

解 説

## トムソン効果を用いた ゼーベック係数の絶対測定手法の開発

天谷 康孝, 島崎 毅, 大川 顕次郎, 藤木 弘之, 金子 晋久

(国研) 産業技術総合研究所 計量標準総合センター  
物理計測標準研究部門

(受取日: 2019年4月25日, 受理日: 2019年5月24日)

### Development of an Absolute Measurement Technique for the Seebeck Coefficient using the Thomson Effect

Yasutaka Amagai, Takeshi Shimazaki, Kenjiro Okawa, Hiroyuki Fujiki,  
and Nobu-Hisa Kaneko

National Institute of Advanced industrial Science and Technology (AIST), National  
Metrology Institute of Japan (NMIJ), Research Institute of Physical Measurement

(Received Apr. 25, 2019; Accepted May 24, 2019)

The Seebeck coefficient is the most widely measured property specific to thermoelectric materials. The absolute Seebeck coefficient  $S$  determined from the Thomson effect is highly sensitive to systematic errors incurred in the determination of the material thermal conductivity and geometry and heat loss from the sample to surroundings caused by temperature differences. Here, we review a technique for the precision measurement of  $S$  based on the Thomson effect using an AC-DC technique. This technique utilizes accurate equivalent-amplitude AC and DC currents, which can eliminate the need for acquiring accurate thermal conductivity and geometry values. These parameters can be replaced by the precisely and readily measurable parameters of electrical resistance and temperature changes caused by the Joule effect. The correction term of the heat loss owing to heat transfer via the thermocouple vanishes upon calculating the ratio of the measured temperature changes for both AC and DC excitations.

Keywords: Wasted heat recovery, Thermoelectric effect, Thermal measurement, Seebeck effect, Thomson effect.

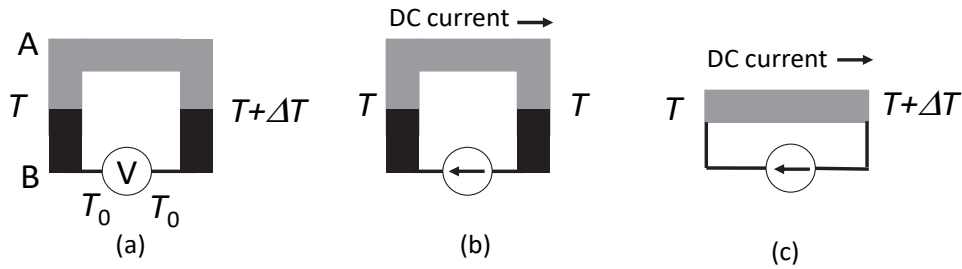
#### 1. はじめに

金属や半導体に温度差を与えると内部の電子が移動し、温度差に応じた電圧が生じる。<sup>1)</sup>この原理を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電材料は、従来、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）を電気に変換して利用するための材料として期待されている。高効率な熱電材料を開発するには、熱-電気変換の性能指標である「ゼーベック係数」を正確に求めることが重要である。熱電発電の研究分野では、国際巡回比較試験（ラウンドロビン・テスト）、<sup>2)</sup>測定手法の共通化（国際標準化）、熱電標準物質の整備<sup>3)</sup>など、正確な熱電物性値の計測のためさまざまな取組みが行われている。本邦では熱電材料のゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率の測定手法の国内工業標準化にいち早く取組み、<sup>4)</sup>その成果は、国産の熱電材料評価装置としても結実している。

その一方、ゼーベック係数は白金に対する相対値として計測されるため、<sup>5,6)</sup>我国で維持管理する国家計量標準に逸

れない物性値のひとつであることはあまり知られていない。参照物質との比較に基づく測定なので実験値の正確さは本質的に参照物質の絶対値の正確さに依存する。その絶対値は後述するトムソン効果による試料の吸放熱量を精密に測定し熱電効果のケルビンの関係式を用いて決定される。これまで4つの金属（鉛、白金、銅、タングステン）の評価が行われ10 K から 2000 K までのゼーベック係数の絶対尺度が確立された。<sup>7-11)</sup>しかし、ゼーベック係数の絶対測定法や物性評価に関する学術的蓄積は限られこれまで報告された文献値の間には乖離がある。これは正確な値を必要とする装置開発者や研究者を悩ませてきた問題である。

この原因を一言で言えばトムソン係数の計測手法が複雑なことにある。一方、熱物性値の精密な測定には AC ハーマン法<sup>12)</sup>や周期加熱法が広く用いられている。これらの手法は試料に直接 AC 電流および DC 電流を印可、または周期的に試料を加熱することで熱伝導率、比熱、熱拡散率<sup>13,14)</sup>などの熱物性値を精密に決定する方法である。これらの手法の魅力は実験式が比較的簡素な式で表されること、高感



**Fig.1** Schematic of the thermoelectric effect: (a) The Seebeck effect for two dissimilar conductors A and B with the interface temperature  $T$  and  $T + \Delta T$ . The thermoelectric voltage is induced by the temperature difference  $\Delta T$ . (b) The Peltier effect for two dissimilar conductors A and B with the uniform temperature  $T$ . The electrical current passing through the conductors results in the heat liberation or absorption in the interface, (c) Thomson effect for the single conductor with the temperature difference  $\Delta T$ . The current passing through the single conductor results in the heat liberation or absorption

度測定が可能であること、試料からの熱の損失が補償されることであろう。数年前我々は実効値が等しい精密な AC と DC 電流を用いるトムソン係数の新しい計測手法（以降 AC-DC 法と呼ぶ）<sup>15)</sup> を提案し、白金など参照物質の正確な評価を試みてきた。鍵となる考えは AC 電流によりトムソン効果が打ち消されジュール熱と正確に分離できることである。本稿では、トムソン効果に基づくゼーベック係数の絶対測定手法の基礎的な内容を説明した後、AC-DC 法の特徴を解説する。

## 2. 熱電効果

電流は電気だけでなく熱も運ぶことができる。電場により電流が流れるのと同じように、温度差によっても電流が流れる。このような温度と電気の複合的な効果を熱電効果という。**Fig.1(a)**のように導体 A と導体 B をつなぎ、その接合部に温度差  $\Delta T$  を与えると電子が移動して試料内に濃度勾配ができるので試料の両端に導体 A と B の間に電圧（熱起電力） $V_{AB}$  が発生する。ゼーベック係数は温度差 1 K で発生する熱起電力と定義され、

$$S_{AB} = S_A - S_B = \frac{V_{AB}}{\Delta T} \quad (1)$$

と書ける。つまり、個々の材料に温度差  $\Delta T$  が加えられると熱起電力が発生し、材料単体にゼーベック係数が定義される。そしてその 2 種類の導体の回路に発生する熱起電力はそれらの差となる。ここで  $S_A, S_B$  を材料単体の絶対ゼーベック係数、 $S_{AB}$  を導体 B に対する導体 A の相対ゼーベック係数という。ゼーベック効果の最も重要な産業応用例は温度計測用の熱電対である。他にも熱電対を薄膜化し集積したサーモパイルも重要な産業応用例である。赤外線センサー、交流電圧・電流測定の実効値測定素子に用いられている。一方、**Fig.1(b)**のように温度が均一な異種材料の接合面に電流を流すと接点で熱の吸放熱現象が生じる。接合面に電荷がたまらなると、電流は導体 A および導体 B で共通であるが、その熱流の比とは異なるため、接合面では熱流が不連続となる。そのため熱流が一定の条件を満たすように接合面では発熱あるいは吸熱現象が生じる。これをペルチェ効果と呼び、発熱量  $Q_{AB}$  と電流  $I$  の比として定義されるのでペルチェ係数は、

$$\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B = \frac{Q_{AB}}{I} \quad (2)$$

と書ける。精密温調用のペルチェ冷却素子がペルチェ効果の重要な産業応用例である。電流の向きが逆になれば熱の出入りも逆になる。したがって同一の導体で温度が均一なときにはペルチェ効果は発生しない。また、異種導体の接合でなく均一な導体であっても温度勾配がある場合には、電流の向きに応じた吸放熱現象が起こる。これがトムソン効果である。**Fig.1(c)**のように、温度勾配を持つ導体に電流を流す。このとき、温度勾配を保つために導体は吸放熱効果を示す。これは温度勾配より導体内のペルチェ係数が均一でなくなったため生じるとも考えることができる。トムソン係数は温度の上がる向きに電流  $I$  を流したときに、温度勾配と長さ  $L$ 、そして単位時間あたりの吸熱量  $Q$  の係数として定義される。

$$Q = \mu_A I \frac{\Delta T}{L} \quad (3)$$

ゼーベック効果とペルチェ効果はともに 2 種類の導体の間で働く効果であったのに対し、トムソン効果は 1 種類の導体に働く効果である。つまり、トムソン効果により生じる吸放熱は熱電効果の中では唯一単体の温度変化として計測可能な熱電効果ある。後述するように、ゼーベック係数、ペルチェ係数、トムソン係数は相互に関係性があるので、トムソン係数を測定すれば組み合わせによらない物質固有のゼーベック係数やペルチェ係数を決定することができるのである。

## 3. ゼーベック係数の測定原理

### 3.1 相対測定法

温度勾配により電流が駆動される現象がゼーベック効果であった。定義式(1)にもとづき両端に温度差を与えた試料に発生する熱起電力を電圧計で測定することを考えてみよう。導体 A（試料）と導体 B（リード線）を **Fig.1(a)** のようにつなぎ左右の接点間で温度差  $\Delta T$  を与える。試料両端に発生する電圧  $V_{AB}$  を測定するために導体 B に電圧計を接続する。電圧計のプラス端子とマイナス端子の温度はどちらも  $T_0$  に保持されているとする。このとき、電圧計の読み取り値  $V_{AB}$  は導体 A と導体 B の絶対ゼーベック係数  $S_A$  と  $S_B$  と温度差  $\Delta T$  を用いて、

$$V_{AB} = \int_{T_0}^{T_0 + \Delta T} (S_B - S_A) dT = (S_B - S_A) \Delta T \quad (4)$$

と書ける。一見、試料に電極を取り付けて電圧  $V_{AB}$  を測定することで試料の熱起電力を測定できるように思えるが、リード線にも温度差が生じるため、電圧計の読み取り値は試料の熱起電力とリード線の熱起電力の差となる。ゼーベック係数は明確に材料単体に対して定義できるが、計測される量は導体 A と導体 B の相対値であることを示している。(4)を試料のゼーベック係数  $S_A$  について整理すると、

$$S_A = S_B + \frac{V_{AB}}{\Delta T} \quad (5)$$

と書ける。したがって、熱起電力を測定してゼーベック係数を決定する場合には、温度差、熱起電力に加えて、参照物質の役割を果たすリード線材の絶対値が必要である。校正された抵抗温度計や熱電対を用いて慎重に測定を行えば数%以内の正確さで温度差を測定することは難しくない。熱電材料の熱起電力は 1 K の温度差に対して 100  $\mu$ V のオーダーとなるので校正された市販のナノボルトメータを用いれば測定可能である。参照物質の値には白金の文献値や 1985 年に公表された科学技術データ委員 (CODATA) から勧告値を用いる。<sup>16)</sup> 一方、微小値を計測するなどより正確に試料のゼーベック係数の絶対値を評価する場合には、参照値の不確かさが無視できない。熱起電力の測定で得られるのは相対値であるため、測定に用いるリード線の絶対値を次節で述べる別の原理により予め決定する必要がある。

### 3.2 絶対測定法

ゼーベック係数の絶対値を直接得る手法は二つに大別される。ひとつは参照物質に超伝導体を用いる方法である。超伝導体に温度差を与えても熱起電力は発生しない。これは熱起電力により生じた電流が遮蔽電流により相殺されると説明される。<sup>17)</sup> この性質を巧みに利用して低温では超伝導物質がゼーベック係数の参照物質として用いられる。つまり、(5)の参照物質の熱起電力  $S_B$  をゼロとし熱起電力の測定値を温度差で除した値は試料のゼーベック係数と正確に一致するので、試料のゼーベック係数  $S_A$  は、

$$S_A = S_B + \frac{V_{AB}}{\Delta T} = \frac{V_A}{\Delta T} \quad (6)$$

と書ける。参照物質としてはじめ  $Nb_3Sn$  が利用されていたが、測定温度上限が超伝導転移温度  $T_c$  で決まるので 20 K 以上の測定は困難であった。高温超伝導体が発見された直後に  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  が応用され上限温度は液体窒素まで向上した。<sup>18)</sup> その一方、この手法は測定可能な上限温度が参照物質の超伝導転移温度で決まる。そこで、より高い温度領域ではトムソン効果が用いられる。この方法は、超伝導参照物質の超伝導転移温度以上で、単一の導体のゼーベック係数の絶対測定を最も正確に行うことができる方法である。

3 つの熱電効果、すなわちゼーベック係数、ペルチェ係数、そしてトムソン係数はそれぞれ独立ではなく、普遍的な関係式が成立する。これは熱電効果のケルビンの関係式と呼ばれ、<sup>19)</sup>

$$S_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T} \quad (7)$$

$$T \frac{dS_{AB}}{dT} = \mu_A - \mu_B \quad (8)$$

と関係付けられる。これはオンサーガの相反定理の一例でもある。<sup>20)</sup> (7)はゼーベック係数とペルチェ係数の関係を

示し、(8)はゼーベック係数とトムソン係数の関性を表している。ここで(8)に注目し、その両辺を温度  $T$  で除してから両辺を温度で積分するとゼーベック係数は、

$$S_A - S_B = \int \frac{\mu_A - \mu_B}{T} dT \quad (9)$$

と書ける。(9)が意味を持つためには、積分が下限で収束しなければならない。熱力学第三法則による要請から  $T \rightarrow 0$  でゼーベック係数はゼロに収束するので積分区間の下限値が決定される。上限値はゼーベック係数の値を決定したい試料の環境温度  $T_1$  とすればよく、

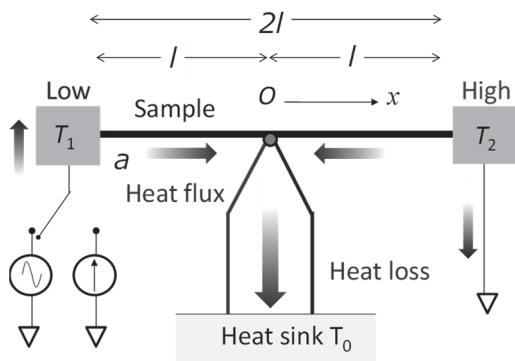
$$S_A = \int_0^{T_1} \frac{\mu_A}{T} dT \quad (10)$$

$$S_B = \int_0^{T_1} \frac{\mu_B}{T} dT$$

とトムソン係数を用いて分解することができる。この式は材料の組み合わせによらない物質固有の絶対ゼーベック係数が温度  $T$  で規格化したトムソン係数を積分することにより得られることを示している。ペルチェ係数についても同様の分解が可能である。このようにトムソン係数を測定すれば、ケルビンの関係式を用いて単体のゼーベック係数を直接決定することができるのである。実際に絶対零度まで試料を冷却することは不可能なので、試料の超伝導転移温度が積分下限値となる。真性半導体ように  $T \rightarrow 0$  で  $1/T$  に比例する場合<sup>21)</sup>やゼーベック係数が増大するフォノン・ドラッグ効果<sup>22)</sup>のように低温で複雑な温度依存性を示す場合には積分区間の下限値が定まらない。 $T \rightarrow 0$  でゼーベック係数がゼロに収束すると考えて積分すると、低温域の積分は測定結果に大きな誤差を与えるので注意を要する。このような温度依存性を持つ試料の絶対値を決定する場合、超伝導参照物質との比較測定から基点となる温度での絶対値を決めればよいと思われる。最近ではトムソン効果に基づく方法以外にも試料の熱雑音を計測する方法、<sup>23)</sup> 電気伝導度  $\sigma(\epsilon)$  のエネルギー依存性を分光実験から決定し厳密な理論式から計算により求める方法<sup>24)</sup>が報じられている。

### 4. トムソン係数の測定技術

トムソン効果の研究の学術的な蓄積はゼーベック効果、ペルチェ効果と比べると乏しいが、電気抵抗率、熱伝導率、比熱などとならぶ金属の重要な物性値として過去に集中的に測定された時期があった。その成果は教科書<sup>25,26)</sup>としてもまとめられ金属電子論の観点から詳しい解説がなされている。その一方、著者らの調査によれば測定手法自体の進展は最近までほとんどなかったと言って良い。ここでは従来のトムソン係数の測定原理とその技術的な課題を述べる。試料に DC 電流を加えるとトムソン熱以外にもジュール熱が発生するため、この二つの発熱現象を分離する必要がある。トムソン効果は電流に比例し電流の向きを変えると発熱が吸熱に転じる。一方、ジュール熱は試料の電気抵抗に比例し、電流の二乗に比例するので電流の極性によらず常に発熱する。よって DC 電流の極性を変えて測定を行うことで、トムソン効果とジュール効果を分離できる。Fig.2 には測定モデルを示した。試料の両端は固定され温度差  $\Delta T = T_2 - T_1$  が与えられている。この温度差がある断面積  $a$ 、長さ  $2l$  の試料中を DC 電流  $I$  が流れているとする。また、試料の温度を測定するために、試料の原点には熱電対が取り付けられている。試料からの熱損失を考慮するため、試料で発生した熱が熱電対を介して熱浴へ流れるとする。



**Fig.2** Schematic of heat conduction in thin-wire system based on heat loss to the thermocouple. Both sides of the sample are maintained at the constant temperatures  $T_1$  and  $T_2$ . The AC and DC current is flowing through the sample. In our model, the thermocouple acts as a heat sink.

このときこの測定系の定常一次元熱伝導方程式は、

$$a\kappa \frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} + \mu I \frac{\partial T(x)}{\partial x} + \frac{I^2 \rho}{a} = 0 \quad (11)$$

$$T(-l) = T_2, \quad T(l) = T_1, \quad (12)$$

$$\left. \frac{\partial T(x)}{\partial x} \right|_{x=0-} - \left. \frac{\partial T(x)}{\partial x} \right|_{x=0+} = -\frac{K}{a\kappa} (T(0) - T_0),$$

と書ける。ここで、 $T$ は試料温度、 $a$ は断面積、 $\kappa$ は熱伝導率、 $\rho$ は電気抵抗率、 $I$ はDC電流値である。(11)式の第一項は試料の熱伝導、第二項はトムソン効果、第三項はジュール効果を現している。(12)式は温度境界条件で、試料両端が温度一定あること、および試料の中央部から熱電対を介した熱損失を示す。ここで $K$ は熱電対の熱コンダクタンス、 $T_0$ は熱電対の零接点の温度である。熱電対は試料の中央部に正確に取り付けられていると仮定した。以上の境界条件のもとでは厳密な解析解  $T(x)$  が得られる。試料中央部の温度について極性反転を行うとジュール発熱項が打ち消し合うことができる。解析的に導出した中心温度  $T(0)$  からトムソン係数  $\mu$  として

$$\mu = \frac{4\kappa a \Delta T_{DC}}{I \Delta T} \left( 1 + \frac{K}{K_0} \right) \quad (13)$$

$$\Delta T_{DC} \equiv \frac{T_{+DC}(0) - T_{-DC}(0)}{2}$$

を得る。ここで、 $\Delta T_{DC} \equiv (T_{+DC} - T_{-DC})/2$  と定義され電流の極性を反転して測定した試料の中心温度の差を表している。平均化のため2で除している。 $K_0 = 2a\kappa/l$  は試料形状と試料の熱伝導率から計算される熱コンダクタンスである。この式は、トムソン係数を測定する際の熱電対からの熱損失を考慮した式となっている。熱電対からの熱損失が充分小さい場合、つまり  $K \ll K_0$  が成り立つとき(13)は

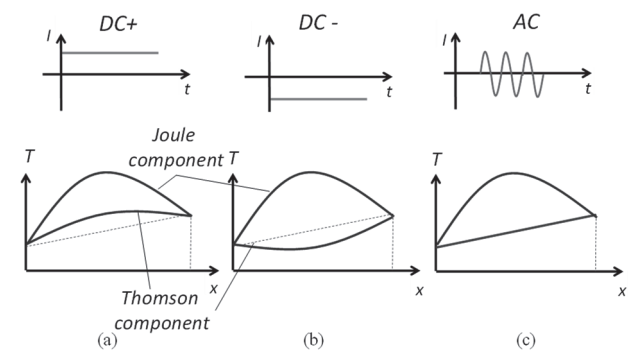
$$\mu \equiv \frac{4\kappa a \Delta T_{DC}}{I \Delta T} \quad (14)$$

と書ける。これが従来のトムソン係数の実験式である。<sup>27)</sup> トムソン効果による発熱量、印可したDC電流値、試料両端の温度差、試料の幾何形状、熱伝導率を測定することでトムソン係数を決定することができることを示している。

しかし、一次元熱流を満たす細線形状の試料の断面積や熱伝導率を広い温度範囲に渡り正確に決定するのは容易ではない。トムソン熱の繰り返し測定の際につき2% ( $\Delta T_{DC}$  の繰り返し測定に相当する)、熱伝導率に5%、温度差測定に2%、試料の断面積測定に12%の不確かさがあると、トムソン係数に伝播する不確かさは13% ( $1\sigma$ ) にも達する。また、(14)は試料からの熱損失のない理想的な断熱環境が仮定されている。トムソン効果による温度変化を正確に測定するためには、試料に熱電対などの温度計を接触させることを余儀なくされるので、熱損失は不可避である。トムソン効果による発熱量は10 mKとジュール熱に比べて非常に小さい。大きなジュール熱に埋もれた微小なトムソン熱による信号を検出できる高感度な計測技術も必要となる。

### 5. AC-DC 法

我々はトムソン係数の測定に実効値の等しいAC電流とDC電流を導入することで従来のトムソン係数が大幅に簡素化され、電気抵抗測定とジュール発熱測定からその値を決定できることを示した。鍵となるアイデアは、AC電流を加えることでトムソン係数が打ち消され、ジュール熱の寄与と正確に分離できることにある。**Fig.3**には試料に沿った温度分布の模式図を示した。試料の両端の温度は一定値とした。**Fig.3**の左図に示したようにdc電流を印可した場合には、ジュール効果の温度分布にトムソン効果による温度分布が重畳される。その中心図のように、電流が流れる方向が変わるとトムソン効果は発熱から吸熱に転じる。一方、その右図に示したように、充分に高い周波数のAC電流を加えた場合にはトムソン効果は打ち消され、ジュール効果により温度分布が決定される。



**Fig.3** Schematic of the temperature distribution along with the specimen caused by the Joule effect and Thomson effect. (a) The temperature rise can be caused by both the Joule and Thomson effects in the DC case. (b) The heat generation turns into absorption from generation when the direction of the current is changed. (c) Thomson heating is canceled out when the ac frequency is sufficiently high, thus, the temperature rise is solely due to the Joule effect.

トムソン熱の周波数応答は電気回路のローパスフィルタと同じようにして考えることができる。トムソン効果が打ち消されるAC電流のカットオフ周波数値は試料の熱容量と熱コンダクタンスで決定される熱的な時定数による。トムソン効果が相殺される周波数からさらに高くなると試料のキャパシタンスやインダクタンスなど電気インピーダンスが無視できなくなる。AC-DC法では試料に加えて電流の実効値が等しいことが測定条件であるから、寄生成分を介して交流電流が漏れはじめる周波数から上限周波数が決定



される。実際の実験では周波数をスイープしてフラットな周波数領域を決定すれば良い。AC 電流の周波数が試料の熱的な時定数の逆数と比べて充分高い場合、トムソン効果による吸放熱が打ち消される。したがって、AC 電流を印可した時の試料の中心の温度上昇は(11)左辺の第二項をゼロとした熱伝導方程式から得られ、

$$\Delta T_{AC} = \left( \frac{I^2 \rho}{a^2 \kappa} \right) \frac{l^2}{2 \left( 1 + \frac{K}{K_0} \right)} \quad (15)$$

と書ける。ここで熱電対を介した試料からの熱損失を考慮したトムソン係数(13)式を変形して(15)式を代入すると、

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{4a\kappa\Delta T_{DC}}{\Delta T l} \left( 1 + \frac{K}{K_0} \right) = \frac{\frac{2\rho l}{a} I \Delta T_{DC}}{\left( \frac{I^2 \rho}{a^2 \kappa} \right) \frac{l^2}{2 \left( 1 + \frac{K}{K_0} \right)} \Delta T} \\ &= \frac{IR\Delta T_{DC}}{\Delta T \Delta T_{AC}} \end{aligned} \quad (16)$$

を得る。ここで  $R$  は試料の電気抵抗を表す。簡単な式変形で得られる式であるが計測の観点から多くのメリットがある。トムソン係数が幾何寸法や熱伝導率がより正確で簡便な測定が可能な試料の電気抵抗とジュール発熱の測定に置き換わっている。また、トムソン熱とジュール熱の温度上昇の比  $\Delta T_{DC}/\Delta T_{AC}$  を計算することで試料の熱電対を介した熱損失が補償され、その結果、従来の(13)の熱損失項  $K_0/K$  は(16)に現れない。このように AC-DC 法ではトムソン係数の測定結果に大きく影響する熱物性値や幾何形状が変わって電気抵抗とジュール発熱を測定すればよいので、トムソン効果からゼーベック係数の絶対値をより正確で簡便に決定することができる。

次に AC-DC 法の検証のため、白金のトムソン係数の予備的な評価結果を紹介する。<sup>15)</sup> Fig.4 には試作した室温での測定が可能な実験装置を図示した。高真空チャンバ、ステージ、AC/DC 電流源 (フルーク 5520 A)、ナノボルトメータ (キーサイト 34420 A) から構成される。測定試料には純度が 99.999 % 以上、直径 0.5 mm の白金線を用いた。試料両端の温度を一定に保つためステンレスステージ上に銅ブロックを設置し、ブロックとステージ間にはセラミックスワッシャを挿入し熱リンクを弱めた。試料と銅ブロック間の熱抵抗が充分小さくなるよう熱伝導シートを挿入した。試料と配線間で発生するペルチェ効果の影響を小さくするため、電流線と試料の接続部は、電気的絶縁に配慮しながら、ブロック中に埋設した。試料中央部には伝導による試料からの熱損失を軽減するため 50  $\mu\text{m}$  の K 型熱電対を取付けた。熱電対の先端は絶縁加工がなされ、試料とはワニスを用いて接着した。熱電対のゼロ接点はペルチェ式の恒温槽に埋設され 23  $^{\circ}\text{C}$  の温度に保った。熱電対の出力電圧はナノボルトメータにより読み取る。ナノボルトメータの感度は 0.1 nV である。測定では、AC 電流/+DC 電流/-DC 電流/AC 電流の順番に印可した。AC 電流を印可したときの発熱量は 2 回測定の平均値とする。これにより、測定中の線形なドリフトの影響を小さくすることが可能である。測定条件は、温度勾配は 10 K、圧力が 0.01 Pa 以下、測定電流は 2.5 A、周波数は 62.5 Hz である。

Fig.5 には従来法と AC-DC 法のトムソン係数の室温における 10 Hz から 10 kHz の周波数依存性の結果を示す。従来

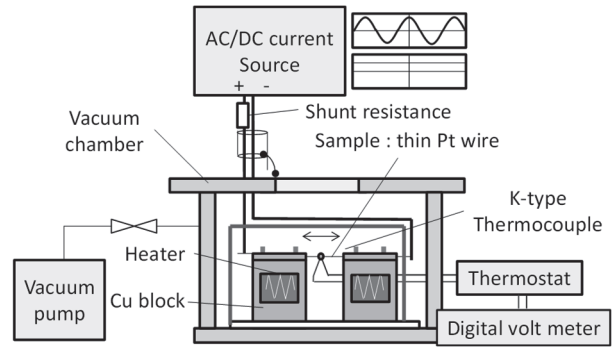


Fig.4 Schematic diagram of the experimental setup for measurement of the Thomson coefficient near room temperature.

法では試料の幾何形状、電流値、温度差、トムソン効果による温度変化を測定し、(14)に代入してトムソン係数を算出した。熱伝導率は文献値を用いた。AC-DC 法では AC 電流と DC 電流を印可した際の温度応答、温度差、試料の電気抵抗値を測定し、(16)よりトムソン係数を算出した。Fig.5 に示すように、AC-DC 法により得られたトムソン係数は周波数に依存しない一定の値を示し、 $-8.3 \pm 0.3 \mu\text{V K}^{-1}$  であった。一方、従来法によって得られたトムソン係数は  $-8.2 \pm 0.4 \mu\text{V K}^{-1}$  であり、両者は標準偏差の範囲内でよく一致することが示された。以上、新規測定法により熱伝導率や素子寸法情報を要せずトムソン係数を評価可能なことが示された。

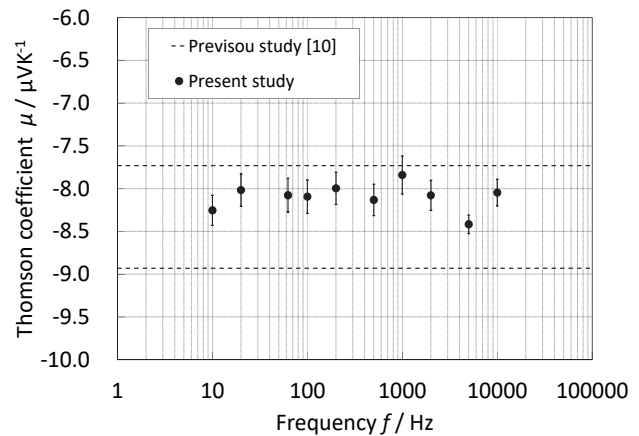
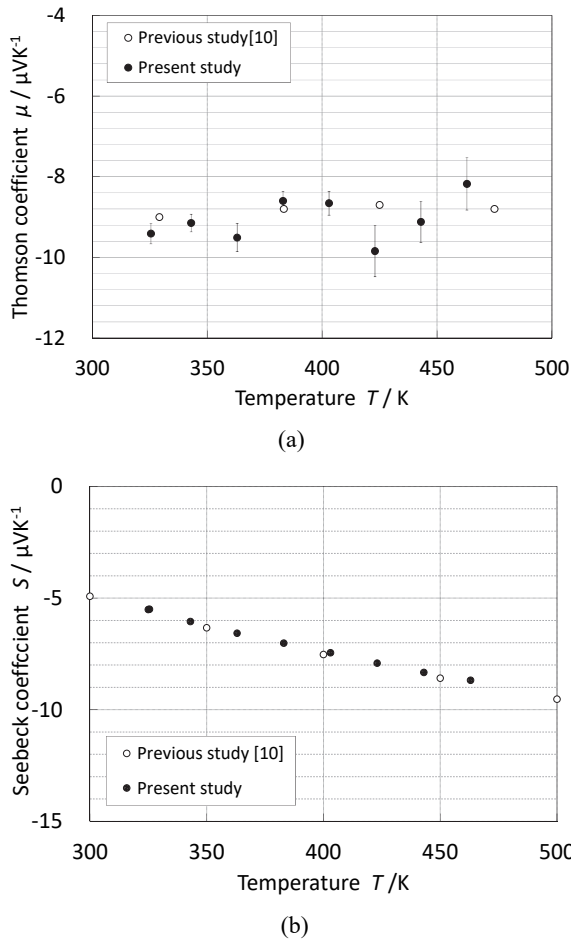


Fig.5 Thomson coefficient measured using a conventional DC method and our AC/DC method. The dotted line and error bars for the conventional method and our data, respectively, indicate the combined uncertainties considering the thermal conductivity.

(10) 式を用いて、トムソン係数の温度依存性の評価結果からゼーベック係数を導出した。Fig.6 には 323 K から 473 K までの白金線のトムソン係数とゼーベック係数の温度依存性の評価結果を示した。ここで、積分の温度下限値は 325 K とし、325 K のみ銅の文献値を参照値として利用し白金試料のゼーベック係数を決定した。温度で規格化したトムソン係数は低温から積分するので測定のばらつきは累積され、一般に温度が高い程ばらつきが大きくなる。ただし今回は予備的な実証実験として 325 K で銅の参照値を基点として用いているため積分区間が本来よりも狭い。そのため、ゼーベック係数に換算するとトムソン係数のばらつきの影

響が顕著に見えにくくなっている。白金の熱電能の絶対値は温度上昇とともに直線的に増加する金属に特徴的な温度依存性を示した。ゼーベック係数の値は $-7.6 \mu\text{VK}^{-1}$ であり、白金材料に関しては過去の報告値<sup>10)</sup>と $0.1 \mu\text{VK}^{-1}$ 以内で一致する結果を得た。以上から、従来法よりも正確で簡便にゼーベック係数を決定可能な見込みを得た。



**Fig.6** (a) Measured temperature dependence of the Thomson coefficient (b) Calculated temperature dependence of the Seebeck coefficient using the measured Thomson coefficient and Kelvin's relation.

課題もまだ残されている。我々の予備的な実験でも熱物性測定としては大きな 10 K 程度の温度差で測定しているので、小さな温度差でも測定できるように測定系を高感度化する必要があると考えられる。この課題に対して我々はトムソン熱用のクライオスタットの開発を進めている。これまで低温から室温の広い温度範囲で従来よりも安定な温度場の生成に成功し、3 K の温度差でトムソン熱の測定が可能となった。<sup>28)</sup> 高感度化を実現する別の試みとして、トムソン係数の測定に周期的加熱法の一つである 2 $\omega$ 法が報じられている。<sup>29)</sup> 試料を周期的に加熱し、ロックインアンプの要領で試料の抵抗変化のうちトムソン効果に比例する 2 $\omega$ 成分を検出する手法である。このような熱物性手法の応用もさらに増えてくると思われる。また、測定の不確かさの評価も十分ではないと考えられる。最新の絶対測定は 1970 年代から 80 年代に行われたのでそこに表記されている測定精度 (エラーバー) は ISO 国際文書「計測における不確かさの表現ガイド (GUM)」に即していない。繰り返し測定の際のばらつきや異種方式の相互比較による一貫性について丹念な検討がなされている一方、系統的な不確かさの伝

播が十分に考慮されていない。比熱容量など重要な熱物性値でも同様の課題が指摘されている。<sup>30)</sup>

## 6. まとめ

通常、ゼーベック係数は白金等の参照物質の絶対ゼーベック係数値に対する相対値として計測され、我国で維持管理する国家計量標準に遡れない物性値であることはあまり知られていない。本稿では、参照物質のゼーベック係数をトムソン効果から決定する絶対測定手法の解説を通し、我々が提案した AC-DC 法の技術的な特徴を述べた。このような基盤計測技術を開発することの重要性を強調したい。AC-DC 法は実効値の等しい AC および DC 電流を温度差のある試料へ加え、その温度変化と電気抵抗を測定することでトムソン効果からゼーベック係数を導くことができる。従来のように試料の熱伝導率や幾何形状を広い範囲にわたり測定する必要がないので正確で簡便な計測ができる。本手法の活用により熱電材料評価装置の信頼性向上や新材料開発への貢献が期待される。

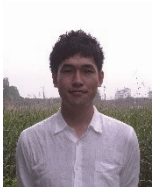
## 謝 辞

本文は、九州大学工学研究院 河江達也氏、産業技術総合研究所省エネルギー研究部門 山本淳氏との研究連携によるものです。この場を借りて深く感謝申し上げます。

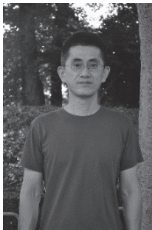
## 文 献

- 1) 熱電発電の教科書として：上村欣一，西田勲夫，「熱電半導体とその応用」，日刊工業新聞社 (1988)；小川吉彦「熱電変換システム設計のための解析」，森北出版 (1998)；日本セラミックス協会，熱電学会編「熱電変換材料」，日刊工業新聞社 (2005)。
- 2) H. Wang, W. D. Porter, H. Böttner, J. Köning, L. Chen, S. Bai, T. M. Tritt, A. Mayolet, J. Senawiratne, C. Smith, F. Harris, P. Gilbert, J. W. Sharp, J. Lo, H. Kleinke, and L. Kiss, *J. Elec. Materi.* **42**, 654 (2013).
- 3) N. D. Lowhorn, W. Wong-Ng, Z. Q. Lu, E. Thomas, M. Otani, M. Green, N. Dilley, J. Sharp, and T. N. Tran, *Appl. Phys. A* **96**, 511 (2009).
- 4) JIS R 1650-1 ファインセラミックス熱電材料の測定方法—第 1 部：熱電能。
- 5) J. Martin, T. Tritt, and C. Uher, *J. Appl. Phys.* **108**, 121101 (2010).
- 6) T. M. Tritt, *Thermal conductivity: Theory, Properties, and Applications* (Springer, 2004).
- 7) J. W. Christian, J.-P. Jan, W. B. Pearson, and I. M. Templeton, *Proc. Roy. Soc. A* **245**, 1241 (1958).
- 8) R. B. Roberts, *Nature* **265**, 226 (1977).
- 9) R. B. Roberts, *Philos. Mag.: J. Theor. Exp. Appl. Phys.* **36**, 91 (1977).
- 10) R. B. Roberts, *Philos. Mag. Part B* **43**, 1125 (1981).
- 11) R. B. Roberts, F. Righini, and R. C. Compton, *Philos. Mag. Part B* **52**, 1147 (1985).
- 12) T. C. Harmann, J. H. Cahn, and M. J. Logan, *J. Appl. Phys.* **30**, 1351 (1959), 解説として：岩崎秀夫，熱電学会誌 **12** (1), 8 (2015).
- 13) 八田一郎，アルバック理工編，「最新熱測定—基礎から応用まで—」(第 2 章)，アグネ技術センター (2003)。
- 14) 中村信隆，寺本芳彦，熱測定 **22** (2), 95 (1995)。
- 15) Y. Amagai, A. Yamamoto, M. Akoshima, H. Fujiki, and N.-H. Kaneko, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **64**, 1576 (2015); 解説記事として：天谷康孝，太田道広，山本淳，熱電学会誌 **12** (1), 14 (2015)。

- 16) R. B. Roberts, *Thermal Properties of some key solids. Chap6, Int. Sci Unions Comm. Data Sci. Technol.* **59**, 47 (1985).
- 17) V. V. Schmidt, “The Physics of Superconductors”, Springer (1997).
- 18) C. Uher, *J. Appl. Phys.* **62**, 4636 (1987).
- 19) W. Thomson, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* **3**, 225 (1851).
- 20) H. B. Callen, *Phys. Rev.* **73**, 1349 (1948).
- 21) 小椎八重航, 粉体および粉末冶金学会誌 **59**, 4, 190 (2011).
- 22) G. D. Mahan, *J. Appl. Phys.* **116**, 245102 (2014).
- 23) P. L. Garrity, *J. Appl. Phys.* **109**, 073701 (2011).
- 24) 竹内恒博, 金属学会誌 **69**, 5, 403 (2005).
- 25) D. K. C. MacDonald, “Thermoelectricity-An Introduction to the Principles-”, Dover Publications (1962).
- 26) J. Blatt, “Thermoelectric Power of Metals”, Springer (1976).
- 27) H. R. Nettleton, *Proc. Phys. Soc. London* **29**, 59 (1916).
- 28) Y. Amagai, T. Shimazaki, K. Okawa, T. Kawae, H. Fujiki, and N. -H. Kaneko, *AIP. Advances.* **9**, 065312 (2019).
- 29) H. Dunn, R. Daou, and C. Atkinson, *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 024902 (2019).
- 30) 阿部陽香, 熱測定 **39** (4), 137 (2012).



天谷 康孝  
Yasutaka Amagai  
E-mail: y-amagai@aist.go.jp



島崎 毅  
Takeshi Shimazaki  
E-mail: t.shimazaki@aist.go.jp



大川 顕次郎  
Kenjiro Okawa  
E-mail: okawa.k@aist.go.jp



藤木 弘之  
Hiroyuki Fujiki  
E-mail: h-fujiki@aist.go.jp



金子 晋久  
Nobu-Hisa Kaneko  
E-mail: nobuhisa.kaneko@aist.go.jp