

令和元年6月14日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21464

研究課題名(和文)熱電特性の大幅な改善を実現するFe₂VAl系人工超格子膜の創製研究課題名(英文)Development of Fe₂VAl-based superlattice for improvement of thermoelectric properties

研究代表者

廣井 慧 (Hiroi, Satoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・技術開発・共用部門・NIMSポスドク研究員

研究者番号：10761588

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：熱電変換効率に影響を与える格子熱伝導度の制御に焦点を当て、Fe₂VAl系熱電材料を対象としたエピタキシャル薄膜・人工超格子膜の作成を行った。作成した薄膜・人工超格子膜の面直方位の熱伝導度を、ピコ秒パルス光加熱サーモリフレクタンス法によって測定し、膜厚や人工超格子の周期、積層させる重金属層の原子種を変更して系統的な熱伝導度変化を調べた。試料の結晶性や界面のラフネスは大型放射光施設SPRING-8を利用した薄膜X線回折測定により調べた。

作成試料の熱抵抗は界面でのフォノン散乱に起因していることがわかり、人工超格子の周期長と構成材料間の質量差などにより散乱の強さが変化することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で明らかにした人工超格子内部の界面で起こる熱抵抗効果は、熱伝導度制御を必要とする材料で応用される。例えば熱電変換材料では低い熱伝導度を示す材料の開発が要求されるため、グレインサイズを小さくすることでグレイン界面密度を増やし、熱抵抗を増大させることにつながる。一方で、本研究が示した、人工超格子の周期長短縮における熱伝導度低減効果の、短周期長領域における抑制は、ナノ構造化による熱伝導度低減効果の限界値を示唆するものであるため、所与の熱電材料の変換効率の限界値の推定に役立てる可能性を持つ。

研究成果の概要(英文)：We tried to prepare the epitaxially grown Fe₂VAl-based thin films and superlattices to control the lattice thermal conductivity affecting efficiency of energy conversion of thermoelectric materials. Time-domain thermoreflectance measurements were carried out to obtain the cross-plane thermal conductivity having various thicknesses, periodic length in the superlattice and elements for heavy metal layer. Synchrotron thin-film x-ray diffraction measurements in SPRING-8 were carried out to find out the crystallinity and interface roughness in the samples. We found phonon scatterings on the interface in the superlattices dominantly made the thermal resistance. The scattering intensity can be controlled by heavy metal element as the layers in the superlattices and the periodic length.

研究分野：応用物理学

キーワード：フォノンエンジニアリング 熱電材料 エピタキシャル薄膜 人工超格子 熱輸送特性 界面熱抵抗

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱電材料は、ゼーベック係数と電気伝導度が高いほど、熱伝導度が低いほど、より優れた変換効率を示す。これまではキャリア（電子または正孔）濃度を最適化することで、高いゼーベック係数と高い電気伝導度を示す熱電材料の開発が進められてきた。一方、熱伝導度は大きく電子熱伝導度と格子熱伝導度に分けることができ、電子熱伝導度はキャリア濃度によって決定されるために、ゼーベック係数と電気伝導度とは独立に制御することはできない。そのため最近では、格子振動由来の熱伝導度を積極的に制御することで、さらなる熱電材料の変換効率の向上が行われている。格子熱伝導度の担い手はフォノンであるため、材料の微細化（ナノ構造化）による界面密度の向上や、重元素置換によるフォノン散乱源の配置が格子熱伝導度を効果的に低減させることはよく知られていた。しかしながら、その知識は現象論的・定性的なものであり、材料内部のフォノン散乱の定量的な評価を行なっている報告は非平衡分子動力学によるシミュレーションや、フォノン輸送モンテカルロ法などの理論計算に限られていた。さらなる熱電変換特性の向上を実現するためには、定量的な測定データに基づくフォノン輸送特性の積極的な制御が必要となっていくことは明白であった。

2. 研究の目的

本研究では、薄膜化・人工超格子化した Fe₂VAl 系熱電材料を対象とし、膜厚・人工超格子周期長・重金属層の種類などを変更した種々の条件のもとで試料を作成し、熱伝導度測定および熱輸送特性の解析を行うことで、熱電材料の微細化による熱輸送特性の定量的な評価を目的とした。

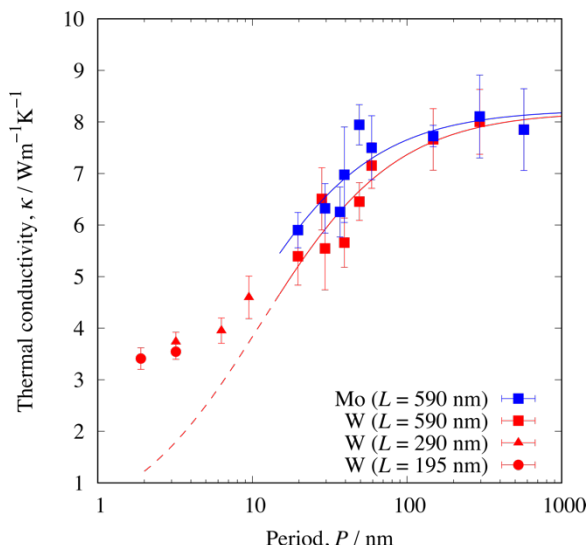
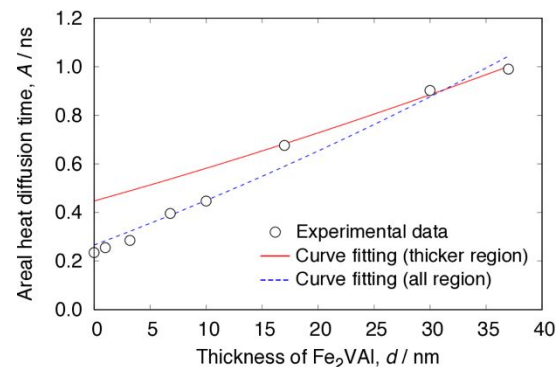
3. 研究の方法

本研究では高周波マグネトロンスパッタ法を用い、MgO 単結晶基板の上に Fe₂VAl および重金属 (Mo, W) をエピタキシャル成長させることで Fe₂VAl 系熱電材料の薄膜・人工超格子膜を得た。熱輸送特性の作成条件に対する依存性を系統的に調べるために、薄膜においては膜厚、人工超格子膜においては積層周期や重金属層の種類を様々に変更した試料を作成した。これらの面直方位の熱伝導度を、ピコ秒パルス光を使用したサーモリフレクタンス法によって測定し、作成条件に対する系統的变化を調べた。構造がフォノン散乱に与える影響を調べるために、一部の人工超格子膜に対する高分解能断面 TEM 測定を実施したほか、大型放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線を利用した X 線反射率測定、逆格子マッピング測定を実施した。

4. 研究成果

Fe₂VAl 薄膜においては、Mo/Fe₂VAl/Mo₃ 層膜における界面熱抵抗に着目し研究を行った。図は界面熱抵抗解析に用いるための面積熱拡散時間の Fe₂VAl 層の膜厚依存性を示したものであり、単一界面熱抵抗モデルでは、すべての測定点が理論曲線上に現れる。しかしながら、面積熱拡散時間は膜厚 15 nm 付近に不連続な段差を持つため、ある膜厚を臨界値として界面熱抵抗に変化が生じることが示唆された。膜厚 15 nm 以上の領域では界面熱抵抗は $6.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{K/W}$ であったが、膜厚 15 nm 以下の領域では測定限界に達するほどの小さな界面熱抵抗となることが熱輸送特性の解析によりわかった。out-of-plane XRD 測定の結果によると、Fe₂VAl 層の格子定数は、膜厚 15 nm 以下において低角側にわずかにシフトしているため、Fe₂VAl/Mo 層界面近傍に格子の不均一歪みが存在することが示唆された。そして、この不均一歪みの存在が界面熱抵抗を発生させている可能性を見出した。

Fe₂VAl 人工超格子においては、Fe₂VAl/重金属層間の界面熱抵抗の、人工超格子周期長と重金属層の種類に対する依存性を調べた。図は Fe₂VAl/Mo (青) および Fe₂VAl/W (赤) 人工超格子の面直方位熱伝導度の周期長依存性を示したものであり、周期長の変化に伴い熱伝導度が大きく変化することがわかった。周期長 20 nm 以下においては面直方位熱伝導度が 4 W/mK 以下に達した。この値は重元素置換を施した Fe₂VAl 熱電材料の熱伝導度を下回っており、人工超格子による格子熱伝導度の抑制効果が効果的であることを示している。一



方重金属層として Mo および W を使用した場合の差異について、W を用いた場合の方がわずかに小さな熱伝導度を示すことがわかった。Mo と W の結晶構造はともに体心立方であり、双方とも Fe₂VAl 結晶格子からの格子ミスマッチは 10 % 程度と非常に大きい。また、原子間力顕微鏡等の測定結果から Mo、W 金属層の表面粗さはむしろ Mo 金属層の方がやや大きいことから、この熱伝導度の差は Fe₂VAl 層と重金属層との質量差によって生じたものと考えられる。一方、単一界面熱抵抗モデルの下人工超格子の面直熱伝導度を導出したところ、図中に示す曲線が得られた。この曲線は人工超格子周期長 10-20 nm において実験値との乖離が見られ、すべての測定点を再現するモデル曲線を得ることはできなかった。この事実は単一界面熱抵抗モデルの破綻を示すものであり、短周期における界面熱抵抗値の低下を示唆している。すでに同様の挙動は先述の Mo/Fe₂VAl/Mo₃ 層膜における界面熱抵抗値の変化で観測されている。さらに、人工超格子に対する現象としても、coherent-incoherent crossover としてすでに Simkin, Mahan らによる理論的予測、Ravichandran らによる実験データによる報告がなされていた。これらの報告では極めて高度に制御された試料作成手法により、理想的な界面を持つ人工超格子に対して得られたものであった。一方で、本研究の報告のように、極めて大きな格子ミスマッチ、質量差、界面粗さなどの非理想界面において、同様の現象を実験的見地から報告した例はなく、本研究において初めて非理想界面における人工超格子中のフォノン散乱効果を示すことに成功した。理想的界面を持つ人工超格子では、フォノン伝搬の変化 (coherent-incoherent crossover) により、極短周期(2 nm 以下)において熱伝導度の急激な増大が観測されているが、本研究における非理想界面ではフォノンの coherency が破壊され、同様の周期長領域においても熱伝導度の増大が確認されなかった。このような非理想界面における coherency の破壊は非平衡分子動力学計算によって予想されていたものであるが、本研究によって実験的に裏付けることができた。短周期長において確認された界面熱抵抗の低下は、マクロスコピックな観点では、人工超格子の周期長短縮による熱伝導低減効果の抑制という形で現れるため、ナノ構造化に伴う熱伝導度の低減効果には試料に由来する限界値が存在することが示唆された。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. "Phonon scattering at the interfaces of epitaxially grown Fe₂VAl/W and Fe₂VAl/Mo superlattices", Satoshi Hiroi, Shunsuke Nishino, Seongho Choi, Okkyun Seo, Jaemyung Kim, Yanna Chen, Chulho Song, Akhil Tayal, Osami Sakata, and Tsunehiro Takeuchi, Journal of Applied Physics 125, 225101 (2019). (査読有り)
2. "Analyzing the Boundary Thermal Resistance of Epitaxially Grown Fe₂VAl/W Layers by Picosecond Time-Domain Thermoreflectance", Satoshi Hiroi, Seongho Choi, Shunsuke Nishino, Okkyun Seo, Yanna Chen, Osami Sakata and Tsunehiro Takeuchi, Journal of Electronic Materials 47, 3113-3118 (2017). (査読有り)

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 「Fe₂VAl/重金属系人工超格子界面でのフォノン散乱」, 廣井 慧, Seongho Choi, 西野 俊佑, Okkyun Seo, 竹内 恒博, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月 7 日, 福岡(福岡)
2. 「Phonon Scatterings in the Fe₂VAl/W Superlattice with Structural Imperfection at the Inter-Layer Boundary」, Satoshi Hiroi and Tsunehiro Takeuchi, International Conference on Thermoelectrics (ICT2017), 2017 年 7 月 30 日, Pasadena, California
3. 「Fe₂VAl/重金属系人工超格子の熱伝導度低減効果」, 廣井 慧、竹内 恒博, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14 日, 横浜(神奈川)
4. 「Fe₂VAl 系人工超格子の熱伝導度評価」, 廣井 慧, 竹内 恒博, 日本金属学会 2016 年秋期(第 159 回)講演大会, 2016 年 9 月 21 日, 豊中(大阪)
5. 「Fe₂VAl 系熱電材料の人工超格子による熱伝導度制御」, 廣井 慧, 竹内 恒博, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 13 日, 新潟
6. 「Fe₂VAl 層と重金属層からなる多層膜の作成と熱伝導度への影響」, 廣井 慧, 竹内 恒博, 第 13 回日本熱電学会学術講演会, 2016 年 9 月 5 日, 東京
7. 「Thermoelectric properties of full-Heusler Fe₂VAl-based thin-films」, Satoshi Hiroi and Tsunehiro Takeuchi, International Conference on Thermoelectrics (ICT2016), 2016 年 5 月 29 日, Wuhan, China

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

research map (<https://researchmap.jp/>) ハンドル: HiroiSatoshi

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名： 竹内 恒博, 西野 俊佑, Seongho Choi

ローマ字氏名： Tsunehiro Takeuchi, Shunsuke Nishino, Seongho Choi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。