

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：33924

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14375

研究課題名(和文) バイアス電圧による電子熱伝導度の制御と革新的熱スイッチ材料の創製

研究課題名(英文) Development of thermal switching device working under a bias voltage

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、外場(バイアス電圧)により熱流を制御できる革新的熱スイッチ材料の創製を目指した挑戦的研究を行った。目的の機能を材料に持たせる為に、格子熱伝導度が著しく小さく、かつ、半導体的電子構造を有している材料を用いる必要がある。この要請に合致する材料群としてAg₂S、Ag₂Se、Ag₂Teを選択した。ポリイミドフィルムを2枚のAg₂Sで挟み込む素子を試作した結果、僅か数Vの電圧で最大7%の熱流変化を生み出すスイッチング素子を試作することに成功した。現状では熱流の変化量は小さいが、薄膜化により100程度大きな変化に出来る可能性が高い。

研究成果の概要(英文)：We tried to fabricate a thermal switching device working under a bias voltage. For this purpose, we had to find materials characterized by extremely small lattice thermal conductivity and a electronic structure of typical semiconductor. We realized that Ag₂S, Ag₂Se, Ag₂Te satisfy this condition, and produced a thermal switching device consisting of two Ag₂S sheet of 20 micro-meter in thickness separated by a 60 micro-meter polyimide film. By applying a few volt, we succeeded in observing 4 - 7 % change in thermal conductivity. Although the change in thermal conductivity was too tiny to be utilized, it is naturally suggested that devices with thinner Ag₂S and polyimide layers of a few nm would produces 100 times larger switching effect on heat conduction. We are now in progress in producing such a high-performance thermal switching device.

研究分野：金属物性

キーワード：熱流スイッチ 電子熱伝導度 格子熱伝導度 非調和振動 半導体 周期加熱法 自己発熱合成法

1. 研究開始当初の背景

現代社会を化石燃料の燃焼により得られる熱量のうち、電力などに変換され有効に利用されているエネルギーは 40%程度にとどまっている。残りの 60%は低温廃熱として捨てられている。また、自動車などの内燃機関におけるエネルギー利用効率もまた、40%以下であることが知られている。発電所、工場、自動車、家庭などで発生した熱を、必要とする箇所に運び、有効利用すること（熱マネージメント）が強く望まれている。

固体材料を流れる熱流 j_q は、フーリエの法則 ($j_q = -\kappa \nabla T$) で記述され、温度勾配 ($-\nabla T$) と材料の熱伝導度 (κ) により、その大きさと方向が決定されている。そのため、固体材料中において任意の方向に熱を振り分けることは容易ではない。機械的要素（接触・切断機構）を導入すれば熱の振り分けは可能であるが、システムの巨大化、設置費用、メンテナンス等の問題から、エネルギー効率化のために導入された例はない。代替技術として、流体を用いた熱の輸送が考えられるが、流体の動作温度に制限があることや、ポンプなどの機械要素が必要であることが広範囲に亘る利用を妨げている。固体材料において機械部品なしに熱流の大きさや方向を制御することができれば、その市場価値は極めて高いと判断される。しかし、そのような技術は未だ開発されていない。

研究代表者は、2006年に提案された機構 (M. Peyrard: *Europhys. Lett.* 76, (2006) 49.) を利用して、室温以上で動作し 2 倍以上の整流効果を示す熱ダイオードを創製することに成功している。(T. Takeuchi: *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15 (2014) 064801. 竹内恒博: *固体物理* 50, (2015) 33.) 世界に先駆けて開発した上記の革新的熱輸送材料は、2 倍以上の整流効果 (同じ温度勾配 $|\nabla T|$ でも流す方向により熱流の大きさが 2 倍以上変化する現象) を示すが、残念ながら、広く応用されるに至っていない。全く新しい概念に基づき、性能が格段に向上した革新的熱流制御デバイスの開発が必要であると判断される。

2. 研究の目的

上述した社会的要求に対応するために、本研究では、熱流を任意の方向に振り分けることが可能な革新的熱流制御材料を開発することを最終目標とした。この目的を達成するために、金属や半導体内の電子濃度を電場により制御し、電子濃度の変化を通して電子熱伝導度を著しく変化させる技術を確立する。さらに、電子熱伝導度の変化を目的に応じて最適化する指針を構築し、構築した指針に基づき、実用化可能な革新的熱流制御材料（熱スイッチ材料）を創製する。

3. 研究の方法

電場の印加により熱伝導度を顕著に変化させるためには、利用する材料が以下の 3 つの条件を満たしている必要がある。

- ① 格子熱伝導度が十分に小さいこと
- ② 化学ポテンシャル近傍の電子状態密度が著しく小さいこと
- ③ 化学ポテンシャル近傍において電子状態密度のエネルギー依存性が顕著であること

①の条件により、観測される熱伝導度が電子熱伝導度に支配されるようになる。②の条件により、電場のない状態において電子熱伝導が著しく小さくなる。さらに、③の条件により、わずかな電子濃度の変化に対して電子熱伝導度が大きく増大する効果が生み出される。

上記の 3 つの条件は、性能の高い熱電材料を用いることでも、上記の 3 つの条件を満たすことが可能である。例えば、研究代表者らが近年高性能化に成功した $MnSi_\gamma$ 系熱電材料 (A. Yamamoto, T. Takeuchi (8 人中 8 番目) et al.: submitted to *JJAP* (2015).) や典型的熱電材料である Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 の利用が想定される。熱電材料として良い性能を呈することは、①格子熱伝導度が小さく、かつ、②電子熱伝導が小さく、③状態密度のエネルギー依存性が顕著であることを意味しており、これらは、本研究で提案する熱スイッチ材料に必要な条件と一致する。p 型材料と n 型材料を組み合わせ、キャリア濃度が増大するようにバイアス電圧を印加することで、電子熱伝導度が著しく増大し、結果として、観測される熱伝導度が著しく増大する。

さらに、より、格子熱伝導度が低い材料として Ag_2Ch ($Ch = S, Se, Te$) の利用も想定された。これらの材料では、非調和振動が顕著であるため、格子熱伝導度が $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ にまで低減することができる。さらに都合の良いことに、半導体的な電子構造を有している。

これらの材料を用いることで、コンデンサー型の熱スイッチ素子が動作することを確認するとともに、その性能向上を目指す。

4. 研究成果

上記物質群の中で、性能が最も高くなる可能性が高い、 Ag_2Ch ($Ch = S, Se, Te$) を選択した。まずは、蒸気圧の高い元素が含有されるので、制度良く試料を作る方法を模索した。その結果、自己発熱合成法が、簡便でかつ再現性が高いことを見いだした。ただし、元素置換をする場合には、合成中に元素が拡散し難いので、追加の熱処理を行う必要がある。

作製した試料群に対して、出来るだけ薄くする加工を施した。最も延性の高い Ag_2S 似対して、ローラーを用いた圧延を施すことで、

10~20 μm の厚さの試料を準備することができた。これを、60 μm のポリイミド菱面テープで固定することで、コンデンサー型の熱流スイッチング素子とした。

熱流の測定には、サーモカメラによる温度測定を利用した周期加熱法を用いた。本研究では、この測定装置の開発も行った。測定は、全て 10 Pa 以下の低真空にて行い、ファンクションジェネレータが発生した正弦波の電圧を抵抗チップに作用させることで試料を周期加熱した。

測定の結果、僅か数 V の印可で熱伝導度の変化を観測することに成功した。得られた変化は 4~7%程度ではあるものの、電荷が蓄積される層の厚みが数十 nm 程度であると想定すると試料厚 20 μm の約 1/1000 であり、膜厚を薄くすることにより、100 倍程度の熱伝導度変化が得られるはずである。

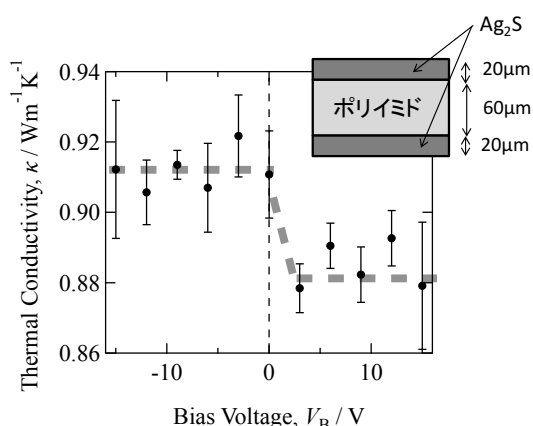


図1 作製した熱スイッチデバイスでの熱伝導度のバイアス電厚依存性。

本研究において、熱流をスイッチングする新しい概念を提案し、その実証研究をおこなった。その結果、熱流スイッチング現象を明瞭に観測することに成功した。この研究成果は、熱流制御の基礎技術を生み出すきっかけになると結論する。

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 6 件)

1. Muthusamy Omprakash, Shunsuke Nishino, Swapnil Chetan Ghodke, Inukai Manabu, Robert Sobota, Masahiro Adachi, Makoto Kiyama, Tsunehiro Takeuchi, Yoshiyuki Yamamoto, Harish Santhanakrishnan, Hiroya Ikeda, Yasuhiro Hayakawa, Low Thermal Conductivity of Bulk Amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Containing Nano-Sized Crystalline Particles Synthesized by Ball-Milling Process, *Journal of Electronic Materials* **47**, 3260-3266

(2018).

2. Satoshi Hiroi, Seongho Choi, Shunsuke Nishino, O. Seo, Y. Chen, O. Sakata, Tsunehiro Takeuchi, Analyzing the Boundary Thermal Resistance of Epitaxially Grown $\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{W}$ Layers by Picosecond Time-Domain Thermo-reflectance. *Journal of Electronic Materials* **47**, 3113-3118 (2018).
3. Shunsuke Nishino, S. Ekino, Inukai Manabu, Muthusamy Omprakash, M. Adachi, M. Kiyama, Y. Yamamoto, Tsunehiro Takeuchi, Thermoelectric Properties of Nanograined Si-Ge-Au Thin Films Grown by Molecular Beam Deposition, *Journal of Electronic Materials* **47**, 3267-3272 (2018).
4. Y.-X. Chen, A. Yamamoto, and T. Takeuchi, Doping effects of Mg for In on the thermoelectric properties of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ bulk samples *J. Alloys Compounds* **695**, 1631-1636 (2017).
5. S. Hiroi, M. Mikami, K. Kitahara, and T. 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 (2016).
6. S. Nishino, M. Miyata, K. Ohdaira, M. Koyano, and T. Takeuchi, Thermal Conductivity Measurement of Liquid-Quenched Higher Manganese Silicides *J. Electron. Mater.* **45**, 1821-1826 (2016).

[学会発表] (計 32 件)

1. (招待講演) 竹内恒博
電子構造, 電子散乱, フォノン分散, フォノン散乱を考慮した高性能熱電材料の開発
長岡技術科学大学 第 4 回ナノ・原子レベル解析セミナー
2018/3/23
2. 西野俊佑, 竹内恒博
アモルファス相を含む Si-Ge 系薄膜の熱伝導率測定
第 65 回応用物理学会春季学術講演会
2018/3/19
3. 竹内恒博, 平田圭介, 松永卓也, 邊韜均
自己発熱合成法により作製した X_2Ch ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{CH}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) の相変態過程と熱電物性, 日本金属学会 2018 年春期

- 講演大会,
2018/3/1
4. 竹内恒博
熱電材料に最適な電子構造・結晶構造と高性能熱電材料の開発
日本表面科学会中部支部研究会(招待講演)
2017/11/24
 5. (招待講演) 竹内恒博
省エネルギー社会のための新機能材料の開拓
南山大学・豊田工業大学連携講演会
2017/11/12
 6. (招待講演) 竹内恒博
1Wm-1K-1 以下の低熱伝導度を呈する Si-Ge 系非晶質熱電材料の開発
第 58 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
2017/11/3
 7. (招待講演) 竹内恒博
廃熱をエネルギーとして有効活用するための材料開発 ~研究開発の問題点と近年の技術進歩~
平成 29 年度日本理化学協会東海ブロック研究会 第 23 回研究発表大会
2017/10/20
 8. 西野俊佑、ムスサミー オン普拉カシュ、竹内恒博
時間領域サーモフレクタンス法を用いた Si-Ge-Au 薄膜の熱伝導率測定
豊田工業大学スマートエネルギー技術研究センター第 10 回シンポジウム
2017/10/13
 9. 西野俊佑、ムスサミー オン普拉カシュ、竹内恒博
 $1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 以下の低熱伝導率を示すアモルファス Si-Ge 薄膜の作製
第 14 回日本熱電学会学術講演会
2017/9/12
 10. ムスサミー オン普拉カシュ、西野俊佑、足立真寛、竹内恒博
Giant reduction of thermal conductivity in amorphous with nano-crystalline P-doped $\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}$ prepared by ball milling process
第 14 回日本熱電学会学術講演会 ()
2017/9/12
 11. 犬飼学、竹内恒博
SnSe と Cu_2Se 中の遷移金属の電子構造
第 14 回日本熱電学会学術講演会
2017/9/11
 12. S. Choi, K. Kurosaki, M. Inukai, F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, and T. Takeuchi
Thermoelectric properties of Al-based ternary chalcopyrites: TAlTe_2 (T = Cu, Ag)
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会
2017/9/7
 13. 西野俊佑, ムスサミー オン普拉カシュ, 竹内恒博
Si-Ge-Au 系ナノ構造薄膜の熱伝導率測定
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会
2017/9/5
 14. Tsunehiro Takeuchi, Inukai Manabu, Muthusamy Omprakash, Shunsuke Nishino
Development of (Si, Ge)-based high performance bulk thermoelectric materials
IUMRS-ICAM 2017, The 15th International Conference on Advanced Materials
2017/8/31
 15. S. Nishino, S. Ekino, M. Inukai, M. Omprakash, M. Adachi, M. Kiyama, Y. Yamamoto, T. Takeuchi
Thermoelectric Properties of Nano-Grained Si-Ge-Au Thin Film Grown by Molecular Beam Epitaxy Method
The 36th International Conference on Thermoelectrics (ICT2017)
2017/7/31
 16. M. Omprakash, S. Nishino, M. Inukai, M. Adachi, M. Kiyama, Y. Yamamoto, T. Takeuchi
Ultra Low Thermal Conductivity of Amorphous $\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35-x}\text{Cu}_x$ Synthesized by Mechanical Alloying Process
The 36th International Conference on Thermoelectrics (ICT2017)
2017/7/31
 17. (招待講演) T. Takeuchi
Development of thermal diodes using Ag_2Ch (Ch = S, Se, Te)
The 9th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena
2017/7/5
 18. (招待講演) 竹内恒博
電子構造, フォノン分散, 散乱機構を考慮した高性能熱電変換材料の開発研究
科学技術交流財団 第 4 回ホイスラー化合物熱電素子材料による廃熱発電研究会
2017/6/7
 19. (招待講演) Tsunehiro Takeuchi
Guiding principle to develop high-performance thermoelectric materials
8th International conference on Electroceramics
2017/5/28

20. M. Inukai and T. Takeuchi
Electronic states of transition metal elements in Si-Ge alloys
The 8th International Conference on Electroceramics
2017/5/31
21. S. Nishino, S. Ekino, M. Inukai, M. Omprakash, T. Takeuchi
Thermoelectric properties of Si-Ge-TM thin film (TM = Au, Cu) grown by molecular beam epitaxy method
The 8th International Conference on Electroceramics
2017/5/31
22. M. Omprakash, S. Nishino, M. Inukai, and T. Takeuchi
Reduction of thermal conductivity in amorphous $\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35-x}\text{Cu}_x$ synthesized by mechanical alloying process for thermoelectric applications
8th International Conference on Electroceramics 2017 (ICE)
2017/5/30
23. (招待講演) Tsunehiro Takeuchi
Development of high performance thermoelectric materials using detailed information about electronic structure and local atomic arrangements
Korean Institute of Metals and Materials
2017/4/27
24. Omprakash Muthusamy, Shunsuke Nishino, Masahiro Adachi, Tsunehiro Takeuchi
Enhancement of thermoelectric properties in amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ synthesized by mechanical alloying process
第 64 回応用物理学会春季学術講演会
2017/3/16
25. 西野 俊佑、浴野 哲史、犬飼 学、ムスサミー オンプラカシュ、竹内 恒博
MBE 法で作製した Si-Ge 薄膜の熱電物性
第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜, 2017/3/15)
26. 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
27. (招待講演) 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
28. 西野俊佑, Swapnil Ghodke, 山本晃生, 竹内恒博
周期加熱法を用いた MnSi_7 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
29. K. Delime-Codrin, T. Takeuchi
Thermoelectric properties of lacunar spinel $\beta\text{-In}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{Zn}_x\text{S}_3$
第 13 回日本熱電学会学術講演会
2016/9/6
30. M. Omprakash, S. Nishino, M. Adachi, T. Takeuchi
Amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ containing crystalline nano-particles prepared by high-energy planetary ball milling
第 13 回日本熱電学会学術講演会
2016/9/5
31. T. Takeuchi, Y. Kinoshita, Y. Ohashi, T. Yoshinaga, T. Yamaguchi, and M. Ishikiriya
Development thermal rectifiers using thermoelectric chalcogenide Ag_2Ch (Ch = S, Se, and Te)
The 35th International Conference on Thermoelectrics & The 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2016)
2016/5/31
32. K. Delime-Codrin, A. Yamamoto, K. Kitahara, S. Hiroi, and T. Takeuchi
Thermoelectric properties of lacunar spinel $\beta\text{-In}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{Zn}_x\text{S}_3$
The 35th International Conference on Thermoelectrics & The 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2016)
2016/5/31
- [図書] (計 1 件)
1. 竹内恒博 共著
フォノンエンジニアリング ～マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技術～ (第 3 章 第 4 節) 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
(株) エヌ・ティー・エス, 2017/9
- [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)

研究者番号 : 00293655