

池部研究室 吉田 昌浩

§はじめに

熱電変換とは、二つの異なる導体の接点に電流を流すとき、ジュール発熱以外にその接点でペルチェ効果による熱の発生又は吸熱が起こる現象を言う。この原理を応用したデバイスが熱電冷却素子である。

熱電冷却素子において、次式で定義される性能指数 Z の値が大きい程優れた冷却特性を示す。

$$(性能指数) Z = S^2 / (\rho \cdot k)$$

S : ゼーベック係数
 ρ : 電気抵抗率
 k : 熱伝導率

熱電冷却素子は n 型半導体と p 型半導体を対にして組み合わせた π 型素子を使用するのが普通である。150 K 以下の低温域において動作させる場合、 n 型材料に通常 BiSb 合金が用いられている。しかし、これと対になるべき低温領域で有効な p 型材料はいまだに見いだされていない。そこで超伝導体の、臨界温度以下ではペルチェ効果は生じないが吸熱の損失となるジュール熱も発生しない、という特徴を利用し、超伝導体を直接冷却に寄与しない passive 材料として用いることが提案された。

本研究では、低温で高い性能指数を示すと報告されている $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の単結晶を作製し、これと Ag を 10% 添加した酸化物超伝導体 $\text{YBCO}+\text{Ag}_2\text{O}10\text{wt.}\%$ ($T_c=90\text{K}$) を組み合わせた熱電冷却素子を作り、液体窒素温度付近での冷却の可能性を検討した。

§ 実験と結果

- ・ 水平ゾーンレベリング法による $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の結晶成長

$\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の結晶成長方法で細長い棒状の試料を外部から幅の狭いヒーターで加熱し熔融させ、ヒーターを水平方向に緩やかに移動し結晶を成長させる方法であり、偏析の影響を減少させることができ、組成の均一な結晶を作製できるというメリットがある。この方法で成長させた $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の S , ρ , k の温度依存性を Fig. 1 に示す。また、この結果から計算した性能指数と参考文献のデータを Fig. 2 に示す。我々の作製した試料が文献値より小さくなった原因は炉の温度勾配や成長スピード、熔融ゾーンの幅などの結晶成長の条件が最適ではなく結晶の組成が不均一になったためと思われる。

- ・ π 型素子の冷却特性

n 型半導体には水平ゾーンレベリング法によって成長させた $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 単結晶を、対になる passive 素子には $\text{YBCO}+\text{Ag}_2\text{O}10\text{wt.}\%$ を用いて π 型素子を作製した。素子に使用した $\text{YBCO}+\text{Ag}_2\text{O}10\text{wt.}\%$ の S , ρ , k の温度依存性を Fig. 3 に示す。実際に各設定温度において素子に電流を流し、冷却温度 ΔT を測定した結果を Fig. 4 に示す。 T_c 以上の 95 K では ΔT_{max} が 0.6 K、 T_c 以下の 85 K では ΔT_{max} が 1.3 K で、以下温度の低下とともに ΔT_{max} は小さくなっており、

このことから超伝導体を用いた効果があった事が分かる。また、Fig. 5に各設定温度での最大冷却温度差 ΔT_{max} の理論値と実測値を示す。 ΔT_{max} の理論値は

$$\Delta T_{max} = \frac{1}{2} \cdot Z \cdot T_{cold}^2$$

Z : 素子の性能指数
 T_{cold} : 素子の低温端温度

で与えられる。実測値が理論値の約35%と低い値になっている。これは接触電気抵抗や素子に流す電流がpassive材料の超伝導臨界電流を越えたために生じる発熱が原因と考えられる。最大冷却温度差の報告例のなかには $Bi_{85}Sb_{15}$ と $BiSrCaCuO_x$ を対にして作製した素子で $\Delta T=13.4K$ を得たものもあり、これに比べて本研究で得られた ΔT の値が非常に小さい理由として $Bi_{88}Sb_{12}$ の性能指数が小さいことが上げられる。

今後は、熱電特性を左右する $Bi_{88}Sb_{12}$ の作製時に固液界面の温度勾配を大きくしたり、成長速度を遅くしたり、熔融ゾーンの幅を狭くするといった作成条件の改善や、作成する素子の接触電気抵抗を小さくすることでもっと大きな冷却効果が期待できる。

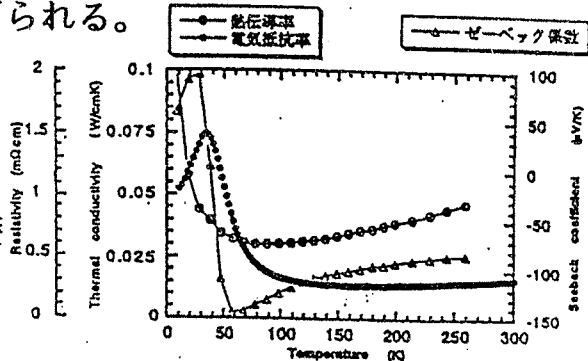


Fig. 1 水平ゾーンレベリング法によって成長させた $Bi_{88}Sb_{12}$ のゼーベック係数、熱伝導率、電気抵抗率の温度依存性

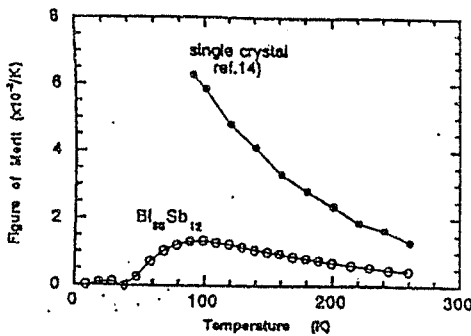


Fig. 2 水平ゾーンレベリング法により成長した $Bi_{88}Sb_{12}$ と文献値の性能指数の比較

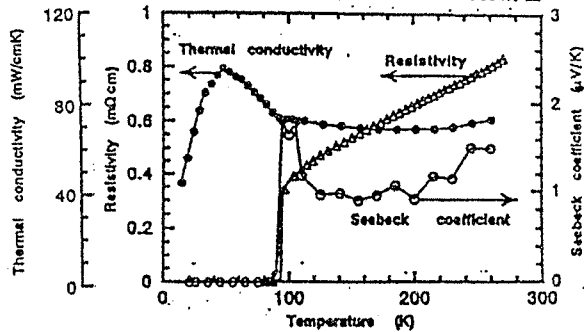


Fig. 3 YBCO+Ag₂₀10wt.%のゼーベック係数、熱伝導率、電気抵抗率の温度依存性

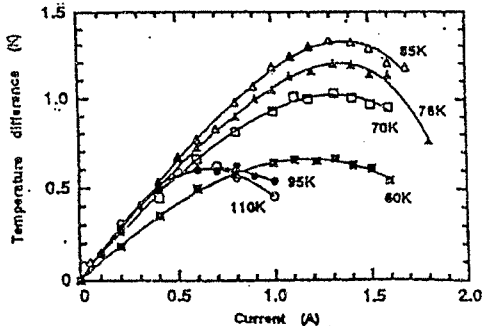


Fig. 4 YBCO+Ag₂₀10wt.%と $Bi_{88}Sb_{12}$ を対としたr型素子の冷却特性

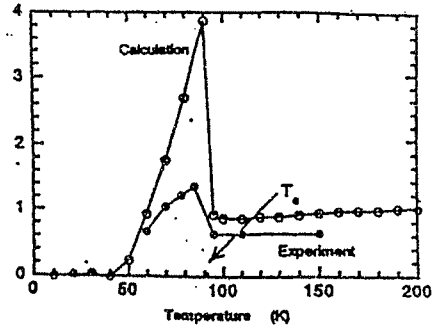


Fig. 5 YBCO+Ag₂₀10wt.%と $Bi_{88}Sb_{12}$ を対にしたr型素子の最大冷却温度 ΔT_{max} の計算値と実測値