

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2020～2022
課題番号：20H02459
研究課題名(和文)局在フォノンエネルギー準位と熱輸送特性の相関理解に基づく熱伝導制御デバイスの創出

研究課題名(英文) Relationships between localized-mode phonon energy and thermal transport properties

研究代表者
岡本 範彦 (OKAMOTO, NORIHIKO)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60505692
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：拡散性の強い熱の輸送を微小スケールで制御するためには、機械的駆動部を持たず簡便な方法で熱流を可逆的にオン/オフすることが可能な熱スイッチング機構が不可欠である。本研究では、包接化合物におけるゲスト原子を外場で操作することにより熱伝導率を飛躍的に変化させられる熱スイッチング材料の設計指針を得ることを目的として、ゲスト原子の熱振動が熱伝導率に与える影響を調査した結果、熱振動の局在性よりも非調和性が格子熱伝導率を強く支配していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義
物質の熱伝導率の起源については現代において不明な点が多い。本研究では、包接化合物と呼ばれるホストゲスト型の構造を有する場合、ゲスト原子の熱振動、特にその非調和性が格子熱伝導率低減に大きく寄与していることを明らかにした。本研究で得られた知見は低い熱伝導率が求められる熱電変換材料の研究開発にも応用できると考えられ、工業的 중요度も高い。

研究成果の概要(英文)：To control the transport of highly diffusive heat on a micro scale, it is essential to have a thermal switching mechanism that can reversibly switch the heat flow on and off in a simple way without mechanical driving parts. In this study, the effect of thermal vibration of guest atoms in inclusion compounds on the lattice thermal conductivity was investigated to obtain a design guideline for thermal switching materials in which the thermal conductivity can be drastically changed by manipulating guest atoms in an external field. The results showed that anharmonicity, rather than the localization of thermal vibration, strongly governs the lattice thermal conductivity.

研究分野：金属材料，金属物性

キーワード：熱伝導 格子振動 フォノン分散 非調和振動

1. 研究開始当初の背景

拡散性の強い熱の輸送を微小スケールで制御するためには、機械的駆動部を持たず簡便な方法で熱流を可逆的にオン/オフすることが可能な熱スイッチング機構が不可欠である。本研究では、包接化合物におけるゲスト原子を外場で操作することにより熱伝導率を飛躍的に変化させられる熱スイッチング材料の設計指針を得ることを目的として、ゲスト原子の熱振動が熱伝導率に与える影響を調査した。

2. 研究の目的

本研究では、一次元トンネル状骨格構造を有する鉄-アルミニウム系包接化合物をモデル材料として、熱伝導率の結晶方位異方性を実験および理論計算の両方から調査することにより、格子熱伝導率の支配因子を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) モデル材料の選定

一次元トンネル状骨格構造を有するイタ型鉄-アルミニウム系包接化合物は、(i)ゲストアルミニウム原子の固体内拡散パスが存在しゲスト原子の脱挿入が容易であり、(ii)ゲスト原子の熱振動が異方的であると考えられるため、ゲスト原子の有無および熱振動の局在性・(非)調和性が格子熱伝導率に与える影響を見出すことができると考え、これを本研究のモデル材料として選定した。

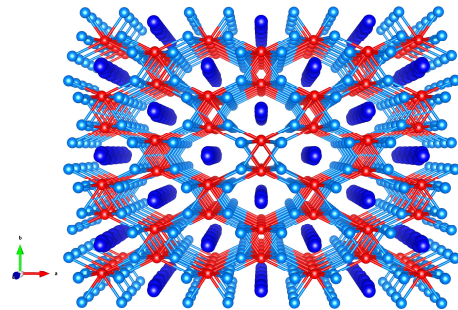


図1. 鉄-アルミニウム系包接化合物の結晶構造モデル。赤：鉄原子、青および水色：アルミニウム原子。直方晶 c 軸方向を軸とするトンネル構造中にアルミニウム原子(青)が内包されている。

(2) 第一原理フォノン分散計算

VASP コードを用いて、ゲストアルミニウム原子が規則配列した Fe_3Al_8 相(イタ相の低温相のうちの一つ)の構造緩和を行い、PHONOPY コードを用いて原子シフトさせた構造モデルを必要最低限数作成し、エネルギー計算を行った。これらのエネルギー値からダイナミカルマトリクスの固有値問題を解いてフォノン分散関係を得た。

(3) 単結晶育成および異方的熱伝導率測定

ブリッジマン法により単結晶育成を行った。降下速度は 10 mm/h、温度勾配は 40 K/cm とした。背面反射 X 線ラウエ法により、直径 12 mm、長さ 30 mm 以上の単結晶が育成できたことを確認し、直方晶の主軸(a , b , c)方向を有する単結晶試料を放電加工機により切り出し表面を機械研磨した。キセノンフラッシュアナライザー(Netzsch, LFA467)を用いて熱拡散率を、熱電特性評価装置(アドバンス理工, ZEM-2)を用いて電気比抵抗を、示差走査熱量計(Netzsch, DSC404F1)により比熱を測定し、Wiedemann-Franz 則(ローレンツ数 $L = 2.44 \times 10^{-8}$ W/S/K²)を仮定して格子熱伝導率を算出した。

4. 研究成果

(1) 第一原理計算および実測格子熱伝導率の比較

計算したフォノンバンド図から, ゲスト原子が寄与するフォノン分枝は主に 1-2 THz の間に存在し, a 軸および b 軸方向にはほぼ無分散の平坦で局在しているのに対して, c 軸方向にはある程度分散しており非局在化していることがわかった. このフォノン分散を用い Klemens-Callaway 近似(非調和性の方位依存性を無視)下において見積もった 50°Cにおける格子熱伝導率は, ゲスト原子フォノンモードの局在・非局在性つまり群速度(フォノン分枝の傾き)に依存して, a 軸 $<$ b 軸 $<$ c 軸の順に大きかった. 一方で, 熱拡散率などの実測および Wiedemann-Franz 則より見積もった格子熱伝導率の結晶方位依存性は, a 軸 $<$ c 軸 $<$ b 軸の順となり, 計算値と比較して c 軸方向の格子熱伝導率が極端に小さいことが明らかとなった.

(2) 包接化合物における格子熱伝導率の支配因子

前項の結果から, トンネル構造内のゲスト原子振動の局在化に伴うバンドフラットニングによる群速度の低下だけではなく, ゲスト原子ポテンシャルの非調和性(の異方性)が, 格子熱伝導率の結晶方位依存性に大きく寄与していることがわかる. さらに, 3 次非調和項に相当するモードグリユナイゼンパラメータ, およびゲスト原子のトンネル軸方向およびその垂直方向の原子ポテンシャル曲線を第一原理計算により求めた結果, モードグリユナイゼンパラメータの結晶方位依存性はほぼ無いものの, 原子ポテンシャルの 4 次項がトンネル軸方向に沿って相対的に大きいことがわかった. これらのことから, 鉄-アルミニウム系包接化合物の低い格子熱伝導率の主要因は, ゲスト原子の大きな 4 次非調和項であることが示唆された.

(3) ゲスト原子の有無が格子熱伝導率に与える影響

単結晶平板試料を作用電極として, サイクリックボルタンメトリー測定を行い, 充電状態の試料表面および断面走査電子顕微鏡観察, エネルギー分散 X 線分光元素分析および X 線回折測定を行ったところ, 試料表面から数十 μm の深さのゲストアルミニウム原子が脱離していることが示唆された. この試料について熱拡散率測定を行い, ゲスト原子の脱離に伴い熱拡散率が大幅に上昇する(熱スイッチ ON 状態)ことを明らかにした. フォノン熱伝導の媒体である原子数が減少したにも関わらず, 熱伝達が促進されたことは, 包接化合物におけるゲスト原子ラトリング運動の熱伝導率低減効果が存在することを如実に表している. アルミニウム原子の再挿入はできず, 熱スイッチング特性のサイクル性(熱スイッチ ON \leftrightarrow OFF)を実証することはできなかった.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Norihiko L. Okamoto, Kosuke Fujiwara, Tomoki Hayashi, Tetsu Ichitsubo
2. 発表標題 Anisotropic Transport Properties in an Iron Aluminide Consisting of a Tunnel Framework Structure and Guest Aluminum Atoms
3. 学会等名 SIPS2022, Mizutani Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 張宇陽, 岡本範彦, 市坪 哲
2. 発表標題 Cu ₂ -Te系化合物の低温規則相群の結晶構造解明と熱電特性評価
3. 学会等名 日本金属学会第172回春期講演大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究代表者個人ホームページ https://nlokamoto.wordpress.com 研究代表者所属研究室ホームページ http://i1ab.imr.tohoku.ac.jp

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------