

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21162

研究課題名（和文）ホウ素同位体濃縮高熱伝導率ヒ化ホウ素

研究課題名（英文）Boron isotope enriched high thermal conductivity boron arsenide

研究代表者

黒崎 健（Kurosaki, Ken）

京都大学・複合原子力科学研究所・教授

研究者番号：90304021

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：ヒ化ホウ素ならびにホウ化シリコンの熱伝導率を研究した。とりわけ、ホウ素の同位体組成と熱伝導率の相関に着目した。海外研究者と連携することで、ヒ化ホウ素の合成をすすめたが、ヒ素の毒性に起因する実験の困難さから、少量の試料の合成はできたが、物性評価に供することができるだけの量を取り扱うことができないという結論に至った。一方、ホウ化シリコンに関しては、シリコンとホウ素が1；6の化合物（SiB6）の合成に成功した。SiB6の基礎物性を網羅的に評価した結果、SiB6が低い熱伝導率と高い硬度を併せ持つ特殊な材料であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回、当初は高熱伝導率材料として期待されているヒ化ホウ素に着目して研究を開始したが、思わぬところからホウ化シリコン（SiB6）の特異物性を発見することができた。具体的には、SiB6が非常に高い硬度と低い熱伝導率を併せ持つことを見出した。SiB6において、その極端に複雑な結晶構造とナノスケールで材料中に高密度に形成される欠陥により、通常はトレードオフの関係にある高い強度と低い熱伝導率が同時に発現した。この特異な特徴をいかして、機械的強度が優れた断熱材料や熱電材料といった機能性材料への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The thermal conductivities of boron arsenide and silicon boride were studied. In particular, we focused on the correlation between the boron isotope ratio and the thermal conductivity. In collaboration with overseas researchers, we have attempted to synthesize boron arsenide, but due to experimental difficulties caused by the toxicity of arsenic, we were able to synthesize a small amount of samples, but were unable to handle a large enough amount to evaluate the physical properties. On the other hand, regarding silicon boride, we succeeded in synthesizing a compound of silicon and boron 1;6 (SiB6), and through comprehensive evaluation of the basic physical properties of SiB6, we found that SiB6 is a strange material that combines low thermal conductivity with high hardness.

研究分野：材料科学

キーワード：ヒ化ホウ素 ホウ化シリコン 熱伝導率

1. 研究開始当初の背景

近年、高熱伝導率材料として、ヒ化ホウ素が注目されている [1]。ヒ化ホウ素の高い熱伝導率の起源は、単純な結晶構造（閃亜鉛鉱型構造）と強固な共有結合に加えて、軽元素（ホウ素）と重元素（ヒ素）の組み合わせによるものとされている [2]。これまで、原子レベルでの欠陥制御や良質な単結晶化により、室温で $1000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を超える超高熱伝導率が達成されている [2]。

（金属中最大の熱伝導率を示す銀の熱伝導率は、室温で $428 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [3]。）

一方、ホウ素の同位体にはホウ素 10 とホウ素 11 があり、天然の同位体組成はホウ素 10 対ホウ素 11 で約 2 対 8 である。物質を構成する原子の質量差は、固体中で熱を伝えるフォノンの散乱要因となる。したがって、ヒ化ホウ素を構成するホウ素の同位体組成を 10 あるいは 11 に濃縮することで、ヒ化ホウ素の熱伝導率の向上が期待できる。なお、ヒ素は単核種元素であり、その安定同位体はヒ素 75 のみである。この点も、ヒ化ホウ素の熱伝導率が高いことの一因となっている。

2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究では、ホウ素の同位体を濃縮したヒ化ホウ素の熱伝導率を評価することで、ホウ素の同位体組成が熱伝導率に及ぼす影響を明らかにするとともに、熱伝導率のさらなる向上を図る。

3. 研究の方法

天然ホウ素ならびにホウ素 10 濃縮ホウ素を出発物質として、固相反応法あるいは熔融法により多結晶ヒ化ホウ素を作製する。熱伝導率は、熱拡散率、比熱、密度から評価する。熱拡散率はフラッシュ法で測定する。同位体組成のみならず欠陥や粒界の影響をも定量的にあらわすとともに、無欠陥・単結晶かつ同位体濃縮を施したヒ化ホウ素の熱伝導率、すなわち、ヒ化ホウ素が取りうる最大の熱伝導率を推定する。

一方、ヒ素の毒性の観点から実験が困難になった場合に備えて、類似するホウ素系化合物についても同様の研究を遂行する。具体的には、ホウ素とシリコンからなる二元系化合物を研究の対象とする。

4. 研究成果

(1) 同位体濃縮ヒ化ホウ素の合成

同位体濃縮ヒ化ホウ素を合成するために、ホウ素 10 あるいはホウ素 11 に同位体組成を濃縮したホウ素を入手した。ヒ素が有毒であるため、毒物専門の化学会社と調整の上、同位体濃縮ヒ化ホウ素の合成の可能性を検討した。並行して、海外研究者と連携することで、ヒ化ホウ素の合成をすすめた。ヒ化ホウ素の毒性に起因する実験の困難さから、多くの負担が生じた。結果、少量の試料の合成はできたが、ヒ素の毒性の観点から、物性評価に供することができるだけの量を取り扱うことができないという結論に至った。

(2) ホウ化シリコンの合成

ヒ化ホウ素の合成研究と並行して、無毒で安価な熱マネジメント材料としてホウ化シリコン

に着目し、試料の合成と熱伝導率の計測に着手した。まず、天然ホウ素を用いて、シリコンとホウ素の 1 ; 6 の化合物を合成した。X 線回折測定の結果から、単相試料が合成できていることを確認した。試料を放電プラズマ焼結することで、熱伝導率測定用の試料を準備した。

(3) ホウ化シリコン SiB_6 の特性評価

今回合成した SiB_6 は、単位格子中に 290 個の原子を含む非常に複雑な結晶構造（斜方晶系の Pnnm 空間群）を有していることを確認した。XRD パターンから計算した格子定数は、 $a = 0.1444 \text{ nm}$ 、 $b = 0.1834 \text{ nm}$ 、 $c = 0.9960 \text{ nm}$ であり、試料の相対密度は 99% であった。熱伝導率は予想に反して非常に低く、室温において約 $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。さらに興味深いことに、ビッカース硬度が 25 GPa と非常に高かった。本研究を通じて、 SiB_6 が低い熱伝導率と高い硬度を併せ持つ特殊な材料であることを見出した。

(4) まとめと今後の展望

ヒ化ホウ素から派生してホウ化シリコンの合成と熱伝導率評価を進めたところ、 SiB_6 が得意な物性を示すことを発見した。具体的には、 SiB_6 が非常に高い硬度と低い熱伝導率を併せ持つことを見出した。通常、高い硬度を有する物質は熱伝導率も高い。なぜなら、高い強度は強固な原子間結合に起因する 경우가多く、強固な原子間結合は高い熱伝導率を導くからである。ところが、 SiB_6 の場合、その極端に複雑な結晶構造とナノスケールで材料中に高密度に形成される欠陥により、通常はトレードオフの関係にある高い強度と低い熱伝導率が同時に発現した。この特異な特徴をいかして、機械的強度が優れた断熱材料や熱電材料といった機能性材料への応用が期待できる。

参考文献

- [1] C. Dames, “Ultra-high thermal conductivity confirmed in boron arsenide”, *Science* **361**, 549-550 (2018).
- [2] J. S. Kang *et al.*, “Experimental observation of high thermal conductivity in boron arsenide”, *Science* **361**, 575-578 (2018).; S. Li *et al.*, “High thermal conductivity in cubic boron arsenide crystals”, *Science* **361**, 579-581 (2018).; F. Tian *et al.*, “Unusual high thermal conductivity in boron arsenide bulk crystals”, *Science* **361**, 582-585 (2018).
- [3] 自然科学研究機構国立天文台編 理科年表 2019.

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 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sora-at Tanusilp, Masaya Kumagai, Yuji Ohishi, Naoki Sadayori, and Ken Kurosaki	4. 巻 16
2. 論文標題 Large anharmonicity and low lattice thermal conductivity of thermoelectric Sn(SbTe ₂) ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Phys. Status Solidi RRL	6. 最初と最後の頁 2100482-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssr.202100482	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 Jiahui Fu, Sora-at Tanusilp, Masaya Kumagai, Yuji Ohishi, and Ken Kurosaki	4. 巻 130
2. 論文標題 Controlled thermal expansion and thermoelectric properties of Mg ₂ Si/Si composites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 035105-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0057137	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 Sora-at Tanusilp, Masaya Kumagai, Yuji Ohishi, Manabu Ishimaru, Naoki Sadayori, and Ken Kurosaki	4. 巻 939
2. 論文標題 Planar defects-induced low thermal conductivity in a superhard material SiB ₆	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Alloys Compd.	6. 最初と最後の頁 168744
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jallcom.2023.168744	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 Sora-at Tanusilp, Masaya Kumagai, Yuji Ohishi, Hideki Furusawa, Motoomi Suwabe, and Ken Kurosaki	4. 巻 24
2. 論文標題 Ultralow Thermal Conductivity of Highly Dense ZrW ₂ O ₈ Ceramics with Negative Thermal Expansion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Adv. Eng. Mater.	6. 最初と最後の頁 2101720
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adem.202101720	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4件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Sora-at Tanusilp, Wanthana Silpawilawan, and Ken Kurosaki
2. 発表標題 Nb-based half-Heusler compounds as advanced thermoelectric materials
3. 学会等名 THERMEC 2021 Virtual Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ken Kurosaki
2. 発表標題 Thermoelectric materials and thermal expansion
3. 学会等名 ACT&SACT2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ken Kurosaki
2. 発表標題 Strategy for improved figure of merit of thermoelectric materials
3. 学会等名 IUMRS-ICA 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ken Kurosaki
2. 発表標題 Thermal expansion coefficient as one of the performance indicators for practical use of thermoelectric materials
3. 学会等名 IUMRS-ICA2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Ken Kurosaki, Yoshiki Takagiwa and Xun Shi	4. 発行年 2020年
2. 出版社 De Gruyter	5. 総ページ数 222
3. 書名 Thermoelectric Materials, Principles and Concepts for Enhanced Properties	

〔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	大石 佑治 (Ohishi Yuji) (20571558)	大阪大学・大学院工学研究科・准教授 (14401)	

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
---------	---------