

「スピン熱伝導を利用した熱伝導可変材料の創出」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：寺門 信明

1. 研究のねらい

外部電場や磁場を用いて熱を自在に制御する試みが近年報告されている。このうち熱伝導率の制御に注目すると、フォノンまたは伝導電子(正孔)が熱キャリアとして利用され、なかには1桁近い熱伝導率変化も報告されている。しかし、最大熱伝導率を見ると10 W/(m K)に満たないケースがほとんどであり、既存の放熱用材料(金属であれば100-400 W/(m K)程度)には遠く及ばない。つまり、熱の排出と動的制御を指向した次世代熱マネジメント材料の開発においては、高熱伝導率を持つ物質の選定とその熱伝導率をどこまで動的に減少できるかが重要になる。

そのような物質の候補として、室温において最大のスピン熱伝導率を有する $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ に注目した。この物質は反強磁性的に結合したスピン配列を有し、その磁気励起であるマグノンが室温においても金属に匹敵する熱伝導(~ 100 W/(m K))を担う。さらに、マグノンは正孔によって容易に散乱されるため、正孔濃度を動的に制御できれば熱伝導率も動的に制御でき、理想的には2-100 W/(m K)の熱伝導可変材料が実現できる。そこで本研究では $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 結晶と酸化物やイオン液体などの電氣的絶縁体との多層構造を作製し、電圧印加による電氣的な正孔濃度制御とそれに伴う熱伝導率の電氣的制御を試み、動的熱回路などを可能にする熱伝導可変材料を創出することをねらいとした。

2. 研究成果

(1) 概要

スピン熱伝導性結晶の熱キャリアであるマグノンの伝搬を電氣的に制御できたことと、高熱伝導とその高い異方性が期待されるナノシートなどのスピン熱伝導性結晶の新形態を開拓したことが主要な成果である。

A) 高周波マグネトロンスパッタとポストアニールによって作製した $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 多結晶膜にイオン液体を介して電圧を印加することによって、マグノン由来のラマン散乱及び多結晶膜の熱抵抗が不完全ではあるものが可逆応答することを確認した。マグノン制御機構を解明するために、鏡面研磨した単結晶 ab 、 bc 、及び ca 面にイオン液体を塗布し、ラマンスペクトルの電圧応答を調査した。その結果、 ab と bc 面では電圧印加に伴うマグノン及びフォノン由来のピークの可逆的な強度変化が見られたのに対して、 ca 面では応答がなかった。この結果から、層状物質である $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ への H^+ などの電気化学的な可逆的インターカレーションがマグノン制御の起源である推察した。この物質変態を伴う可逆的な変化は、実行的な熱制御量を決定する熱コンダクタンス変化を当初予想した電気二重層による界面制御と比べて3桁以上も向上できると期待される。

B) 基板加熱を利用したスパッタ成膜によって、マグノン熱伝導面が基板に平行に堆積した $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 配向膜の作製に成功した。さらに、アルカリ水溶液への浸漬や機械剥離を利用したスピン熱伝導性結晶のナノシート化に成功した。これらはマグノンによる高熱伝導と

その高い異方性が期待され、動的な排熱制御が可能なヒートスプレッダーやナノ領域の温度調節デバイスなどへの応用が想定される。

(2) 詳細

研究テーマ A 「マグノン及びその熱輸送の電気的制御」 Fig. 1a の多層膜試料を用いて、マグノン由来のラマン散乱 (two-magnon ピーク) が電気的に制御可能であることを実証した。高周波マグネトロンスパッタ及びポストアニールによって p 型低抵抗 Si 基板にランダム配向した $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 多結晶膜を作製した。その上にイオン液体 (IL; DEME-TFSI) を塗布後、ITO 透明電極と成膜したカバーガラスを配置し、電圧印加下 (Fig. 1b) のラマンスペクトルをその場観察した。Fig. 1c に電圧印加によるラマンスペクトルの変化を示す。2 V 印加によって、スペクトルは $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ を中心とするブロードな減少を示し、その後の短絡によって回復する。この領域は two-magnon ピークの一部であり、その起源は互いに逆向きに進行するマグノン対であることから、可逆的なマグノン伝搬の制御を示唆している。

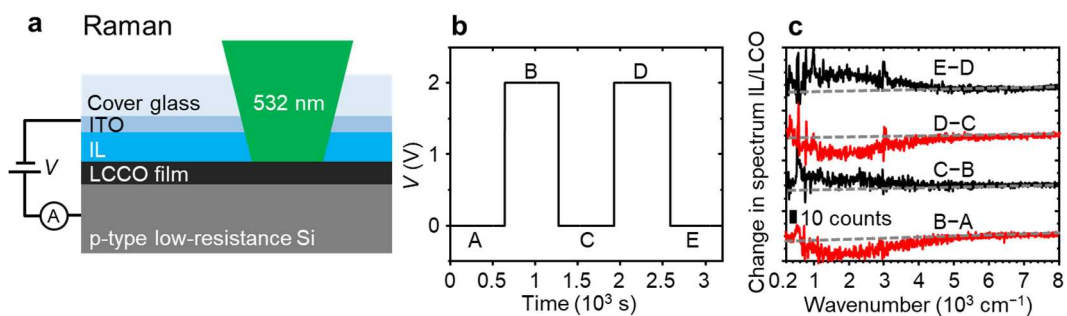


Fig. 1. 電圧印加下のその場ラマン分光 (a) 試料断面図, (b) 印加電圧の時間依存性, (c) ラマンスペクトルの変化

Fig. 2a の多層膜試料を用いて、 $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 多結晶膜の熱コンダクタンス G_{LCCO} の電気的制御に成功した。電圧印加下 (Fig. 2b) の周波数領域サーモフレクタンス (FDTR) をその場測定し、加熱光に対する测温光の位相遅れを解析解にフィッティングすることによって G_{LCCO} を評価した。Fig. 2c は G_{LCCO} の電圧依存性であり、2 V 印加によって G_{LCCO} は減少し、不完全ながら短絡によって回復する。

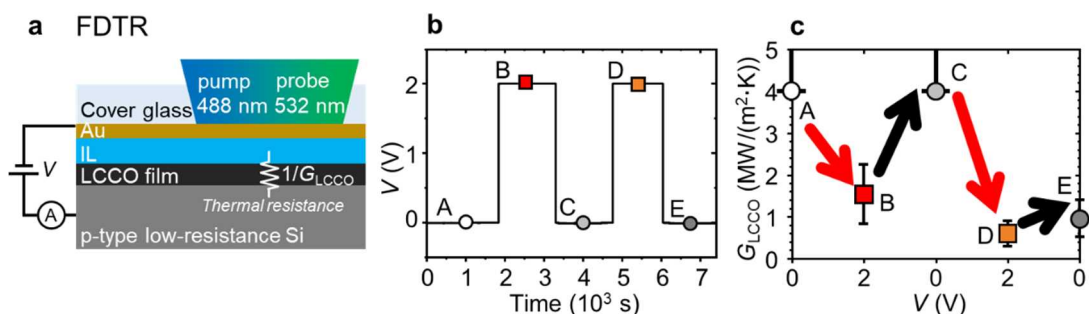


Fig. 2. 電圧印加下のその場 FDTR (a) 試料断面図, (b) 印加電圧の時間依存性, (c) 熱コンダクタンス G_{LCCO} の変化

上記の試料はランダム配向した多結晶体を用いており、粒界や方位の影響が無視できないため、マグノン制御機構の解明を困難にしていた。そこで、鏡面研磨した単結晶 ab , bc , 及び ca 面にイオン液体 (DEME-TFSI) を塗布し、ラマンスペクトルの電圧応答を調査した。最も劇的なスペクトル変化が得られたのは ab 面における -3 V 印加である (Fig. 3a)。 -3 V 印加によって、 3000 cm^{-1} を中心とする two-magnon ピークがブロードに増大し、同時に 540 cm^{-1} のフォノンピークが消失するが、それらは短絡によって可逆的に回復する。各結晶面と多結晶膜における正・負電圧印加時のラマンスペクトルの応答を Fig. 3b に示す。2 V 印加の場合、 ab 面でのみ電圧応答が確認できる。多結晶膜における電圧応答は、結晶ドメインの ab 面に由来していたと推察される。 -3 V 印加の場合は ab と bc 面でのみ電圧応答が確認された。ここで $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の構造異方性を考慮すると、 H^+ や O^{2-} などの電気化学的な可逆的インターカレーションがマグノン制御の起源である推察される。この物質変態を伴う可逆的な変化は、実行的な熱制御量を決定する熱コンダクタンス変化を当初予想した電気二重層による界面制御と比べて 3 桁以上も向上できると期待される。

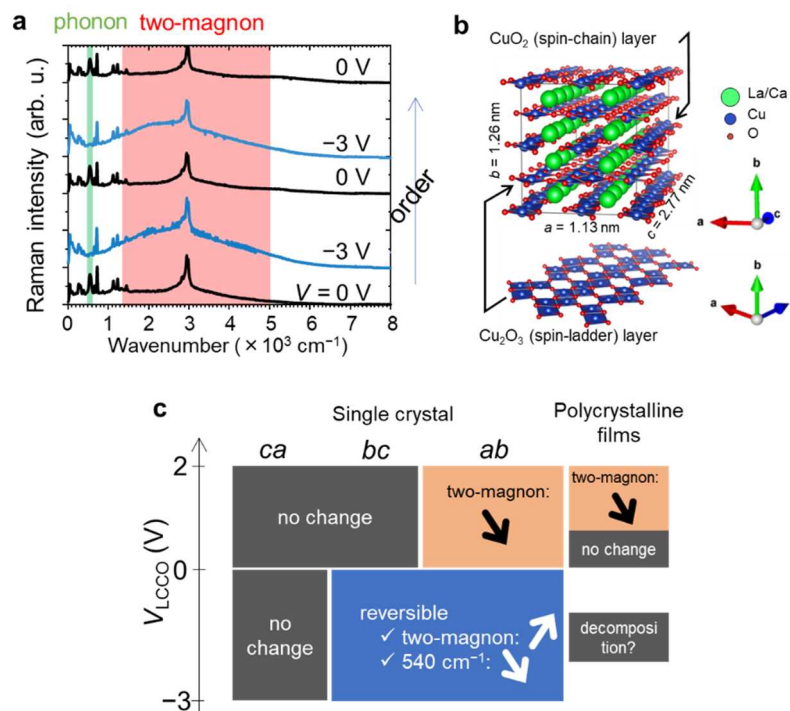


Fig. 3. $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 単結晶の電圧応答 (a) ab 面におけるフォノン及び two-magnon ピークの可逆応答, (b) $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 単結晶の構造, (c) 各結晶面のラマンスペクトルの応答

電気化学的にはあるがマグノンを動的に制御したことから、目的を達成したといえる。その起源の解明に向けて、二次イオン質量分析法などによる微量元素検出を進めている。熱制御に関しても多結晶膜を用いて熱コンダクタンスの電圧応答を確認できたが、それがマグノン由来かは不明のままである。その解明のために単結晶を用いた熱伝導制御の定量的評価を進めている。

研究テーマ B 「配向膜及びナノシートの作製」 スピン熱伝導の特徴として、その動的制御性の他に、高い異方的熱伝導が挙げられる。この異方性を増強するための二次元試料の作製を試みた。Fig. 4a は、350°Cの基板加熱下で成膜した $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 薄膜の X 線回折パターンである。(0k0) ピークが強く観察されており、これはスピン熱伝導面が基板に平行に堆積した構造を意味する。透過型電子顕微鏡観察の結果、この配向膜は直径~50 nm の柱状構造を持つことが分かった。

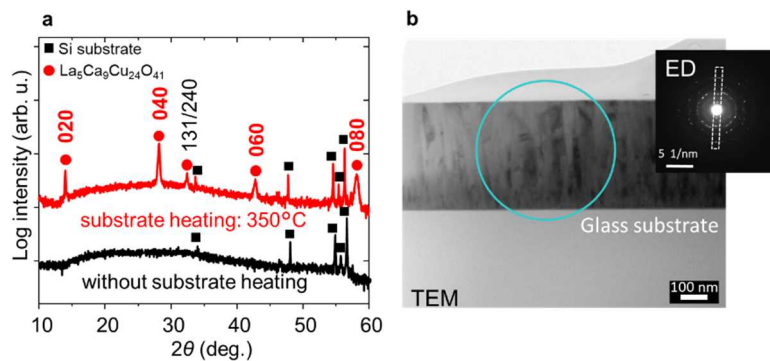


Fig. 4. 基板加熱下で成膜した $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 薄膜の構造 (a) X 線回折パターン単結晶, (b) 透過型電子顕微鏡像と○囲み部の電子線回折パターン(挿入図)

Fig. 5 は、 $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ナノシートの顕微鏡画像である。一般に酸化物のナノシート化には酸性溶液が用いられることが多いが、 $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の場合はスピン熱伝導面(スピン梯子層)の分解が顕著であった。そこで、アルカリ性溶液を用いたところナノシート化に成功した (Fig. 5a)。X 線回折などの結果から、この剥離機構は水溶液中の Na^+ と $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中の La^{3+} 及び Ca^{2+} 間のイオン交換によると推察した。Fig. 5b は、 $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 単結晶の機械剥離(研磨)によって作製したナノシートである。厚さ~100 nm で、面長~100 μm にもなる巨大ナノシートの作製に成功した。

目的であったスピン熱伝導性結晶の新形態開拓に成功した。しかし、ナノシートのスピン熱伝導率の評価ができておらず、これは今後の課題である。また実用化のためには、大量合成法と分離技術の開発が必要であると考えられる。

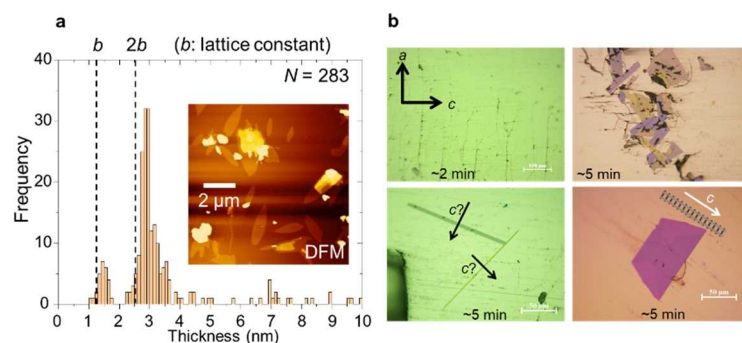


Fig. 5. ナノシートの顕微鏡観察 (a) $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 多結晶粉末の NaOH 水溶液浸漬によって作製したナノシートの原子間力顕微鏡像と厚さ分布, (b) $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 単結晶から機械剥離によって作製したナノシートの偏光顕微鏡画像

3. 今後の展開

電気化学的な物質変態によってスピン熱伝導性結晶である $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ のマグノン伝搬を動的に制御でき、同時に巨大な熱コンダクタンス制御が期待できることがわかった。今後の研究展開として以下を想定している。

はじめに化学変化の確認である。二次イオン質量分析法や X 線光電子分光法を用いて電圧印加部の化学結合状態や組成変化やその深さ依存性を調査する。その結果から平均自由行程などのマグノンの輸送特性を評価し、熱伝導率変化の定量的解釈を行う。

ナノシートについては熱伝導率評価が最優先課題である。しかし、今回作製に成功したナノシートは他のナノシート同様に構造は2次元ではあるが熱伝導に関しては 1 次元という特異性のために、従来のナノシートの熱伝導評価法の適用が困難であると考え、従来法の改良や、新評価手法の開発も含めて研究を進める。

社会実装のために必要なことは、スピン熱伝導が動的制御可能なバルク材料の開発と、ナノシートの大量合成・分離技術の確立である。電気化学変化の解明によって、現在は界面に限られていた熱制御領域を試料全域へ展開し、熱コンダクタンス制御幅の向上を進める。想定するシナリオとおおよそのタイムスパンは以下のとおりである。【2025 年】熱伝導率が 2-10 W/(m K)の範囲で制御できるバルク材料の開発。試料サイズは 1 cm^3 のスケールを想定。【2030 年】熱伝導率が 2-100 W/(m K)の範囲で制御できるバルク材料の開発。制御幅の大幅な向上のためにはブレイクスルーが必要と予想され、それがスピン熱伝導性ナノシートの利用である。この熱伝導可変材料は、蓄・放熱制御や高精度温度制御など、次世代の熱・温度マネジメントにおける基盤材料になると期待する。

4. 自己評価

マグノン伝搬を可逆的に電気化学的に制御可能であることを実証できた点では目的を概ね達成できたと考え、しかし、熱コンダクタンス制御がマグノン由来であるかは明らかでなく、機構解明については課題が残った。一方、その機構解明に向けたサブテーマとして設定した結晶の高異方化実験ではソフト化学的または機械剥離を利用した世界初となる $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ナノシートの作製に成功しており十分な成果が得られたといえる。

上記の結果は、研究補助員と学生らの戦略的サポートの上に成就したものであり研究実施体制は十分なものであったと考える。研究費執行状況についても適切な出費を心掛けており問題はなく、特に高額装置である顕微ラマン分光装置の購入においては装置導入によって上記の現象及び構造についての新しい知見を得ることができた。

第三の熱キャリアであるマグノンによる電氣的な熱制御を提案し、部分的にはあるが実証し、そのポテンシャルを論文、プレスリリース、及び特許申請などによって科学技術分野に周知した。マグノンを利用した電気化学的な熱制御はこれまでに例がなく、広いダイナミックレンジを有する可能性があることから、熱伝導可変材料としての利用や動的熱回路などの熱制御デバイスなどへの応用を期待している。SciFoS 活動から得た開発現場の熱問題に対する生の声も念頭におきつつ、新技術シーズの誕生に向けた研究を続ける。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 1 件

1. N. Terakado, Y. Nara, Y. Machida, Y. Takahashi, T. Fujiwara, "Dynamic control of heat flow using a spin-chain ladder cuprate film and an ionic liquid", Scientific Reports. 2020, 10, 14468.

高周波マグネトロンスパッタとポストアニールによって作製した $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 多結晶膜にイオン液体 (DEME-TFSI) を介して電圧印加を行うことによって, マグノン由来のラマン散乱及び薄膜熱抵抗が不完全ではあるものの可逆応答することを確認した.

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件(特許公開前のもも含む)

(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)

招待講演

- Electric control of heat flow by using spin thermal conductivity material
Nobuaki Terakado
The Future of Topological Materials (USA, Princeton Center for Theoretical Science)
2019 年 10 月 2 日

学会発表

- イオン液体を用いたマグノン熱伝導性 $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 単結晶の可逆的マグノン制御
石川 千歳, 寺門 信明, 高橋 儀宏, 藤原 巧
第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 2021 年 9 月 13 日
- 動的熱制御幅の向上を指向したマグノン熱伝導性ナノシートの創製
木下大也, 寺門信明, 高橋儀宏, 藤原巧
日本セラミックス協会 2021 年年会 2021 年 3 月 23 日

指導学生の受賞

- 2021 年年会優秀ポスター発表賞 最優秀賞
「動的熱制御幅の向上を指向したマグノン熱伝導性ナノシートの創製」
日本セラミックス協会
木下 大也(受賞者), 寺門 信明, 高橋 儀宏, 藤原 巧

プレスリリース

- 東北大学・JST プレスリリース
「熱伝導を電気で制御する新手法を開発 ～熱流を自在に制御して, 次世代の熱マネジメントへ～」(対象研究: 論文 1: N. Terakado *et al.* Sci. Rep. (2020).) 2020 年 9 月 3 日