8805 (2006).
- 82) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature*, **413**, 597 (2001).

- 83) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science*, **297**, 2229 (2002).
- 84) G. Gromov, D. Kondratiev, A. Rogov, L. Yershova, *Proc. 6th European Workshop on Thermoelectricity of the European Thermoelectric Society*, (2001).
- 85) H. Iwasaki, S. Yokoyama, T. Tsukui, M. Koyano, H. Hori, S. Sano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 3707 (2003).
- 86) R. Sion, R. T. Bate, E. H. Lougher, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2160 (1960).
- 87) M. R. Campbell, C. A. Hogarth, C. A. Hagger, *Int. J. Electron.*, **19**, 571 (1965).
- 88) A. W. Penn, *J. Sci. Instrum.*, **41**, 626 (1964).
- 89) H. Iwasaki, M. Koyano, Y. Yamamura, H. Hori, *Solid State Commun.*, **130**, 507 (2004).
- 90) A. Jacquot, M. Jagle, J. König, D. G. Ebling, H. Bottner, in *Proceedings of the 5th European Conference on Thermoelectrics*, p. 24 (2007).
- 91) K. Dybko, M. Szot, A. Mycielski, A. Szczerbakow, P. Dziawa, M. Guziewicz, W. Knoff, E. Lusakowska, T. Story, *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 133902 (2016).
- 92) X. Ao, J. Boor, V. Schmidt, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 1007 (2011).
- 93) B. Kwon, S-H. Baek, S. K. Kim, J-S. Kim, *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, 045108 (2014).
- 94) M-S. Kang, I-J. Roh, Y. G. Lee, S-H. Baek, S. K. Kim, B-K. Ju, D-B. Hyun, J-S. Kim, B. Kwon, *Sci. Rep.*, **6**, 26507 (2016).
- 95) D. Kraemer and G. Chen, *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, 045107 (2014).
- 96) I-J. Roh, Y. G. Lee, M-S. Kang, J-U. Lee, S-H. Baek, S. K. Kim, B-K. Ju, D-B. Hyun, J-S. Kim, B. Kwon, *Sci. Rep.*, **6**, 39131 (2016).
- 97) A. D. Downey, T. P. Hogan, B. Cook, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 093904 (2007).
- 98) Y. Hasegawa, R. Homma, M. Ohtsuka, *J. Electron. Mater.*, **45**, 1886 (2016).