

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：33924

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18961

研究課題名（和文）革新的熱流スイッチングデバイスの創製

研究課題名（英文）Development of a new thermal switching device

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） 4,800,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、社会的な要請が高い、固体内の熱流を電場により制御するための基礎的な知見を集積すると共に、実用化に耐える性能を示す革新的熱流スイッチングデバイスを世界に先駆けて創製することを目指している。

この目的を達成する為に、半導体材料で作製したコンデンサー型のデバイスにおいて、半導体材料の電子濃度をバイアス電圧により制御することで、電子熱伝導度をスイッチングすることを考案した。ただし、格子熱伝導度が小さいことが必要条件となる。

研究の結果、80%程度の熱流変化を得ることに成功し、さらに、これを数百%から1000%にするための指針を構築した。この成果により、研究課題の目的は達成したと言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、熱流れを制御する新しい手法として、格子熱伝導度が著しく小さな半導体材料と絶縁体材料を組み合わせたコンデンサー型デバイスの利用を提案した。本研究では、実際に、提案手法が利用可能であることを実験的に明瞭に証明するとともに、スイッチングに要する時間が極めて短いことを示した。また、材料に工夫を加えることで、数百%の変化が容易にできる見通しを示した。本研究の成果は、熱流制御手法の確立の観点から学術的に高い意義を有している。また、無駄に捨てられている廃熱を有効利用する為の基盤技術となり得る熱スイッチ素子の動作を実証したことにおいて、工学的に（社会的に）高い意義を有している。

研究成果の概要（英文）：In this study, we intended to develop a heat flow switching device as one of the key technologies for heat management leading to low energy consuming, sustainable society. For realizing effective variation of heat flow density, we tried to control the electron thermal conductivity in semiconductors using the electrical field. This strategy requires us to employ semiconductors and insulators possessing extremely low lattice thermal conductivity. We employed nano-crystalline Si-Ge and Ag-S-Se as the semiconducting component. The Si-Ge devices in the shape of capacitor were prepared by means of molecular beam epitaxy method, and the thermal conductivity was measured with time-domain thermo-reflectance method. The prepared devices showed significant variation of electron thermal conductivity with quick response to the bias voltage. The maximum change in thermal conductivity was 80%. Despite that this performance is not sufficient, the validity of proposed mechanism was clearly demonstrated.

研究分野：固体物性

キーワード：熱流スイッチング 格子熱伝導度 電子熱伝導度 バイアス電圧 非調和格子振動

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々の身の回りには、様々な場所に熱が存在する。この熱を活用することは、省エネルギー社会の構築に不可欠であり、「熱マネジメント」という新概念として注目を集めている。熱マネジメントには、遮熱、断熱、蓄熱、熱電変換、熱輸送など様々な技術が含まれている。これらの中で、本研究では、熱流を任意の方向に振り分けることに展開可能な熱流スイッチング技術に注目した。熱を、必要な場所、タイミングに運ぶことができ、効率よく廃熱を回収・使用することが可能になる。

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 (∇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や、その大きさを任意に変化させ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や熱流をスイッチングすることは可能であるが、システムの巨大化、設置費用、メンテナンス等の問題から、実用化された例はない。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。

固体材料のみから構成され、かつ、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。残念ながら、現状では、そのような技術は未だ開発されていない。

2. 研究の目的

本研究では、社会的な要請が高く、波及効果が大きい未開発の技術として、固体内の熱流を電場により制御する革新的熱流スイッチングデバイスを創製することを目指した。その性能を高めると同時に、動作を精密に制御するために、提案する機構における熱流の変化を精密に調べ、基礎的な知見を集積する。また、実用化に耐える性能を示す革新的熱流スイッチングデバイスを世界に先駆けて創製することを目標とした。

3. 研究の方法

半導体中の電子濃度はバイアス電圧を用いることで調整することが可能であり、この技術は、電界効果型トランジスタなどの素子に用いられている。また、コンデンサーの構造を鑑みると、金属や縮退半導体中の電子濃度もまた、電圧により調整できることは明らかである。バイアス電圧により電子濃度を調整し、電子熱伝導度を制御することが、本研究で提案する熱流スイッチング素子の動作原理である。この機構を用いた熱流スイッチング技術を実現するためには、下記の2つの条件を満たす材料を利用する必要がある。

- (a) 化学ポテンシャル近傍で状態密度に顕著なエネルギー依存性を示す
- (b) 格子熱伝導度が著しく小さい

(a)の条件により、電子熱伝導度に顕著なバイアス電圧依存性が生み出される。また、(b)の条件は、電子熱伝導度により生み出される顕著なバイアス電圧依存性が、格子熱伝導度に覆い隠されないために必要となる。

この2つの特徴を合わせ持つ材料群として、本研究では、当初材料として、 $(Ag, Cu)_2Ch$ ($Ch = S, Se$)、および、Si-Ge系ナノ構造化バルク材料を利用した。前者は、非調和振動とイオン伝導によりガラスの半分 ($0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 程度の極めて小さな格子熱伝導度を示す半導体材料である。後者は、ナノ構造化により $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以下の格子熱伝導度を示す半導体材料である。

上記の物質群を有効に利用するためには、まず、電子熱伝導と格子熱伝導度を正確に評価する必要がある。特に、半導体材料である $(Ag, Cu)_2Ch$ ($Ch = S, Se, Te$) に関しては、p型にするための条件とn型にするための条件、さらに、導入できるキャリア濃度等についても評価が必要であると判断する。そこで、上記の試料を作製し、基礎的な物性 (熱伝導度 κ 、電気伝導度 σ 、ゼーベック係数 S) を評価した。なお、電気伝導度とゼーベック係数を評価する理由は、半導体材料の電子熱伝導度は、金属材料で一般的に用いられるピーデマン・フランツ則 ($\kappa_{el} = L_0 \sigma T$, ここで、 $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W} \Omega \text{ K}^{-2}$ はローレンツ数と呼ばれる定数) のみでは電子熱伝導度が評価できず、出力因子 ($S^2 \sigma T$) にも依存するからである。これらの基礎物性の組成依存性を評価することで、デバイスに用いる最適な組成試料を選定した。

バイアス電圧の印加によるコンデンサー型素子の熱流の変化は、周期加熱法および時間領域サーモリフレクタンス法により評価した。本実験では、素子にバイアス電圧 V_p を印加した状態と印加してない状態で、熱流の測定を行った。前者の測定は 10 Pa 程度の低真空で、後者の測定は空気中で行った。

4. 研究成果

電気伝導度 (σ) は、 Ag_2S の S サイトを Se で置換することで著しく増大した。特に、0.4

$\leq x \leq 0.8$ において大きな変化が観測された。この結果は、S と Se の置換量により電気伝導度を調整できることを示している。一方、熱伝導度は、Se 置換量 (x) の増大に伴い徐々に低下し、 $x = 0.4$ で最小となった。さらに x を増大させると、再び増大する傾向にあった。測定した電気伝導度の値を用いて Wiedemann-Franz 則 ($\kappa_{el} = L_0\sigma T$) から室温での電子熱伝導度 (κ_{el}) と格子熱伝導 ($\kappa_{lat} = \kappa - \kappa_{el}$) を概算した。なお、 L_0 の値には、一般的に用いられる $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ を用いた。概算の結果、 Ag_2S の S サイトを Se で置換を行っても、格子熱伝導の大きさは、ほとんど変化しないことがわかった。すなわち、観測される熱伝導度の組成依存性は、概ね、電子熱伝導度の組成依存性から生み出されている。熱伝導度の変化量は 4 倍にも達することから、バイアス電圧の印加による電子濃度の変化がもたらす熱伝導度変化が期待できる。

次に、その利用により最も性能が良くなると期待される $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.3, 0.4$) を用いて図 1 に示すコンデンサー型素子を作製し、周期加熱法でバイアス電圧による熱流変化を評価した。順バイアス方向に電圧を印加した場合、バイアス電圧の増加に伴い熱流は増大している。この結果から、熱流の変化は電子熱伝導度起因することは間違いないと判断される。その変化は 3 V で 10% にも達した。今回は、電源の機能上の制限のため、3 V 以上の電圧を印加することはできなかったが、大きな電圧を印加することで、より大きな熱流の変化が得られると考えられる。

コンデンサー中の電子が蓄積する伝導層の厚みは数 nm から 10 nm 程度と予想される。一方で、測定に用いた $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ の薄帯は 10 μm 程度の厚さを有しており、電子熱伝導度が変化する層と比較して、熱伝導度の変化に寄与しない層の厚みは 1000 倍にもなる。この状況下で 10% の熱流変化が観測されたことから、電圧による熱伝導度の変化は非常に大きく、試料を薄くし多層膜化することで、熱流が極めて大きく変化すると予想される。現状では $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ をより薄くした薄膜を作製する装置を持ち合わせていないため確認することは出来ていないが、10 μm である半導体層 ($\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$) の膜厚を数十 nm 程度まで薄くすることで、少なくとも 1000% を超える熱流の変化が期待できる。また、絶縁体層の厚みを薄くすること、あるいは、誘電率の大きな絶縁体を使用することにより、コンデンサーの静電容量を大きくできるため、同じ電圧においてより大きな変化が観測できると考えている。熱流の変化を大きくするために半導体層、絶縁体層を含めた構造と物性の最適化を行い、10 倍を超える熱伝導度変化の観測を目標としている。大きな熱流の変化を観測することが出来れば、汎用型のセラミックコンデンサーのように多層膜化して用いることで、広く応用されると期待している。

次に、格子熱伝導度が $0.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である非晶質 Si-Ge を極薄電極とした熱流スイッチング素子を分子線エピタキシー法で作製し、熱伝導度のバイアス電圧依存性を時間領域サーモリフレクタンクス法で評価した。絶縁相にはスパッター法で製膜した非晶質 SiO_2 を用いた。

$\text{Si}_{37.5}\text{Ge}_{37.5}\text{Au}_5$ を用いて作製した素子に電圧を印加し熱伝導度測定を行った。図 2 に 40 nm の素子をパルス加熱した際の緩和過程を示す。縦軸は測定用レーザーの反射率の変化から算出した表面温度であり、横軸はパルス加熱からの経過時間を表している。ただし縦軸は加熱後の最大温度で規格化した。200 V の電圧を印加した結果、表面温度の低下速度が明らかに速くなった。表面温度の低下速度が速くなったことは、熱伝導度が大きくなったことを意味している。

図 3 に熱伝導度とリーク電流のバイアス電圧依存性を示す。図 3 (a) の横軸はバイアス電圧、縦軸は緩和曲線から評価した表面温度を表しており、薄膜試料の熱伝導度を反映している。値は $V_B = 0 \text{ V}$ の値で規格化した。図 3 に示す順バイアス方向に電圧を印加した場合、バイアス電圧の増大に伴い熱伝導度が増大している。この結果から熱伝導度の変化は電子熱伝導度起因することは間違いないと判断される。その変化は 50 V で 30% にも達している。一方、逆バイアス方向に電圧を印加した場合、最大で 18% ほど熱流が減少していることが分かる。この原因は、マジョリティ・キャリアと異なるキャリアを導入したことで、キャリアが打ち消しあったことが原因であると考えている。

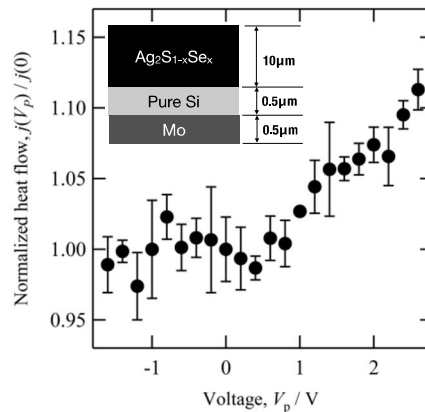


図 1 バイアス電圧による熱流の変化。電圧を掛けていない状態と比較して、僅か 3V で 12% もの熱流変化が生じたことがわかる。

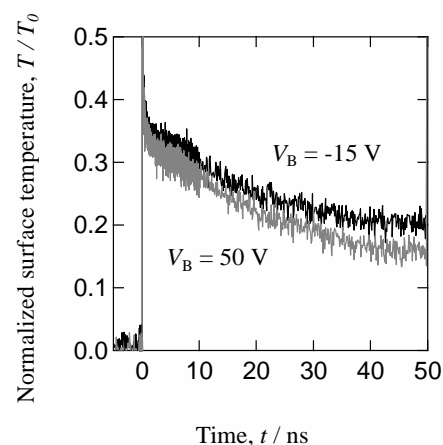


図 2 Si-Ge を用いた素子で、バイアス電圧を変化させることで、素子全体で、約 80% 程度の変化が生じていることがわかる。

バイアス電圧を印加した際に熱伝導度に変化する半導体層の厚みを概算したところ、50 V の電圧を印加した場合に、電荷は界面から約 4 nm 程度の領域に集積していると見積もられた。4 nm は今回使用した半導体層のわずか 10% である。にもかかわらず、熱伝導度が 80% も変化したことになる。半導体層の膜厚を薄くし、多層膜化することで、より顕著な変化を観測できると推察される。

本研究で提案する熱流スイッチング素子の作製において最も重要なことは、格子熱伝導度の小さな縮退半導体と絶縁体を構成材料に用いることである。今回の研究で用いた材料よりもさらに小さな格子熱伝導度を示す材料を用いれば、素子の高性能化が見込まれる。例えば、 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ バルク材料は、熱伝導度が $0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と非常に小さい。この材料を薄膜化し熱流スイッチング素子を作製することが出来れば、Si-Ge 系材料を用いた素子の 2 倍以上の性能が得られるはずである。

電荷を蓄積する界面の数を増やすことも重要である。素子を多層膜化することで熱伝導度に変化する層の割合を増やすことが出来る。また、半導体中に蓄積する電荷の層の厚みが 4 nm 程度であることが分かったため、各半導体の層の厚みを 10 nm で作製することで最も高い性能が得られると考えられる。

本研究では、革新的な熱流スイッチング素子の動作原理を提案し、正しく動作することを検証した。残念ながら 2 年の研究期間では実用化に至までの性能を示すことができなかったが、1000% の熱流変化を生み出すほどの性能を得ることは可能である。このような素子が実証できれば、蓄熱材料や、熱流センサ、熱電発電素子、ペルチェ素子などと組み合わせにより、重要な熱マネジメント技術になると期待できる。

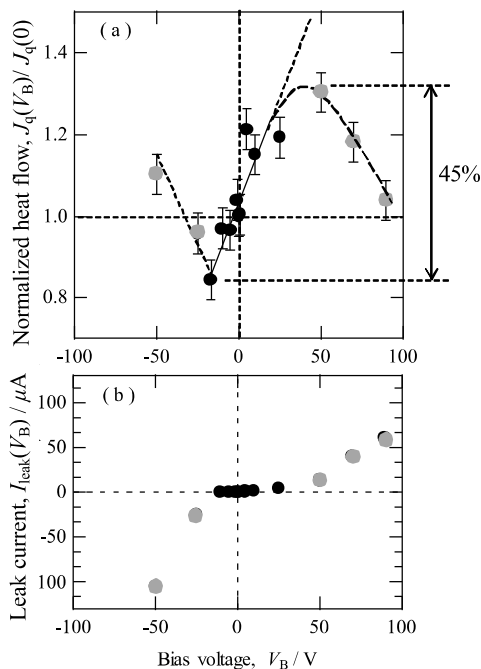


図3 (a) 10ns までの領域を開数でフィッティングすることで得られた熱流のバイアス電圧依存性。(b) リーク電流。低バイアス領域ではバイアス電圧に比例して熱流が変化しているが、リーク電流の発生とともに、変化が消失していることがわかる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 平田圭佑, Saurabh Singh, 松永卓也, 松波雅治, 竹内恒博	4. 巻 16
2. 論文標題 Ag ₂ Ch (Ch=S, Se, Te) の異常な熱伝導度と それを利用した固体熱整流素子の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本熱電学会誌	6. 最初と最後の頁 3-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

1. 著者名 K. Hirata, T. Matsunaga, S. Singh, M. Matsunami, and T. Takeuchi	4. 巻 49
2. 論文標題 High-Performance Solid-State Thermal Diode Consisting of Ag ₂ (S,Se,Te)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2846-2854
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-020-07964-8	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 -

1. 著者名 松永卓也, 平田圭佑, Saurabh Singh, 松波雅治, 竹内恒博	4. 巻 16
2. 論文標題 バイアス電圧で制御する熱流スイッチング素子の創製	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本熱電学会誌	6. 最初と最後の頁 73-76
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 松永卓也, 平田圭佑, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 外部電場で制御する熱流スイッチング素子の作製
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会 (東京工業大学 大岡山キャンパス, 2019/3/9)
4. 発表年 2018年 ~ 2019年

1. 発表者名 Choi Seongho, 廣井 慧, 犬飼 学, Byeon Dogyun, 松波 雅治, 竹内 恒博
2. 発表標題 重元素置換Fe ₂ VAl系超格子薄膜でのフォノン散乱
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会 (東京工業大学 大岡山キャンパス, 2019/3/9)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 竹内恒博
2. 発表標題 省エネルギー社会の構築に寄与する革新的熱利用材料・素子の研究
3. 学会等名 グリーン電子素子・材料研究センター 最終年度シンポジウム (豊田工業大学, 2018/11/2) (招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 平田圭祐, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 Ag ₂ Ch (Ch = S, Se, Te) の異常熱伝導度を利用した熱ダイオードの開発
3. 学会等名 グリーン電子素子・材料研究センター 最終年度シンポジウム (豊田工業大学, 2018/11/2)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 松永卓也, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 革新的熱スイッチ素子の開発
3. 学会等名 グリーン電子素子・材料研究センター 最終年度シンポジウム (豊田工業大学, 2018/11/2)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 松永卓也, 平田圭佑, 崔城豪, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 バイアス電圧で動作する熱スイッチ素子の作製
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2018) (東北大学, 青葉山キャンパス, 2018/9/13)
4. 発表年 2018年 ~ 2019年

1. 発表者名 平田圭佑, 松永卓也, 崔城豪, DogyunByeon, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 Ag ₂ Ch (Ch = S, Se, Te) の相変態過程における熱電物性の挙動
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2018) (東北大学, 青葉山キャンパス, 2018/9/13)
4. 発表年 2018年 ~ 2019年

1. 発表者名 Takuya MATSUNAGA, Keisuke HIRATA, Masaharu MATSUNAMI, Tsunehiro TAKEUCHI
2. 発表標題 Development of a New Heat Flow Switching Device
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 Tsunehiro Takeuchi
2. 発表標題 Development of heat-flow managing devices by use of unusual thermal conductivity of silver chalcogenides
3. 学会等名 Workshop on Thermal and Charge Transport across Flexible Nano-Interfaces (TCTFN2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 松永卓也, 平田 圭佑, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 外部電場で動作する熱流スイッチング素子の作製
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 平田 圭佑, 松永 卓也, Singh Saurabh, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 銀カルコゲナイドを利用した固体熱整流素子の開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Tsunehiro Takeuchi
2. 発表標題 Development of a new heat flow switching device
3. 学会等名 The 38th 4th International & Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Keisuke Hirata, Takuya Matsunaga, Singh Saurabh, Masaharu Matsunami, Tsunehiro Takeuchi
2. 発表標題 Development of high performance solid state thermal diode using Ag ₂ Ch (Ch = S, Se, Te)
3. 学会等名 The 38th 4th International & Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020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
--	---------------------------	-----------------------	----