

ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出  
2018 年度採択研究代表者

2018 年度 実績報告書
------------------

竹内恒博

豊田工業大学大学院工学研究科  
教授

異常電子熱伝導度と異常格子熱伝導度の制御

## § 1. 研究成果の概要

本課題研究では、『電子熱伝導度と格子熱伝導度の“異常な挙動”を制御する指針を構築し、それを利用して、革新的熱利用材料を創製すること』を目的としている。2018年度は、異常熱伝導度の解析、先端的解析手法の確立、異常熱伝導度を利用した革新的熱利用素子の開発研究を実施した。

### 異常熱伝導度の起源の実験的解明と革新的熱利用素子の開発研究(竹内 G)

(Ag,Cu)<sub>2</sub>(S,Se,Te)および Si-Ge 系ナノ結晶バルク材料を用いて、その熱物性を精密測定すると共に、高性能熱ダイオード、熱流スイッチング素子、熱電発電素子の開発を行った。その結果、熱整流比が2倍を超え、かつ、200℃以下の低温で動作する熱ダイオード素子(原著論文1)、バイアス電圧の印加により最大で50%程度の熱流変化を熱流スイッチング素子、および、無次元性能指数がp型で1.88(原著論文2)、n型で1.63を示す環境調和型熱電材料の開発に成功した。

### トポロジカル物質の表面状態の熱伝導への寄与の解明(谷垣G, 岡田G)

熱電材料としても期待されている Bi-Se-Te-Sb を対象として、高品質の単結晶薄膜を作製することにより、ナノ構造を精密に制御することに成功した。3次元トポロジカル物質では、特殊な表面状態により熱流および電流の相関に異常性が発現し、緩和時間のエネルギー依存性により熱電エネルギー変換効率が大きく影響することを明らかにした(原著論文3)。

また、Bi-Te 系材料を超臨界 CO<sub>2</sub> 雰囲気下で粉碎し焼結することで、数 nm の結晶粒径をもつ材料を作製した。得られた材料のゼーベック係数は、符号が反転しており、特殊な表面状態を増やすことに成功した可能性が高い。

### 銀カルコゲナイド系材料の熱伝導度解析(分子動力学法シミュレーション)(下條G)

銀カルコゲナイドの熱伝導度の異常な振る舞いについて、分子動力学(MD)法に基づく計算機シミュレーションによって調査を行った。まず、古典 MD 法により長時間の計算を行い、Green-Kubo 公式を用いて熱伝導度の温度依存性を精度よく求め(図1)、その手法を確立した。次に、第一原理計算の精度で高速な MD 計算を行うために、機械学習による人工ニューラルネットワークポテンシャルの最適化に取り組んだ。具体的には、第一原理 MD 計算を様々な温度条件で実行し教師データを蓄積すると共に、効率的且つ高精度な機械学習法を構築した。

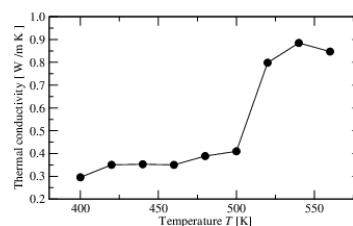


図1: 古典分子動力学法による Ag<sub>2</sub>Se の格子熱伝導度の温度依存性

### 銀カルコゲナイド系材料の電子構造解析(佐藤G)

銀カルコゲナイドの電子状態の温度依存性を計算するために、高温相  $\gamma$ -Ag<sub>2</sub>S での Ag の安定位置を予測した。実験結果から予想されるように、ポテンシャル面は強い非調和性を示し、Ag は格子点から大きくずれた場所に位置することを明らかにした。

【代表的な原著論文】

[1] Keisuke Hirata, Takuya Matsunaga, Masaharu Matsunami, Tsunehiro Takeuchi, “Development of high-performance, solid-state thermal diodes using unusual behavior of thermal conductivity observed for  $\text{Ag}_2\text{Ch}$  (Ch = S, Se, Te)”, submitted to Materials Transactions, 2019.

Appl. Phys. Express 12, 045507 (2019) [6 pages].

[2] Kévin Delime-Codrin, Muthusamy Omprakash, Swapnil Chetan Ghodke, Robert Sobota, Masahiro Adachi, Makoto Kiyama, Takashi Matsuura, Yoshiyuki Yamamoto, Masaharu Matsunami, and Tsunehiro Takeuchi, “Large figure of merit  $ZT = 1.88$  at 873 K achieved with nanostructured  $\text{Si}_{0.55}\text{Ge}_{0.35}(\text{P}_{0.10}\text{Fe}_{0.01})$ ”, Applied Physics Express, vol. 12, No.4, pp. 045507 1-6, 2019.

[3] Stephane Yu Matsushita, Kim-Khuong Huynh, and Katsumi Tanigaki, “Ultrathin films of three-dimensional topological insulators by vapor-phase epitaxy: Surface dominant transport in a wide temperature range as revealed by measurements of the Seebeck effect”, Physical Review B 99, pp. 195392, 2019.

## § 2. 研究実施体制

### (1) 竹内グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
  - ・ 特定の材料系で観測される異常電子熱伝導と異常格子熱伝導度の解析
  - ・ 高性能熱利用素子(熱ダイオード, 熱流スイッチング素子, 熱電発電素子)の開発

### (2) 谷垣グループ

- ① 主たる共同研究者: 谷垣 勝己 (東北大学材料科学研究所/理学研究科物理 教授)
- ② 研究項目
  - ・ 無触媒気相エピタキシャル成長法を用いた Bi 系単結晶薄膜の成長とフォノンおよび電子状態制御と機能性熱利用
  - ・ 物質のナノ構造制御によるフォノンと電子の制御

### (3) 下條グループ

- ① 主たる共同研究者: 下條 冬樹 (熊本大学先端科学研究部 教授)
- ② 研究項目
  - ・ 異常格子熱伝導度の第一原理に基づく分子動力的解明
  - ・ イオン導電体の熱的性質に関する理論的研究
  - ・ トポロジカル絶縁体の電子・格子熱伝導機構に関する理論的研究

### (4) 佐藤グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
  - ・ QSGW 法によるカルコゲナイド系の電子状態の高精度計算
  - ・ 電子系伝導現象のボルツマン理論による取り扱いとマテリアルデザイン
  - ・ 電子系伝導現象のボルツマン理論を超えた計算法の開発
  - ・ 第一原理原子間ポテンシャル構築と格子系熱伝導現象のシミュレーション

### (5) 岡田グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
  - ・ ナノ粒子からなるバルクトポロジカル材料の作製による表面状態の物性への寄与の解明
  - ・ 薄膜カルコゲナイド材料の作製と STS によるその評価