熱電物性同時測定を用いた格子とキャリヤの熱伝導率評価

Evaluation of Thermal Conductivity from Phonon and Career Part using Simultaneous Electrometric Measurement of Thermoelectric Properties

○大塚 美緒子 [1]，本間 亮英 [1]，長谷川 靖洋 [1]（1. 埼玉大工）

○Mioko Otsuka[1], Ryoei Homma[1], Yasuhiro Hasegawa[1] (1. Saitama Univ.)

E-mail: piyopiyo.mioko@env.saitama-u.ac.jp

【背景】

熱電材料の基本特性を明らかにするためには、ゼーベック係数 S、抵抗率 η、及び熱伝導率 κ の温度依存性を測定することが重要であり、ゼーベック係数 S、及び抵抗率 η は同じ形状のサンプルで同時に測定可能である。一方、熱伝導率 κ の測定に一般的に用いられている Laser flash method では、ゼーベック係数 S の測定とは異なる形状のサンプルを用意する必要がある [1]。ゼーベック係数 S、抵抗率 η、及び熱伝導率 κ を同一のサンプルで測定することができるが、今回はそれに加えて熱拡散率 α の温度依存性を算出した [2]。この測定結果を基にして、バルク熱電材料において熱流を運ぶフォノン及びキャリヤの寄与の割合を明らかにした。

【実験と解析】

NIST の BiTe 標準サンプルを用いて、ゼーベック係数 S、抵抗率 η、熱拡散率 α（図１）、及び熱伝導率 κ（図２）を 20～300 K の間で測定した。熱伝導率 κ は格子による κ_{ph} とキャリヤによる κ_{car} に分けられる（式１）。熱伝導率 κ は密度 ρ_M、熱拡散率 α 及び実効的な比熱 C_{eff} を乗じたものに等しいとし、さらに、格子熱伝導率 κ_{ph} については $\kappa_{ph}=\rho_M C_{ph}\alpha_{ph}$ が成り立つと仮定した。ここで、格子熱拡散率 α_{ph} は測定した熱拡散率 α と等しいとする。式１より、実効的な比熱 C_{eff} は格子による C_{ph} とキャリヤによる $\kappa_{car}/\rho_M\alpha$ で書け、格子比熱 C_{ph} はデバイ・モデルで表せるとする（式２）[3]。計算した C_{eff} の温度依存性より、$\kappa_{car}/\rho_M\alpha=\Gamma T$ とおいた。

$$\kappa=\kappa_{ph}+\kappa_{car}=\rho_M C_{eff}\alpha=\rho_M C_{ph}\alpha_{ph}+\kappa_{car} \qquad (1)$$

$$C_{eff}=C_{ph}+\frac{\kappa_{car}}{\rho_M\alpha}=9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta}{T}}dx\frac{x^4e^x}{\left(e^x-1\right)^2}+\Gamma T \qquad (2)$$

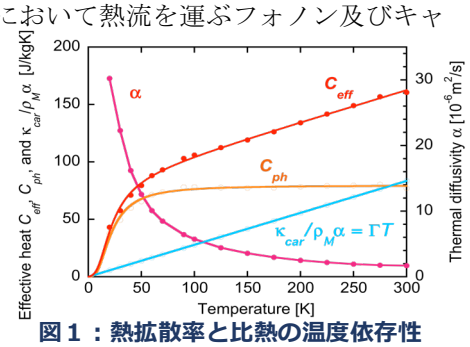

図１：熱拡散率と比熱の温度依存性

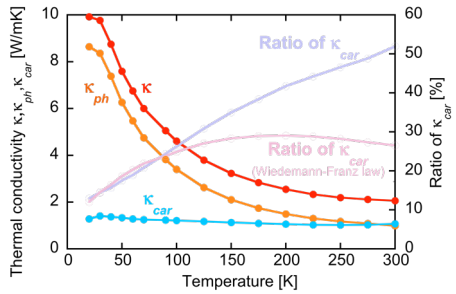

図２：熱伝導率の温度依存性と電子の寄与率

図１に測定した熱伝導率 κ 及び熱拡散率 α から求めた実効的な比熱 C_{eff} を示し、式２を用いて、原子数 $N=1.90\times10^{24}$ /kg、デバイ温度 Θ = 91.0 K 及び比例定数 Γ=278 mJ/kgK^2 を算出した。計算により求めた格子比熱 C_{ph} 及び ΓT の温度依存性を図１にそれぞれ示す。図２に式１及び式２を用いて算出した格子熱伝導率 κ_{ph} 及びキャリヤ熱伝導率 κ_{car} の温度依存性を示した。300 K の値に注目すると、熱伝導率 κ に関するキャリヤの寄与率は 51.9 %であるが、Wiedemann-Franz law（W. F. 則）を用いた場合では 26.5 %となった。これは、W. F. 則における自由電子モデルの仮定では k_BT よりもフェルミエネルギー E_f が十分大きい（$k_BT \ll E_f$）のに対して、熱電材料ではほぼ等しい（$k_BT \sim E_f$）ために生じた違いである。そのため、一般的に用いられてきた W. F. 則を BiTe のような熱電材料に適用すると、熱伝導率 κ の電子の寄与を過小評価することになる。結果的に算出されたローレンツ数 $L=4.79\times10^{-8}$ WΩ/K^2 は W. F. 則のものと比べると２倍以下の差異にとどまるが、格子とキャリヤの熱伝導率の割合を評価するにあたっては、低温領域での熱伝導率 κ 及び熱拡散率 α の測定が重要であることが明らかになった。

【参考文献】

1. W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, J. Appl. Phys. **32**, 1679 (1961).
2. R. Homma, Y. Hasegawa, H. Terakado, H. Morita, and T. Komine, J. Appl. Phys. **54**, 026602 (2015).
3. C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics, Eighth edition* (John Wiley and Sons, Inc., 2004).

【謝辞】

本研究は、NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム, JSPS 科学研究費補助金基盤研究(B), 笹川科学研究助成, 加藤科学振興会研究助成の支援により行われた。

© 2016年 応用物理学会