

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14301

研究課題名(和文)自己組織化を利用したエネルギー・エフィシエント・マテリアルの創製

研究課題名(英文)Study of energy Efficient material using self organization

研究代表者

吉田 隆 (YOSHIDA, YUTAKA)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20314049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギー材料の高効率化・高性能化(エネルギー・エフィシエント・マテリアル)を達成するため、超伝導技術や熱電変換技術を中心に薄膜化技術、自己組織化技術、特に本研究ではイオンビームアシスト(IBAD)法を用いた金属基板上への展開を行ってきた。レーザーを用いたナノ組織制御によるハイブリッドエネルギー材料薄膜、超伝導材料の高性能化を目的としてReel to Reel法による金属テープを用いた長尺化・連続成膜技術の構築、および熱電変換材料の高性能化として、IBAD法などの自己組織化技術を用いた金属基板上の成膜技術の応用、さらに配向性向上にむけて液層法を用いた材料作製技術を構築した。

研究成果の概要(英文)：In order to achieve high efficiency and high performance (EnergyEfficiency Materials) of energy materials, thin film technology and self-organizing technology, especially focusing on superconducting technology and thermoelectric conversion technology, especially Ion Beam Assist Deposition (IBAD) on a metal substrate. Hybrid energy material thin film by laser technology controlled nanostructure controlling, and construction of long and continuous tape technology using metal tape by Reel to Reel method for the purpose of improving the performance of superconducting materials, construction of high thermoelectric conversion material for performance improvement, application of film formation technology on a metal substrate using self-organizing technology such as IBAD method, and material fabrication technology using liquid layer method for improvement of orientation have been constructed.

研究分野：機能性材料工学

キーワード：エネルギー材料 エネルギー・エフィシエント・マテリアル 高効率化 高性能化 超伝導材料 熱電変換材料

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境産業の効率化などに期待されるエネルギー材料研究開発は、電気電子工学、材料工学、応用物理学、原子力工学、ナノ工学など多くの知見をもとに築かれている。研究提案者は、エネルギー材料として期待される超伝導や熱電変換材料の高性能化のため、これまでの学理から得られた知見を元に、薄膜結晶成長技術や新規ナノ制御技術を駆使した新規な薄膜成長プロセス、微細な組織を創生する組成や組織の制御、薄膜特有の結晶成長、膜積層技術などをナノ技術、界面制御技術などの観点から融合することによる、次元性の異なる機能を生成、すなわち「ナノ組織制御によるハイブリッドエネルギー材料の創生」を構築してきた。

グリーンイノベーションやグリーンエレクトロニクスという言葉に象徴されるように、エネルギー・環境産業への大規模投資や技術提案によって、新しいエネルギーネットワーク社会が構築されつつあります。その中で本研究は低炭素社会の実現に向けて、エネルギー供給の低炭素化、エネルギー利用の効率化にむけて、超伝導技術や熱電変換技術の高度化を進展するものである。エネルギー材料の高効率化・高性能化(エネルギー・エフィシエント・マテリアル)を達成するためには、高機能材料が有している自己組織化を引き出す技術を構築することが必要である。

自己組織化という「自律的秩序形成過程」は、最近の原子分子レベルの制御技術であるナノテクノロジー技術の急速な展開により大きな進展がみられる。例えばセルフアセンブル法(自己組織成長法)などは、材料固有の格子定数差を有効に活用し、レーザー素子などに応用される高密度量子ドット作製に展開されている。このようにナノサイズ、ナノ制御技術の機能材料構成過程(成長過程)として自己組織力を有効に利用することにより、エフィシエント・マテリアルの開発が促進されると期待される。

### 2. 研究の目的

機能性薄膜は、「自己組織化を利用したエネルギー・エフィシエント・マテリアル」の開発により、基材と薄膜の界面制御や薄膜内部の粒子間の粒界制御が可能となる。そこで、機能性薄膜の構成する材料固有の性能の高度化等とともに、一般的に性能低下を引き起こす界面特性や粒界特性の性能の向上や高度化の限界を明らかにすることも期待される。

エネルギー材料の高効率化・高性能化を達成するため、超伝導技術や熱電変換技術を中心に薄膜化技術、自己組織化技術、特に本研究ではイオンビームアシスト(IBAD)法を用いた金属基板上への展開を行ってきた。レーザーを用いたナノ組織制御によるハイブリッドエネルギー材料薄膜、超伝導材料の高性能化を目的として Reel to Reel 法による金属

テープを用いた長尺化・連続成膜技術の構築、および熱電変換材料の高性能化として、IBAD 法などの自己組織化技術を用いた金属基板上の成膜技術の応用、さらに配向性向上にむけて液層法を用いた材料作製技術を構築した。

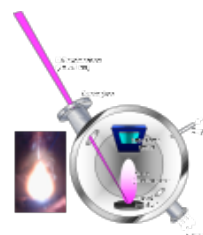


図1 PLDの概念図

### 3. 研究の方法

本研究ではこれまでハイブリッドエネルギー材料の技術構築で実績のある物理気相蒸着法の一つであるパルスレーザー蒸着法(図1)を中心に薄膜を作製する。

エネルギー・エフィシエント・マテリアル、特に超伝導線材の長尺化は、KrF エキシマレーザー( $\lambda = 248 \text{ nm}$ )で LTG 法を用いて IBAD-MgO 基板上に薄膜の作製を行い、Nd:YAG-Reel to Reel 装置で LTG 法を用い、Reel to Reel 法により連続的に線材の作製を行った。LTG 法は、高温で作製した層(Seed 層)と低温で作製した層(Upper 層)の2層で作製する手法である。線材長さは30~50 mmとし、線材移動速度はSeed層を0.08 mm/s、Upper層を0.02 mm/sとした。

一方、エネルギー・エフィシエント・マテリアル、特に熱電材料薄膜の作製方法に関して、パルスレーザー蒸着法(PLD法)による高い成膜基板温度で作製した場合、SnSeの再蒸発が確認されている。そこで本研究では、SnSeの熱電特性向上を目的として、高品質なSnSeエピタキシャル薄膜をフェイス・トゥ・フェイス固相エピタキシャル成長法(FtoF-SPE法:図2)を用いて作製し評価を行った。

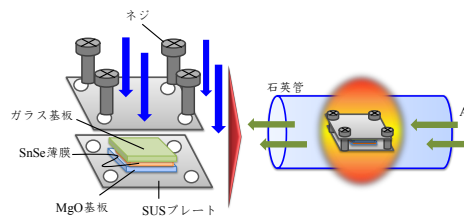


図2 フェイス・トゥ・フェイス固相エピタキシャル成長法

FtoF-SPE 法の前駆体膜として、Nd:YAG レーザーの4倍高調波(266 nm)を用いたPLD法によりMgO(100)基板上にSnSe薄膜を作製した。本研究では成膜基板温度  $T_s = R.T.$ 、膜厚約400 nmで作製した薄膜A及び、 $T_s = 573 \text{ K}$ 、膜厚約50 nmで成膜後、 $T_s = R.T.$ 、膜厚約350 nmを積層した合計膜厚約400 nmの薄膜Bの2種類の薄膜を作製した。二枚のSUSプレートを用いてこれらの薄膜と石英ガラス基板をサンドウィッチ状に圧着した後、Ar気流中で20°C/minで、500°Cまで昇温した後、90 min. 保持する熱処理を行った。これによって高蒸気圧元素の揮発が抑制される。

#### 4. 研究成果

ナノ組織制御によるハイブリッドエネルギー材料薄膜の長尺化に関して述べる。

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (REBCO: RE = Y と希土類) 超伝導体中に人工ピンニングセンター (APC: Artificial Pinning Center) として BaMO<sub>3</sub> (BMO: M = Zr, Sn, Hf など) 柱状欠陥 (ナノロッド) を導入することで磁場中超伝導特性が向上する。またこれらの BMO ナノロッドは成膜時の温度により、形状、直径、数密度が変化する。成膜温度が低温ほど BMO ナノロッドは短く切れ傾いて成長する。エネルギー材料の高効率化・高性能化 (エネルギー・エフィシエント・マテリアル) として、強磁場下では、侵入する量子化磁束の本数が増加するため、BMO ナノロッドを高密度に導入することが好ましい。これまでの知見から、低温成膜 (LTG: Low Temperature Growth) 法を用いることで、通常の PLD 法よりも成膜温度範囲を拡大できることを報告してきた。そこで KrF エキシマレーザー ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) で LTG 法を用いて IBAD-MgO 基板上に薄膜の作製を行い、Nd:YAG-Reel to Reel 装置で LTG 法を用い、Reel to Reel 法により連続的に線材の作製を行った。作製した線材の 77 K,  $B//c$  方向及び 40 K,  $B//c$  方向における  $J_c$  磁場依存性より LTG-SmBCO, LTG-BHO-820 °C, 及び LTG-BHO-780 °C のゼロ磁場における  $J_c$  ( $J_c^{\text{self}}$ ) は、それぞれ 2.6 MA/cm<sup>2</sup>, 1.0 MA/cm<sup>2</sup>, 及び 0.8 MA/cm<sup>2</sup> であった。しかし磁場中においては、LTG-BHO-820 °C の  $J_c$  が全磁場領域で高いことが確認できる。また、LTG-SmBCO, LTG-BHO-820 °C, 及び LTG-BHO-780 °C の  $J_c^{\text{self}}$  は、それぞれ 7.2 MA/cm<sup>2</sup>, 6.1 MA/cm<sup>2</sup>, 及び 4.2 MA/cm<sup>2</sup> であった。しかし 40 K, 3 T 以上では、LTG-BHO-780 °C の  $J_c$  が最も高くなっていることが確認できる。この結果より、低温、強磁場、ひずみなしの状態での運用には、BHO を添加した成膜温度が低い線材が最も適していると言える。また、これは、この線材に短く切れ傾いた BHO ナノロッドが導入されていたためと考えられる。以上より、 $J_c$  磁場依存性の観点からは LTG 線材が 20 ~ 40 K の低温運転の機器応用には最も良いと考えられる。

さらに、熱電変換材料の高性能化に関して述べる。SnSe 単結晶の  $b$  軸方向において最大で  $ZT=2.6$  と非常に高い値を示すことが報告された。しかし、SnSe は結晶構造に由来する、熱電特性の異方性を有しているため、応用上 SnSe のエピタキシャル薄膜化や単結晶の作製が必要となる。

本研究では IBAD 基板上に薄膜化する作製方法と単結晶作製方法の二種類の作製方法を検討した。単結晶作製方法として、より簡

便な温度勾配法による単結晶作製を試みた。融液成長法の一つである温度勾配法は電気炉も試料も固定した状態で、炉内の温度勾配を利用して過冷度を与え結晶化させる手法である。また、SnSe の構成元素は高い蒸気圧を持つため、試料を真空封入している。本研究ではより簡便な二重管封入式の温度勾配法を開発し、SnSe 単結晶の作製を試みた。

フレキシブルな熱電変換発電モジュール応用に向けて金属基板上に SnSe エピタキシャル薄膜の作製を検討した。最表面が MgO 層である IBAD-MgO 基板を用いた。結晶構造回折結果、異相は確認されず SnSe の  $h00$  のピークと基板由来のピークのみが確認された。SnSe は IBAD-MgO 金属基板上にエピタキシャル成長したと考えられる。

膜厚が 900 nm の IBAD-MgO 基板上 SnSe 薄膜の熱電特性を測定した。IBAD-MgO 基板上 SnSe 薄膜及び単結晶 SnSe の  $b$  軸方位に対する熱電特性の温度依存性から、SnSe 薄膜の電気伝導率は温度上昇に伴い増加した。SnSe 薄膜の電気伝導率及びゼーベック係数はそれぞれの最大値は 620K で単結晶 SnSe の最小値よりも低い値を示した。電気伝導率及びゼーベック係数が単結晶 SnSe よりも低い値を示した原因について考察する。組成不均一から、単結晶 SnSe よりもキャリア密度が高いため、ゼーベック係数が低下したと考えられる。また、IBAD-MgO 基板上に SnSe を薄膜化したことにより、微細な結晶欠陥が多く生じたため、キャリアの散乱点が多くなったことも考えられる。そのため、キャリアの移動度が低下し、低い電気伝導率を示したと考えられる。

一方、二重管封入法により電気炉内に設置した試料は、冷却速度が 10°C/hour 及び 5°C/hour の試料は MgO 基板と平行方向にへき開した。しかし、冷却速度が 50°C/hour の試料はへき開方向の規則性がなく、微小な単結晶から構成されていると考えられるため、多結晶であると判断した。これは冷却速度を速くしたことにより、様々な方向を向いた結晶核が生成された後、安定な位置へと移動することができず、多結晶となったと考えられる。

冷却速度を変化して作製した試料の結晶性に関して、冷却速度を変化させて作製した試料のラウエ写真を検討した。SnSe のミラー指数から、400 回折に注目すると冷却速度が 10°C/hour の試料に比べて冷却速度が 5°C/hour の試料のラウエ環の広がり大きいことが分かる。そのため、冷却速度が 5°C/hour の場合、MgO 基板に平行な面内で結晶が回転した可能性がある。以上より、冷却速度が 5°C/hour の試料は単結晶性が低下したと推察される。

冷却速度を変化させた試料及び報告された SnSe 単結晶の  $b$  軸方位の熱電特性に関して検討を行った。室温での電気伝導率は SnSe

単結晶の値よりも高い値となった。これは本研究で作製した試料のキャリア密度が SnSe 単結晶よりも高いためであると考えられる。670 K まで温度上昇に伴い格子振動が増大したことによる、電気伝導率の減少が見られた。その後 870 K までキャリアの熱励起による電気伝導率の増加が確認された。本研究で作製した試料の電気伝導率の最大値は SnSe 単結晶の最大値の半分の値となった。これは、本研究で作製した試料には不純物が多く、電子散乱の寄与が大きい、高温下でキャリアの移動度が大きく低下したためであると考えられる。ゼーベック係数の温度依存性は冷却速度が 5°C/hour の試料は SnSe 単結晶と同様に上に凸の傾向であった。しかし、冷却速度が 10°C/hour の試料は温度増加に伴い、ほぼ単調減少であった。本研究で作製した試料はキャリア密度が高いため、全温度領域においてゼーベック係数が SnSe 単結晶よりも低い値を示したと考えられる。

以上、本研究で作製した金属基板への配向性を向上した熱電薄膜はパワーファクターが最大でも単結晶 SnSe と比べて低い値を示した。これはキャリア密度が最適な値ではなく、キャリアの移動度が低いためであると推察される。そこで、薄膜の組成比を変化させることでキャリア密度の最適化を行う必要がある。また、厚膜化を行い、熱処理により結晶配向性の向上を行うことで、キャリア移動度の向上が期待できる。また、測定において薄膜の蒸発が確認されたため、薄膜に対して機械的な圧力を加えながら熱電特性評価を行うことで蒸発を抑制できると期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ① Takashi USAMI, Yutaka YOSHIDA, Yusuke ICHINO, ほか 4 名、BaHfO<sub>3</sub> 添加 GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 線材における臨界電流及び内部結晶ひずみの印加ひずみ依存症、低温工学 51 巻 6 号 2016 年 259-264 (査読あり)
- ② 吉田隆、ナノサイズの人工ピンを導入した高温超伝導薄膜-実用化超電導線材にむけた磁場中高特性化への挑戦-、低温工学 51 巻 1 号 2016 年 2-8 (査読あり)
- ③ Takashi Usami, Yusuke Ichino, Yutaka Yoshida ほか 3 名、The influence of grain boundary /c on the macroscopic strain effect of /c in BHD-doped GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>-coated conductors、Supercond. Sci. Technol.、Vol. 29 (2016) p. 075003 (査読あり)
- ④ T. Usami, Y. Yoshida, Y. Ichino, ほか 4 名、Influence of Artificial Pinning Centers on Strain Effect in BaHfO<sub>3</sub>-Doped GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>-Coated Conductors Fabricated by Pulsed Laser

Deposition、IEEE Trans. Appl. Supercond.、Vol. 26 (2016) pp. 8400104 (査読あり)

- ⑤ 宇佐美 貴史、吉田 隆、一野 祐亮、ほか 3 名、人工ピンニングセンターとして BaHfO<sub>3</sub> を添加した GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 超電導線材の引張・圧縮ひずみに対する臨界電流特性、低温工学 50 巻 8 号 2015 年 409-414 (査読あり)

〔学会発表〕(計 6 件)

- ① 吉田 隆、人工ピン導入 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 線材の微細組織と磁場中超伝導特性、2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会 2017 年 3 月 14-17 日、パシフィコ横浜、神奈川県
- ② 寺社下文也、辻岡 祐介、田橋 正浩、高橋 誠、後藤 英雄、土屋 雄司、一野 祐亮、吉田 隆、二重封止式温度勾配法を用いた SnSe 結晶の作製と熱電特性評価、2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日-17 日、パシフィコ横浜、神奈川県
- ③ 田橋 正浩、辻岡 祐介、寺社下文也、後藤 英雄、高橋 誠、一野 祐亮、吉田 隆、融液成長法で成膜した SnSe 厚膜の評価、2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 13 日-18 日、朱鷺メッセ 新潟
- ④ 辻岡 祐介、田橋 正浩、寺社下文也、後藤 英雄、土屋 雄司、一野 祐亮、吉田 隆、二重管封入式熔融凝固法を用いて作製した SnSe 結晶の評価、2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 13 日-17 日、朱鷺メッセ 新潟
- ⑤ 辻岡 祐介、一野 祐亮、土屋 雄司、吉田 隆、フェイス・トゥ・フェイス固相エピタキシャル成長法を用いた SnSe 薄膜の作製と評価、2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 13 日-16 日朱鷺メッセ、新潟
- ⑥ 寺社下文也、辻岡祐介、田橋正浩、後藤 英雄、高橋誠、一野祐亮、吉田隆、融液成長法による SnSe 厚膜の作製と評価、平成 28 年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会、2016 年 9 月 12 日-13 日、豊田工業高等専門学校、豊田

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉田 隆 (YOSHIDA, Yutaka)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20314049

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

一野祐亮 (ICHINO Yusuke)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：90377812  
土屋雄司 (TSUCHIYA Yuji)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：50736080  
田橋正浩 (TAHASHI Masahiro)  
中部大学・工学部・准教授  
研究者番号：60387636  
後藤英雄 (GOTO Hideo)  
中部大学・工学部・教授  
研究者番号：00195942

### (4) 研究協力

辻岡祐介 (TSUJIOKA Yusuke)