

研究終了報告書

「自然超格子フォノンニック結晶による室温熱輸送制御」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：原田 俊太

1. 研究のねらい

熱輸送に指向性や整流性を持たせるなど高度な制御が可能となれば、放熱・断熱の効率化や未利用の熱を回生的に活用することにより、エネルギーの有効利用が可能となる。このような高度な熱輸送制御には、熱輸送を担うフォノンを制御する「熱フォノンクス」の体系化が必要となる。最近の研究で、高度な微細加工によってナノスケールの周期構造を有するフォノンニック結晶が実現し、熱を自在に扱う画期的な熱デバイスの概念が提唱されている。熱フォノン制御による熱輸送制御のためには、熱デバイスの設計、これを実現する微細加工技術に加えて、熱フォノンクスの基盤となる材料開発が必要であると私は考えている。すなわち、「熱フォノン計測」と「フォノン計算」を基盤技術として、「デバイス設計」「加工技術」「材料開発」が、三位一体となって研究開発を進めることが熱フォノンクスの学理を構築するために必要不可欠である。微細加工により作製されたナノ構造体（フォノンニック結晶）では、100 nm 程度の周期構造を作製し、100 GHz 以下の低周波数帯にフォノンバンドギャップを形成することが可能である。また、周期構造を制御することによりギャップの位置を制御することも可能である。しかし、既存のフォノンニック結晶の周期構造だけでは、低周波フォノンの熱輸送の制御しかできないため、液体ヘリウム温度以下の極低温でしか熱輸送の制御が実証されていない。室温以上で熱輸送を制御するためには、高周波フォノンの熱輸送を抑制する材料開発が必要となる。このためには、nm オーダーの周期構造により高周波数帯にフォノンバンドギャップを形成することが、効果的であると考えられる。本研究では、原子スケールで周期構造の制御が可能である酸化物自然超格子に着目し、結晶が内包するナノスケール周期構造によって高周波フォノンによる熱輸送を抑制し、フォノンニック結晶において制御可能な低周波フォノンによる熱伝導が顕在化する材料の開発を行う。このために、自然超格子バルク結晶中の構造の完全性、周期構造制御、周期構造と熱伝導率の相関を解明し、フォノンニック材料設計のための指針を得ることを研究の狙いとしている。

2. 研究成果

(1) 概要

最近の研究で、高度な微細加工によりフォノンニック結晶が実現し、極低温において熱輸送の波動的な制御が可能であることが実証されている。本研究では、これを室温での熱輸送制御に応用するための材料開発を行う。走査透過電子顕微鏡自然超格子酸化チタン結晶中の面欠陥周期配列はピコスケールの完全性を有することが明らかとなっており、熱フォノンに対してコヒーレントな界面であることが示唆された。また、酸素欠損量を制御することにより、シア一面欠陥における構造の完全性を保ったまま、間隔を制御することが可能であることも明らかにした。さらに、非弾性 X 線散乱実験により周期的なシア一面欠陥の導入により、フォノンバンドギャップが形成することも明らかにした。熱伝導率の周期界面依存性、温度依存性を調査し結果、熱伝導

率が周期界面の密度に対して減少し、増加する、所謂インコヒーレント・コヒーレントのクロスオーバーが室温以下の低温において顕著に観察された。また、熱伝導率の温度依存性から、緩和時間を仮定して、Debye-Callaway モデルを用いて界面粗さをフィッティングにより見積もったところ、電子顕微鏡観察から見積もられた値と同様にピコスケールの界面粗さが期待されることが明らかとなった。以上のように、自然超格子酸化チタンは、コヒーレント界面の周期配列によって生じる、拡散描像とは異なる熱伝導が顕在化することが明らかとなった。

(2) 詳細

①自然超格子結晶の周期構造の完全性評価：還元熱処理によって得られていた二元系酸化チタン自然超格子結晶の周期構造の完全性を、走査型透過電子顕微鏡法による原子配列直接観察により評価した。走査型透過電子顕微鏡法を用いると、Ti 原子サイトを直接観察することが可能であり、周期界面の構造を原子レベルで観察することが可能である (図 1)。観察を行った二元系酸化チタン自然超格子では、ルチル構造の(132)において 28 倍周期でシアー面欠陥が導入されていることが明らかとなった。周期構造における界面の完全性は極めて高く、ほとんどの部分において原子レベルで構造の乱れは観察されなかった。また、周期の完全性も極めて高いことが明らかとなった。走査透過電子顕微鏡観察の結果から、シアー面欠陥の界面粗さは、15 pm と見積もられ、鏡面反射パラメータの計算から、約 20 THz 以下の周波数の格子振動 (フォノン) に対して位相の情報を失わずに反射が生じる、いわゆるコヒーレント界面であることが明らかとなった。ルチル型酸化チタンのフォノンモードは最大 25 THz までしかないことを考えると、ほとんどすべてのフォノンに対してコヒーレントな界面であることが示唆された。

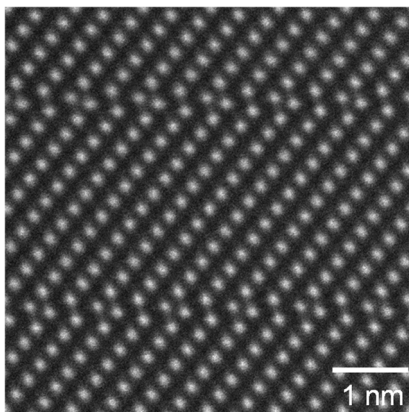


図 1. 自然超格子酸化チタン結晶の走査型透過電子顕微鏡像。

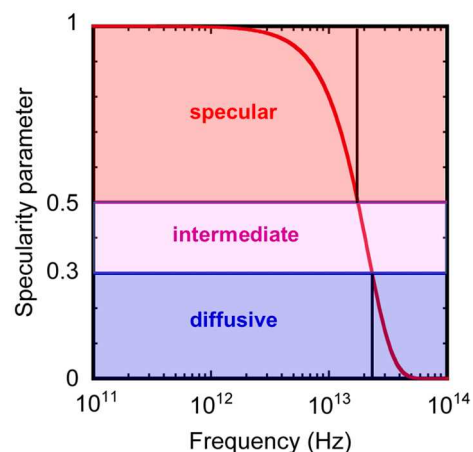


図 2. 自然超格子酸化チタンの鏡面反射パラメータ

②自然超格子結晶の周期構造の制御：二酸化チタンに三価のカチオンが安定であるCrを添加すると、酸素欠損が生じ、これを構造的に補償するために酸素欠損を含む面欠陥が周期的に導入されることが知られている。また、 Cr_2O_3 の添加量を変化させることにより、酸素欠損量を制御することが可能であり、面欠陥の周期が変化することが分かっている。図3に各種 Cr_2O_3 添加量の自然超格子酸化チタン結晶の走査透過電子顕微鏡(STEM)像を示す。 Cr_2O_3 添加量を変化させることにより、1.1~1.9 nmの範囲で面欠陥の周期を制御することができた。また、 Cr_2O_3 添加量によって、面欠陥の方位が変化し、それに伴い構造は変化した。 Cr_2O_3 添加量が27.6 wt%の結晶では面欠陥の方位は(121)面であるのに対して、 Cr_2O_3 添加量が低下すると面欠陥の方位は(121)面から回転し、それに伴い面欠陥の構造は、(121)面と(011)面が交互に配列するものとなった。その配列は非周期的であることから、面欠陥の平均的な向きと(121)面と(011)面がランダムに配列するという仮定のもとで面欠陥の界面粗さを計算した結果、面欠陥の間隔の広い結晶において、界面粗さは最大約40 pmとなったが、これに対応するコヒーレントフォノン周波数は15 THzであり、これらの自然超格子のシアー面欠陥はほとんどすべての熱フォノンに対して、コヒーレントな界面であるこ

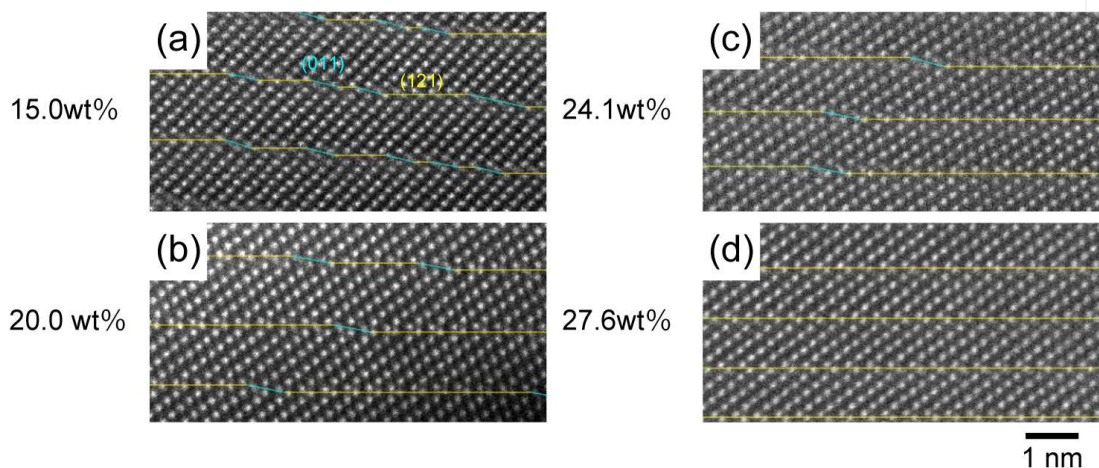


図3 各種組成の Cr_2O_3 添加酸化チタン自然超格子の高分解走査透過電子顕微鏡像。

とが確認された。

③自然超格子結晶のフォノンバンドの測定：結晶中に周期構造が存在する場合、フォノンバンドの折り畳みが生じ、周期界面において鏡面反射が起こり、干渉が起こる。この場合、フォノンバンドにおいてギャップが形成すると考えられ、これにより高周波フォノンの熱伝導が抑制されると考えられる。本研究では、バンドギャップの形成を非弾性X線散乱実験によって調べた。面欠陥を含まない二酸化チタン結晶とはスペクトルの形状が異なっており、Cr添加によって二酸化チタン結晶では1つのフォノンバンドとして観測されていたものが、高エネルギー側と低エネルギー側の二つに分裂していることが分かる。このようなバンドの分裂は、周期構造によるフォノンバンドの折り畳みによって生じていると考えられ、Cr添加結晶が内包する周期構造によりバンドギャップが形成したと考えられる。

④自然超格子結晶の熱伝導特性：シアー面欠陥の周期が異なる自然超格子結晶とシアー面欠陥を含まない結晶の熱伝導率を各温度において測定した結果、シアー面欠陥を含む結晶では特に低温において熱伝導率の低下が顕著となり、高温ではシアー面欠陥を含まない結晶に漸近する。これは高温においてウムクラップ散乱が支配的となり、フォノンの自由行程距離がシアー面欠陥と比較して短くなっていることが予想される。低温では、シアー面欠陥の間隔が広いほうが、熱伝導率は低くなり、これはシアー面欠陥においてフォノン散乱が生じると考える拡散的な描像では理解できない現象である。また、熱伝導率の温度依存性から、緩和時間を仮定して、Debye-Callaway モデルを用いて界面粗さをフィッティングにより見積もったところ、電子顕微鏡観察から見積もられた値と同様にピコスケールの界面粗さが期待されることが明らかとなった。以上のように、自然超格子酸化チタンは、コヒーレント界面の周期配列によって生じる、拡散描像とは異なる熱伝導が顕在化することが明らかとなった。一方で、周期界面導入によるフォノンバンドギャップの形成が熱伝導率に与える影響については、50-300 K において顕在化することが明らかとなったが、高周波数のフォノンの熱伝導率を抑制するためには不十分であり、周期界面の間隔を不規則にするなど更なる構造制御が必要であることが示唆された。

⑤面欠陥不規則配列の実現：浮遊帯域溶融法による結晶育成後の熱履歴によって、面欠陥の配列が不規則になる場合があることが明らかとなった。面欠陥規則配列相が安定な温度を制御することにより、不規則の度合いを制御できることが明らかとなった。また、このような不規則配列相が実現することは、固相変態を経て面欠陥規則配列相が形成することと、面欠陥の完全性が高いことが関係していることが示唆された。

3. 今後の展開

バルク結晶中の原子スケール微細構造がフォノンに対してコヒーレントに振舞い、コヒーレントな熱伝導が顕在化することを明らかにした。人工超格子薄膜ではこれまでも報告されていたが、これをバルク結晶において実証したのは、はじめてのことである。高周波フォノンの熱伝導を抑制するには上述の通り、更なる構造制御が必要となるが、これまでの研究において、シアー面欠陥が構造の完全性を保ったまま、不規則に配列することを明らかにしており、これによって高周波フォノンの熱伝導を効果的に抑制することが可能であると考えられる。酸素欠損によるシアー面欠陥の形成は酸化チタンだけではなく、ペロブスカイト構造やその関連構造においても報告されており、本研究の結果をもとにフォノンニック結晶で制御できる低周波フォノンの熱輸送を顕在化させる材料設計が可能になると考えられる。これにより、熱輸送の指向性をもった制御が実現すると考えられ、本研究はフォノンニック材料開発の第一と位置付けることができる。

4. 自己評価

室温においてコヒーレントな熱伝導が顕在化するフォノンニック材料を開発する、という目的に対して、バルク結晶中において完全性が高い界面が配列し、その周期を制御し、さら

にはコヒーレント熱伝導が顕在化することを実証した本研究は、その目的の大部分を満たしたといえる。一方で、コヒーレントな熱伝導において高周波の熱伝導を効果的に抑制するためには、更なる構造制御や母構造の選択が重要であることが明らかとなったが、本研究によってその可能性が示唆される結果となり、今後の研究によって実現していきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

1. Crossover from incoherent to coherent thermal conduction in bulk titanium oxide natural superlattices

S. Harada, N. Kosaka, T. Yagi, S. Sugimoto, M. Tagawa, T. Ujihara
Scripta Materialia, 208, 114326 (2022).

酸化チタン自然超格子において、シア一面欠陥の周期と熱伝導率の関係を解明し、バルク結晶中においてコヒーレントな熱伝導が生じていることを熱伝導率の計算や、平均自由行程距離との比較から明らかにした。

2. Local atomic structures for tunable ordered arrangements of crystallographic shear planes in titanium-chromium oxide natural superlattices

S. Harada, S. Sugimoto, N. Kosaka, M. Tagawa, T. Ujihara
The Journal of Physical Chemistry C, 125, 15730–15736 (2021).

Cr 添加酸化チタン自然超格子において、Cr 添加量を変化させることにより酸素欠損量を調整することによって、シア一面欠陥の周期を制御することができ、またその界面の構造がフォノンのコヒーレンスを保つ完全性の高い界面であることを透過電子顕微鏡観察と鏡面反射パラメータの計算から明らかにした。

3. Ordered arrangement of planar faults with pico-scale perfection in titanium oxide natural superlattice

S. Harada, N. Kosaka, M. Tagawa, T. Ujihara
The Journal of Physical Chemistry C, 125, 11175-11181 (2021).

酸化チタン自然超格子の周期界面、周期配列の完全性を透過電子顕微鏡による観察によって明らかにし、シア一面欠陥の局所原子構造が極めて高い完全性を有し、フォノンに対してコヒーレンスを保つ界面であることを明らかにした。

研究期間累積件数:4 件

(2) 特許出願

該当なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. [Oral] Thermal conduction in titanium oxide natural superlattice with an ordered arrangement of planar faults with pico-scale structural perfection
S. Harada, N. Kosaka, S. Sugimoto, T. Yagi, M. Tagawa, T. Ujihara
The 2nd Asian Conference on Thermal Sciences (2021.10.5)
2. [Oral] Coherent thermal conduction in titanium-chrome oxide natural superlattices with an ordered arrangement of planar faults
S. Sugimoto, G. Kim, T. Takeuchi, M. Tagawa, T. Ujihara, S. Harada
The 2nd Asian Conference on Thermal Sciences (2021.10.5)
3. 【優秀ポスター賞】 Control of an Ordered Arrangement of Coherent Interfaces to Phonons in Titanium-Chromium Oxide Natural Superlattices
杉本峻也、原田俊太
第5回フォノンエンジニアリング研究会 (2021.7.3)
4. 【招待講演】 機能性バルク結晶における原子スケール欠陥構造制御
原田俊太
日本地球惑星科学連合 2021 年大会 2021.6.5
5. [Invited oral] Thermal conduction in Magneli phase titanium oxides with an ordered arrangement of planar defects
S. Harada
The 30th Symposium on Phase Change Oriented Science (PCOS2018) 2018.12.7