

熱のダイオード¹

名古屋大学 理学研究科 寺崎一郎²

熱のダイオードとは、順方向に熱を良く流し逆方向に熱を流さない素子である。一見すると、このような素子は熱力学の第2法則を破りそうに思えるが、異種の物質を接合することで容易に作り出すことができる。我々が試作した熱のダイオードの実際と、今後の展望について述べる。

1 はじめに

エントロピーの流れと粒子の流れは、非平衡状態を基礎づける二つの流れであり、固体中の電子においてはそれぞれ熱流と電流として記述される。良く知られているように電気における整流効果、すなわち順方向には電気を良く通し逆方向には電気を通さない効果は、ダイオードと呼ばれる素子の中で実現している。ダイオードの基本構造は、ホールがドープされたP型半導体と電子がドープされたN型半導体の接合(PN接合)である。PN接合の界面では、化学ポテンシャルは階段状に変化し、それがポテンシャル・バリアとなって整流効果がもたらされる。

一方、熱に対する整流効果、すなわち順方向には熱を良く通し逆方向には熱を通さない効果は、ほとんど調べられていない。そのような物体は、なにやらマックスウェルの悪魔を連想して、熱力学の第2法則を破りそうに思える。たしかに、均一な単一の物質では熱の整流効果を引き起こすことはできそうにない。しかし、ダイオードが2つの異種の物質の接合でできているように、異種の物質を組み合わせることで熱の整流素子を作ることは可能であるだけでなく大変に容易である。その原型は、CuとCuO_xからなる系で1930年代にStarrによってすでに報告されている[1]。

Payrardが提案した熱のダイオードの原理を図1に示す[2]。まず左図にあるように、同じ温度 T_0 で階段状に熱コンダクタンスが変化する2つの物質を考える。物質Aは、高温側で高い熱コンダクタンス κ_H 、低温側で低い熱コンダクタンス κ_L をとり、物質Bはその逆の温度依存性を持つとしよう。右図のように、これら二つの物質ABを接合して一端を高温 T_H 、他端を低温 T_L にして、ちょうど接合部分が T_0 になるようにする。もし物質Aが高温側、物質Bが低温側であれば、ABは全体として高い熱コンダクタンス κ_H を示し、逆に物質Bが高温側、物質Aが低温側であれば、ABは全体として低い熱コンダクタンス κ_L を示すであろう。したがって、温度勾配の向きによって、熱は整流係数 $R \equiv J_f/J_r = \kappa_H/\kappa_L$ 倍だけ順方向に良く流れる。ここで J_f 、 J_r はそれ

¹これは、基研研究会「非平衡系の物理学：非平衡ゆらぎと集団挙動」の報告のための原稿である。

²E-mail: terra@cc.nagoya-u.ac.jp

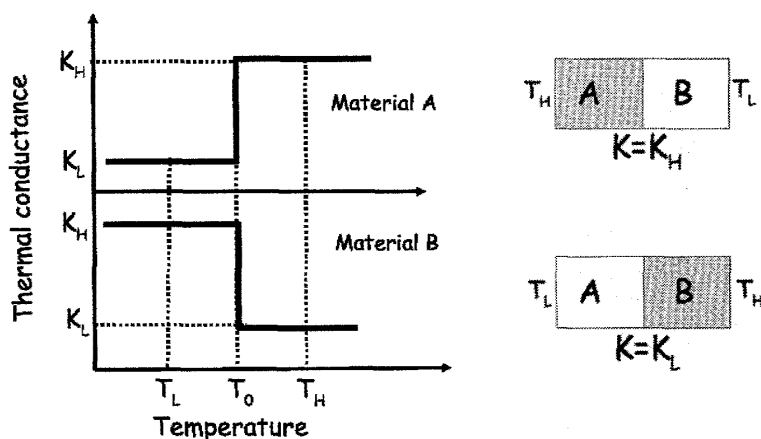


図 1: 熱のダイオードの原理。左は、用いる物質 A、B の熱伝導率の温度依存性。右は物質 AB で作った熱のダイオードが温度勾配の方向によって異なる熱コンダクタンスを持つことを示す。

ぞれ順方向、逆方向の熱流である。熱のダイオードは、格子振動の非線形性を用いることでも作製できることが理論的に指摘され [3, 4]、適切なパラメタを選ぶとその整流係数は 10 を越えうる。実験的には、有機物を蒸着したカーボンナノチューブを用いてその可能性が示されたが [5]、整流係数は 1.07 と小さく、その整流機構も明らかではない。

我々は、Payrard が提案した構造を持つ熱のダイオードを酸化物セラミックスを用いて実際に作製し、その整流係数が最大で 1.43 に達することを見出した [6, 7]。本稿ではその概略を述べるとともに、次世代の熱のダイオードについての展望を述べる。

2 熱のダイオードの作製

図 2(a) に、我々が作製した熱のダイオードとその測定システムを示す [6, 7]。我々が二つの物質として用いたものはペロブスカイト型コバルト酸化物 LaCoO_3 (LCO) と $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ (LSCO) である。前者は 30 K 以上で温度とともに急激に減少する熱伝導率を示し、後者は同じ温度範囲で温度とともにゆるやかに増大する熱伝導率を示す。ここでは、異なる温度依存性の微視的起源を問題にしないが、興味ある読者は文献を参照されたい [8]。この 2 つのセラミックスを銀ペーストで張り合わせた棒状試料を GM 冷凍機のコールドヘッドに貼り付けた。温度計測のため温度計を図の (1) から (4) の位置にとり付け、LCO と LSCO それぞれの熱コンダクタンスをモニターしながら熱流を変化させた。そして試料を上下さかさまにして同じ実験を繰り返した。

そのようにして求めた温度差あるいは熱流から整流係数を求め、温度差の関数として図示したものが図 2(b) である。実験としては、低温側を 40 K に保った状態で、高温側を 100 K としたとき ($\Delta T = 60$ K) に整流係数 1.43 を得た (図の■)。つまり、熱流は順方向の方が逆方向の 43% 余分に流れるという結果を得たことになる。図の□は、LCO と LSCO 試料の熱コンダクタンスをあらかじめ測定しておき、その値を用いて LCO-LSCO 接合素子につく温度を 1 次元のフーリエの法則を仮定して数値的に解くことによって求めた予測値である。実験との一致は極めて良い。以上の結果は、熱のダイオードが設計可能であり、本質的にバルクの効果として取り出せることを

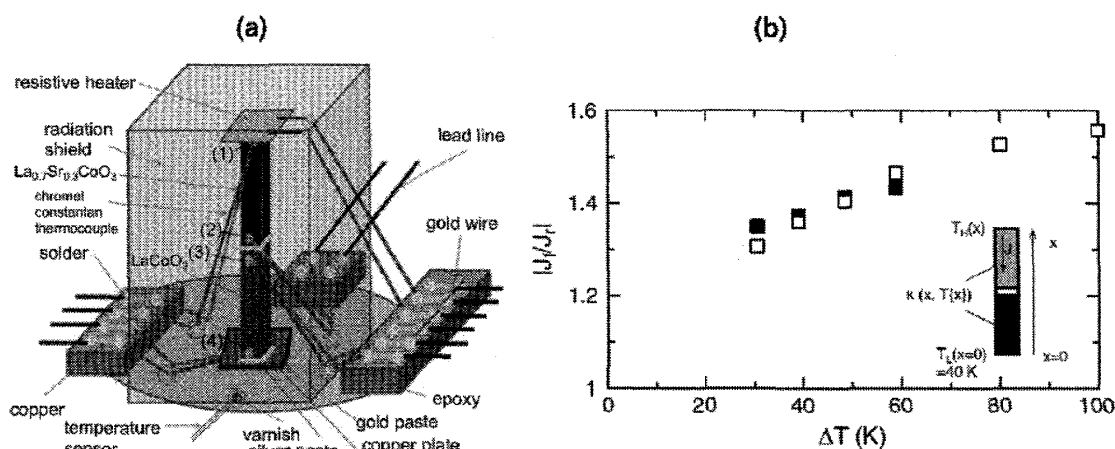


図 2: (a) 我々が作製した酸化物熱整流器の模式図 [7]。 (b) 実験 (■)、および計算 (□) によって求められた整流係数 [6]。

実験的に証明するものである。原理の検証としてだけならば、先行研究 [5] のようなカーボンナノチューブ一本を無理して測る必要はなかったということである。

3 まとめにかえて

電気のダイオードに比べて、熱のダイオードを素子にするには課題が多い。今回作製した素子では、LCO の熱伝導率の急激な温度変化を利用したために動作温度が 100 K 以下となった。産業界で現在求められていることは、室温付近で様々なエレクトロニクス素子から発生する熱を巧みに制御することであろう。その意味では、室温で動作する素子が必要である。後藤らは室温以上で動作する素子の候補として、Al 系金属間化合物を用いた整流器を試作している [9]。また、今回の素子では物質の熱伝導率の温度依存性の違いだけを利用したが、素子の形状を工夫して性能向上を計れる可能性もある。私たちはそのような試みも行っている [10]。

もっとも深刻な問題は、今回の素子では大きな整流係数を得るためには大きな温度差が必要なことである。これは熱伝導率が多かれ少なかれ鈍い温度変化を示すためである。そこで、我々は相転移の前後で熱伝導率が大きく変化する物質を探索した。 Fe_3O_4 はその一例であり、120 K で起きるフェルバイ転移と呼ばれる電荷秩序転移の前後で階段状に熱伝導率が変化する [11]。澤木は、階段上に熱コンダクタンスが κ_L から κ_H へ、 T_c の前後で急激に変化する物質があれば、 T_c 前後でほとんど温度変化しない熱コンダクタンスを持つ物質と接合することにより、整流係数は最大で $\sqrt{\kappa_H/\kappa_L}$ になることを見出した [12]。この場合、温度差は T_c をはさんでいるかぎり、理論上はいくらでも小さく取れる。今後は、このような相転移を積極的に利用した素子の設計と作製を行ってゆきたい。

より微視的な立場から言えば、格子振動や電子やスピンのように「熱」を界面で受け渡すのかという問題は、著者が知る限り良くわかっていない (すくなくとも実験的には)。もしも界面

で未知の熱伝達機構があれば、我々の予想を越える整流効果が見られるかもしれない。電子における界面の問題がトンネル効果やクーロン障壁などの物理を切り拓いたように、熱伝導の界面の問題が新しい物理学の端緒になってくれればと願っている。

謝辞

本研究は、早稲田大学高等研究所助教の小林航氏（現在、筑波大学）との共同研究である。本研究は氏の科学技術振興機構さがけ研究の一部として行われた。また、斎藤圭司、Giulio Casati、Ali Shakouri、David G. Cahill 氏らとの議論が有益であった。

参考文献

- [1] C. Starr, J. Appl. Phys. **7** (1935), 15.
- [2] M. Peyrard, Europhys. Lett. **76** (2006), 49.
- [3] M. Terraneo, M. Peyrard and G. Casati, Phys. Rev. Lett. **88** (2002), 094302.
- [4] B. Li, L. Wang and G. Casati, Phys. Rev. Lett. **93** (2004), 184301.
- [5] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar, and A. Zettl, Science **314** (2005), 1121.
- [6] W. Kobayashi, Y. Teraoka and I. Terasaki, Appl. Phys. Lett. **95** (2009), 171905.
- [7] W. Kobayashi, Y. Teraoka and I. Terasaki, J. Electron. Mater. **39** (2010), 1488.
- [8] K. Berggold, M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, M. Reuther, R. Müller, A. Freimuth, and T. Lorenz, Phys. Rev. B **72** (2005), 155116.
- [9] 後藤弘樹, 三上祐史, 竹内恒博, 第7回日本熱電学会学術講演会予稿集, (2010), p.11.
- [10] D. Sawaki, W. Kobayashi, Y. Moritomo, and I. Terasaki, submitted to Appl. Phys. Lett.
- [11] G. A. Slack, Phys. Rev. **126** (1962), 427.
- [12] 澤木大輔, 修士論文 (執筆中)、早稲田大学先進理工学研究科 (2011).