

# 研究報告書

## 「ナノ構造界面を利用した環境親和型熱電半導体の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 12 月～平成 27 年 3 月

研究者: 塩見 淳一郎

### 1. 研究のねらい

天然資源より得られるエネルギーの大半は排熱として無駄になっており、持続的社会的実現に向けては、熱エネルギーの再利用が大きな課題である。日本が技術を誇る熱電変換材料はその解決に貢献し得るが、エネルギー変換効率と費用対効果が低いことが問題となっている。本研究では、スケールアップ性及び合成の簡易性を念頭に、ナノ結晶構造がランダムに分布・配向したナノ構造化バルク熱電変換素子の開発を行う。具体的には、ナノ構造化材料内に豊富に存在する原子スケール界面でのフォノンや電子の選択的界面散乱・透過を利用して、熱電変換効率の大幅な向上を目指す。また、モジュール化に向けて、素子と熱源に生じる界面熱抵抗の低減も図る。基盤材料としては、産業への展開を念頭に、埋蔵量が多く、安全で、費用対効果の高いシリコン系材料をはじめ、開発する要素技術は近年注目されているハーフホイスラー化合物や鉛カルコゲナイド、熱の総量の観点からニーズの高い中低温材料などを適宜取り扱う。従来の研究においては、ナノ構造化バルク熱電変換材料の開発は経験則に基づいた多次元パラメータ空間探索によって行われることが多かったが、本研究では、環境調和性などの多用な要求に答えるためにも、ナノ構造化バルク材料の性能予測ツールを構築し、原理原則に基づいた材料設計を可能にすることによって、変換効率の飛躍的な向上を図る。特に、制御性が高いにも関わらずナノスケールの物理の知見や理論が不足している格子熱伝導に注目し、微視的な視点からフォノン輸送を解析および計測する手法を確立して融合することによって、界面原子構造を工夫して熱流を制御するフォノンエンジニアリングを実践する。これによって、原理原則に基づく開発手法の有用性を示すことで、材料の探索範囲を広げ、新規の環境親和型熱電材料の創成を狙う。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

ナノ構造界面を利用した熱伝導率の制御を通じて、環境親和型のナノ構造化バルク熱電変換材料の開発を行った。経験則ではなく、フォノン輸送の微視的な物性および制御性に関する原理原則に立脚して材料の設計指針を導出するべく、解析技術、合成技術、物性評価技術を三位一体として開発を進めた。

まず、解析技術において、第一原理から求めた粒界内や界面のフォノン輸送物性を入力として、フォノン・ボルツマン輸送方程式をモンテカルロ法によって解く手法を開発した。はじめに、これを用いて鉛カルコゲナイド単結晶の強い調和性が熱伝導率を低減する機構を明らかにすると同時に、非調和性の強い格子においても高い精度でフォノン輸送物性を解析できることを示した。また、様々な熱電材料の累積熱伝導率を計算し、それぞれをナノ構造化する際に適切なナノ構造の種類を同定した。さらに、合金系の解析にも展開することで合金化による

熱伝導率低減効果の予測を可能にした。異種元素間の相互作用を考慮できるようになったことで、フォノンの界面透過関数が計算できるようになり、界面熱コンダクタンスへの非弾性フォノン散乱の寄与を明らかにした。最後に、以上を統合することによって、ナノ焼結体や析出体の熱伝導率が予測できるようになり、粒径やその分布、界面構造を通じて熱伝導率を制御する設計指針を示した。

以上を受けて、ボールミルによる粉碎やプラズマ CVD によって合成した数 nm～数百 nm のシリコンナノ粒子をプラズマ焼結することによってナノ構造化バルク材料を作製した。その結果、熱伝導率の粒径への依存性は解析から予測されたものと概ね一致し、それによって先行研究のチャンピオンデータと同等の性能指数が得られた。次に、微視的な視点に立った界面の制御を実践するべく、基板を焼結によって接合した2次元モデル界面を作製し、時間領域サーモフレクタンス法によって界面熱コンダクタンスを測定する技術を開発した。温度や表面処理を変えながら界面を接合することによって、界面構造を変化させ、界面熱コンダクタンスとの因果関係を明らかにした。加えて、フォノン解析によって得られた界面熱コンダクタンスとバルク熱伝導率の関係をもとに、界面に酸化膜を局所的に析出させることで大きな熱伝導率低減が見込まれることを明らかにした。最後に、これらを実践することによって、シリコン熱電変換材料の変換効率を向上した。

## (2) 詳細

### 研究テーマA「マルチスケール解析によるナノ構造化熱電材料設計」

#### A-1: 強非調和性材料の熱伝導低減機構

対称性が高い結晶構造を有するにも関わらず、非常に低い熱伝導率を有することで知られる鉛テルルに本計算手法を適用することによって、非調和性が強い特性のフォノンが熱を輸送するフォノンを強く散乱することによって熱伝導率が大幅に低減する機構を定量的に明らかにした。さらに、得られたフォノンスペクトルと非弾性中性子散乱実験の結果と比較することにより、格子が強い非調和性を有する場合においても計算が妥当であることを示した。

#### A-2: 合金の格子熱伝導率

熱電変換材料で多用される置換合金の効果を表現できる解析手法を開発し、シリコンゲルマニウム、マグネシウムシリサイド、鉛カルコゲナイド、ハーフホイスラー化合物に適用した。ハーフホイスラー化合物に関しては、予測した合金効果が共同研究者によって実験で再現され、p 型材料(ZrCoSb)の性能指数が大幅に向上するなどの成果が得られた。

#### A-3: 累積熱伝導率とおよび普遍則

環境親和性の高いシリコン、シリサイド、ハーフホイスラーなどを含む多数の材料について累積熱伝導率(熱伝導率への寄与をフォノンの平均自由行程に対して累積したものを)を計算することによって、熱伝導率低減するための適切なナノ構造のクラス(種類)をそれぞれ明らかにした。また、累積熱伝導率の普遍的な特性にもとづいたスケーリング則を見出し、簡便に代表平均自由行程を見積もる相関式を導出した。これは材料スクリーニングの大幅な簡便化に繋がる。

#### A-4: 界面熱輸送への非弾性フォノン散乱の寄与

第一原理から計算した非経験的な力場をもとに界面を含む系の分子動力学計算を行い、フォノンの界面透過関数を計算することに成功した。その結果、材料によっては界面における非

弾性フォノン散乱の界面熱コンダクタンスへの寄与が支配的になり得ることを明らかにした。

#### A-5: ナノ構造の熱伝導率予測

第一原理にもとづいて計算した結晶のフォノン輸送物性と界面透過関数をボルツマン輸送方程式への入力として、モンテカルロ法によって解くことにより、任意の形状のナノ構造を有するバルク材料の格子熱伝導率が計算できるようになった。これによって、ナノ粒子を焼結して作製されるナノ粒界構造や、ナノ構造を母材中に析出させて作製されるナノ析出構造の微視的な熱伝導率の計算が可能となり、その理論限界値を示すとともに、合金化と併用することでさらなる改善の可能性を示した。また、これによって、界面コンダクタンスとバルク熱伝導率の関係を同定した。

### 研究テーマB「ナノ構造化熱電材料の合成」

#### B-1: ナノ構造化バルクシリコン熱電材料の開発

単結晶シリコンを基盤材料としたナノ構造化バルク熱電変換材料を合成した。ボールミルによってシリコン単結晶を機械的に粉碎して粒径が数十～数百 nm のナノ粒子を作製し、プラズマ焼結する方法によってナノ構造化バルク材料を合成した。並行して、プラズマ CVD で合成した粒径が数 nm のシリコンナノ粒子を焼結することで粒径が数 nm のナノ構造化バルク材料を合成した。概ね解析で予測された通りに粒径によって熱伝導率が低減され、それによって既報の最大性能指数に近い性能が得られた。

#### B-2: 2次元モデル界面系の作製

界面輸送物性と界面構造の因果関係を明らかにするためにシリコン基板と SOI 基板をプラズマ焼結によって接合した 2次元接合界面試料の制作した。シリコンと SOI を焼結した後に、ウェットエッチングによって SOI の BOX 層と基板をリフトオフしてシリコン薄膜のみを残した。これによって、時間領域サーモリフレクタンス法を用いて焼結界面の熱コンダクタンスが計測できる試料作製することに成功した。

#### B-3: 設計指針に従った材料作製

プラズマ CVD より合成された塩素終端された直径数ナノメートルのシリコンナノ粒子の酸化時間を制御パラメータとして、表面酸化膜の厚さを制御した。これをプラズマ焼結することで、粒成長後のナノ粒子の直径はフォノンと電子を独立制御するのに適した値 (30nm 程度) にできた。また、酸素が  $\text{SiO}_x$  相として界面またバルクに析出することでフォノン散乱を促進し、熱伝導率を SiGe のそれと同程度までに低減することに成功した。その結果、ZT は 600°C で 0.4 程度となった。

### 研究テーマC「フォノン平均自由行程測定および界面熱抵抗評価」

#### C-1: 100 nm 以下のフォノン平均自由行程計測

微視的なフォノン輸送物性の計測を実現するべく、フォノン平均自由行程の測定技術の開発を行った。試料表面に分散させた金ナノ粒子のプラズモン加熱を利用して加熱・測温領域を微小化したサーモリフレクタンス法を用いて熱伝導率のサイズ効果を数十ナノメートルの領域で計測すると同時に、ボルツマン方程式を用いてサイズ効果を理論的に解析し、実験結果と併せこむことによって、低熱伝導材料のフォノン平均自由行程を見積もることに成功した。

#### C-2: 2次元モデル界面系の熱・電気コンダクタンス計測

項目 B-2 で作製した2次元モデル界面の熱コンダクタンスを時間領域サーモフレクタンスによって計測した。シリコン薄膜側からレーザーを照射することで、界面がレーザーの熱浸透深さに収まり、計測が可能となる。焼結温度、圧力、表面化学処理方法、電圧の印可方法などを変えることによって様々な界面原子構造を作製し、高解像度断面 TEM 観察と併せることで、構造と界面熱コンダクタンスの因果関係を明らかにした。特に、結晶方位のミスマッチによる格子ひずみおよび界面に析出した  $\text{SiO}_x$  ナノ粒子によって界面熱コンダクタンスがオーダーで制御できることを示した。

### 3. 今後の展開

本研究で開発したフォノン輸送物性のマルチスケール解析ツールは、経産省・未利用熱プロジェクト「包括的な熱関連材料の計算シミュレーション技術」(平成 26 年度開始, 期間10年)においてソフトウェア業者に依頼してソフトウェア化する段取りがついており平成 26 年度末には完成予定である。完成後は、技術組合内の研究グループが材料スクリーニングに使用する予定であり、材料スクリーニング期間は数年間程度と見込まれる。本プロジェクトでは  $ZT=4$  を目標として掲げており、それが実現されれば、プロジェクト参画企業によって材料やモジュールが商業化されると思われる。高温域の熱回収については、スケールアップが可能となれば、本研究で開発したシリコン熱電材料またはそれに纏わる技術が応用される可能性は十分あると考える。

対象となるマーケットとその時期としては、エネルギーハーベスティングの電源がもっとも普及が早く、焼却炉やトッピング発電や自動車への応用には比較的時間がかかると考える。自動車への応用については、今後の環境規制の動向に大きく依存し、世界の地域差がでることも考えられる。

また、本研究で開発したフォノン輸送物性に関する要素技術は、断熱材や電子デバイスの熱マネジメントにも有用であり、より広域での実装に繋がる可能性もある。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

フォノン輸送の原理原則にもとづいて材料設計するという狙いに関しては、フォノン輸送物性解析ツール、フォノン平均自由行程測定法、2次元モデル界面系における界面構造および熱コンダクタンスの相関検証法などの核となる要素技術の開発に成功し、それらをもとに設計指針を導出しており、概ね予定通りに達成できたと考える。また、それらの設計指針をもとづいて環境調和性の高いナノ構造化シリコン熱電変換材料の性能を向上することにも成功しており、材料開発という点においてもある程度達成できたと考える。一方で、熱の総量や工業的な応用性を考えると、低中温材料への展開が望まれるところであり、これについては方法論を示すに留まっており、今後の課題として残った。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、さきがけ研究会、及び年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

フォノンのシミュレーションと計測技術の確立は本領域の目指すエネルギー高効率利用に

関し、重要なテーマであり、精緻な計算と独自の理論を用いて、シミュレーションによる物性評価手段、予測に関する解析手法を確立したこと、ナノ構造化材料内のフォノンや電子の選択的界散乱・透過を利用することで熱電変換効率の向上する指針を得たことを評価します。

特にシミュレーションにおいてモデル界面の挙動を予想し、説明できる十分な手法を開発出来たこと、熱伝導性低減戦略の理論限界の明確化に近づいたことは飛躍的な性能向上がなかなか困難な本研究分野において、将来に大きな波及効果をもたらす成果であると考えます。

また、本さがけ研究で開発したフォノン輸送物性のマルチスケール解析ツールは経済産業省のプロジェクトにおいてソフトウェア化され、実際の材料スクリーニングに利用されるなど有為な展望を見せています。

これらのように、当初さがけで提案した研究計画に対しては、論文外部発表等にも現れているように十分な研究成果を残したものと考えます。

他方、エネルギー高効率利用を真に達成するには、研究成果で得られたナノ構造材料の制御による熱変換効率の向上に対する実証データが不可欠であり、モデル材料合成、さらには実材料合成への展開を果たして、更なるさがけ研究の発展を望みたいと思います。

また、社会的に熱伝導に関する応用は広くまた多様なニーズが存在しており、開発したツールや知見を熱電変換に限らず、より広い視野で応用を考えられることも期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Takafumi Oyake, Masanori Sakata, Junichiro Shiomi "Nanoscale thermal conductivity spectroscopy by using gold nano-islands heat absorbers", Applied Physics Letters, Vol. 106, 073102 (2015).
2. Daisuke Aketo, Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, "Scaling laws of cumulative thermal conductivity for short and long phonon mean free paths", Applied Physics Letters, Vol. 105, 131901 (2014).
3. Junichiro Shiomi, "Nonequilibrium molecular dynamics methods for heat conduction calculations", Annual Review of Heat Transfer, Vol. 17, 177-203 (2014).
4. Takuma Hori, Gang Chen, Junichiro Shiomi, "Thermal conductivity of bulk nanostructured lead telluride", Applied Physics Letters, Vol. 104, 021915 (2014).
5. Takuru Murakami, Takuma Shiga, Takuma Hori, Keivan Esfarjani, and Junichiro Shiomi, "Importance of local force fields on lattice thermal conductivity reduction in  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  alloys", Europhysics Letters, Vol. 102, 46002 (2013). (Editor's choice).
6. Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Jie Ma, Olivier Delaire, Tomasz Radzynski, Andrzej Lusakowski, Keivan Esfarjani, Gang Chen, "Microscopic mechanism of low thermal conductivity in lead-telluride", Physical Review B, Vol. 85, 155203 (2012).

## (2)特許出願

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 主要な学会発表(国際, 招待講演)

1. [Keynote] Junichiro Shiomi, "Nanoscale thermal transport in thermoelectrics", 15th International Heat Transfer Conference, Kyoto, Japan, August 12th 2014).
2. [Invited] Junichiro Shiomi, "Multiscale phonon transport analysis of alloyed and nanostructured thermoelectric materials", ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, San Diego, USA, November 17 (2013).
3. [Invited] Junichiro Shiomi, "Multiscale analysis of phonon transport in nanostructured thermoelectric materials", The 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, July (2013).
4. [Invited] Junichiro Shiomi, "Multiscale analysis of phonon transport in thermoelectric materials", 2013 Material Research Society (MRS) Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, USA, April 4th (2013).
5. [Keynote] Junichiro Shiomi, "Numerical analysis of mode-dependent phonon transport - Towards accuracy and complexity -", 7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena - Science and Engineering -, Shima, Japan December 12 (2011).

### 受賞

1. 塩見淳一郎, 「分子シミュレーションを用いたナノ構造の熱物性の研究」, 文部科学大臣表彰(若手科学者賞)(2013.4).

### 著書, 解説記事

1. 塩見淳一郎, 「熱電材料とナノ熱工学」, 応用物理, Vol. 83(6)(2014).
2. 塩見淳一郎, 「カーボンナノチューブの熱伝導率」, ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック, 日本熱物性学会編, 養賢堂, 5.1.2 節(2014).
3. 塩見淳一郎, 6.1.1 節「カーボンナノチューブの熱物性」, ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック, 日本熱物性学会編, 養賢堂, 5.1.2 節(2014).
4. 塩見淳一郎, 「熱電変換材料の設計: 第一原理に基づく格子熱伝導解析」, 環境発電ハンドブック, 165-172 (2012).
5. 塩見淳一郎, 「ナノスケールにおける半導体のフォノン熱伝導」, 伝熱, Vol. 50, 21-28 (2011).

## 6. その他関連の情報

- (1)新たに構築した研究ネットワーク

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内	東北大学・内田健一准教授	共同研究	フォノンドラッグ起電力
JST内	大阪大学・中村芳明准教授	共同研究	シリコンナノ構造
大学内	東京大学・野村政宏准教授	共同研究	フォノンニック結晶
企業2社	非公開	共同研究	熱機能材料開発

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

「出口を見据える」のではなく、「出口から見る」研究のプランニングを強く助言された。要素技術の開発に多くの時間とエフォートを費やした中で、目的としていた効率向上に直結する部分に力を入れるようにアドバイスを頂いた。また、当初、高温材料のみをターゲットにしていたところを、より有用性の高い低中温の材料も視野にいれることに方向修正した。適宜専門家の力を借りながら共同研究として研究を進めるように助言され、研究の幅が広がった。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

「出口から見る」研究の必要性について真剣に考えるようになり、自身のさきがけ研究に対する考え方が大きく変わった。背伸びをするポイントと専門家の力を借りるポイントを上手く使い分けながら研究をマネージして進めて行く方法論を学んだことは、今後の研究活動の大きな糧となる。技術的な面においては、領域内の他分野のさきがけメンバーの解析や実験技術や手法を勉強できたことで、研究の幅が格段に広がった。