JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	メゾスコピック系熱電素子における電子-格子系非平衡定常状態の研究
Author(s)	岩崎，秀夫
Citation	科学研究費補助金研究成果報告書：1-4
Issue Date	2009-03-31
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/8465
Rights	
Description	研究種目：基盤研究（C），研究期間：2007～2008，課題番号：19560044，研究者番号：70168558，研究分野：熱電変換，科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成２１年３月３１日現在

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：　2007～2008
課題番号：　19560044
研究課題名（和文）　メゾスコピック系熱電素子における電子-格子系非平衡定常状態の研究

研究課題名（英文）　Non-equilibrium stationary state in mesoscopic thermoelectric devices

研究代表者
岩崎　秀夫（IWASAKI HIDEO）
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：　70168558

研究成果の概要：
代表的な熱電変換素子である Bi、及び（Bi,Sb）2Te3 のマイクロワイヤーの作製法を確立し、ハーマン法に基づき、熱電物性評価装置の開発、評価実験を行った。バルク素子では本題の非平衡定常状態の発現とその物理的機構を明らかにした。また、熱電性能指数と結晶の配向性（結晶の異方性）の関係を詳細に調べ、熱電素子の高性能化のための指針を明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
２００７年度	2,400,000	720,000	3,120,000
２００８年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総　計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：熱電変換
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：熱電変換素子、ハーマン法、非平衡定常状態、電子―格子系

１．研究開始当初の背景

固体内で熱を運ぶ主な担体は、電子と格子(フォノン)である。通常の定常的な熱伝導過程では、電子系と格子系はミクロスコピックな領域で熱平衡に達し、高温部の熱は、担体としての電子やフォノンが散乱、衝突を繰り返しながら低温端へ流れていくと考えられている。しかしながら、実際に固体内のどの程度の領域で真に電子－格子系の間で定常的な平衡状態が実現されているかを実験的に直接検証した例はない。一方、熱電変換素子ではこの現象に関して通常の固体とは異なる状況にある。熱電変換素子は大きなゼーベック係数を持つため容易に大きな温度差を作ることが可能であり、これに直流電流を流すとペルチエ効果により両端で大きな吸熱、発熱が起こる。また、ペルチエ効果は電子系でのみ生じる現象であり、発熱（冷却）された電子の熱エネルギーは、格子を作るイオンと衝突、散乱を繰り返し、格子系へと緩和していく。ここで熱せられた電子は、電場によって強制的に冷却端へと運ばれる。もう一つ重要な点は、ペルチエ熱は電流を流している間は素子の両端で絶え間なく作り続けられることである。この様なことを考慮すると、熱電変換素子では、ペルチエ効果によっ

て電子系と格子系の間に非平衡な定常状態を作ることが本質的に可能であることが分かる。研究グループで開発したハーマン法では電子温度、格子温度を同時にかつ独立に測定できる。この装置を使うことによって熱電現象として基本的な現象であるペルチエ効果において発現しうる電子系と格子系の間の非平衡状態の観測が可能となる。また、このような研究は固体内で起こる非平衡現象の基礎的なものとして物理的にも興味深い対象である。

２．研究の目的

本研究は、うえで述べた考え方、研究経過に基づいてこの種の研究に最適な系であるメゾスコピック系熱電変換素子を対象物質として、電子ー格子系の間の熱の緩和過程を含めて、そこで発現する非平衡定常状態に関する現象の実験的な解明を目的として行われるものである。特に非平衡状態が観測される領域は、素子の基本的な熱電物性（ゼーベック係数の大きさ、電子熱伝導度と格子熱伝導度の割合など）に依存すると予想されることから、幾つかの物質のメゾスコピック系細線素子を取り上げる。最近の研究でナノスコピック系の熱電変換素子では大きな熱電性能が実現することが明らかになりつつある。これは次元性を変えることによって電子系の状態密度を制御し、ゼーベック係数を増大させることによることが一つの原因となっており、これは同時に非平衡現象の実験にとって有利なことを意味する。また、研究代表者の行ったマイクロワイヤーアレイ素子を用いた研究では多結晶バルク素子と比べて 2.6 倍の性能指数の向上が達成されている。（これまでに受けた研究費とその成果等の項参照）有望視されているメゾスコピック系熱電変換の実用化との関連も含めて、本研究ではメゾスコピック系の熱電変換素子を対象物質として取り上げる。

３．研究の方法

本研究課題を推進するために為すべき事柄は、以下のように概略的に整理される。研究の第一段階として室温から液体ヘリウム温度までの広い温度領域で、メゾスコピック系細線素子に対応できる評価装置を完成させること、対象とするメゾスコピック細線素子を作製すること、これらの素子に対して開発した評価装置用い電子温度、格子温度測定を含めた熱電物性全般を評価し、実験結果を整理、検討する。このうち、試料作製、物性測定の一部は研究協力者（研究室大学院学生）の援助の下で行う。

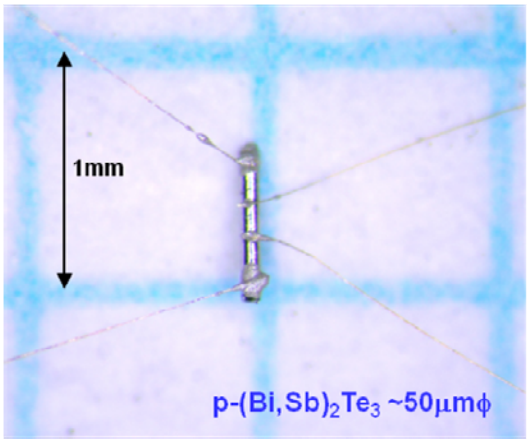
初年度においては、評価装置の作製、特に極低温領域への拡張、性能指数にかかる種々熱電物性を微細な素子に対して評価可能にすることがポイントである。第二年度においては、ビスマス、及びビスマス-テルル系の単体のマイクロワイヤー作製法を確立し、測定、解析を通して非平衡現象の考察を行うことになる。

４．研究成果

・マイクロ素子作製法の確立

本研究に先立って行われていたビスマスのマイクロワイヤーアレイ素子を最初の検討材料とし、このアレイ素子からマイクロワイヤー単体を抽出することを行った。数十ミクロンから数ミクロンの径をもつ単体のマイクロワイヤーについて性能指数を始めとした熱電物性を室温方液体ヘリウム温度の広い温度範囲で評価できる装置を開発した。ここで行ったビスマスは残念ながら無次元性能指数が室温で高々0.4 程度しかないため、実用化材料での評価がどうしても求められることになる。その観点から、ビスマス-テルル系（(Bi,Sb)2Te3, Bi2(Se,Te)3 など）に対象を拡大しマイクロワイヤーの作製を行った。これらの材料は、ビスマスでは 300℃以下であった融点が 600℃程度になるため、ビスマスで使ったガラスが使えないという問題が生じる。それを解決するために根本的に異なる方法を採用した。即ち、内径 3mmφ程度のパイレックスガラス管内に原料となる(Bi,Sb)2Te3 の粉末を入れ、酸化防止のための Ar ガスによるガス置換を行った後加熱、粉末が融解したことを確認してからガラス管ごと引き伸ばす方法採用した。この方法で、数十ミクロン径程度（最小で 20 ミクロン径）の細線素子が安定的に作製可能となった。

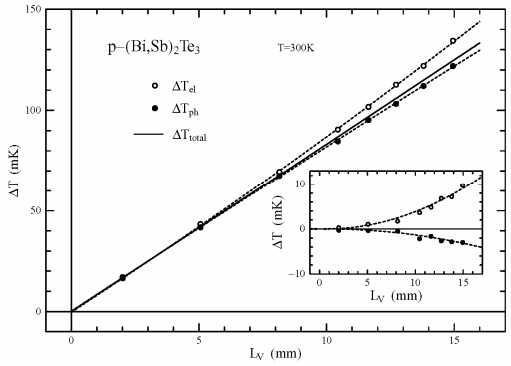
作製したマイクロワイヤーの一例を示す。ハーマン法では、電流電圧端子を付けさえすれば性能指数の評価が可能であるという優位性がある。



・バルク素子での非平衡状態の観測と物理的機構の解明

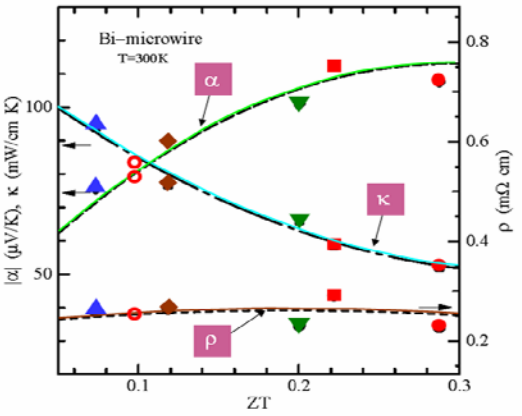
ビスマス-テルル系熱電変換材料の断面積 1㎟、長さ 15㎜ のサイズをもつバルク素子に

おいて、電子温度、格子温度にかかる温度分布の同時測定に加えて、性能指数、電気抵抗率、熱伝導率、ゼーバック係数といった基礎的な物理量の測定を素子内の位置依存性を詳細に測定し、ペルチエ効果で加熱・冷却が起こるエッジ付近で電子温度、格子温度が異なる現象を観測した。一方、試料の中心付近では両者は同じ値を示し、そこでは平衡状態が実現していることが明らかとなった。この現象を熱電子と格子（イオン）の間の衝突のモデルで解析し、熱せられた電子がもつ熱エネルギーの格子へのエネルギーの受け渡しと考えて定性的に説明可能であることを示した。なお、この材料では、格子熱伝導と電子熱伝導の寄与が分かっているのでそのデータを使って電子系、格子系全体としての温度分布が計算でき、結果は直線的な温度分布が得られることから実験結果は首尾一貫したものであることも確認している。
電子温度、格子温度測定の測定結果を下に示す。



・マイクロワイヤーにおける異方性と性能指数

測定に用いたビスマス、ビスマス-テルルのマイクロワイヤーについて、性能指数とマイクロワイヤー内の結晶の異方性の関係について実験結果をもとに検討を行った。特にビスマスについては性能指数、熱伝導率、ゼーベック係数、電気抵抗率について系統的に調べることができた。結果は大きな性能指数を示す素子では、大きなゼーベック係数、小さな熱伝導率が、小さな性能指数を示す素子では小さなゼーベック係数、大きな熱伝導率が観測され、以前報告のある単結晶のデータと比較することによりマイクロワイヤーにおいては単結晶化が容易に起こり、ポストアニールなどにより結晶の方向を制御すれば高性能な素子を再現良く作成出来ることを示した。ビスマスに対して得られた性能指数と電気抵抗率、熱伝導率、ゼーベック係数の相関を表す実験結果を右上に示す。
その後行った(Bi,Sb)2Te3 についても電気抵抗率のデータを検討すると同様のことが起こっていることも推察された。作製されたマ



イクロワイヤーにおける性能指数の最高値は室温で 0.91 となり、通常のバルクの素子と同程度の素子が作成出来ていることも明らかになった。後者については今現在マイクロワイヤーを元にして単結晶化に成功し更に高性能な素子開発へと進展しているところである。

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　4 件）

① Evaluation of thermoelectric properties in Bi- microwires by the Harman method, H. Iwasaki, H. Morita and Y. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 3576-3580. 査読有

② ハーマン法によるメソスコピック系熱電変換素子の熱電物性評価、岩崎　秀夫、日本熱電学会誌　第４巻、No.３（2008年2月）11-18. 査読有

③ The effect of Eu-substitution on thermoelectric properties of $SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_3$, K. Kato, M. Yamamoto, S. Ohta, H. Ohta, K. Koumoto, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, and H. Iwasaki, J. Appl. Phys. 102 (2007) 116107-1-3. 査読有

④Thermoelectric properties of $Hf_{1-x}Zr_xTe_5$ polycrystals with high density, H. Iwasaki, T. Sato, Y. Ohno and K. Hasumi, Proc. 26th Int. Conf. on Thermoelectrics, (2007) PA-32-1-3. 査読有

〔学会発表〕(計　8件)

①Bi-Te 系細線素子の作製と熱電性能評価, 岩崎秀夫, 松並博之, 鴇田雅也、第 69 回応用物理学会学術講演会(2008 年 9 月 3 日、中部大学)

②Evaluation of thermoelectric properties in mesoscopic materials by inmpoved Harman method, H.Iwasaki, H.Matsunami, H. Morita and Y.Hasegawa, 27th Int. Conf. on Thermoelectricity,(2008 年 8 月 3～7 日,Corvallis, USA) (Invited)

③斜方晶構造を持つ$(Bi,Sb)_2S_3$の低温熱電物性、川本祐介, 大木新一, 星山貞雄, 岩崎秀夫、第 56 回応用物理関係連合講演会 (2008 年 3 月 31 日、筑波大学)

④Accurate evaluation of thermoelectric properties in mesoscopic materials by the Harman method, H. Iwasaki, 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (invited) (2007,November 11-14, Shanghai, China)

⑤熱電変換材料の物性測定について、岩崎秀夫、第 68 回応用物理学会学術講演会(2007 年 9 月 7 日、北海道工業大学)

⑥Bi マイクロワイヤーの熱電性能指数、松並博之, 岩崎秀夫, 森田寛之, 長谷川靖洋、第 68 回応用物理学会学術講演会(2007 年 9 月 6 日、北海道工業大学)

⑦$Zr_{1-x}Hf_xTe_5$ 多結晶素子の作製と熱電物性、荷見賢治, 佐藤智哉, 大野陽平, 岩崎秀夫、第 68 回応用物理学会学術講演会(2007 年 9 月 6 日、北海道工業大学)

⑧Thermoelectric Properties of Hf1-xZrxTe5 polycrystals with high density, H. Iwasaki, T. Sato, Y. Ohno and K. Hasumi, 26th Int. Conf. on Thermoelectricity,(2007 年 6 月 3～7 日, 韓国・済州)

〔図書〕(計　1件)

熱電変換技術ハンドブック

第 2 章第 6 節-3　ハーマン法, エヌ・ティー・エス㈱, 2008

岩崎　秀夫 (共著), 354-363

６．研究組織

(1)研究代表者

岩崎　秀夫 (IWASAKI HIDEO)

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：70168558

(2)研究分担者

(3)連携研究者