

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

2019 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。平成 30 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 2.7 を示す熱ダイオード素子<sup>1</sup>、バイアス電圧の印加により最大で 60%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 3.7, n 型で 2.5 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 Bi-Te-Te-Sb(BSTS)よりも、高性能な Sn<sub>0.02</sub>(Bi<sub>1.08</sub>Sb<sub>0.9</sub>)(Te<sub>2</sub>S)(Sn-BSTS)の合成に成功した。Sn-BSTS は、グラフェンと同様に剥離法が適用でき、トランジスタ構造を使用してキャリア数制御を行わなくても、整数量子ホール効果を観測する事ができる物質である。Sn-BSTS のパワーファクタ(PF= $\sigma S^2$ )は、室温で  $PF = 60.0 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$  である事が期待され、グラフェンの性能を凌駕する可能性が示された。

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)

人工ニューラルネットワークに基づく原子間ポテンシャルを機械学習する際、高精度に銀カルコゲナイドの熱伝導度を計算するために必要な条件を確立し、熱伝導度への各原子からの寄与を再現することにより実証した。また、Ag<sub>2</sub>S に対して剪断応力印可の第一原理分子動力学計算を行った。応力印可後に乱れた構造が更なる応力印可により回復することを示し、延性発現の微視的機構を解明した。

### Si-Ge 系および銀カルコゲナイド系材料の電子構造解析(佐藤G)

Si-Ge 材料で観測されている大きなゼーベック係数の起源を解明するために、ハイブリッド法による電子状態計算を実施した。得られた状態密度からボルツマン理論に基づきゼーベック係数を算出することで、実験で観測されているゼーベック係数の温度依存性を再現し、Mn 添加でも同程度のゼーベック係数が期待できることを示した。銀カルコゲナイド系の電子状態計算においては、

格子定数およびバンドギャップの再現のためにはファンデルワールス相互作用の補正が重要であり、マテリアルデザインには、SCAN + rVV10 汎関数が最適であることを示した。

**【代表的な原著論文】**

D. Byeon, R. Sobota, K. Hirata, S. Singh, S. Choi, M. Adachi, Y. Yamamoto, M. Matsunami, and T. Takeuchi, “Dynamical variation of carrier concentration and colossal Seebeck effect in Cu<sub>2</sub>S low-temperature phase”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 826, 154155, 2020.

S. Y. Matsushita, K.-K. Huynh, K. 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*, vol. 99, 195302, 2019.

K. Shimamura, S. Fukushima, A. Koura, F. Shimojo, M. Misawa, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, T. Matsubara, and S. Tanaka, “Guidelines for Creating Artificial Neural Network Empirical Interatomic Potential from First-Principles Molecular Dynamics Data under Specific Conditions and Its Application to  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Se”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 151, 124303, 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 物質系単結晶薄膜の結晶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 (熊本大学大学院先端科学研究部 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
  - ・ 銀カルコゲナイドの延性に関する第一原理分子動力学計算
  - ・ 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 Si-Ge 系および銀・銅カルコゲナイド系材料のデザイン
  - ・ 電子系伝導現象の Kubo-Greenwood 公式による計算法の開発
  - ・ 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 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