

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289236

研究課題名(和文) 微細電子構造に起因する異常電子熱伝導度の制御指針の構築と高性能熱流制御材料の創製

研究課題名(英文) Development of high-performance thermo-functional materials using the unusual thermal conductivity caused by fine electronic structure

研究代表者

竹内 恒博 (Takeuchi, Tsunehiro)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00293655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：フェルミ順位近傍の数百meV程度の領域における電子構造に、特徴的なエネルギー依存性を有する材料を用いることで、一般的な材料では観測されない電子熱伝導度の温度依存性を得た。また、同時に、格子熱伝導度が小さいことを条件として、電子熱伝導度により観測される熱伝導度を制御した。そのような材料群を用いて、試料内を流れるに顕著な方位依存性を有する熱ダイオードの作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Unusual electron thermal conductivity was realized by use of fine electronic structure in the energy range of a few kBT centered at the chemical potential. With employing the condition of small lattice thermal conductivity, we obtained materials possessing the unusual heavier of electron thermal conductivity. We also construct thermal diodes using such materials of unusual electron thermal conductivity with additionally employing materials possessing thermal conductivity moderately varying with temperature due to the lattice contributions.

研究分野：金属電子論, 熱電材料

キーワード：熱ダイオード 熱スイッチ 熱電材料 電子熱伝導度 格子熱伝導度 電子構造 電子輸送現象 フォノン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

廃熱を必要な箇所に運び有効利用する考え方(熱マネジメント)が注目されている。熱ダイオードは熱マネジメントにおいて中核的な役割を果たすことが期待される。

一般的に固体内を流れる熱流密度 J_Q は、固体の熱伝導度 κ を用いてフーリエの法則 ($J_Q = -\kappa \nabla T$) で記述される。フーリエの法則を参照する限り、温度勾配 $|\nabla T|$ の大きさが同じであれば、 J_Q は熱が流れる方向により変化することはない。しかし、異なる熱伝導率の温度依存性を示す2種類の材料を組み合わせることで、方向により熱流の大きさが変化する熱ダイオードを創成可能である。(M. Peyrard: EPL **76**, 49-55 (2006).)

2009年には、理論的に提案された熱整流効果が実験で観測できることが報告された。

(W. Kobayashi *et al.*: APL **95**, 171905 (2009).) Kobayashi らにより報告された熱ダイオードは比較的大きな熱整流効果 ($TRR = |J_{QF}| / |J_{QB}| \sim 1.43$) を示したが、その動作温度は 160K 以下の低温であるため、廃熱利用を想定した応用には適していないことは自明であった。

実用化可能な高性能熱ダイオードを創成するためには、廃熱が存在する温度領域において熱伝導度に顕著な温度依存性を示す材料を開発する必要がある。室温以上の高温域では、格子熱伝導度および電子熱伝導度は、ともに顕著な温度依存性を示さなくなる。すなわち、整流効果を室温以上の高温で実現することは極めて難しいと判断される。実際に、現状では、室温以上で動作し、かつ、実用化が見込める性能を示す固体熱整流材料は開発されていない。

2. 研究の目的

本申請研究では、(1) 高効率熱ダイオードを創製するために必要とされる『温度上昇に伴い著しく電子熱伝導度が増大する材料』を実現するための電子構造の条件を明らかにし、(2) その条件を実現するための材料設計指針を構築する。また、(3) 設計指針基が正しいことを実験により実証し、(4) 高性能熱ダイオードを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

本申請研究では、微細な電子構造に起因する異常電子熱伝導度を利用して熱ダイオードと熱流制御デバイスを開発することを目的とする。この目的を達成するために、

- (1) 異常電子熱伝導度を最適化する指針の構築、材料の選定、および、物性測定による指針の正当性の検証
- (2) 構築した指針に基づく高性能熱ダイオードの作製

の2項目を実施した。

4. 研究成果

- (1) 異常電子熱伝導度を最適化する指針の構築、材料の選定、および、物性測定による指針の正当性の検証

昇温にともない、熱伝導度が増大する材料を作製するためには、フェルミ順位近傍に状態密度の落ち込みや、狭いエネルギーギャップがあることが望ましい。主に熱を運ぶ電子は、フェルミ順位から約 $2.5k_B T$ 離れたエネルギー領域に存在するために、上記の条件を満たすことで、昇温に伴い熱伝導に寄与できる電子数が増大し、熱伝導度に顕著な温度依存性が現れる。

上記の条件下では、電気抵抗が大きくなり、かつ、ゼーベック係数が著しく小さくなるはずである。このことを確かめるために、Al-Cu-Fe 準結晶を様々な組成で試料を作製し、ゼーベック係数、電気伝導度、および、熱伝導度の関係を調べた。その結果、電子構造から考察した通り、電気抵抗が大きく、かつ、ゼーベック係数が小さい組成において、電子熱伝導度の温度依存性が最も顕著になることがわかった。

電子熱伝導度の温度依存性が顕著に観察されるためには、格子熱伝導度が小さい必要がある。報告者らは、準結晶材料における準周期性が格子熱伝導度の低減に重要な役割を果たしていることをすでに見いだし、同様の特徴がえられる結晶学的特徴を考察した。その結果、熱電材料などにおいて良く主張される、結晶構造が複雑であること、ラットリングモード(弱く結合した原子の振動)が見られること、あるいは、非調和振動が顕著であることなどにより、著しく低い格子熱伝導度を実現できると考えた。また、その代表例として、原子の結合に異方性を生じやすい(非調和振動が生じやすい)金属-非金属合金を提案した。

上記の提案から、エネルギーギャップが比較的小さく、複雑な構造を有する金属-非金属材料として、 Bi_2Te_3 を選定した。 Bi_2Te_3 の良質な試料を作製し、その熱伝導度を調べたところ、Al 基準結晶には劣るものの、質おから $300^\circ C$ までの昇温で、3倍程度熱伝導が増大することを確認した。

なお、エネルギーギャップが小さいことは、ゼーベック係数の温度依存性(絶対値が室温付近、あるいは室温以下で、昇温に伴い低下する特徴)から確認できる。

上記の特徴を有した半導体や半金属を用いることで、熱伝導度に顕著な温度依存性をもつ材料を容易に見つけられることを証明できたと考えている。

(2) 構築した指針に基づく高性能熱ダイオードの作製

まずは、熱伝導度が室温から 900°C までの昇温で 8 倍以上増大する Al 基準結晶を用いて熱ダイオードの作製を試みた。Al 基準結晶と組み合わせる材料には、高温において熱伝導度が低下することが求められる。そのような特徴を持つ材料として、デバイ温度の高い絶縁体、高温において非調和振動が顕著になる材料、および、規則-不規則相転移を伴う材料の利用を利用した。

デバイ温度が高い絶縁体では、昇温に伴いフォノン散乱に於けるウムクラップ過程が徐々に増大するために、緩やかに熱伝導度が低下する。この特徴を有する材料として Si と Al_2O_3 を利用することにした。それぞれの材料において、 $\kappa_{1000\text{K}}/\kappa_{300\text{K}} = 3.5$ と 4.8 が得られる。また、 CuGaTe_2 はデバイ温度が低いにも関わらず、高温まで熱伝導度の低下が観測され、 $\kappa_{1000\text{K}}/\kappa_{300\text{K}} = 6.9$ を示す。さらに、 Ag_2Te は約 400K に構造変態を示し、高温側では Ag がイオン伝導することが知られている。この特徴により、狭い温度領域において大きく熱伝導度に変化し、 $\kappa_{1000\text{K}}/\kappa_{300\text{K}} = 1.9$ が得られる。構造相変態を伴うと体積変化により試料の形状を維持することが難しくなるが、ごく狭い温度領域で動作する熱整流材料を創製できると考えた。

上記の材料選定指針をもとに、

$\text{Al}_{61.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{12.0}$ 準結晶/Si,
 $\text{Al}_{61.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{12.0}$ 準結晶/ Al_2O_3 ,
 $\text{Al}_{61.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{12.0}$ 準結晶/ CuGaTe_2 ,
 $\text{Al}_{61.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{12.0}$ 準結晶/ Ag_2Te において熱流を測定したところ、顕著な熱整流効果を観測することに成功した。観測された熱整流係数は $TRR = |J_{Q_large}| / |J_{Q_small}| = 1.81, 2.01, 2.20, \text{ および } 1.65$ であった。これらの値は、すでに報告されている固体熱整流材料の TRR としては最大である。また、動作温度が室温以上であることも応用の観点から極めて重要である。

次に、Al 基準結晶を利用した熱整流材料をさらに高性能化するために、構成元素を重元素で置換して格子熱伝導度のみを低減させる取り込みをした。Al-Cu-Fe 準結晶の構成元素である Fe の一部を Re で 0.5at.% 置換した試料では、熱伝導度が測定した全温度領域に亘り低下した。この低下は格子熱伝導度の低下であり、その値を見積もると、Re を含有しない試料の格子熱伝導度の 65% であった。

Re を導入することで格子熱伝導度を低減させた $\text{Al}_{61.0}\text{Si}_{0.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Re}_{0.5}$ 準結晶と CuGaTe_2 を組み合わせた熱整流材料を、高温端 900 K と低温端 300 K に挟み込んで流れる熱流を評価したところ、 $TRR = 2.24$ を得た。同様に、 $\text{Al}_{61.0}\text{Si}_{0.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Re}_{0.5}$ 準結晶と Ag_2Te を組み合わせた熱整流材料では、高温端 543 K と低温端 300 K に挟み込むことで $TRR = 1.71$ を実現した。これらの値は、 $\text{Al}_{61.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{12.0}$ 準結晶を用いた場合の TRR よりも明らかに大きくなっている。

さらに、 Bi_2Te_3 と Ag_2Te からなる熱ダイオードも試作した。300K と 600K に固定した熱浴間に配置することで、 $TRR = 1.5$ を得ることが出来た。残年ながら、Al-Cu-Fe 準結晶を使った際に得られる TRR よりも小さな値しか得られなかったが、エネルギーギャップの狭い熱電材料が熱整流材料の構成材料になり得る可能性を指摘し、その考え方が正しいことを実験的に証明できたことは意義深いと考えている。

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 14 件)

1. Ryo-suke Nakayama, Tsunehiro Takeuchi,
Thermal Rectification in Bulk Material Through Unusual Behavior of Electron Thermal Conductivity of Al-Cu-Fe Icosahedral Quasicrystal
Journal of Electronic Materials **44**, 356-361 (2014).
(査読有)
2. Tsunehiro Takeuchi,
Very large thermal rectification in bulk composites consisting partly of icosahedral quasicrystals
Science and Technology of Advanced Materials **15**, 064804 (1-8) (2014).
(査読有)
3. 竹内恒博,
準結晶の異常電子熱伝導度が生み出す巨大な熱整流効果
固体物理 **50**, 33-41 (2015).
(査読有)
4. Shunsuke Nishino, Masanobu Miyata, Keisuke Ohdaira, Mikio Koyano, Tsunehiro Takeuchi,
Thermal Conductivity Measurement of Liquid-Quenched Higher Manganese Silicides
Journal of Electronic Materials **45**, 1821-1826 (2016).
(査読有)

5. Swapnil Ghodke, Naoya Hiroishi, Akio Yamamoto, Hiroshi Ikuta, Masaharu Matsunami, **Tsunehiro Takeuchi**, Enhanced thermoelectric properties of W and Fe substituted MnSi_7 , *Journal of Electronic Materials* **45**, 5279-5284 (2016).
(査読有)
 6. Akio Yamamoto, Swapnil Ghodke, Hidetoshi Miyazaki, Yoichi Nishino, Masaharu Matsunami, **Tsunehiro Takeuchi**, Thermoelectric Properties of Al-Mn-Si Based C54 Phase Containing Small Amount of C40 Phase *Materials Transactions* **57**, 1055-1059 (2016).
(査読有)
 7. Swapnil Ghodke, Akio Yamamoto, Masaharu Matsunami, **Tsunehiro Takeuchi**, Thermoelectric Properties Higher Manganese Silicide Containing Small Amount of MnSi/Si NanoParticles Ceramics for Energy Conversion, Storage, and Distribution System: *Ceramics Transactions* **225**, 115-122 (2016).
(査読有)
 8. Akio Yamamoto, Koichi Kitahara, Hidetoshi Miyazaki, Manabu Inukai, **Tsunehiro Takeuchi**, The Potential of Maximal ZT-Value for Thermoelectric Materials of $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ HMS Phase by Calculating Electronic Structure *Ceramics for Energy Conversion, Storage, and Distribution System: Ceramics Transactions* **225**, 147-156 (2016).
(査読有)
 9. Satoshi Hiroi, Masashi Mikami, **Tsunehiro Takeuchi**, Thermoelectric Properties of Fe_2VAl -Based Thin-Films Deposited at High Temperature *Materials Transactions* **57**, 1628-1632 (2016).
(査読有)
 10. Satoshi Hiroi, Masashi Mikami, Koichi Kitahara, **Tsunehiro Takeuchi**, Thickness dependence of thermal conductivity and electron transport properties of Fe_2VAl thin-films prepared by RF sputtering technique *International Journal of Nanotechnology* **13**, 881-890 (2016).
(査読有)
 11. Akio Yamamoto, **Tsunehiro Takeuchi**, The Potential of FeVSb Half-Heusler Phase for Practical Thermoelectric Material *Journal of Electronic Materials* **46**, 3200-3206 (2017).
(査読有)
 12. Swapnil Ghodke, Akio Yamamoto, Muthusamy Omprakash, Hiroshi Ikuta, **Tsunehiro Takeuchi**, Thermoelectric properties of p-type Cr doped MnSi_7 prepared by liquid quenching technique *Materials Transactions* **58**, 160-163 (2017).
(査読有)
 13. Y. -X. Chen, Akio Yamamoto, Tsunehiro Takeuchi, Doping effects of Mg for In on the thermoelectric properties of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ bulk samples *Journal of Alloys and Compounds* **695**, 1631-1636 (2017).
(査読有)
 14. M. Sabarinathana, M. Omprakash, S. Harish, M. Navaneethan, J. Archana, S. Ponnusamy, H. Ikeda, **Tsunehiro Takeuchi**, C. Muthamizhchelvi, Y. Hayakawa, Enhancement of power factor by energy filtering effect in hierarchical BiSbTe_3 nanostructures for thermoelectric applications *Applied Surface Science* (2017), in press.
(査読有)
- [学会発表] (計 18 件)
1. **竹内恒博**
Al 基準結晶を利用した熱ダイオードの開発
豊田理化学研究所特定課題研究『巨大負熱膨張制御技術の開発』
2014/10/17 (招待講演)
名古屋大学東山キャンパス, 愛知県名古屋市
 2. **竹内恒博**
高性能熱電材料の開発における粉末冶金の重要性
粉体粉末冶金協会平成 26 年度秋季大会
2014/10/29 (招待講演)
大阪大学吹田キャンパス, 大阪府吹田市
 3. **Tsunehiro Takeuchi**
Development of thermal rectifier using unusual electron thermal conductivity of icosahedral quasicrystals
2015 APS March Meeting
2015/3/2 (Invited)
San Antonio, Texas, USA
 4. **竹内恒博**
室温以上で動作する固体熱整流材料の開発
第 52 回日本伝熱シンポジウム
2015/6/4 (招待講演)

- 福岡国際会議場, 福岡県福岡市
5. 長崎隼也, **竹内恒博**, 石切山守, 木下洋平, 大橋良央, 吉永泰三, 山口剛生
Ag₂Ch(Ch = S, Se, Te)の異常な熱伝導度とそれを利用した熱整流材料の開発
第76回応用物理学会秋季学術講演会
2015/9/13
名古屋国際会議場, 愛知県名古屋市
 6. 北原功一, **竹内恒博**, 石切山守, 木下洋平, 大橋良央, 吉永泰三, 山口剛生
Al-Cu-Fe 準結晶の熱整流特性に対する重元素置換効果
日本物理学会 2015 年秋季大会
2015/9/17
開催大学千里山キャンパス, 大阪府吹田市
 7. **竹内恒博**
Ag₂Ch(Ch = S, Se, Te)で観測される異常な熱伝導度とそれを利用した固体熱整流材料の創製
日本物理学会 2015 年秋季大会
2015/9/17 (シンポジウム招待講演)
関西大学千里山キャンパス, 大阪府吹田市
 8. **Tsunehiro Takeuchi**
Unusual behavior of thermal conductivity observed for icosahedral quasicrystals and approximants
Totayo RIKEN International Workshop on Strong Correlated Electron Systems: Open Space between Heavy Fermions and Quasicrystals
2015/11/19 (invited)
Nagoya University, Nagoya, Aichi.
 9. Koichi Kitahara, **Tsunehiro Takeuchi**
Development of Bulk Thermal Rectifiers using Al-Cu-Fe Quasicrystals
The EMN Thermoelectric Materials Meeting 2016
2016/2/23 (Invited)
Orland, USA
 10. **竹内恒博**
熱伝導度に異常な温度依存性を示す材料を利用した熱ダイオードの開発
第63回応用物理学会春季学術講演会特別シンポジウム『フォノンエンジニアリングの広がり』
2016/3/22 (招待講演)
東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都目黒区
 11. **Tsunehiro Takeuchi**, Y. Kinoshita, Y. Ohashi, T. Yoshinaga, T. Yamaguchi, and M. Ishikiriyama
Development thermal rectifiers using thermoelectric chalcogenide Ag₂Ch (Ch = S, Se, and Te)
The 35th International Conference on Thermoelectrics & The 1st Asian Conference on Thermoelectrics
2016/5/31
Wuhan, China
 12. Satoshi Hiroi, **Tsunehiro Takeuchi**,
Thermoelectric properties of full-Heusler Fe₂VAl-based thin-films
The 35th International Conference on Thermoelectrics & The 1st Asian Conference on Thermoelectrics
2016/5/30
Wuhan, China
 13. 廣井慧, **竹内恒博**
Fe₂VAl 層と重金属からなる多層膜の作成と熱伝導度へ影響
第13回日本熱電学会学術講演会
2016/9/5
東京理科大学葛飾キャンパス, 東京都葛飾区
 14. 西野俊佑, Swapnil Ghodke, 山本 晃生, **竹内恒博**
周期加熱法を用いた MnSi₇ リボン状試料の熱伝導度測定
第77回応用物理学会秋季学術講演会
2016/9/15
朱鷺メッセ, 新潟コンベンションセンター, 新潟県新潟市
 15. **竹内恒博**
異常電子熱伝導度と異常格子熱伝導度を利用した革新的熱利用材料
日本伝熱学会東海支部主催第27回東海伝熱セミナー『エネルギー有効利用のための熱工学的アプローチ』
2016/9/17 (招待講演)
鳥羽シーサイドホテル, 三重県鳥羽市
 16. 廣井慧, **竹内恒博**
Fe₂VAl 系人工超格子の熱伝導度評価
日本金属学会・2016 年秋季 (第159回) 大会
2016/9/22
東京理科大学葛飾キャンパス, 東京都葛飾区
 17. **竹内恒博**
微細電子構造とフォノンの散乱機構を考慮した環境調和型熱電材料の開発
平成28年度液体・非晶質研究会
2017/3/13 (招待講演)
エッサム神田ホール, 東京都文京区
 18. 廣井慧, **竹内恒博**
Fe₂VAl/重金属系人工超格子の熱伝導度低減効果
第64回応用物理学会春季学術講演会
2017/3/14
パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市
- 〔図書〕 (計1件)
1. **竹内恒博** (共著)
異常電子熱伝導度と異常格子熱伝導度の発現機構と熱ダイオードへの応用
『マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技 フォノンエンジニアリング』第

3章, 第4節 (株式会社 エヌ・ティー・
エス, 2017) in press.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内恒博 (TAKEUCHI, Tsunehiro)

豊田工業大学大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 00293655