

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01384

研究課題名(和文) 高圧ひずみを利用した熱・電子輸送の制御と環境親和型熱電材料への応用

研究課題名(英文) Controlling of thermal and electron transport using high pressure torsion and its application to environmental friendly thermoelectric materials

研究代表者

河野 正道 (Kohno, Masamichi)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：50311634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,710,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では重要な半導体材料である、シリコンやシリコンゲルマニウム混合材料に対して、高圧ひずみ加工(高い圧力を材料に加えることで、材料内部の微細な構造を変形させる)を施すことによって、準安定相(通常の構造とは異なる構造)を導入し、その物性を制御することを目的とした。高圧ひずみ加工を行うことにより、材料の熱伝導率や電気伝導率が大幅に変化することを観測したのと同時にその光物性も高圧ひずみ加工による構造変化の影響を受けることが分かった。また理論計算にて準安定相の熱伝導率の予測と物理的な理由を見いだすことも可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高圧ひずみ加工は金属材料の組織を微細化し、その材料強度を向上する手法として以前より用いられてきたが、材料の微細化によって、水素吸蔵合金の高性能化や界面の増加による超伝導材の臨界温度の上昇など、材料の機能性向上にも効果的であることが判明している。本研究では重要な半導体材料である、シリコンやシリコンゲルマニウム混合材料に高圧ひずみ加工を施し、準安定相を導入することで、材料の構造と重要な物性である熱伝導率や電気伝導率の相関を把握したものである。準安定相を制御することにより、従来の材料が有していない新規な物性や機能の発現が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research, silicon and silicon germanium mixed materials, which are important semiconductor materials, are subjected to high-pressure torsion process (the fine structure inside the material is deformed by applying high pressure to the material) to introduce metastable phase in the material. The purpose is to control its physical properties by introducing metastable phases (a structure different from the normal structure). It was observed that the thermal conductivity and electrical conductivity of the material changed significantly by high-pressure torsion process. In addition, it was found that also the optical property of the material is affected by the structural changes due to high-pressure torsion process. We also performed theoretical calculation to predict the thermal conductivity of the metastable phase and to understand mechanism of heat transport of the materials.

研究分野：熱工学

キーワード：高圧ひずみ シリコン 熱伝導率 電気伝導率

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

熱電材料は材料内の温度差から直接電気エネルギーを得られるため実装の多様性に優れており、希薄に分散している膨大な廃熱回収への適用が期待されている。熱電材料の性能は無次元性能指数（以下  $ZT$  値） $ZT = (S^2 \sigma T) / k$  により決定され、ここで  $S$ : ゼーベック係数、 $\sigma$ : 電気伝導率、 $T$ : 温度、 $k$ : 熱伝導率である。式から分かる様に「低い熱伝導率と高い電気伝導率」、「高い電気伝導率と高いゼーベック係数」という互いに相反する物性を要求されることが  $ZT$  値向上への大きな障害である。この問題に対して材料をナノスケールで精密に制御することで、電気伝導率に影響を及ぼすことなく熱伝導率のみを低減する手法が成果を上げており、ナノスケールにおける熱・電子輸送機構の理解とナノ構造制御が  $ZT$  値向上の鍵を握っている。

高圧ひずみ加工（以下 HPT 加工、High Pressure Torsion）は金属材料の組織を微細化し、その材料強度を向上する手法として以前より用いられてきたが、近年、格子欠陥の導入による水素吸蔵合金の高性能化や界面の増加による超伝導材の臨界温度の上昇など、材料の機能性向上にも効果的であることが判明している。またこれまでの予備的な研究から HPT 加工により半導体材料の微細構造および物性を変化させられる実験結果が知られている。

### 2. 研究の目的

本研究ではシリコン材料に対して HPT 加工を施すことによる材料の構造変化（1. 加工回転数や印加圧力が微細結晶のサイズや準安定相の導入量に及ぼす影響など）と熱伝導率や電気伝導率との相関を把握すると同時に、より準安定相の割合が多い材料の創製も試みた。シリコンと同様に重要な半導体材料であるシリコンゲルマニウム混合材料も研究対象として、高圧ひずみ加工を施し、加工条件やシリコンとゲルマニウムの組成比が材料構造および各種物性に及ぼす影響を実験的に検討することも行った。さらに第 1 原理計算も行うことで準安定相のサイズと熱伝導率の相関および熱輸送機構を理解することも目的とした。

### 3. 研究の方法

HPT 加工とは高圧ひずみ加工の一つであり、ディスク状やリング状、粉末試料に高圧力を加えながらねじり加工を行うことにより、試料内に多量のひずみを導入する加工法である。図 1 に HPT 加工の模式図を示す。ディスク状もしくはリング状の試料をアンビル（金型・タングステンカーバイト製）中央部のくぼみにはめ込み、試料に対し上下から圧力（通常 1 GPa 以上）を加えながら下側のアンビルを回転させる。HPT 加工の特徴としては、超高圧下で変形させるため比較的延性の低い材料でも試料破壊を抑えつつ多量のひずみを導入できることが挙げられる。また、粉末試料から加工を行う場合でも必ずしも高温状態にする必要がないため、加熱による反応の進行や材料特性の変化を避けて複合化を行うことが可能である。シリコンを加工する際はシリコンウエハを原材料として直径 5 mm もしくは 10 mm のディスク、シリコンゲルマニウムに対して加工を行う際は、原材料から直径 5 mm のディスク状に超音波カッターで切り出し、HPT 加工を施した。

材料の構造解析は X 線回折法、ラマン分光法を中心に用いると同時に、必要に応じて電子顕微鏡観察も行った。また準安定相の含有量を求める際には、高圧ひずみ加工を施した試料を粉末

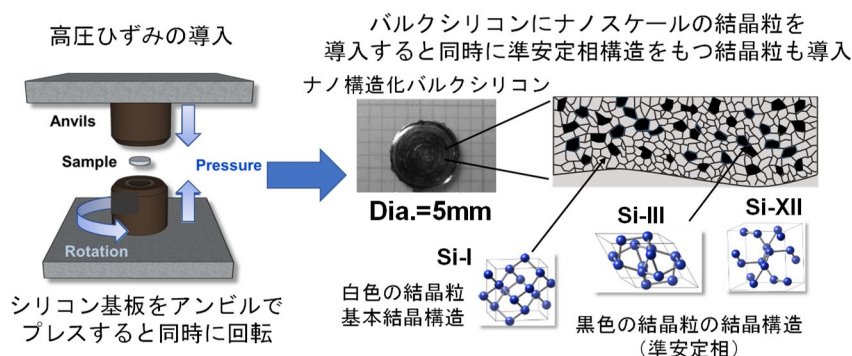


図 1. HPT 加工による高圧ひずみの導入。バルクシリコンに直接ナノスケールの結晶粒（Si-I）と準安定相構造（Si-III, Si-XII）を有する結晶粒を導入することができる。準安定相を導入するには高圧ひずみが必要であるが、一度導入されれば、大気圧下でも安定に存在する。また高温に曝されると準安定相は基本構造（Si-I）に相変態する性質を有するが、シリコン系熱電材料の適用が期待される 200 °C 以下の環境であれば相変態を起こさず安定に存在する。

状にし、全パターン解析 (WPPF; Whole Powder Pattern Fitting) を適用した。熱伝導率はレーザーフラッシュ法、電気伝導率は四探針法を用いた。またシリコンの準安定相のサイズと熱伝導率の相関を把握するために第 1 原理計算も併せて実施した。

#### 4. 研究成果

図 2 にシリコンの HPT 加工 (印加圧力 6 GPa) における回転数と準安定相 (Si-III) の含有量 (vol%) の関係を示す。従来の研究では回転数は最高でも 10 回転程度であったが、今回は最高で 200 回転まで回転数を増加させ、より準安定相の導入量を増加させることを試みた。図より回転数が増加するにつれて、準安定相の含有量も増加することが分かり、200 回転における準安定相 (Si-III) の含有量は約 60% であった。実験としてはより回転数を増加させることは可能であるが、回転数を増加するにつれて、アンビルも徐々に変形し、加工に悪影響を及ぼす可能性があるため、今後はより強固なアンビルの作製も重要と考えられる。

図 3 はシリコンの HPT 加工 (印加圧力 6 GPa) における回転数と比抵抗 (電気伝導率の逆数) の関係である。10 回転の加工を施すと、原材料である単結晶ウエハーよりも比抵抗が上昇した。これは結晶粒の微細化により界面が増加し、キャリア散乱が発生することが原因であると考えられる。一方で、50 回転以上の高い回転数で加工された材料の比抵抗はウエハーより 1~2 桁減少していることが確認できる。理由としては結晶子サイズの飽和することで準安定相 (Si-III) の増加の影響が支配的になっていることが推察される。もともとの構造である Si-I の結晶子サイズは回転数を 50 以上に増加させてもその含有量が飽和するため、回転数を増加させても界面におけるキャリア散乱の効果が増加しないと考えられる。一方で半金属的な準安定相の導入量が増えることで、相対的に材料内における準安定相のキャリア的役割が発現しやすくなるため、比抵抗が低減すると推測される。

図 4 にシリコンの HPT 加工 (印加圧力 6 GPa) における回転数と熱伝導率の関係を示

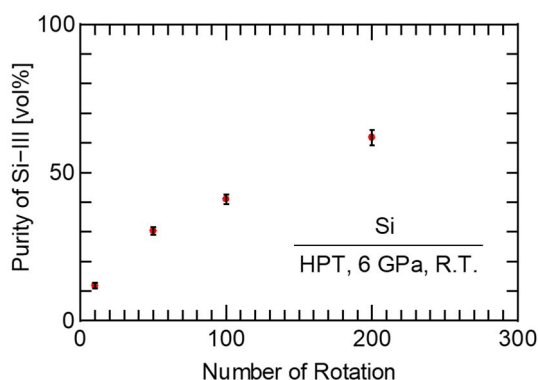


図 2 シリコンの HPT 加工 (印加圧力 6 GPa) における回転数と準安定相 (Si-III) の含有量 (vol%) の関係。

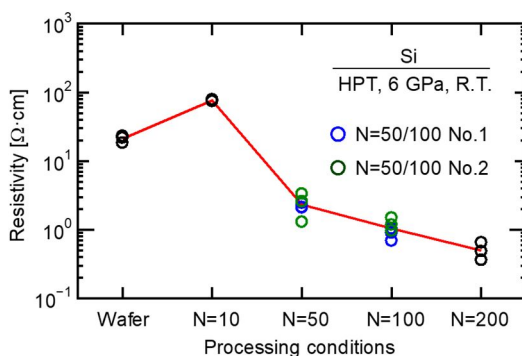


図 3 シリコンの HPT 加工 (印加圧力 6 GPa) における回転数と比抵抗 (電気伝導率の逆数) の関係。

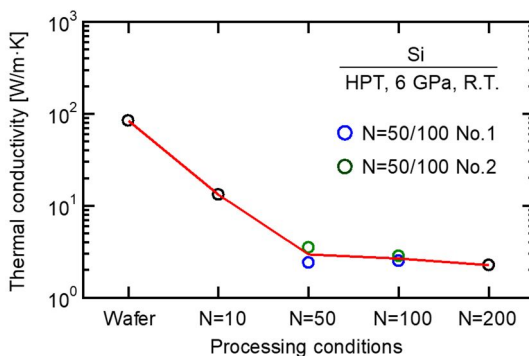


図 4 シリコンの HPT 加工 (印加圧力 6 GPa) における回転数と熱伝導率の関係。

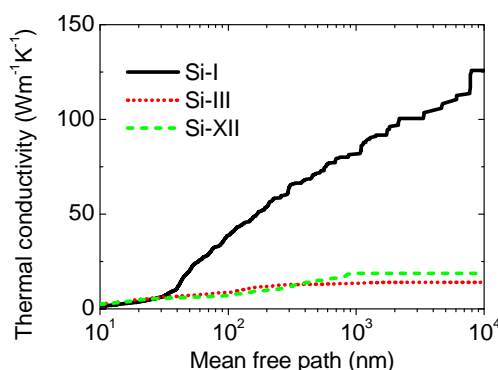
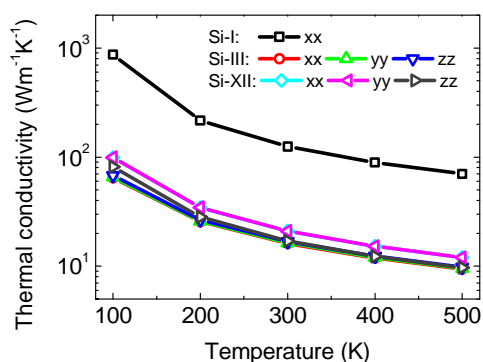


図 5 第 1 原理計算によって求めた、(左)ダイヤモンド構造 (Si-I) および準安定相 (Si-III, Si-XII) の熱伝導率の温度依存性および、(右) 各結晶構造における累積熱伝導率とフォノン自由行程の関係。

す。これまでの研究で Si ウエハーに HPT 加工を施すと熱伝導率が減少することが確認されており、加工により導入された界面におけるフォノン散乱が理由として挙げられている。今回の研究においても同様の現象が観測されているが、回転数を 50 以上に増加させても熱伝導率は  $3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  前後でほとんど変化していない。これは Si-I および Si-III の結晶子サイズが加工回転数を 50 以上に増加させても微細化が進行していないため、界面の影響も大きく変化しなかったものと推測される。

図 5 に第 1 原理計算によって求めた、(左)ダイヤモンド構造 (Si-I) および準安定相 (Si-III, Si-XII) の熱伝導率の温度依存性および、(右)各結晶構造における累積熱伝導率とフォノン自由行程の関係を示す<sup>(1)</sup>。まず、ダイヤモンド構造と比較して準安定相の熱伝導率が一桁程度低いことが分かる。また累積熱伝導率とフォノン自由行程の関係から、ダイヤモンド構造では自由行程が nm から  $\mu\text{m}$  にかけて分布しているのに対して、準安定相では主に nm オーダーであることが分かる。準安定相の低い熱伝導率はフォノン自由行程が短い領域に分布していることに起因していることと考えられる。

#### <参考文献>

1. Cheng Shao, Kensuke Matsuda, Shenghong Ju, Yoshifumi Ikoma, Masamichi Kohno and Junichiro Shiomi, "Phonon transport in multiphase nanostructured silicon fabricated by highpressure torsion", *Journal of Applied Physics*, **129**, 085101, 2021.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Cheng Shao, Kensuke Matsuda, Shenghong Ju, Yoshifumi Ikoma, Masamichi Kohno and Junichiro Shiomi	4. 巻 129
2. 論文標題 Phonon transport in multiphase nanostructured silicon fabricated by highpressure torsion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 85101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0037775	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Bumsoo Chon, Yoshifumi Ikoma, Masamichi Kohno, Junichiro Shiomi, Martha R. McCartney, David J. Smith, Zenji Horita	4. 巻 157
2. 論文標題 Impact of metastable phases on electrical properties of Si with different doping concentrations after processing by high-pressure torsion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 120-123
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2018.08.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Qin-Yi Li, Koki Katakami, Tatsuya Ikuta, Masamichi Kohno, Xing Zhang, Koji Takahashi	4. 巻 141
2. 論文標題 Measurement of thermal contact resistance between individual carbon fibers using a laser-flash Raman mapping method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 92-98
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.carbon.2018.09.034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yoshifumi Ikoma, Terumasa Yamasaki, Takahiro Shimizu, Marina Takaira, Masamichi Kohno, Qixin Guo, Martha R. McCartney, David J. Smith, Yasutomo Arai, Zenji Horita	4. 巻 169
2. 論文標題 Formation of metastable bc8 phase from crystalline Si <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.5</sub> by highpressure torsion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Characterization	6. 最初と最後の頁 110590
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matchar.2020.110590	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 河野正道, 櫻藤瑞紀, 松田賢亮, Shenghong Ju, Chen Hao, S. Harish, 生駒嘉史, 有田誠, 塩見淳一郎, 堀田善治, 高田保之
2. 発表標題 HPT 加工によって準安定相を導入したシリコンの熱電特性
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム講演論文集
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. KOHNO, M. KASHIFUJI, K. MATSUDA, H. SIVASANKARAN, Y. IKOMA, M. ARITA, Shenghong JU, J. SHIOM, Z. HORITA, Y. TAKATA
2. 発表標題 THERMAL AND ELECTRICAL PROPERTY OF SILICON WITH METASTABLE PHASES INTRODUCED BY HPT PROCESS
3. 学会等名 16th UK Heat Transfer Conference (UKHTC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田賢亮, 櫻藤瑞紀, SHENGHONG Ju, SIVASANKARAN Harish, 生駒嘉史, 有田誠, 塩見淳一郎, 堀田善治, 高田保之, 河野正道
2. 発表標題 HPT加工を施した半導体材料の熱・電気特性
3. 学会等名 第10回「マイクロ・ナノ工学シンポジウム」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Kashifuji, K. Matsuda, Shenghong Ju, S. Harish, Y. Ikoma, M. Arita, S. Muneto, J. Shiomi, Z. Horita, Y. Takata, M. Kohno
2. 発表標題 Thermal and Electrical Properties of Semiconductor Materials Processed by High Pressure Torsion (HPT)
3. 学会等名 The Second Pacific Rim Thermal Engineering Conference (PRTEC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sivasankaran Harish Yoshifumi Ikoma, Yasuyuki Takata, Zenji Horita , Masamichi Kohno
2. 発表標題 Thermal Conductivity Reduction of Bulk GaAs using Giant Strain
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 シヴァサンカラン ハリッシュ, 川脇秀一, 三浦飛鳥, 生駒嘉史, 高田 保之, 堀田善治, 塩見淳一郎, 河野正道
2. 発表標題 高圧ひずみを付与された半導体材料の熱・電気輸送特性
3. 学会等名 第55回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河野正道, 櫻藤瑞紀, Shenghong Ju, Chen Hao, Sivasankaran Harish , 生駒嘉史, 高田保之, 堀田善治, 塩見淳一郎
2. 発表標題 準安定相を導入したシリコンの熱・電気輸送特性
3. 学会等名 第39回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河野正道, 櫻藤瑞紀, シヴァサンカラン ハリッシュ, 生駒嘉史, 高田保之, 塩見淳一郎, 堀田善治
2. 発表標題 高圧ひずみを付与されたシリコンの熱・電気輸送特性
3. 学会等名 日本機械学会九州支部 北九州講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松田 賢亮
2. 発表標題 高圧ひずみ加工を施したシリコン材料の熱・電気輸送特性
3. 学会等名 日本機械学会 九州支部 九州学生会第50回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高井良真里奈, 生駒嘉史, 河野正道, 尾崎由紀子, 荒井康智
2. 発表標題 高圧ひずみを利用したSiGeの準安定相形成と電気的特性
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演(第167回)大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高井良真里奈, 生駒嘉史, 永廣怜平, 塩見淳一郎, 河野正道, 尾崎由紀子
2. 発表標題 粉末および粉末焼結半導体材料高圧ひずみ加工材の電気的・光学的特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度 秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高井良真里奈, 生駒嘉史, 荒井康智, 河野正道, 尾崎由紀子
2. 発表標題 高圧巨大ひずみ加工によるSi リッチSiGe の準安定相形成
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 吉田圭吾, 高井良真里奈, 生駒嘉史, 河野正道, 尾崎由紀子
2. 発表標題 高压ねじり加工によるSiの準安定相形成と結晶粒微細化
3. 学会等名 2021年度日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部・合同講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	塩見 淳一郎  (Shiomi Junichiro)  (40451786)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授   (12601)	
研究分担者	生駒 嘉史  (Ikoma Yoshifumi)  (90315119)	九州大学・工学研究院・助教   (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	Arizona State University		