

<p>文書の種類として、以下の四つから一つを選択してください。 (○) 学術論文 (原著論文), () 学術論文 (レビュー論文), () 技術論文 (原著論文), () 技術論文 (レビュー論文)</p>
<p>バイアス電圧で制御する熱流スイッチング素子の創製 A field effect heat flow switching device</p>
<p>松永 卓也*, 平田 圭佑, Saurabh Singh, 松波 雅治, 竹内 恒博 Takuya Matsunaga, Keisuke Hirata, Saurabh Singh, Masaharu Matsunami, Tsunehiro Takeuchi sd18433@toyota-ti.ac.jp</p>
<p>豊田工業大学 大学院先端工学専攻, 〒468-8511 愛知県名古屋市中区久方 2-12-1 2-12-1 Hisakata, Tenpaku, Nagoya, Aichi 468-8511, Japan, Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute</p>
<p>Abstract A heat flow switching device was developed using semiconductors characterized by very small lattice thermal conductivity. We selected Ag₂Ch (Ch = S, Se) which possesses semiconducting electron transport properties and very small lattice thermal conductivity, and tried to control their electron thermal conductivity using bias voltage. The samples were prepared by means of self-propagating high-temperature synthesis under vacuum atmosphere, and mechanically rolled into ribbons of 10 μm in thickness. For making the capacitor-type device, amorphous Si and Mo were deposited on the rolled films using RF-sputtering. We compared thermal conductivity with and without bias voltage by means of the AC heating method. As a result, we succeeded in observing a 10 % increase of heat flow in the capacitor type heat flow switching device.</p>
<p>Keywords heat flow switching; lattice thermal conductivity; electron thermal conductivity; capacitor; field effect</p>
<p>Received: 28/06/2019; Accepted: 11/10/2019; Published online: 24/10/2019</p>

1. 背景

我々の身の回りには、様々な場所に熱が存在する。この熱を活用することは、省エネルギー社会の構築に不可欠であり、「熱マネジメント」という新概念として注目を集めている。熱マネジメント技術には、遮熱、断熱、蓄熱、熱電変換、熱輸送など様々な技術が含まれる。これらの中で、本研究では熱輸送に注目した。熱流を任意の方向に振り分けることで、利用されず捨てられていた熱を、必要な場所、タイミングに運ぶことができ、効率よく廃熱を回収・使用することが可能になる¹⁻³⁾。

固体材料を流れる熱流 j_Q はフーリエの法則 ($j_Q = -\kappa \nabla T$) で記述され、温度勾配 (∇T) と材料の熱伝導度 (κ) により、その大きさと方向が決定される。そのため、固体材料の単純利用では、熱流の大きさを制御することは難しい。機械的要素 (接触, 非接触) を取り入れることで容易に熱流の大きさを変えることはできるが、メンテナンスの必要性、小型化が困難な点から応用することは難しい。その他の技術として冷蔵庫やヒートパイプに応用されている流体を用いた熱の運搬がある。しかし、流体を用いる場合には、ポンプなどの機械的要素が必要である問題に加えて、使用温度が制限される問題も生じてしまう。

2006 年に Peyrard により、熱伝導度の温度依存性が異なる

2つの材料を用いる方法で熱流に方向依存性を持たせ、熱流に対する整流効果を示す固体デバイスの動作原理が提案された⁴⁾。この機構を用いた素子において、熱整流比が $2 \sim 2.7^{5-9)}$ が得られることが報告されている。しかし、使用温度領域が限定され、かつ、性能が十分ではないため、広く応用されるに至っていない。即ち、熱流の制御に関する強い要求に対応できるような実用的素子は、未だ開発されていないと言える。

本論文において、我々は、任意の温度領域において有効に動作する革新的な固体熱流制御素子 (熱流スイッチング素子) の動作機構を提案する。また、素子を試作し評価することで、性能は十分ではないものの、提案する機構が有効に働き、熱流の変化を観測することに成功したことを報告する。

2. 熱流スイッチング素子の動作原理

半導体中の電子濃度はバイアス電圧を用いることで調整することが可能であり、この技術は、MOSFET などの素子に用いられている。また、コンデンサーの構造を鑑みると、金属や縮退半導体中の電子濃度もまた、電圧により調整できることは明らかである。バイアス電圧により電子濃度を調整し、電子熱伝導度を制御することが、本研究で提案する熱流スイッチング素子の動作原理である。

一般的な半導体では、格子熱伝導度が大きいいため、仮に電子熱伝導度に変化したとしても、その変化を観測することは困難である。電子熱伝導度の制御に由来する熱伝導度変化を観測するためには、格子熱伝導度が著しく小さな材料を用いることが必須である。

上記の条件を満たす材料として、本研究では、 $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ を選択した。 Ag_2S および Ag_2Se の格子熱伝導度は、いずれも、およそ $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、固体材料として極めて小さいと言える⁹⁾。なお、非常に小さな熱伝導度は、格子振動の非調和性に起因すると考えられている¹⁰⁾。また、 Ag_2S については、延性があることが報告されており¹¹⁾、バルクから容易に薄帯状の素子パーツを作製することが可能である。格子熱伝導度の小さな絶縁体（非晶質 Si）を薄帯状の $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ で挟んだコンデンサーを作製することで、熱流スイッチング素子として動作すると考え、試作・評価した。

3. 実験方法

Ag（純度 99.9%）、S（99.99%）、Se（99.9%）を $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.3, 0.4, 0.8, 1$) となるように化学量論比で秤量し、混合した。直径 10 mm、高さ 1~2 mm のペレット状になるように圧力 100 MPa で冷間圧粉した。試料片面を真空中で加熱し、自己発熱反応法によって $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ を合成した。均質化のため、試料を石英管に真空封入し、1000 °C まで加熱し 5 時間保持した。その後、300 °C まで 10 °C/h で冷却した後、室温まで炉冷した。

$\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ の電気抵抗率、熱伝導度測定には、密度が理論密度に対して 95% 以上に高密度化したペレット状の単相試料を用いた。高密度の試料を得るため、均質化した試料を砕き、真空中、圧力 40 MPa、350~650 °C で 10 分間、ホットプレス成形を行った。電気抵抗率は直流四端子法を用いて、熱伝導度はレーザーフラッシュ法（NETZSCH 社製 LFA457）を用いて測定した。

圧延機を用いて、厚さが約 10 μm になるまで、均質化した試料 ($x = 0.3, 0.4$) を圧延した。コンデンサー型の素子を作製するために、圧延した試料の片面に絶縁層として非晶質の Si を成膜した。その上に、電極として Mo を成膜した。Si と Mo の厚さは、それぞれ 500 nm である。成膜には、RF スパッタ（ULVAC 社製 VTR-150M/SRF）を用いた。基板とターゲットとの距離を 60 mm、電力 80 W、雰囲気は約

2 Pa の Ar を用いた。なお、成膜時における基板加熱は行っていない。

バイアス電圧の印加によるコンデンサー型素子の熱流の変化は、周期加熱法により評価した。本実験では、素子にバイアス電圧 V_b を印加した状態で周期加熱測定を行った。ファンクションジェネレーターでヒーターを周期的に加熱し、正弦波状の温度変化 ($f = 30 \text{ mHz}$, $T_{MAX} \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$) を素子に作用させた。赤外線カメラ（Optris 社製 PI200）を用いて、試料上面（半導体側）の温度を、時間と位置の関数として測定した。空気の対流による影響を低減するために、1 Pa 程度の低真空下で測定を行った。

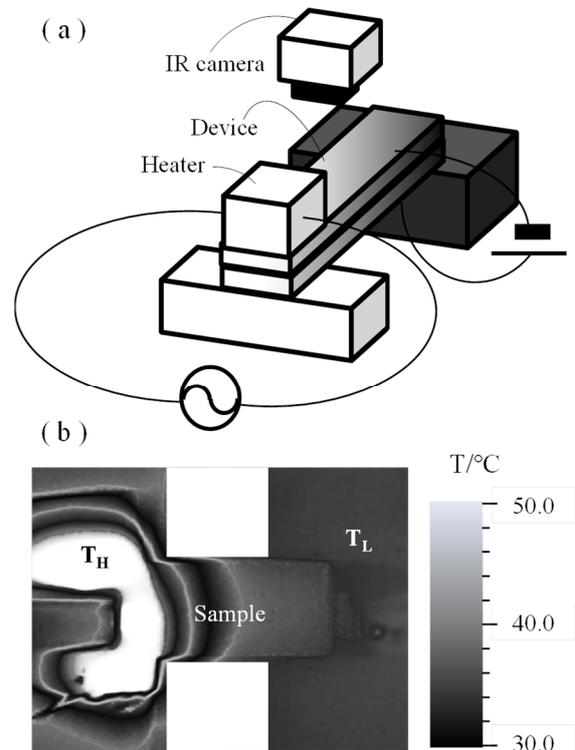


Fig. 1. (a) Schematic drawing of AC heating measurement with and without bias voltage. (b) Temperature distribution at the sample surface observed using IR camera.

4. 実験結果

作製した試料 $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.3, 0.4, 0.8, 1$) の XRD パターンを Fig. 2 に示した.

この結果から $x \geq 0.8$ では Ag_2Se 構造 (斜方晶, ピアソン記号: oP12)¹²⁾ を, $x \leq 0.4$ では, Ag_2S 構造 (単斜晶, mP12)¹³⁾ を維持していることがわかる. また, いずれの試料においても, 2 相状態は観測されなかった. この結果は, すでに報告されている Ag_2S - Ag_2Se の相図¹⁴⁾ と良く一致している.

試料の圧延を試みた結果, Ag_2S 構造を有する試料 ($x \leq 0.4$) では厚みが $10 \mu\text{m}$ の薄帯状のサンプルを得ることが出来た. 試料の外観写真を Fig. 3 に示す. Ag_2S の延性に関する報告はあったが, 我々は Ag_2S 構造を有する試料 ($x \leq 0.4$) においても圧延できることを確認した. 延性は Ag_2S 構造により生み出されていると考えられる. 一方, Ag_2Se 構造の試料 ($x \geq 0.8$) では, 試料が脆くなり, 圧延が不可能であることがわかった.

$\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.3, 0.4, 0.8, 1$) の室温における電気伝導度, 熱伝導度, 電子熱伝導度と格子熱伝導度の組成依存性を Fig. 4 に示す.

電気伝導度 (σ) は, Ag_2S の S サイトを Se で置換することで著しく増大した. 特に, $0.4 \leq x \leq 0.8$ において大きな変化が観測されている. この結果は, S と Se の置換量により電気伝導度を調整できることを示している.

一方, 熱伝導度は, Se 置換量 (x) の増大に伴い徐々に低下し, $x = 0.4$ で最小となった. さらに x を増大させると, 再び増大する傾向にある. 測定した電気伝導度の値を用いて Wiedemann-Franz 則 ($\kappa_{\text{el}} = L_0 \sigma T$) から室温での電子熱伝導度 (κ_{el}) と格子熱伝導 ($\kappa_{\text{lat}} = \kappa - \kappa_{\text{el}}$) を概算した. なお, L_0 の値には, 一般的に用いられる $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ を用いた. 概算の結果, Ag_2S の S サイトを Se で置換を行っても, 格子熱伝導の大きさは, ほとんど変化しないことがわかった. すなわち, 観測される熱伝導度の組成依存性は, 概ね, 電子熱伝導度の組成依存性から生み出されている. 熱伝導度の変化量は 4 倍にも達することから, バイアス電圧の印加による電子濃度の変化がもたらす熱伝導度変化が期待できる.

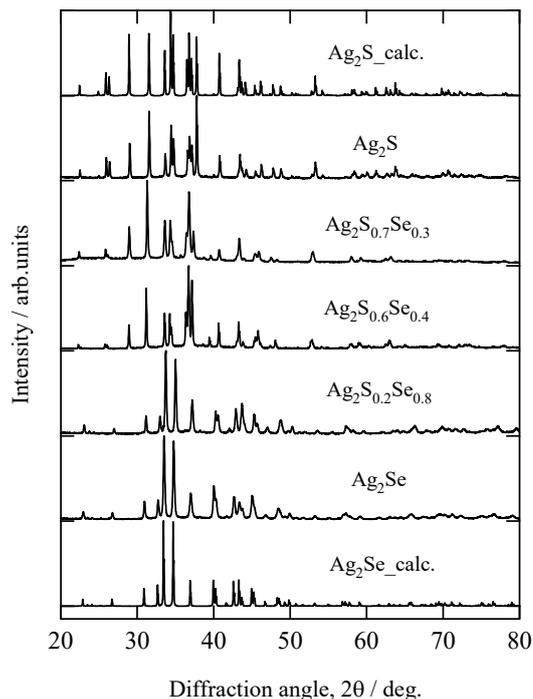


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.3, 0.4, 0.8, 1$).

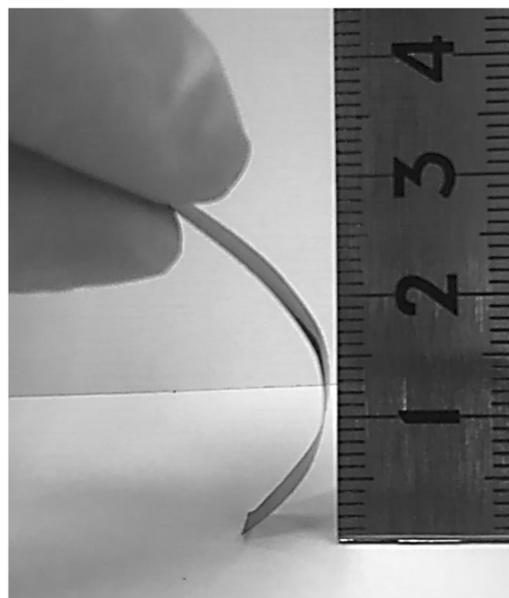


Fig. 3. A mechanical rolled, ribbon shaped sample of $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.4$). The thickness is $\sim 10 \mu\text{m}$. The rolled samples prepared at $x \leq 0.4$ possess good flexibility.

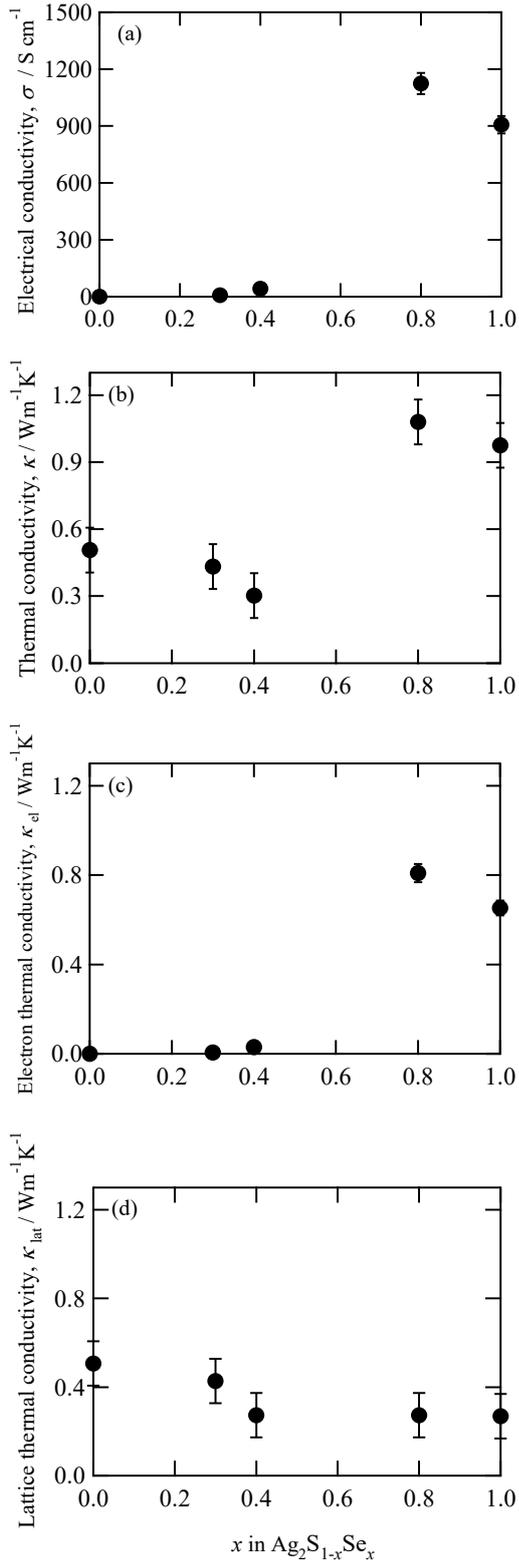


Fig. 4. (a) Electrical conductivity, (b) thermal conductivity, (c) electron thermal conductivity, and (d) lattice thermal conductivity of bulk $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.3, 0.4, 0.8, 1$).

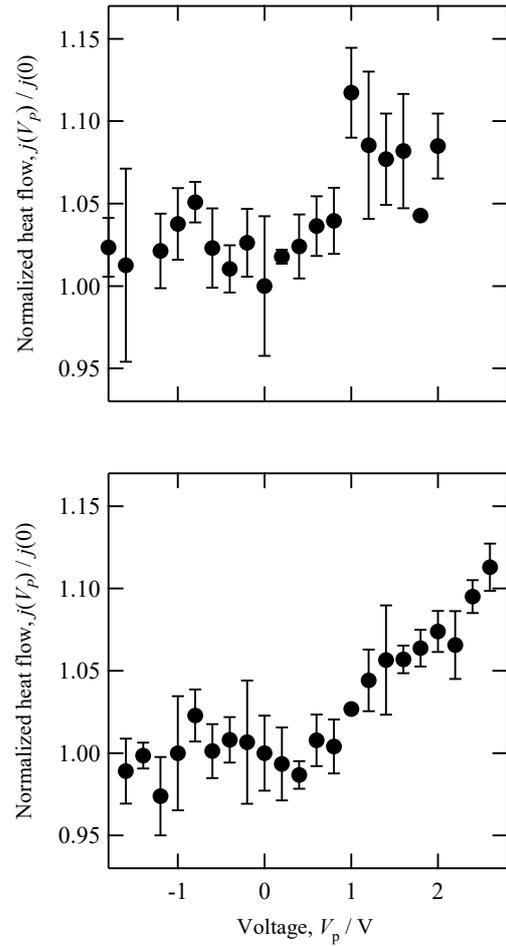


Fig. 5. Bias voltage dependence of normalized heat flow in the heat flow switching devices.

次に、 $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.3, 0.4$) を用いてコンデンサー型素子を作製し、バイアス電圧 (V_p) を印加して周期加熱測定を行った。得られた結果を Fig.5 に示す。

Fig.1 に示した模式図において、順バイアス方向に電圧を印加した場合、バイアス電圧の増加に伴い熱流は増大している。この結果から熱流の変化は電子熱伝導度起因することは間違いないと判断される。その変化は 3 V で 10% にも達している。今回は、電源の機能上の制限のため、3 V 以上の電圧を印加することはできなかったが、大きな電圧を印加することで、より大きな熱流の変化が得られると考えられる。一方、負バイアスにおいて、熱流の有意な変化を観測するに至らなかった。本研究では、 $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ は組成によらず n 型の特性を示しており、逆バイアスにおいて上面に存在する $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ 内の電荷を調整することができなかったことが原因であると考えている。

5. 考察

コンデンサー中の電子が蓄積する伝導層の厚みは数 nm から 10 nm 程度と予想される。一方で、測定に用いた $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ の薄帯は 10 μm 程度の厚さを有しており、電子熱伝導度が変化する層と比較して、熱伝導度の変化に寄与しない層の厚みは 1000 倍である。この状況下で 10% の熱流の変化が観測されたことは、電圧による熱伝導度の変化は非常に大きく、試料を薄くし多層膜化することで、熱流が極めて大きく変化するはずである。現状では $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se})$ をより薄くした薄膜を作製する装置を持ち合わせていないため確認することは出来ていないが、10 μm である半導体層の膜厚を数十 nm 程度まで薄くすることで、少なくとも 1000% を超える熱流の変化が期待できる。

また、絶縁体層の厚みを薄くすること、あるいは、誘電率の大きな絶縁体を使用することにより、コンデンサーの静電容量を大きくできるため、同じ電圧においてより大きな変化が観測できると考えている。

バイアス電圧に対して熱流の変化が非対称に現れた原因は、キャリアの種類に関係している。今回用いた試料は n 型半導体であるため、電子を吸い上げる向きに電場を印加した場合、電極まわりにおいてのみキャリアが減少し絶縁体化することで、界面付近の電子濃度を変化させることができなかつたと考えられる。より大きな効果を得るためには、p 型と n 型を組み合わせた素子や、擬ギャップを有する材料を用いた素子の開発が必要である。

今後は、熱流の変化を大きくするために半導体層、絶縁体層を含めた構造と物性の最適化を行い、10 倍を超える熱伝導度変化の観測を目標としている。大きな熱流の変化を観測することが出来れば、セラミックコンデンサーのように多層膜化して用いることで広く応用されると期待している。

6. まとめ

本研究では、バイアス電圧を印加し電子濃度を調整することで熱流の大きさを制御可能なコンデンサー型の熱流スイッチング素子を試作した。素子を構成する材料には、格子熱伝導度が非常に小さい半導体 $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.3, 0.4$) を用いた。バイアス電圧の大きさを変えて周期加熱法により熱流の変化を評価した結果、熱流の変化量は十分ではないものの (10%程度) バイアス電圧により固体材料を流れる

熱流の大きさが変化することを観測した。本研究により、我々が新たに提案した『バイアス電圧による電子熱伝導度変化を用いた熱スイッチ機構』が動作することを確認することに成功した。

7. 参考文献

- 1) R. McCarty: *Journal of Heat Transfer*. **129**, 749 (2007).
- 2) J. Chen *et al.*: *Energies* **10**, 1329 (2017).
- 3) M. Nesarajah, and G. Frey: *Applied Sciences* **7**, 634 (2017).
- 4) M. Peyrard: *Europhys. Lett.* **76**, 49 (2006).
- 5) A. L. Cottrill *et al.*: *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702692 (2018).
- 6) E. Pallecchi *et al.*: *Mater. Horizons* **2**, 125 (2015).
- 7) T. Takeuchi: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** 064801 (2014).
- 8) H. Chen, *et al.*: *Adv. Mater.* **53**, 1216(2018).
- 9) 平田圭佑: 日本熱電学会誌 **16**, 3 (2019).
- 10) 竹内恒博: フォノンエンジニアリング, 3 章 4 節 (株式会社エヌ・ティー・エス, 209 (2017).)
- 11) X. Shi *et al.*: *Nature Material* **17**, 652 (2018).
- 12) J. Yu, and H. Yun: *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **67**, 1 (2011).
- 13) S. Kashida *et al.*: *Solid State Ionics* **158**, 167 (2003).
- 14) S. Miyatani: *J. Phys. Soc.* **15**, 1586 (1960).