

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18208

研究課題名(和文) 高熱伝導デバイスへの応用に向けたスピン熱伝導性結晶化ガラスの作製

研究課題名(英文) Fabrication of spin thermal conductivity glass-ceramics for application to high thermal conductivity devices

研究代表者

寺門 信明(Terakado, Nobuaki)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：90466441

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年、電子機器等の低温廃熱が貴重なエネルギー資源の一つとして認められるようになった。これらの熱を効率良く回収・再利用するために、新たな熱輸送材料・構造が求められている。本研究では、高速熱輸送を可能にするスピン熱伝導結晶と、ファイバー化などの形態性制御に優れるガラス、結晶化ガラス、またはナノ結晶膜の組み合わせに着目し、新規熱マネジメント材料の開発をおこなった。その結果、結晶化ガラスとしては最高の熱伝導率を示す材料の開発、及び、レーザー光によるスピン秩序化を利用した熱輸送路の形成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently, low-temperature, scattered waste heat in electronic devices has been regarded as a novel energy resource. To scavenge and reuse the thermal energy effectively, novel heat transport materials and structures are required. In this study, focusing on spin thermal conductivity materials possessing fast heat transport due to spin ordering, and glass and glass-ceramics, being of high shapeability, and additionally nano-crystalline film, we develop the novel thermal management materials. Consequently, we have developed the glass-ceramics having the highest thermal conductivity reported to date and have succeeded in fabrication of the heat transport paths by means of the laser patterning.

研究分野：無機材料

キーワード：熱マネジメント スピン熱伝導 結晶化ガラス スパッタ膜 熱流制御

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーは、太陽熱・温泉・工場や電気機器からの廃熱など、非常に身近にありながらも、有効利用することが難しいエネルギーの一つである。その理由は、温度差があれば熱エネルギーが拡散してしまうこと、そして拡散後の熱エネルギーを他のエネルギーに変換することが困難なため(いずれも熱力学第二法則の要請による)である。

熱エネルギーを有効利用するためには、熱抵抗の小さい材料を用いて散逸した熱を集約することが重要である。例えば、熱電変換素子を用いた発電において、その発電効率は高温側と低温側の温度差に伴い大きくなる。つまり広範囲に散逸した熱を高温側に集約し、低温側から効率よく排熱することにより高効率の熱・電気エネルギー変換システムが構築できる。

2. 研究の目的

次世代の高熱伝導性材料(スピン熱伝導性結晶)を用いて散逸した熱エネルギーを効率よく収集し排出する熱伝導回路を創製する。不均質構造を持つ酸化物材料に対し位置選択的な結晶化処理を施し、高熱伝導性パスを形成することにより熱伝導素子を作製する。電子機器の省エネルギー化・熱電発電の高効率化へ貢献し、熱エネルギー循環社会の基盤デバイスとすることを旨とする。

3. 研究の方法

既に申請者の研究室では、融液急冷法で作製した SrO-CuO-Li₂O-Ga₂O₃-Al₂O₃ 系ガラスを熱処理またレーザー照射することにより目的結晶であるスピン熱伝導性結晶 SrCuO₂ の析出に成功している。平成 27 年度は、この結晶化機構を明らかにすることで、続く組成・照射条件探索の基礎を築く。具体的には、透過型・走査型顕微鏡(TEM、SEM)を用いたマイクロ構造観察と、Raman 散乱測定による結晶化挙動の観察である。

(1) SEM、TEM による顕微鏡観察

熱処理による結晶化の場合、ガラス内の 100 nm の不均質構造が SrCuO₂ 形成に重要な要素であると予想される。レーザー結晶化においても、顕微鏡的観察でマイクロ構造を詳細に調べることにより、結晶化過程におけるそれぞれのドメインの役割を明らかにする。

Raman 散乱測定系を用いた光結晶化過程その場観察

レーザー照射によるマイクロ構造変化の解明のため、光結晶化過程のその場観察を計画し、既に予備実験をおこなっている。プローブ光は 532 nm の LD 励起固体レーザーである。一度目の測定後に結晶化に必要な強度までプローブ光強度を増大させ、結晶化を誘起した。その後再び、初期光強度でスペクトルを測定する。結晶化誘起時の光強度および照射時間をコントロールすることで、マイクロ描写をともなった結晶化過程をリアルタイムでその場観察することが可能になる。これは、SEM や TEM などの顕微鏡観察では困難なことであり、本研究の工夫の一つである。申請者が利用している Raman 散乱装置は所属機関の共同利用設備であるが比較的自由に利用でき、プローブ光も 532 nm 以外に赤外光レーザーを利用可能である。

(2) 光による結晶化ライン書き込み

レーザー光による結晶化ライン書き込みをおこなう。試料は可動ステージに配置し、光源には He-Ne レーザーや可視～赤外光レーザー等を使用する。構造観察には SEM および TEM を使用し、スピン熱伝導結晶の析出を確かめる。

平成 28 年度

(2) 高熱伝導性結晶の異方的析出

平成 27 年度に確立した結晶化ライン書き込み技術と熱物性評価をもとにして、高熱伝導性結晶の異方性析出(c 軸方向への配向

結晶成長)を目指す。出発材料としては融液急冷ガラスに限らず、スパッタ(非晶質)膜も使用する。スパッタ膜は、試料の大面积化、容易な組成マネジメント性、多層膜化、他デバイスとのアタッチメント性など、バルクガラスを出発材料した場合にはない利点が数多い。なお、高周波スパッタ装置は申請者の研究室所有のものを使用する。

新規スピン熱伝導性結晶の探索

現時点では SrO-CuO-Li₂O-Ga₂O₃-Al₂O₃ 系ガラスにおいてスピン熱伝導性結晶 SrCuO₂ の析出を確認しているが、なぜこの組成が優位なのか、その理由については不明点も多い。裏を返せば、当組成以外でも高効率にスピン熱伝導性結晶を析出できる可能性がある。スピン熱伝導性結晶は SrCuO₂ 以外にも Sr₂CuO₃ や Sr-Cu-P-O 系など報告例があるため、母材料ガラスや目的結晶を絞らずに材料設計を行う。その過程において、平成 27 年度の項で説明した Raman 散乱を用いたミクロ構造変化のその場観察もおこなう。

4. 研究成果

次世代の高熱伝導材料であるスピン熱伝導性結晶 (SrCuO₂) を用いて、散逸した熱エネルギーを効率良く・高速に収集・排出する熱輸送回路を創製することを目標とした。

初年度は、SrCuO₂ が高濃度に析出した多成分系結晶化ガラスを作製し、X 線回折及び電子顕微鏡観察等を用いた構造調査により特異な SrCuO₂ 析出機構を明らかにした(図 1,2)、定常熱流法により熱伝導率の温度依存性を調査した。室温においては、結晶化ガラスの報告値としては最大となる 5 W/(m·K) の熱伝導率を得た(図 3)。この高熱伝導性、SrCuO₂ の析出による熱輸送キャリアの増大及び結晶化による熱輸送キャリアの平均自由行程の増大によるものと解釈される。また、上記材料の形態制御と熱伝導の可視化を試みた。

Sr-Cu-O 系結晶化ガラスファイバーを作製し、赤外線カメラを利用した熱拡散の時空間マッピングに成功した。

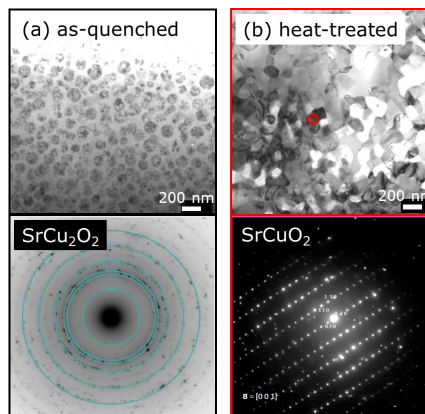


図 1. 熱処理前後における試料の TEM 像(上段)及び電子線回折像(下段) Terakado *et al.* Appl. Phys. Lett. (2015).

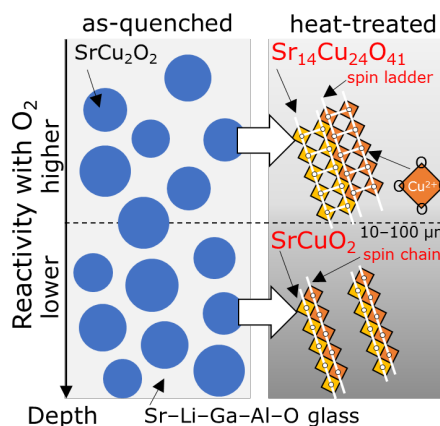


図 2. スピン熱伝導性結晶の形成機構 Terakado *et al.*, J. Amer. Ceram. Soc. (2016).

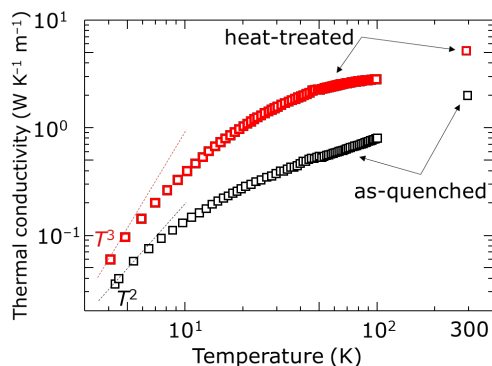


図 3. 熱処理前後における試料の熱伝導率の温度依存性。熱処理すなわち SrCuO₂ の析出により熱伝導率が上昇する。 Terakado *et al.* Appl. Phys. Lett. (2015).

最終年度は、高周波マグネトロンスパッタ法により製膜した SrCuO₂ 準安定（非晶質・微結晶）膜を用いて高熱伝導性ラインの形成を試みた。SrCuO₂ 準安定膜上に波長 532 nm の偏光レーザー光を走査（このとき電場方向と走査方向は垂直）することにより、1 次元的高熱伝導が期待されるスピン鎖構造をレーザー光走査方向に沿って異方的に合成できることがわかった（図 4）。レーザー光走査部の顕微 Raman 散乱を調査し、スピン鎖構造の形成機構を調べた（図 5）。その結果、SrCuO₂ が持つ構造異方性に起因する光吸収の異方性がスピン鎖の形成を支配することを明らかにした。この高速熱輸送ラインの形成は熱輸送回路の実現において重要なテクニクとなりうると考える。

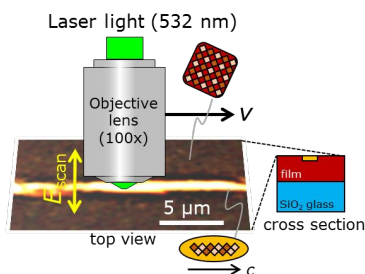


図 4. スピン鎖構造のレーザーパターニング

Terakado *et al.* Appl. Phys. Lett. (2017).

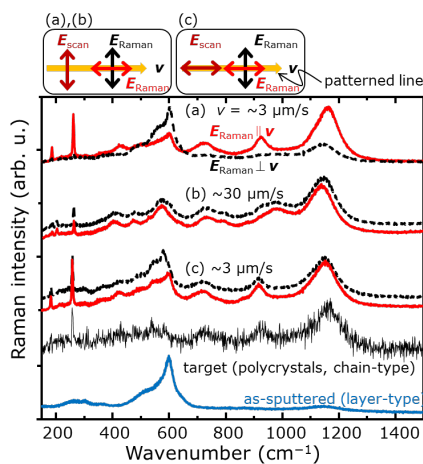


図 5. 顕微 Raman 散乱スペクトル Terakado *et al.*

Appl. Phys. Lett. (2017).

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線）

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. N. Terakado, R. Takahashi, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Line patterning of anisotropic spin chains by polarized laser for application in micro-thermal management, *Applied Physics Letters*, Vol.110, pp.191902-1–191902-4, 2017, 査読有, DOI: 10.1063/1.4983369
2. R. Takahashi, N. Terakado, Y. Yamazaki, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Post-annealing effects in two-dimensional spin system SrCuO₂ sputtered on glass substrate, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.125, pp.423–426, 2017, 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.16328
3. N. Terakado, Y. Yokochi, K. Watanabe, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Syntheses of spinon thermal conductivity materials by Sr-Cu-O system by glass-ceramics technique, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.99, pp.1565–1572, 2016, 査読有, DOI: 10.1111/jace.14096
4. N. Terakado, R. Takahashi, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Synthesis of chain-type SrCuO₂ by laser irradiation on sputtered layer-type SrCuO₂, *Thin Solid Films* Vol.603, pp.303–306, 2016, 査読有, DOI: 10.1016/j.tsf.2016.02.035
5. N. Terakado, K. Watanabe, T. Kawamata, Y. Yokochi, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Fabrication of glass-ceramics containing spin-chain compound SrCuO₂ and its high thermal conductivity, *Applied Physics Letters* Vol.106, pp.141902-1–141902-3, 2015, 査読有, DOI: 10.1063.1.4917035

〔学会発表〕(計 17 件)

1. 寺門信明・高橋良輔・山崎芳樹・高橋儀

- 宏・藤原巧, 低次元量子スピン系化合物における能動的熱流制御, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017/3/17, パシフィコ横浜 (横浜市)
2. 寺門信明・高橋良輔・山崎芳樹・高橋儀宏・藤原巧, SrCuO₂ 薄膜にける高熱伝導路の形成および熱伝導性評価, H28 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2016/10/28, 北海道大学 (札幌市)
 3. 寺門信明・高橋良輔・山崎芳樹・高橋儀宏・藤原巧, SrCuO₂ スパッタ膜の光・熱誘起構造秩序化: 熱流路パターンニングと温度拡散イメージング, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016/9/16-19, 朱鷺メッセ (新潟市)
 4. 寺門信明・渡辺幸樹・高橋良輔・高橋儀宏・藤原巧, 1 次元スピン鎖化合物を含む結晶化ガラスにおけるスピン熱伝導性, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015/9/16, 富山大学 (富山市)
 5. 寺門信明・高橋良輔・高橋儀宏・藤原巧, (001)配向した SrCuO₂ ナノ結晶膜における面内熱拡散率と構造の関係, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016/3/20, 東京工業大学 (東京)
 6. N. Terakado, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Synthesis of spinon thermal conductivity materials by ordering process in Sr-Cu-O inhomogeneous system for thermal management materials, 40th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2016/1/17, Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center (Florida, USA).
 7. N. Terakado, R. Takahashi, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Preparation of layer-type SrCuO₂ by rf-magnetron sputtering and its laser-induced structure change to chain-type, International Conference on Small Science,

2015/11/6, Holiday Inn Resort Phuket (Phuket, Thailand).

8. N. Terakado, K. Watanabe, R. Takahashi, Y. Yokochi, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Contribution of spinons to high thermal conductivity in SrCuO₂-precipitated glass-ceramics, 11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 2015/10/11-15, Nagaoka Grand Hotel (Nagaoka, Japan).

〔図書〕(計 2 件)

1. 寺門信明・山崎芳樹・高橋儀宏・藤原巧, 一般社団法人ニューガラスフォーラム, NEW GLASS「スピン・フォノン熱伝導性薄膜の作製とパターンニングによる人工熱物性の開拓」, 2016, Vol.31, pp.219-222.
2. 高橋儀宏・寺門信明・藤原巧, 日本セラミックス協会, セラミックス「ガラスの不均一性によるナノ結晶化と機能性発現」, 2016 年 4 月, Vol.51, pp. 234-236.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/fujiwara-lab/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

寺門 信明 (TERAKADO, Nobuaki)
 東北大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号 : 90466441

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

(4)研究協力者 なし