

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「ナノスケール・サーマルマネジメント基
盤技術の創出」
研究課題「異常電子熱伝導度と異常格子熱伝導度
の制御」

研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者:竹内 恒博
(豊田工業大学 大学院工学研究科
教授)

§1 研究実施の概要

(1)実施概要

本研究提案では、微細電子構造や電気伝導の次元性により生み出される『異常電子熱伝導度』と、非調和振動、相変態、イオン伝導に関係した『異常格子熱伝導度』の制御指針を確立し学理を構築することを目的とした。また、得られた知見を利用して『革新的熱デバイス(熱ダイオード、熱流スイッチ、熱電材料等)』を開発し、熱制御・熱利用の新しい基盤技術の創出を目指した。

これまでに、銀カルコゲナイド材料を研究題材として用いて、(1) Wiedemann-Franz 則では説明できない半導体材料における電子熱伝導度のキャリア濃度依存性の定性的予測方法の構築、(2) 非調和振動に特徴づけられる材料の極めて小さな熱伝導度の評価と予測方法の確立、(3) イオン伝導や非調和振動を有する材料に対する人工ニューラルネットワーク(ANN)ポテンシャルを用いた分子動力学法による解析方法の確立、(4) 2次元伝導を示すトポロジカル物質における電子物性の解明などの基礎研究の成果を挙げてきた。また、それらの成果を利用して、(5) 熱整流費 $TRR > 3$ を示す全固体熱ダイオード、(6) 電場で動作する熱流スイッチ素子、(6) 大きな無次元性能指数 ZT を示す熱電材料の開発を行った。

(2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 非調和振動で特徴づけられる材料の格子熱伝導予測方法の確立

概要: 人工ニューラルネットワーク(ANN)に基づく原子間ポテンシャルの多体性を考慮した厳密な熱流束の表式を導出し、分子動力学計算を行った。ANN で決定したポテンシャルが非調和振動やイオン伝導を示す Ag_2S などの材料の熱伝導度計算に役立つことを実証した。さらに、分子動力学計算により、規則相でありながら Ag_2S の剪断応力印可時の構造回復の機構を結晶の配向の観点から定量的に解明した。

2. 微細電子構造のデザインによる電子物性の精密制御(機能予測)

概要: Si-Ge および Ag_2S 系熱電材料について、ボルツマン輸送理論により遷移金属添加が熱電特性に及ぼす影響を調査した。格子振動、不純物およびスピンゆらぎの効果を取り入れた電子状態計算 KKR-CPA 法により実行し、久保・グリーンウッド公式による電気伝導度の温度依存性計算を行った。

3. 半導体材料における電子熱伝導度の挙動と非調和格子振動の格子熱伝導度低下に対する影響の解明

概要: キャリア濃度が $10^{14}cm^{-3}$ から $10^{19}cm^{-3}$ まで制御可能で、かつ、非調和格子振動で特徴づけられる化合物半導体 $Ag_2Si_{1-x}Se_x$ を研究対象として、異常電子熱伝導度と異常格子熱伝導度に対して精密解析を行った。その結果、電子熱伝導度に対する Wiedemann-Franz 則の適用範囲、キャリア濃度依存性、および、その制御指針を確立した。また、非調和振動の格子熱伝導度低減に及ぼす影響と最小熱伝導度モデルの妥当性を明らかにした。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 熱流スイッチング素子の高性能化

概要: 格子熱伝導度が極めて低い化合物半導体である銀カルコゲナイド系材料を電極として用いて、バイアス電圧により動作する熱流スイッチング素子を開発した。その結果、電気2重層型素子において1秒以下でスイッチングが可能な素子の開発に至った。さらに、層変態時の潜熱を利用することで、2.6 倍を超える熱流スイッチング特性を得た。前者の性能は現状では1.5 倍程度に留まっているが、材料およびイオン液体の選定により4 倍程度にまでは性能向上可能である。また、電気2重層型素子であるため、コンデン

サー作製技術を応用することが可能となり、さらなる性能向上と利便性が見込まれる。

2. 全固体熱ダイオードの高性能化

概要： 格子熱伝導度が極めて低く、200°C以下の温度領域で相変態に伴う熱伝導度のステップ的溫度変化を示す化合物半導体である銀カルコゲナイド系材料を用いることで、全固体熱ダイオードの高性能化を行った。本プロジェクト開始時に2倍程度の熱整流効果を得ていたが、本プロジェクトの実施により、その値を3.3倍にまで増大させることに成功した。電子機器や精密機器の自発的溫度調整材料としての応用が期待される。

3. 熱電材料の高性能化

概要： 遷移金属元素のd軌道からなる不純物準位を用いて電子構造を建設的に変調したナノバルクSi-Ge熱電材料において無次元性能指数 $ZT > 2.0$ を観測した。同様に電子構造の建設的な変調を $Ag_2(S,Se)$ に対しても適用し、 ZT の値を50%以上向上させ、フレキシブルな高性能無機熱電材料を開発した。さらに、複合材料効果を用いることで、巨大 ZT が観測される材料群を見出し、発電実証を行った。いずれの技術も、熱電材料開発にブレークスルーを与えるものであり、応用が数多く生み出されることが期待される。

<代表的な論文>

1. K Hirata, S Singh, T Takeuchi, “Significantly reduced lattice thermal conductivity with anharmonic lattice vibrations and band edge effect in electronic thermal conductivity in $Ag_2S_{1-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$)” *AIP Advances* **13**, 035122 (2023).

概要： キャリア濃度が $10^{14}cm^{-3}$ から $10^{19}cm^{-3}$ まで制御可能で、かつ、非調和格子振動で特徴づけられる化合物半導体 $Ag_2S_{1-x}Se_x$ を研究対象として、異常電子熱伝導度と異常格子熱伝導度に対して精密解析を行った。その結果、電子熱伝導度に対するWiedemann-Frantz則の適用範囲、キャリア濃度依存性、および、その制御指針を確立した。また、非調和振動の格子熱伝導度低減に及ぼす影響と最小熱伝導度モデルの妥当性を明らかにした。

2. K. Shimamura, Y. Takeshita, S. Fukushima, A. Koura, F. Shimojo, “Estimating thermal conductivity of α - Ag_2Se using ANN potential with Chebyshev descriptor” *Chem. Phys. Lett.*, **778**, 138748 (2021) (Editor’s choice).

概要： 人工ニューラルネットワークを用いたポテンシャルに基づく分子動力学計算により、非調和格子振動で特徴づけられる Ag_2Se の極めて小さな格子熱伝導度を計算し、実験データを再現できることを示した。この研究により、計算コストの著しい低減に成功し、異常格子熱伝導度に対する計算化学的解析手法を確立した。

3. A. L. Allcca, X.-C. Pan, I. Miotkowski, K. Tanigaki, Y. Chen, “Gate-tunable anomalous hall effect in stacked van der waals ferromagnetic insulator-topological insulator heterostructures” *Nano Lett* **22**, 8130 (2022).

概要： 異常ホール効果(AHE)の観察で証明されたように、ファンデルワールス強磁性およびトポロジカル絶縁体($Cr_2Ge_2Te_6/BiSbTeSe_2$)の薄片をドライ転写することによって積層したヘテロ構造試料において磁気近接効果が得られることを実証した。さらに、これらのヘテロ構造から作られたデバイスは、静電ゲートを介してキャリア密度を制御することで異常ホール効果の変調が可能であり、磁性ファンデルワールス材料の単純な機械的転写が、磁気近接効果は、トポロジカル絶縁体を磁化するための新しい手法となることを示した。

§2 研究実施体制

(1)研究チームの体制について

① 竹内グループ

研究代表者:竹内 恒博(豊田工業大学・大学院工学研究科・教授)

研究項目

・異常熱伝導度の実験的解明と機能性熱利用素子の創製

② 陳グループ(旧:谷垣グループ)

主たる共同研究者:陳 明偉(東北大学・材料科学高等研究所・名誉教授)

研究項目

・ナノ構造の非調和フォノン制御による機能性熱利用

③ 下條グループ

主たる共同研究者:下條 冬樹(熊本大学・大学院先端科学研究部・教授)

研究項目

・異常格子熱伝導機構の理論的解明

④ 佐藤グループ

主たる共同研究者:佐藤 和則(大阪大学・大学院工学研究科・准教授)

研究項目

・異常伝導特性の高精度第一原理計算

⑤ 岡田グループ

主たる共同研究者:岡田 佳憲(沖縄科学技術大学院大学・量子物質科学ユニット・准教授)

研究項目

・異常熱物性を示すモデル薄膜のナノスケール評価

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

豊田工業大学竹内グループでは、本課題研究における熱電材料に関する基礎研究において、中部大学・田橋正浩准教授、芝浦工業大学・Paolo Mele 教授、中華人民共和国桂林電子大学・苗蕾教授、インド IIT・Kaustav Mukherjee 准教授と共同研究を行った。また、Si-Ge 系熱電材料および熱流制御材料については国内企業3社との共同研究に発展した。