

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600128

研究課題名(和文)ペルチェ冷却を凌駕するトムソン効果を応用した固体冷却素子の創出

研究課題名(英文)Fabrication of cooling devices by means of the Thomson effect

研究代表者

宮崎 讓 (Miyazaki, Yuzuru)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40261606

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：キャリア密度が連続的かつ指数関数的に変化した固体を合成し、トムソン効果を利用した高効率バルク冷却素子の実現に向けた基礎条件を検討した。縮退半導体マンガンケイ化物のマンガンを鉄で部分置換してキャリア密度が連続的に変化した焼結体試料を合成し、直流電流を流した調べたところ、起電力の発生を確認した。しかし、これがトムソン効果によるものなのか、あるいはゼーベック効果が加わったものなのか、判定は困難であった。この実験中に、温度差がなくても起電力が生じる現象が見出され、温度差不要の新たな熱電変換技術の発展に繋がる可能性が見出された。

研究成果の概要(英文)：Experimental conditions to fabricate solids wherein the carrier concentration consecutively and exponentially changes in order to realize cooling devices utilizing the Thomson effect. Partially Fe-substituted manganese silicides known as degenerated semiconductors have been selected. The amount of Fe-substitution and its distribution were controlled by the spark plasma sintering temperature and duration time. A discernible voltage was detected when the temperature gradient and electric current were applied to the samples. However, it was difficult to separate the contributions of the Seebeck, Peltier and Thomson effects. Besides, a novel phenomenon to generate electric power from no temperature difference has been detected. This effect would be useful as a new power generation method from waste heat without cooling parts.

研究分野：無機固体化学

キーワード：トムソン効果

### 1. 研究開始当初の背景

ペルチェ効果を利用した冷凍機は、機械的振動や騒音を出さない長所を有するものの、効率が充分高くないために、小型冷蔵庫等の用途を除いて殆ど普及していない。このため、新規ペルチェ材料の研究開発が世界中で進められているが、既存ビスマス・テルル系材料の性能を上回るバルク熱電材料の発見には至っていない。このような背景のもとで、ペルチェ効果とは異なる原理に基づく熱電冷却の検討がなされている。Snyder ら<sup>(1)</sup>は、トムソン効果(単一固体中で、温度の異なる2点間に電流を流すと吸・発熱が生じる効果)を巧みに利用すると、ペルチェ冷凍機の2倍以上の冷却能力が得られることを理論的に示している。しかし、この効果を実験的に検証した例はまだない。

### 2. 研究の目的

申請者らは、高効率固体冷却素子の実現に向けて、トムソン効果が熱電応答を支配する固体(トムソン素子)を創製するための指導原理を構築する必要があると考えた。トムソン素子の実現には、キャリア密度が連続的かつ指数関数的に変化した固体を創製する必要がある。そこで本研究では、電気化学的手法および固相反応法によりキャリア密度が連続的に変化した試料の作製を試み、併せてその評価法を確立するための基礎検討を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 電解析出法による厚膜状試料の合成と評価

単結晶シリコンおよびインジウムスズ酸化物(ITO)多結晶基板上に、電析法によりシリコン厚膜試料を成長させるための条件を検討した。まず、Pourbaix ダイアグラムを用いて、膜成長に必要な熱力学的条件を考察した。イオン液体 N-ブチル-N-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド:[BMP]NTf<sub>2</sub>中に、四塩化ケイ素を0.1M溶解して総量100mlの電解液を作製した。参照電極および対極に白金を用い、ポテンショスタット(北斗電工, HZ-5000)を用いた3電極法によりサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した。電解は空気中の水分の影響を避けるため、グローブボックス(Glovebox Japan, GBJF065)中で行った。

得られた試料に対してX線回折(XRD)を行い、生成相の同定を行った。

#### (2) 放電プラズマ焼結(SPS)法による試料の合成と評価

縮退半導体 MnSi<sub>γ</sub> (γ~1.7)を対象とし、MnサイトをCrやFeで部分置換することにより、キャリア密度が連続的に傾斜した多結晶バルク試料の合成を試みた。アーク溶解法により合成した種々の組成を有する多結晶試料を粉砕し、グラファイト製の焼結型に所

定量粉末を充填した。この粉末を950、50MPaの条件の下でSPSを行い、焼結体試料を得た。通常の焼結体合成には5分程度のSPS焼結時間で充分であるが、本研究では原子の拡散を促進してキャリア密度の連続分布を図るため、通常の3倍の焼結時間を取ることとした。

得られた焼結体に対して、X線マイクロアナライザ(EPMA)により、試料組成の点分析を行った。

#### (3) 熱電特性測定

焼結体試料を所定のサイズに切り出し、室温近傍の温度で所定の温度差の下で電流を流し、電極間に生じる起電力の大きさを記録した。図1に測定部の詳細を示す。2枚のサ

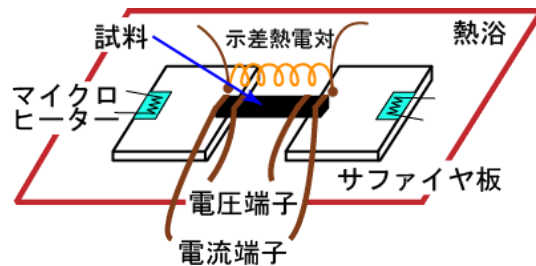


図1 熱電特性測定部の詳細.

ファイヤ単結晶板上に試料の端部のみを熱的に接触させ、サファイヤ基板に取り付けられたマイクロヒーターに電流を流すことで温度差を付けた。その際に生じる温度差を金鉄クロメル示差熱電対で測定した。試料には直流4端子法と同様に、電流端子と電圧端子を取り付けて測定を行った。直流電流源にはKenwood製PD36-10ADを用い、負荷抵抗の値を1Ω-10kΩの範囲で変化させて回路に流れる電流をモニターした。試料に発生する起電力は、デジタルボルトメーター(Agilent, 34410A)およびデータ収集機(Agilent, 34970A)を用いて測定データを収集した。データの収集にはLabVIEWで作成したソフトウェアを用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 電解析出法による厚膜状試料の合成と評価

ITO基板を用いて室温におけるCV曲線を測定したところ、-2.3V(vs. Pt)において、還元ピークが認められた。この電位は、Lahiriら<sup>(2)</sup>の報告とほぼ同様な値である。次に、この還元電位に相当する条件の下で定電位電解を行ったところ、基板上に圧膜状の生成物が得られた。この試料に対してXRDを行ったが、ピーク本数が少なくしかもブロードであり、生成相の同定は不可能であった。更にこの生成物は時間とともに表面性状が変化したことから、シリコン膜ではなく、シリコンと電解浴成分および空気中の水分等を含む化合物に変質した可能性が高い。このため、

本合成法により更に複雑な実験を行うことは困難であると判断した。

シリコン単結晶を用いた同条件の CV 実験では、明瞭な還元ピークは認められなかった。これは市販シリコン単結晶の導電率が 1S/m のオーダーであり、電解により溶液中のイオンを効率よく酸化還元するには高すぎるからであると考えられる。

## (2) 放電プラズマ焼結 (SPS) 法による試料の合成と評価

縮退半導体である  $\text{MnSi}_y$  ( $y \sim 1.7$ ) は、室温におけるキャリア密度が  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  台であり、Mn サイトを Fe で部分置換することにより ( $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ) $\text{Si}_y$  組成で、 $x = 0.26$  の時に  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  台まで変化可能である<sup>(3)</sup>。 $x = 0-0.26$  の範囲の 8 組成の粉末を用意し、これらを順次重ねて SPS 焼結をすることにより焼結体を合成した。化学組成を分析したところ、界面付近で傾きが変化しているものの、ほぼ連続して Fe 置換量が変化していることが確認された。図 2 に温度差を 2 K 付けた際 (図 1 において左側が 2 K 高い) の測定結果を示す。図 2 上は組成傾斜試料に対して順方向 (左から右) および逆方向に電流を流した場合の電位変化をプロットしたものである。図 2 下は比較のために行った組成傾斜のない均一  $\text{MnSi}_y$  試料の結果である。

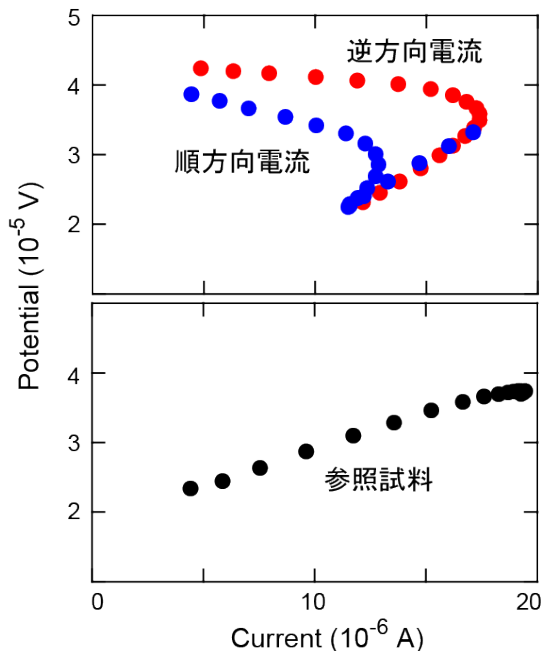


図 2 熱電特性の測定結果. 組成傾斜試料 (上) 参照試料 (下).

まずは、組成傾斜試料に順方向電流を流した場合の挙動を見てみる。4.4  $\mu\text{A}$  から電流を増加させると、12.4  $\mu\text{A}$  までは電位が 38.6  $\mu\text{V}$  から単調に減少する挙動が見られた。更なる電流の増加とともに逆方向の電流が流れ、正味の正方向の電流が 10.7  $\mu\text{A}$  まで減少した。更に電流を流し続けたところ、電圧は電流と

ともに直線的に増加する傾向が見られた

次に、組成傾斜試料に逆方向電流を流した場合の挙動を見てみる。4.9  $\mu\text{A}$  から電流を増加させると、15  $\mu\text{A}$  までは電位が 42.6  $\mu\text{V}$  から殆ど変化無く、僅かに減少する挙動が見られた。15  $\mu\text{A}$  以上では電位の減少がやや顕著になった。更に電流値を上げようとしたところ、順方向電流の場合より大きい電流値で反転が始まった。順方向電流の場合と同様に、更なる電流の増加とともに逆方向の電流が流れ、正味の正方向の電流が 10.7  $\mu\text{A}$  まで電位は直線的に減少した。これらの現象は、絶対値の違いはあるものの、複数の試料で同様な挙動が認められたことから、この系に本質的なものであると考えられる。

順方向電流を流した場合に見られた挙動の解釈として、最初の電流増加に伴う電位の減少は、オームの法則によれば、抵抗値が徐々に減少していくことに対応する。試料は室温近傍で金属的伝導性を示す縮退半導体なので、抵抗値の減少は試料の温度低下を表しており、トムソン吸熱の寄与が現れたものと考えられる。次に、更なる電流の増加時に逆方向に電流が流れたのは、温度勾配が小さくなったために正孔キャリアの拡散がそれまでと逆の方向に向いたためであると考えられる。しかし、更に電流が増加すると今度は電位も増加した。

同様な考察から、逆方向電流を流した場合に最初の抵抗減少が順方向電流の場合に比べて小さかった原因として、電流と温度勾配によるキャリア拡散がほぼキャンセルされたことによるものと解釈できる。青と赤のプロットが重なる範囲がペルチェ効果が生じている領域であるとして見ることができる。

一般に、熱電応答は非平衡状態で生じる減少であり、温度勾配とキャリア密度勾配が存在する場合の挙動は極めて複雑である。今回のデータは再現性はあるものの、複数の別の解釈も可能である。本研究の実験条件では、系に出入りする熱量の精密測定ができなかったため、上の解釈がどの程度正しいのかを証明するには至っていない。試料のゼーベック係数が大きくなければ、本実験条件では現象そのものを捉えることはできない。しかし、僅かな温度差の揺らぎがあってもゼーベック効果による起電力が発生し、それが電流の向きや大きさに影響を及ぼすので、今回の測定も局所的な温度勾配の揺らぎによって、本来現れるべき挙動に擾乱が加わって生じたものである可能性を否定できない。今後は、より厳密な温度勾配の制御のもとでゼーベック効果、ペルチェ効果およびトムソン効果と、ジュール発熱を分離できる高度な測定が望まれる。

比較のために行った組成傾斜のない  $\text{MnSi}_y$  試料は、電流の変化に対して単調に電位が増加しており、顕著なトムソン効果は見られなかった。



### (3) 温度差不要の熱電発電の可能性

今回の測定において、当初予想しなかった現象が観察された。当初の目的とは異なるが、本研究から派生した成果であるので、ここで記述したい。非平衡下で生じる熱電現象の測定は困難であることを前章で述べたが、温度勾配が無くしかも電流を流さない条件下では、解釈はかなり簡略化される。

図1の測定系において、示差熱電対の起電力が0の場合も試料からの起電力が観察された。そこで、アルミナ板上に試料を置き、試料の各部で温度差が生じないように注意しながら加熱をしたところ、起電力が大きくなった。組成傾斜試料や均一試料等、多数の試料の測定を行ったところ、 $x = 0$  (p型)と0.30 (n型)の2種類を接合したpn対の場合が最も起電力が大きくなることがわかった。

図3に、pn 1対と4対直列に接合した多結晶試料の起電力の温度変化を示す。いずれの試料も加熱温度の上昇とともに起電力が増加し、400 近傍で最大となることが明らかになった。pn 1対の場合、400 で3.8 mVの起電力が得られた。対数を4倍にすると起電力もほぼ4倍になり、400 で16.2 mVの起電力が得られた。起電力が最大になる温度は、母体となる  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_y$  のゼーベック係数が最大値をとる温度と良く一致しており、ゼーベック係数と加熱時の起電力には相関があることがわかる。温度差がないにもかかわらず起電力が発生するメカニズムについて、熱活性化されたキャリアが、太陽電池における光電効果のように再結合せずに外部に取り出せたものと考えられるが、推測の域を出るものではない。今後、検証を進めるとともに、起電力の物質依存性も明らかにする必要がある。

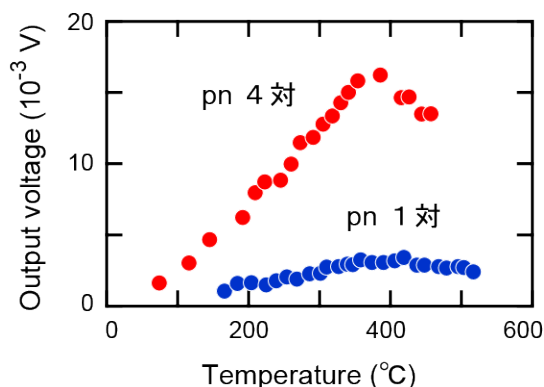


図3  $\text{MnSi}_7$  と  $(\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{Si}_7$  を用いた pn 多結晶接合の温度による起電力の変化。

以上、本研究を纏めると、組成傾斜された  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_y$  試料に温度差を与えて電流を流すと、トムソン効果を含む複雑な熱電応答が現れることを確認した。本研究では、トムソン効果を単離するには至っていないが、今後精度を高めた実験により冷却効果を検証する必要がある。

また、本研究では温度差を必要としない新

たな熱電発電への道を開く有意な証拠が得られた。起電力は従来の熱電発電に比較して数桁小さいが、放熱器が必要ないことから用途は多くあるものと推察される。今後の展開が大いに期待される。

### 引用文献

- (1) G. J. Snyder, E. S. Toberer, R. Khanna and W. Seifert., *Phys. Rev. B* **86** (2012) 045202.
- (2) A. Lahiri, M. Olschewski, O. Hoff, S. Z. E. Abedin and F. Endres, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 1722.
- (3) Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 035804.

### 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)

〔学会発表〕(計 1件)

宮崎 讓、菊池祐太、濱田陽紀、林 慶、Chimney-Ladder 型  $\text{MnSi}_7$  相における遷移金属の微量置換効果、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、東海大学(神奈川県 平塚市)、平成 27 年 3 月 12 日。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/y Miyazaki-lab/>

### 6. 研究組織

(1)研究代表者

宮崎 讓 (MIYAZAKI, Yuzuru)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：40261606

(2)連携研究者

林 慶 (HAYASHI, Kei)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70360625