

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20897

研究課題名(和文) 固液複合系によるスマート熱輸送制御

研究課題名(英文) Smart heat transport control by solid-liquid composite system

研究代表者

長谷川 哲也 (Hasegawa, Tetsuya)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：10189532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：スマート熱輸送制御デバイスの実現に向けて、主に相転移材料の検討を行った。中でも、Ti305のフリースタANDING膜の作成は大きな成果といえる。Ti305は様々な外部刺激により相転移を起こす材料として知られているが、薄膜や単結晶の作成例はほとんどなかった。本研究では、水溶性の犠牲層上に成膜し、犠牲層を溶解、剥離させることで、Ti305のフリースタANDING単結晶薄膜を得た。フッ素導入により電子物性を大幅に制御できる系の探索にも注力した。その結果、Ni系およびRu系層状ペロブスカイトで、フッ素の導入による金属-絶縁体転移を見出した。イオン液体中での無機材料のナノ構造作成にも着手した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属-絶縁体転移を示す材料の熱制御への利用はこれまでも模索されてきたが、フォノンによる熱伝導の寄与が大きく、かつ薄膜の場合には基板を流れる熱流が加わるため、十分なON/OFF比を確保できなかった。本研究では、フォノンによる熱輸送を低減できる可能性のあるナノ薄膜化と、基板からの剥離によるフリースタANDING膜作製を技術基盤とし、これに相転移の外場制御とイオン液体とのハイブリッド化を組み合わせることで、熱輸送制御に新たなコンセプトをもたらすものである。本研究の成果はデバイス実現に向けて、その端緒を開いたものといえる。

研究成果の概要(英文)：Toward the realization of smart heat transport control devices, we mainly investigated phase transition materials. Among them, the preparation of free-standing films of Ti305 is a major achievement; although Ti305 is known as a material that undergoes a phase transition upon various external stimuli, there have been few examples of thin films or single crystals of Ti305. In this study, free-standing single-crystal thin films of Ti305 were obtained by depositing a film on a water-soluble sacrificial layer and then dissolving and exfoliating the sacrificial layer. We also focused on the search for systems in which the electronic properties can be significantly controlled by the introduction of fluorine. As a result, we found metal-insulator transitions in Ni-based and Ru-based layered perovskites by the introduction of fluorine. We also initiated the preparation of nanostructures of inorganic materials in ionic liquids.

研究分野：固体化学

キーワード：熱輸送制御 ハイブリッド材料 相転移

1. 研究開始当初の背景

半導体プロセスの微細化、高集積化に伴い、ナノスケールで熱をマネジメントする技術の重要性が増している。物質中の熱伝導を外場によって制御する技術は、熱輸送の動的な制御の実現に必要な機能の一つである。従来、このような機能は熱伝達媒体との機械的な接触による熱交換や、潜熱を利用した蓄熱・保温など、バルク～マイクロスケールでは実現されてきた。一方、ナノワイヤーや薄膜といったナノスケール構造では、基板や支持物質を介した熱輸送が支配的となり、応用が困難であった。

ところが、近年の微細加工技術や薄膜作成の進展に伴い、フリースタANDINGなナノ構造が比較的容易に作成可能となり、その結果、これまでエレクトロニクス応用を目指して研究されてきた無機固体薄膜の電子相制御技術を熱制御にも活用が可能となりつつある。例えば、物質中の熱輸送は電子およびフォノンが担うため、絶縁体から金属へと転移すると熱伝導率が增大する。この金属-絶縁体転移を温度や電界、光といった外場により駆動できれば、スマートな熱制御が実現できると予想される。

上記戦略に基づき熱制御を行おうとした場合、絶縁体状態でのフォノンによる熱伝導を極力低く抑える必要がある。そのための手法としては、ナノ構造導入によるフォノン散乱の制御が極めて有効であるが、実用的な観点からは、より簡便で自由度の高い技術の開発が望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ薄膜化と、基板からの剥離によるフリースタANDING化技術に基づき、熱輸送の害場による制御という新たな概念を提案するとともに、実用的な材料でのスマート熱制御の実現を目指す。ここで、無機ナノ構造を簡便に作製するための反応場としてイオン液体に注目する。イオン液体は、i) 固体(室温) → 液体(高温)の相転移に伴い熱伝導率 κ が低下するためそれ自身熱スイッチとして機能する、ii) 蒸着法により無機系材料との複合化が比較的容易であり、イオン液体中に無機ナノ構造を自発的に構築できる、iii) 電界によりプロトンをドーピングするための電解質としても利用できる、といった特徴をもつ。

具体的には、以下のような熱輸送制御デバイスの実現を目指す。

1) 熱輸送温度制御スイッチ

室温で熱輸送温度制御スイッチ固体のイオン液体と高温で金属-絶縁体転移を示す無機材料とを組み合わせ、特定の温度領域でのみ熱伝導性が低下するスマート熱スイッチを作製する。同構造は、イオン液体の固液相転移温度と無機材料の電子相転移温度で熱伝導率が変化する熱スイッチとして動作する。また、イオン液体の固液相転移に伴う潜熱が大きいこと、温度を安定化させるための部材としても機能する。無機材料としては Ti_3O_5 およびペロブスカイト型遷移金属酸化物を対象に選ぶ。

2) 光や電解による熱輸送制御

Ti_3O_5 を無機材料とする複合薄膜を作製する。 Ti_3O_5 薄膜は光照射により λ -相および α -相間を可逆的にスイッチングできる。本デバイスにより、熱伝導率スイッチの光によるON/OFFが可能となる。一方、ペロブスカイト型遷移金属酸化物では、 H^+ や F^- 等のイオンのドーピング/引き抜きにより金属-絶縁体転移の誘起が期待できる。

3. 研究の方法

3. 1. ペロブスカイト型遷移金属酸化物薄膜の合成とイオン導入による金属-絶縁体転移

単純ペロブスカイト型(RMO_3)及び層状ペロブスカイト型(R_2MO_4)薄膜をパルスレーザー蒸着(PLD)法により格子整合した単結晶基板上に合成する。

ここに、電気化学的手法により H^+ を、またとポケミカル反応により F^- を導入する。前者では印加する電位や反応時間、後者では反応温度により、導入するイオンの量を調整する。組成は、エネルギー分散X線分光(EDX)や弾性反跳粒子検出分析(ERDA)により評価する。輸送特性の温度依存性を測定し、金属-絶縁体転移を確認する。

導入した H^+ や F^- が結晶内でどのサイトを占めるかは自明ではなく、格子定数からの推定には限界がある。そこで、各イオンの配置や電子状態の変化をDFT計算により調べる。

3. 2. フリースタANDING単結晶 Ti_3O_5 薄膜の作成

Ti_3O_5 には格子整合する適当な基板材料がない。そこでまず、バッファ層を導入することで単結晶 Ti_3O_5 薄膜の合成を行う。続いて、水溶性の犠牲層を基板/薄膜間に挿入する。犠牲層を水溶液に溶解させることで、フリースタANDINGな Ti_3O_5 単結晶薄膜を得る。

この単結晶薄膜について、温度変化による構造相転移を確認する。さらにレーザー光を照射し、光誘起相転移を観察する。

3. 3. イオン液体中での無機化合物ナノ構造の作成

イオン液体中で無機化合物の薄膜成長を行い、ナノ構造を発現させる。イオン液体は、i) 固体（室温）→ 液体（高温）の相転移に伴い熱伝導度 κ が低下するためそれ自身が熱スイッチとして機能する、ii) 蒸着法により無機系材料との複合化が容易であり、イオン液体中に無機ナノ構造を自発的に構築できるという特徴を持つ。

4. 研究成果

4. 1. ペロブスカイト型遷移金属酸化物薄膜へのイオン導入による金属-絶縁体転移

4. 1. 1. NdNiO₃ 薄膜への電気化学的プロトン導入

PLD 法により合成した NdNiO₃ 薄膜に対し、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ構造を作成し、プロトンの導入を試みた。その結果、図 1 に示すように、ゲート電圧によりソース・ドレイン電流が大きく変化した。これは、プロトン導入により電気抵抗が大幅に増大することを示している。また、この電流変化は可逆的であること、すなわちプロトンの挿入、引き抜きは可逆的に起こることを確認した。従って本系は、電界による熱物性制御を行うための材料として有望である。

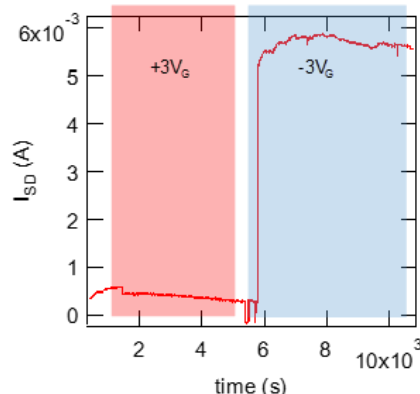


図 1. ソース・ドレイン電流のゲート電圧依存

4. 1. 2. 層状ペロブスカイト型化合物 Ca₂RuO₄ へのトポケミカル F 導入

まず、Ca₂RuO₄ エピタキシャル薄膜を PLD 法により合成した。この薄膜に対し、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いたトポケミカル反応により F を導入した。X 線回折の結果、c 軸が大きく伸長していたことから、少なくとも一部のフッ素は岩塩ブロックに挿入されたことがわかる。EDX より酸素およびフッ素量を定量し、その結果をもとに膜の組成を Cr₂RuO_{2.5}F₂ と決定した。組成から見積もられる Ru の価数は+3 であり、フッ化により Ru が+4 価から+3 価へと還元されたことを示している。Sr₂RuO₄ では、フッ化応前後で Ru の価数は変わらないことがわかっており、Ca₂RuO₄ の結果とは対照的である。Ru の還元は XPS 測定からも確認されている (図 2)。一方、抵抗率はフッ化により大きく上昇し、金属-絶縁体転移を示した (図 3)。

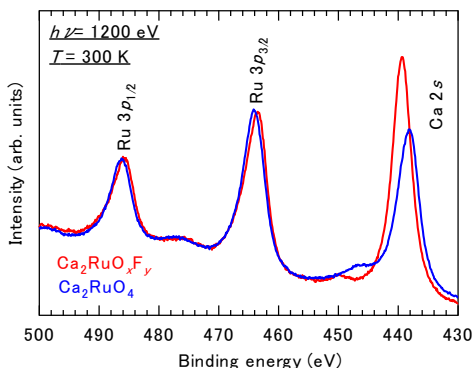


図 2. 前駆体とフッ化薄膜の XPS

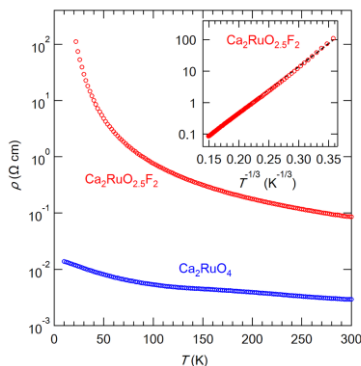


図 3. 前駆体とフッ化薄膜の電気抵抗

フッ素の導入サイトに関する情報を得るため、TEM 測定を行った。フッ素を直接可視化することはできなかったが、Ca 原子がほぼフラットに整列している様子が観察された (図 4)。Sr₂RuO₃F₂ に対する DFT 計算によると、Ca はジグザグ構造をとると予想されており、両者でフッ素の配置が異なると考えられる。TEM の結果を基に、図 5 のような構造モデルを提案した。

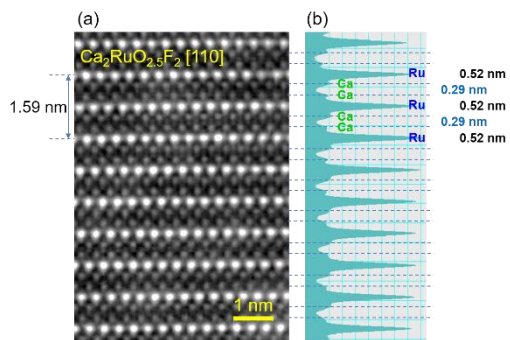


図 4. Cr₂RuO_{2.5}F₂ の TEM 像

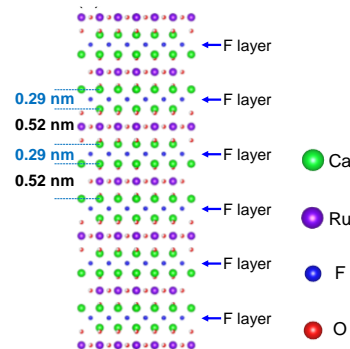


図 5. Cr₂RuO_{2.5}F₂ の構造モデル

4. 1. 3. 層状ペロブスカイト型化合物(La,Sr)₂NiO₄へのトポケミカル F 導入

La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄のエピタキシャル薄膜を PLD 法により合成し、これを前駆体として PVDF によるトポケミカルフッ化反応を施した。本反応では、反応温度 (150 – 300°C) により導入するフッ素量を制御できた。

組成を La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_xF_y と表した場合の酸素量 x とフッ素量 y との関係を図 6 に示す。 y が 1.0 よりも小さい時には $x+y \sim 4$ であり、フッ素は酸素サイトを置換していることを示している。この過程で、Ni は +2.5 価 (+2 と +3 の混合原子価) から +2 価へと還元された。一方、 y が 1.0 を超えると $x+y=4$ から外れ、 $x+y=5$ に近づいていく。これは岩塩ブロックにフッ素が挿入されることを意味しており、実際、 c 軸長の増加が観測された。最もフッ素量の多い $y=3$ で、 $x \sim 2$ と見積もられ、Ni の価数は +2 である。従って、 $y > 1$ では、フッ素の岩塩ブロックへの挿入と同時に酸素の置換 (あるいは酸素の格子欠陥の生成) が起こると考えられる。

誘電特性を評価した結果を図 7 に示す。 $\tan \delta$ はフッ素導入に従い大きく減少し、 $y \sim 0.4$ で極小となったのちに再び増大した。 $\tan \delta$ は導電率に対応していることから、 $y=0$ から $y \sim 0.4$ の間で抵抗率が大きく増大することを意味している。

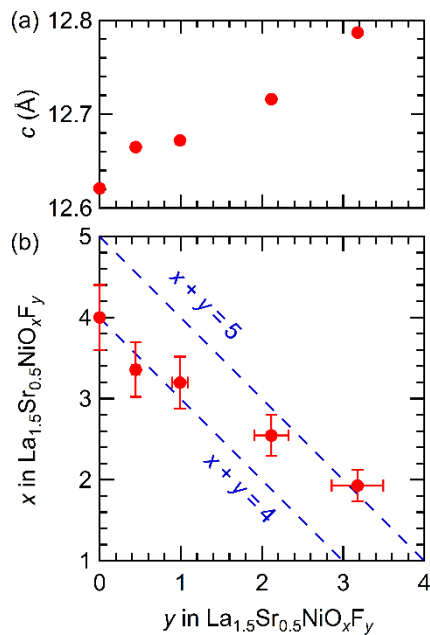


図 6. La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_xF_y での x と y との関係

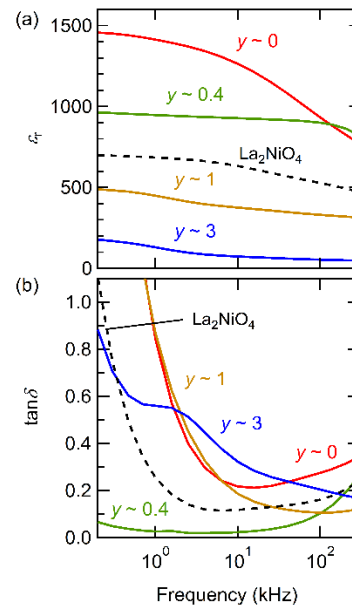


図 7. La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_xF_y の誘電特性

抵抗変化の機構を解明するため、組成 La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{3.5}F_{0.5} に対して DFT 計算を行った (図 8)。その結果、フッ素は apical 位と equatorial 位の両方を占めるが、equatorial 配置の八面体は大きく歪んでおり、その結果エネルギーが低下 (安定化) することがわかった。従って、equatorial 八面体の大きな歪が抵抗増加の原因と考えられる。

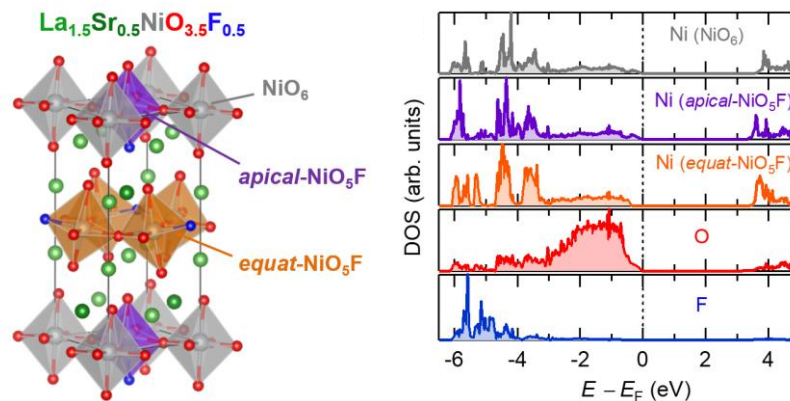


図 8. La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{3.5}F_{0.5} の DFT 計算結果

4. 2. フリースタンディング単結晶 T₃O₅ 薄膜の作成

4. 2. 1. 単結晶 T₃O₅ 薄膜の薄膜のエピタキシャル成長

λ 型 T₃O₅ は従来微粒子の形で合成されており、エピタキシャル成長の報告例はほとんどない。

そこでまず、 λ - Ti_3O_5 のエピタキシャル薄膜成長を試みた。最も格子整合が良いと考えられる LaAlO_3 を基板として PLD 成長を行ったが、 λ 相は得られなかった。そこで、 λ - Ti_3O_5 と結晶構造が似ており、かつ格子定数も近い MgTi_2O_5 をバッファ層として導入したところ、良質の λ - Ti_3O_5 エピタキシャル薄膜の合成に成功した (図 9)。バッファ層からの Mg の拡散が懸念されたため SIMS 測定を行ったところ、 Mg は拡散していないことが明らかとなった。合成した λ - Ti_3O_5 薄膜は、半導体的な電気抵抗の温度依存性を示した (図 10)。これまで、 λ - Ti_3O_5 は金属的な電気伝導意を示すと考えられおり、定説を覆す結果と言える。

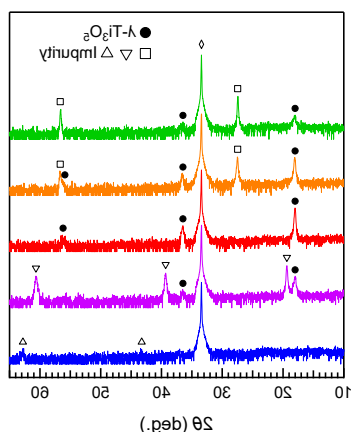


図 9. λ - Ti_3O_5 のエピタキシャル成長

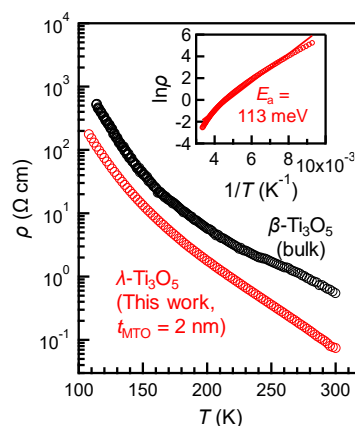


図 10. λ - Ti_3O_5 の電気抵抗

4. 2. 2. フリースタANDING単結晶 Ti_3O_5 薄膜の作製

水溶性の $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ を犠牲層として SrTiO_3 基板と MgTi_2O_5 の間に挿入した。この積層膜を水に浸漬した結果、1 時間程度で $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の溶解が進み、フリースタANDING Ti_3O_5 薄膜を得ることに成功した。浸漬の際にクラックが発生するが、 $1000 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 程度の大きさの単結晶が得られている。同単結晶にレーザー光を照射したところ、支持体からの剥離が見られ、相転移は確認できなかった。支持方法が今後の検討課題である。

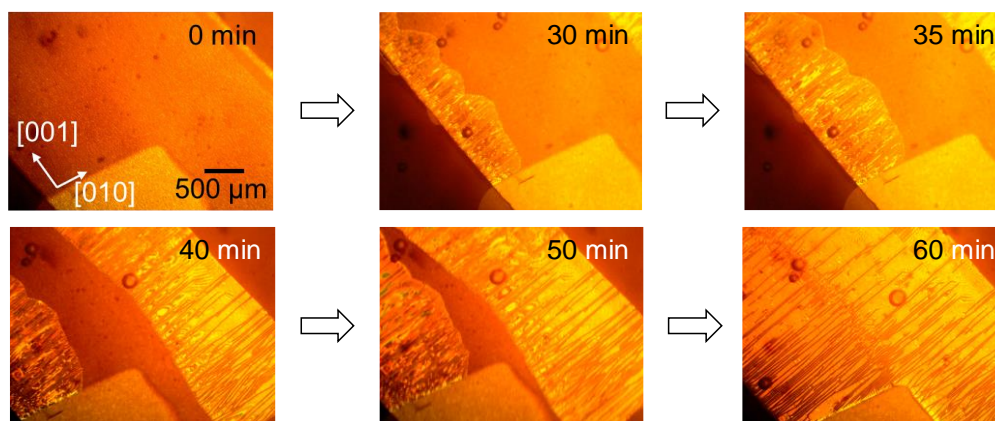


図 11. $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 犠牲層の溶解過程

4. 3. イオン液体中での無機化合物ナノ構造の作成

イオン液体中で無機材料を蒸着することで、無機ナノ構造の作製と、同構造中へのイオン液体の固定化を試みた。PLD 蒸着の条件によりナノ構造の大きさは変化した、いずれも網目状の構造が生成した (図 12)。イオン液体の粘性による影響について今後の検討する必要がある。

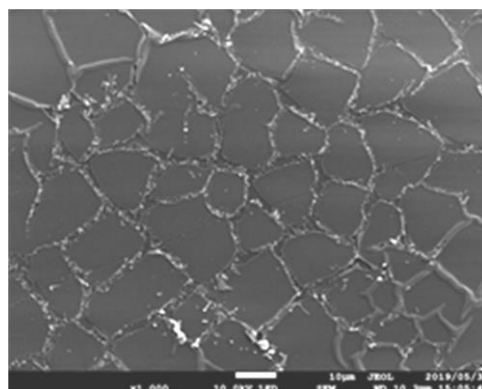


図 12. イオン液体中で作成したナノ構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 陳昊、廣瀬靖、長谷川哲也
2. 発表標題 ケミカルリフトオフ法を用いた -Ti305 エピタキシャル 自立膜の作製
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土井雅人、廣瀬靖、長谷川哲也
2. 発表標題 スズ酸窒化物 (SnOxNy) 薄膜の電子輸送特性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下裕太、前里光彦、GyeongCheol Lim、丸山敬裕、近松彰、荻野拓、長谷川哲也、小澤孝拓、Markus Wilde、福谷克之、寺嶋孝仁、北川宏
2. 発表標題 水素イオン照射による Sr2IrO4 薄膜への電子ドーピング
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------