

平成21年6月10日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18560045

研究課題名（和文） ナノコンタクトにおけるエネルギー変換過程の研究

研究課題名（英文） Research of energy conversion process in a nano-contact

研究代表者

小矢野 幹夫 (KOYANO MIKIO)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・准教授

研究者番号：60195873

研究成果の概要：

ナノスケールにおける熱エネルギー ⇄ 電気エネルギー変換過程を明らかにするため、『ナノコンタクト型 熱電性能評価装置』を製作するとともに、局所ペルチェ係数を測定する理論を構築した。この装置を用いて、実用熱電材料である p 型-(Bi, Sb)₂Te₃ 焼結体の局所ペルチェ係数を室温で測定した。コンタクト径は約 10 μm である。実測された局所ペルチェ係数の値は $\pi^* = 31$ mV であった。この値はバルク値 $\pi = 54$ mV よりも小さいが、コンタクト径の減少とともに局所ペルチェ係数 π^* が増加する傾向を見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,900,000	0	1,900,000
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	480,000	3,980,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物理学一般

キーワード：エネルギー変換，熱電変換，熱電性能，局所ペルチェ係数，ナノスケール，マイクロコンタクト，ビスマス-アンチモン合金，磁性元素

1. 研究開始当初の背景

熱電変換技術は、ペルチェ効果やゼーベック効果を利用することにより、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換する技術である。右図のように熱電変換モジュールに直流電流を流すと、素子の片端は冷却され他端の温度が上昇する。これはペルチェ効果（熱電冷却）と呼ばれ、レーザーダイオードの精密温度制御や電子式温冷庫などに応用されている。

一方、熱電変換材料に温度差を与えると、ゼーベック効果により両端に起電力が誘起される。これを利用したものが熱電発電技術であり、近い将来のエネルギー源として注目を浴びている。

熱電変換に用いられる熱電材料は、無次元性能指数 ZT ($Z = (\sigma\alpha^2)/\kappa$; α : 熱電能, σ : 電気伝導率, κ : 熱伝導率, T : 絶対温度) で評価される。無次元性能指数 ZT が大きいものほど良い材料であり、大きな熱電能、高い

電気伝導率、低い熱伝導率という相反する性質を合わせ持つ材料が求められている。実用化されている代表的な熱電材料としては Bi_2Te_3 (室温に近い温度領域) や PbTe (高温領域) があるが、より性能の良い熱電材料が模索されている。

研究開始当初から現在に至るまで、試料サイズをナノメートルオーダーまで小さくしたときに起こるフォノンの閉じ込め効果を利用して、熱電材料の格子熱伝導を抑制し熱電性能を上げる試みが活発に行われている。ところがこのような微小スケールでは、微細化した試料への端子の接触が大きな問題となり、再現性の良い実験結果が得られない。そのためナノ構造にした効果が不明瞭となるという問題点が常につきまとっている。

申請者はこのような状況を鑑み、ナノスケールにおける熱電材料のコンタクトとその熱電特性を解明することが、熱電変換技術のより広範な応用へ必要不可欠であると考え、この申請に至った。

2. 研究の目的

本研究課題では、ナノスケールにおける熱エネルギー ⇄ 電気エネルギー変換過程を明らかにするため、新たに『ナノコンタクト型熱電性能評価装置』を構築した。さらに、これを用いてナノコンタクトにおける熱電変換特性に関する情報を取得し、このスケールにおけるエネルギー変換過程がバルクの場合とどのように異なるかを実験的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ビスマス-アンチモン合金系熱電材料の作成

システムの評価・調整用の試料として、合成の実績があるビスマス-アンチモン合金 (Bi-Sb 合金) およびその関連物質である Bi-Sb-Ni および Bi-Sb-Mn 合金を選んだ。 Bi-Sb 合金は、室温以下の低温で熱電性能が大きい材料として知られており、アンチモン濃度 12 % で最も熱電性能が高くなる。これに磁性元素の Ni や Mn をドーピングすることにより、熱伝導率を制御する。

これらの試料は、現有の電気炉を用いて合成し、試料の結晶性の評価は XRD や EPMA により行った。バルクの熱電性能の測定はカンタム・デザイン社の PPMS-TTO を用いて評価した。

(2) ナノコンタクト型熱電性能評価装置の構築

熱電材料表面に探針をナノスケールで接触させ、このコンタクト部の電流電圧特性を測定し、局所電子状態密度とナノスケールでの熱電性能を測定するシステム『ナノコンタクト型熱電性能評価装置』を構築した。

被測定試料の熱電材料は、断熱真空中に保たれたクライオスタットのチェンバー内部に固定され、これに極細のマンガニン探針を接触させ、ナノコンタクトを形成する。コンタクトの形成のために、ステッピングモーター型のアクチュエーター (ナノムーバ、メレスグリオ社) を用いた微調整機構を設計・製作した。システム全体は現有の除震台の上に構築し、外界からの振動を遮断した。

交流および直流電流を用いて、コンタクト部の電流-電圧特性を測定する。交流電流を用いた場合は、コンタクトでのジュール加熱の効果のみが観測されるのに対して、直流電流の場合はこれにペルチェ効果が重畳する。両者の測定値の差を取ることにより、コンタクトにおける局所ペルチェ効果を観測することが可能となった (後述)。

これらの装置とパーソナルコンピュータを GP-IB で接続し、装置の制御およびデータの転送には LabVIEW を用いた自作プログラムを用いた。

4. 研究成果

(1) ポイントコンタクトにおける局所ペルチェ係数測定の理論の構築

このような、微小コンタクトにおける局所的な熱電性能を測定する理論を新たに構築した。この成果は、本研究の基礎をなすものであり、この理論を元に以下の局所ペルチェ係数の評価を行った。

平坦な試料表面に曲率半径 $1 \mu\text{m}$ 以下の探針が接触したポイントコンタクトのモデルを考える。コンタクトに直流電流を流すと、コンタクト径程度の領域でペルチェ効果による発熱または吸熱が起こる。この熱量が放射状に拡散して行き、無限遠では試料および探針の温度が熱浴温度になるという境界条件で熱伝導方程式を解いた。

コンタクトに交流電流を流した場合にはペルチェ熱は発生しないため、コンタクト部に直流または交流電流を流し、そのときコンタクト間に誘起された起電力 V_{dc} と V_{ac} から熱電物性を評価する。定常状態で V_{dc} と V_{ac} の差が電流 I に比例し、

$$V_{dc} - V_{ac} = (\alpha_1 - \alpha_2) \pi^* I / \kappa$$

と表されることを導き出すことが出来た。こ

ここで、 α_1 - α_2 は短針と試料のバルク相対熱電能、 κ は極座標変換したバルクの平均熱伝導率であり、 π^* が求めるナノコンタクト領域での局所ペルチェ係数である。この式はハーマン法の結果と似ているが π^* を含んでいるため、あらかじめバルクの熱電物性を測定しておけば、ナノ領域でのゼーベック係数を見積もることが出来ることを示している。

(2) ナノコンタクト型熱電性能評価装置を用いた局所ペルチェ係数の測定

完成させたナノコンタクト型熱電性能評価装置を用いて、実用熱電材料である p 型-(Bi,Sb)₂Te₃ 焼結体の局所ペルチェ係数を室温で測定した。コンタクト径は約 10 μm である。実測された局所ペルチェ係数の値は $\pi^* = 31 \text{ mV}$ であった。この値はバルク値 $\pi = 54 \text{ mV}$ よりも小さいが、コンタクト径の減少とともに局所ペルチェ係数 π^* が増加する傾向を見出した。

以上の本研究の成果は招待講演として 2008 年の熱電国際会議 (ITC2008) で発表され、新たなナノ熱電特性評価法として好評を博した。

現在、より制御された探針を用いて、単結晶 (Bi,Sb)₂Te₃ 劈開面での局所ペルチェ係数測定を行っており、新たな情報が得られるものと期待している。

(3) ビスマス-アンチモン合金 (Bi-Sb 合金) 系熱電材料の合成と熱電物性

Bi-Sb 合金に Ni や Mn などの磁性元素をドーピングすることにより、電子状態が変化し、熱電性能が変化することを見出した。特に Ni をドーピングした場合、 $x=0.03$ の濃度で電子状態密度が増加し、この変化に対応して熱電性能が向上した。さらにこの研究の副産物として、Bi-Ni-Sb が磁性元素を含む超伝導であることが明らかとなった。

これらの成果は 2008 年の第 25 回低温物理国際会議 (LT25) で発表され、磁性原子を含む新しい超伝導体の発見として多くの研究者の興味を集めた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) M. Koyano and N. Akashi, Measurement of local Peltier constant at a microcontact, Journal of Electronic Materials (2009) DOI: 10.1007/s11664-009-0748-9. 査読有

- (2) M. Koyano, and M. Yamanouchi, Electronic properties of inhomogeneous Bi-Sb-Ni composite alloys, Journal of Physics, Vol. 150 (2009) 052128-1-4. 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- (1) 有賀智紀, 鬼頭大地, 小矢野幹夫, 熱電半導体における熱磁気効果, 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会 (筑波大学, 2009 年 3 月 31 日) .
- (2) M. Koyano, and M. Yamanouchi, Electronic Properties of Inhomogeneous Bi-Sb-Ni Composite Alloys, The 25th International Conference on Low Temperature Physics, (6 - 13 Augst 2008, Amsterdam, Holland).
- (3) M. Koyano, and N. Akashi, Measurement of Local Peltier Constant at a Micro Contact, International Conference on Thermoelectrics, (3 - 7 Augst 2008, Corvallis, Oregon).
- (4) 高安寛宗, 小矢野幹夫, Mn をドーピングした Bi-Sb 合金の低温熱電物性と磁性, 2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2008 年 3 月 30 日) .
- (5) 明石直也, 小矢野幹夫, ナノコンタクト型熱電物性測定装置の作製 III, 2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2008 年 3 月 29 日) .
- (6) 山ノ内政徳, 小矢野幹夫, 遷移金属プニクタイト合金の超伝導と磁性, 平成 19 年度 日本物理学会 北陸支部定例学術講演会 (富山県立大学工学部, 2007 年 12 月 1 日) .
- (7) 明石直也, 小矢野幹夫, ナノコンタクト法を用いた熱電物性測定装置の作製, 平成 19 年度 日本物理学会 北陸支部定例学術講演会 (富山県立大学工学部, 2007 年 12 月 1 日) .
- (8) 明石直也, 元古隆博, 小矢野幹夫, ナノコンタクト型熱電物性測定装置の作製 I, 2007 年秋季 第 68 回応用物理学学術講演会 (北海道工業大学, 2007 年 9 月 7 日) .
- (9) 小矢野幹夫, ナノコンタクト型熱電物性測定装置の作製 II, 2007 年秋季 第 68 回応用物理学学術講演会 (北海道工業大学, 2007 年 9 月 7 日) .
- (10) 有賀智紀, 山ノ内政徳, 小矢野幹夫, Bi-Sb 合金系における結晶構造の乱れと熱電性能, 2007 年春季 第 54 回応用物理学関係連合講演会 (青山学院大学 相模原キャンパス, 2007 年 3 月 30 日) .
- (11) 山ノ内政徳, 有賀智紀, 小矢野幹夫,

Bi-Sb-Ni 複合金の超伝導と磁氣的性質,
日本物理学会 2007 年春季大会 (鹿児島大
学郡元キャンパス, 2007 年 3 月 19 日) .

- (12) M. Koyano, and R. Hokaku, Electronic
Properties of Low-Temperature
Thermoelectric Materials: Selenium
Doped Bismuth-Antimony Alloys, The 25th
International Conference on
Thermoelectrics, (6 - 10 Augst 2006,
Vienna, Austria).

〔図書〕 (計 1 件)

- (1) 小矢野幹夫 (梶川武信 監修), 『熱電変
換技術ハンドブック』第 2 章 第 1 節 c テ
ルル化合物, (NTS, 2008), pp. 39 - 45.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小矢野 幹夫 (KOYANO MIKIO)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアル

サイエンス研究科・准教授

研究者番号 : 60195873

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者