

2点IS法によるバルク Bi₂Te₃ 熱電変換素子の zT の温度依存性測定Measurement of temperature dependence of dimensionless figure of merit for Bi₂Te₃ bulk material by two-point impedance spectroscopy method埼玉大学大学院¹, 日本学術振興会特別研究員 DC1² (Saitama Univ.¹, JSPS DC1²)○大塚 美緒子^{1,2}, 長谷川 靖洋¹ (Mioko Otsuka^{1,2}, Yasuhiro Hasegawa¹)

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

【背景】 熱電変換素子の無次元性能指数 zT 評価は、ゼーベック係数 S , 抵抗率 ρ , 熱伝導率 κ の個々の物性測定 ($zT = S^2 T / (\rho \kappa)$) を要するが、一方でハーマン法による DC 抵抗 R_{DC} および AC 抵抗 R_{AC} 測定 ($zT = R_{AC} / R_{DC} - 1$) によっても zT 評価は行われてきた。しかし、ハーマン法を用いる際に R_{AC} の定義が不明瞭であることが問題点としてあげられる。そこで、本研究グループではインピーダンススペクトロスコピー (IS) 法を用いて熱電変換素子のインピーダンス周波数特性 $Z(\omega)$ を測定し、式(1)のような RC 近似式を用いて、電流角周波数 $\omega (= 2\pi f)$ が ∞ および 0 のときのインピーダンスの値 ($\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)], \text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]$) から zT 評価を行ってきた¹⁾。

$$Z_{RC}(\beta) = R_{ohm} + R_{TE} \left(\frac{1 + j\beta}{1 + \beta^2} \right), \quad \beta = \frac{\omega}{\omega_{TE}}, \quad zT = \frac{R_{TE}}{R_{ohm}} \approx \frac{\text{Re}[Z_{RC}(\beta \rightarrow 0)]}{\text{Re}[Z_{RC}(\beta \rightarrow \infty)]} - 1 \quad (1)$$

ここで、 R_{ohm} , R_{TE} は熱電変換素子のオーミック抵抗および熱電抵抗を表し、 $\omega_{TE} (= \alpha / (L/2)^2)$ は素子の熱拡散率 α および長さ L から決定される特徴的な角周波数を表す。しかし、RC 近似では測定値のフィッティングで zT 値を求めることから、0.1 mHz ~ 1 kHz 程度の広範囲な周波数領域において多数のインピーダンス測定を行う必要があり、特に低周波数領域で多くの測定時間を要することが課題であった。そこで、本研究では測定するインピーダンス $Z(\omega)$ の設定周波数 f を、 $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]$ および $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]$ を特定するのに最適な2点 (f_{low}, f_{high}) に限定することで、 zT 測定時間を大幅に削減し、さらに設定周波数による測定誤差の評価方法を確立した (2点IS法)。

【測定結果】 バルク Bi₂Te₃ [(Bi_{1.998}Te_{0.002})Te₃] (SRM 3451, NIST) (3.5 mm × 2.3 mm × ($L=$)8.0 mm) を温度安定のために熱浴に設置し、4端子測定法を用いてインピーダンス $Z(\omega)$ 測定を行った。本サンプルは熱拡散率 α が既に報告されており、試料の特徴的な周波数 ω_{TE} を見積もることができる³⁾。熱電素子およびモジュールのインピーダンスは $f_{TE} (= \omega_{TE} / 2\pi)$ を中心に前後2オーダーで変化することから²⁾、それぞれ $f_{high} \approx 10^2 f_{TE}$ および $f_{low} \approx 10^{-2} f_{TE}$ 程度の設定周波数において $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]$ および $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]$ の測定を試みた。さらに、設定周波数の最適値を求めるため、測定したインピーダンスの位相 $\theta(\omega)$ を確認し、 $f_{high} = 1.67$ Hz および $f_{low} = 0.1$ mHz において、それぞれ $\theta(f_{high}) = 0.12^\circ$, $\theta(f_{low}) = 0.63^\circ$ と最小の位相が得られた。したがって、 $\text{Re}[Z(f_{low} = 0.1 \text{ mHz})] = 7.67 \text{ m}\Omega (= R_{ohm} + R_{TE})$ および $\text{Re}[Z(f_{high} = 1.67 \text{ Hz})] = 4.63 \text{ m}\Omega (= R_{ohm})$ より、抵抗率 $\rho = 12.1 \text{ }\mu\Omega\text{m}$ と $zT = 0.655$ が決定できた。同様にして測定した ρ および zT の温度依存性 (300 ~ 125 K) を図1に示した。

【2点IS法による誤差評価】 設定周波数 f_{low} および f_{high} におけるインピーダンス値 ($\text{Re}[Z(f_{high})]$, $\text{Re}[Z(f_{low})]$) が理想的な極限值 $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]$ および $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]$ とそれぞれどの程度の差を有しているかによって、相対誤差を式(2),(3)のように評価できる。

$$\frac{\delta \text{Re}[Z_{RC}(\beta \rightarrow \infty)]}{\text{Re}[Z_{RC}(\beta \rightarrow \infty)]} = \frac{\text{Re}[Z_{RC}(\beta)] - \text{Re}[Z_{RC}(\beta \rightarrow \infty)]}{\text{Re}[Z_{RC}(\beta \rightarrow \infty)]} = \frac{zT}{\beta^2 + 1} \quad (\beta \gg 1) \quad (2)$$

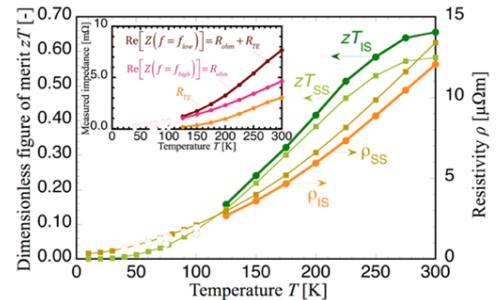
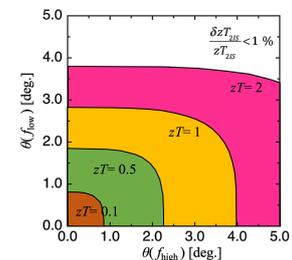
$$\frac{\delta \text{Re}[Z_{RC}(\beta \rightarrow 0)]}{\text{Re}[Z_{RC}(\beta \rightarrow 0)]} = \frac{\text{Re}[Z_{RC}(\beta \rightarrow 0)] - \text{Re}[Z_{RC}(\beta)]}{\text{Re}[Z_{RC}(\beta \rightarrow 0)]} = \frac{zT}{1 + zT} \left(1 - \frac{1}{1 + \beta^2} \right) \quad (\beta \ll 1) \quad (3)$$

$$\beta = \frac{zT + \sqrt{zT^2 - 4 \tan^2 \theta (1 + zT)}}{2 \tan \theta} \quad (\beta \gg 1), \quad \beta = \frac{zT - \sqrt{zT^2 - 4 \tan^2 \theta (1 + zT)}}{2 \tan \theta} \quad (\beta \ll 1) \quad (4)$$

β は位相 $\theta(\omega) (= \tan^{-1}(|\text{Im}[Z(\omega)] / \text{Re}[Z(\omega)]|))$ と zT を用いて式(4)のように表される。周波数 f の設定値に依存する zT の誤差 $\delta zT / zT$ を 1% 以内にするための $\theta(\omega_{high})$, $\theta(\omega_{low})$ の値を図2の通り算出した。本測定で得られた位相 θ は $\delta zT / zT < 1\%$ の条件を満たしており、適当な設定周波数で zT 評価が行われたと言える。

【参考文献】

- 1) Y. Hasegawa, R. Homma, and M. Ohtsuka, J. Electron. Mater. **45**, 1886 (2016).
- 2) T. Arisaka, M. Otsuka, Y. Hasegawa, Review of Scientific Instruments, Vol.90, 046104, (2019).
- 3) M. Otsuka, R. Homma, Y. Hasegawa, J. Electron. Mater. **46**, 2752 (2017).

図1: バルク Bi₂Te₃ の zT , ρ の温度依存性図2: zT 誤差 1% 以下の θ の条件