

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13888

研究課題名(和文) 金属酸化物の酸素欠陥濃度と熱伝導率の同時In-situ計測

研究課題名(英文) Simultaneous in-situ measurement of oxygen defect concentration and thermal conductivity of metal oxide

研究代表者

河野 正道 (KOHNO, Masamichi)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：50311634

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)：熱伝導率を計測するためのサーモリフレクタンス法における解析モデルの高度化を目的に、プラチナ薄膜をRR,FR,RR,FR法で計測し、これらの手法の違いに起因するサーモリフレクタンス信号の差をフォノンの干渉により説明できるモデルを構築した。またPLD法(Pulsed Laser Deposition)にて金属酸化薄膜を作製し、その熱伝導率を計測した。さらにシリコン基板にモリブデン薄膜を成膜し、窒素雰囲気下で摂氏600度の高温に2時間曝し、サーモリフレクタンス計測に与える影響を検討した結果、今回の実験条件ではモリブデン薄膜が大きな影響を受けないことを確認した。

研究成果の概要(英文)：To improve an analytical model of thermoreflectance method, the cross-plane thermal transport, generation, and propagation of coherent acoustic-phonon wave in thin Pt film-glass substrate have been comprehensively studied by applying the picosecond laser pump-probe method with different configurations. Significantly different time-dependent reflectance signals have been obtained in different configurations and an effect superposition model is proposed to account for cross plane thermal transport inducing ipsi- and contralateral temperature change in thin Pt film, propagation of coherent acoustic-phonon wave in thin Pt film and in glass substrate. The corresponding theoretical predictions match well with the experimental data. In addition, a metal oxide thin film was prepared by PLD method (Pulsed Laser Deposition), and its thermal conductivity was measured. Furthermore, the effects of high temperature atmosphere (600 degree celsius) on a molybdenum thin film were examined.

研究分野：熱工学

キーワード：金属薄膜 サーモリフレクタンス 熱伝導率

### 1. 研究開始当初の背景

金属酸化物では組成が常に一定ではなく、周囲環境により酸素の組成比が大きく変化することが知られている。固体の周囲雰囲気酸素分圧が変化すると、気相との平衡を保つため結晶中に酸素の抜け穴(酸素欠陥)が生成もしくは消滅する。これと同時に固体中の電荷が中性を保つために電子もトラップされるか生成する。つまり酸素欠陥濃度が変化することで固体の結晶格子や電子状態も変化し、材料の機械的性質(内部の応力状態)や電気・磁氣的物性、さらには光学的特性も大きく変化する。したがって酸素欠陥濃度を制御することで材料に新たな機能性を持たせることができるため、固体酸化物燃料電池や透明伝導膜、半導体などの観点から活発に研究がなされている。

酸素欠陥の熱物性への影響は、以前より理論にて提唱されてきたが、実用材料に関する研究例が乏しい状況となっている。このような状況下、2014年にMIT・Gang Chen教授のグループによつての酸素欠陥濃度を制御することにより、材料の熱伝導率が最大50%変化することが発表された(Appli. Phys. Lett., 104, 061911, 2014)。燃料電池電極に代表されるように金属酸化物は様々な環境下で使用されるため、熱マネジメントの観点から実際の使用状況下における熱物性を把握することが重要となる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的として以下の3つが挙げられる。「熱伝導率を計測するためのサーモリフレクタンス法における解析モデルの高度化」薄膜の熱伝導率計測にはサーモリフレクタンス法が適している。この手法では実験にて得られたデータを熱伝導モデルにより解析することで、熱伝導率を算出する。このため、測定精度を向上させるには解析にて用いる熱伝導モデルを高度化させる必要がある。本研究では新たな解析モデルを構築し、実際の実験にてその妥当性を検証した。

「金属酸化薄膜の熱伝導率計測」本研究ではパルスレーザーをターゲット試料に照射するレーザーアブレーションを利用する、PLD法(Pulsed Laser Deposition)にて金属酸化薄膜を作製し、その熱伝導率を計測することにより、薄膜における微細構造と熱伝導率の相関を把握することが重要となる。本研究では具体的な対象として $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-8}$ 薄膜を取り上げ、その熱伝導率計測を行った。

「高温に曝された金属薄膜のサーモリフレクタンス信号の取得」酸素欠陥濃度の制御は高温下で行われるため、高温下でのサーモリフレクタンス計測が必要となる。高温下での計測で懸念されることに計測に用いる金属薄膜の変化が挙げられるため、高温に曝された金属薄膜のサーモリフレクタンス計測を行い、得られた熱伝導率からその影響を検討した。

### 3. 研究の方法

サーモリフレクタンス法は基板上に形成された薄膜試料を加熱用パルスレーザー(ポンプ光)で瞬間的に加熱し、熱拡散に伴う薄膜裏面の温度変化をポンプ光より遅れたタイミングで照射される測温用レーザー(プローブ光)の反射強度変化により計測する手法である。図1にサーモリフレクタンス装置の光学系を示す。計測法には表面加熱・表面検出のFF法と裏面加熱・表面検出のRF法がある。FF法はサンプルの片面のみに光を照射出来れば良いことから実験し易いことが特徴であるが、熱が拡散する距離が時間とともに変化することから、熱伝導モデルによる解析が比較的難しくなる一面がある。一方でRF法は計測対象となるサンプルの表面と裏面に光を照射することが必要であることから実験的には複雑になるが、サンプルの厚み等から熱拡散の距離を決めることが出来るため、FF法と比較して解析し易く、原理的により精度を高めることが期待される。我々はこのFF法およびRF法の両者を用いることが可能なシステムを導入し、計測を行っている。これに加えて本研究ではサーモリフレクタンス計測における現象への理解を深めるために、裏面加熱・裏面検出のRR法での計測も試みた。

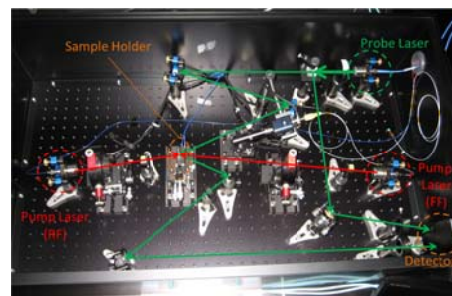
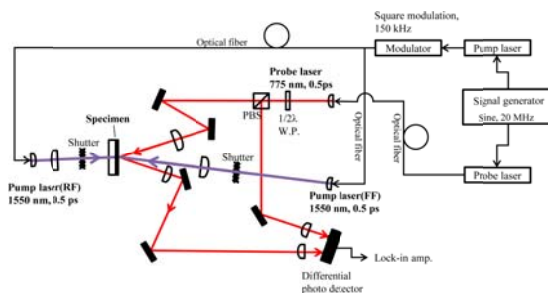


図1. サーモリフレクタンス装置の光学系

### 4. 研究成果

図2にガラス基板上に成膜されたプラチナ薄膜(膜厚94 nm)をFF法およびRR法で計測した際のサーモリフレクタンス信号および解析モデルでのフィッティング結果を示す。FF法での信号強度は時間が経過するに伴い減衰する一方で、RF法での信号は時間経過に伴う減衰に加えて周期的な変化も観測された。FF法での信号はレーザー照射により発生した熱がプラチナ薄膜からガラス基板に移動する現象に起因するが、RR法での信

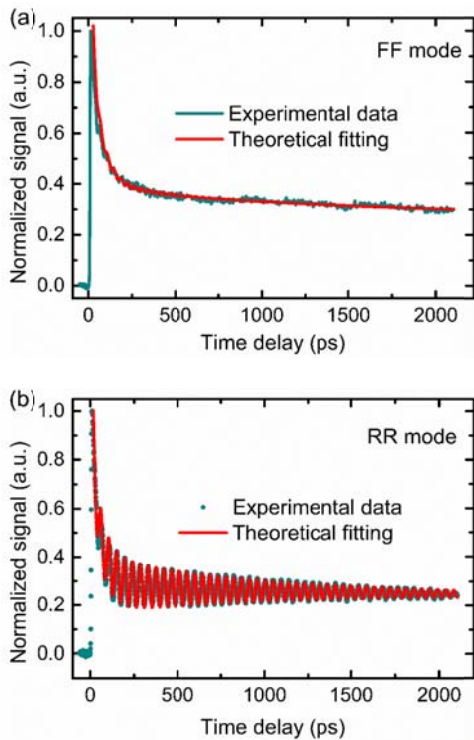


図 2 ガラス基板上に成膜されたプラチナ薄膜（膜厚 94nm）を FF 法および RR 法で計測した際のサーモフレクタンス信号および解析モデルでのフィッティング結果。

号は薄膜から基板への熱移動に加えて、ガラス基板内におけるコヒーレント音響フォノンの影響も受けることから、このような差が生じたものと考えている。周期的な構造を有することから、プローブ光と音響フォノンによる干渉に起因した現象と考えている。

図 3 に RR,FR,RR,FR 法で計測されたコヒー

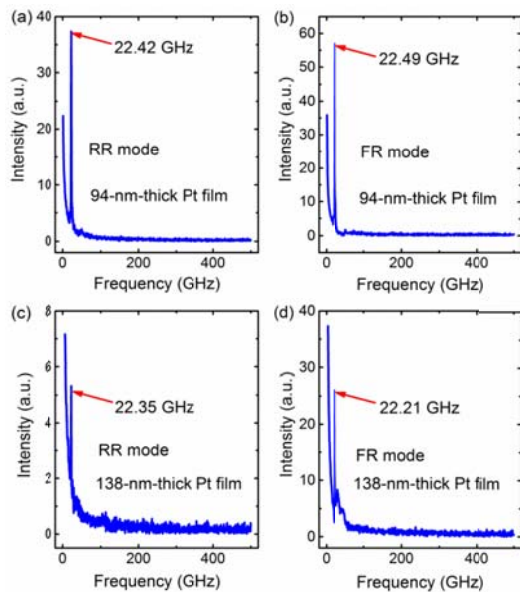


図 3 RR,FR,RR,FR 法で計測されたコヒーレント音響フォノンの周波数解析。

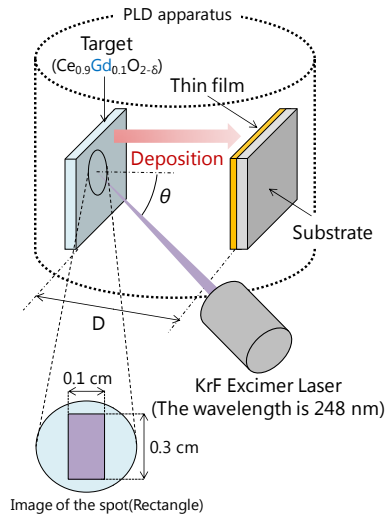


図 4 PLD (Pulsed Laser Deposition) 装置

レント音響フォノンの周波数解析を示す。いずれの測定においても周波数は約 22~23 GHz であり、理論値である 22.63 GHz とよく一致していることが分かった。

図 4 に  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.8}$  薄膜を作製するための PLD 装置を示す。ターゲット ( $\text{CeO}_2$  と  $\text{Gd}$  の混合物) に対して KrF エキシマーレーザー (波長 248nm) を照射し、サファイア基板に薄膜を堆積させた。図 5 に基板の写真 (左) およ

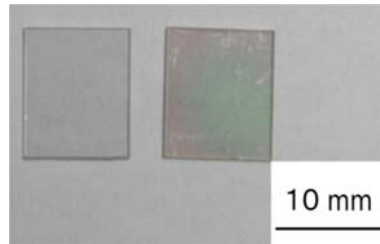


図 5 基板 (左) および成膜された  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.8}$  薄膜の写真 (右)

び成膜された薄膜の写真を示す。触針式プロファイラーで膜厚を測定した結果、約 390 nm であった。この薄膜に対してモリブデン薄膜をコーティングし、サーモフレクタンス法にて薄膜の熱伝導率を計測した結果、熱伝導率は約 80 W/(m·K) となり、予測された値より大きくなった。薄膜の構造は生成条件に大きく依存するため、今回成膜された薄膜の構造がこれまで報告されている薄膜と大きく異なり、それが一因となって熱伝導率の値が予測よりも大きくなったことも考えられる。

酸素欠陥濃度の制御は高温下で行われるため、計測に用いる金属薄膜に悪影響を及ぼすことが懸念される。このためシリコン基板にモリブデン薄膜 (膜厚 100 nm) を成膜し、窒素雰囲気下で 600 °C の高温に 2 時間曝し、サーモフレクタンス計測に与える影響を検討した結果、今回の実験条件範囲ではモリブデン薄膜が大きな影響を受けないことを確認した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Yan, S., Dong, C., Miao, T., Wang, W., Ma, W., Zhang, X., Kohno, M. and Takata, Y.  
“Long delay time study of thermal transport and thermal stress in thin Pt film-glass substrate system by time-domain thermoreflectance measurements”  
*Applied Thermal Engineering*, Vol.111, pp. 1433, (2017) 査読有
- ② Miao, T., Ma, W., Yan, S., Zhang, X., Kohno, M., Takata, Y. and Ikoma, Y. “Thermal transport and thermal stress in a molybdenum film-glass substrate system”  
*Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol.34, pp.021801, (2016) 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① Masamichi Kohno  
“Manipulating Phonon Heat Conduction by High Pressure Torsion”  
Second ThermaPOWER Mini-Symposium  
(招待講演) (国際学会)  
2015年09月08日 Edinburgh, UK
- ② Weigang Ma, Tingting Miao, Xing Zhang, Masamichi Kohno and Yasuyuki Takata  
“Study on the Thermal Transport and Phonon Attenuation of Metallic Nanofilms/Glass Substrate by Applying Picosecond Laser Transient Thermoreflectance Method”  
19th SYMPOSIUM ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES (国際学会)  
2015年06月21日～26日 Boulder, CO, USA
- ③ Mitsuru Tabara, Sivasankaran Harish, Yoshifumi Ikoma, Zenji Horita, Yasuyuki Takata, David Cahill and Masamichi Kohno  
“Nano Engineering Thermal Transport in Semiconductors by High-Pressure Torsion”  
19th SYMPOSIUM ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES (国際学会)  
2015年06月21日～26日 Boulder, CO, USA

[その他]

<http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/~heat/index-j.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

河野 正道 (KOHNO Masamichi)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50311634