

スピン・フォノン熱伝導性薄膜の作製と パターニングによる人工熱物性の開拓

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻¹⁾，東北大学多元物質科学研究所²⁾

寺門 信明¹⁾・山崎 芳樹²⁾・高橋 儀宏¹⁾・藤原 巧¹⁾

Preparation of thin films with thermal conductivity by spins and phonons and development of artificial thermal properties by patterning

Nobuaki Terakado¹⁾, Yoshiki Yamazaki²⁾, Yoshihiro Takahashi¹⁾, Takumi Fujiwara¹⁾

Department of Applied Physics, Tohoku University¹⁾

IMRAM, Tohoku University²⁾

1. はじめに

環境発電技術の普及とともに，廃熱が貴重なエネルギー資源のひとつとなりつつある。大規模工場では高温廃熱を利用したコージェネレーションシステムが稼働し，排熱を電気や熱として再利用することが進められているが，その一方で，全世界の廃熱量の大部分を占めるといわれる電気／電子機器からの低温生活廃熱は，その低品質さ，つまり外界との低い温度差による低いエネルギー変換効率のためにただ捨てられるのみである。熱電変換デバイスを利用して生活廃熱から生み出す電気は，来るべき IoT (Internet of Thing) 時代における分散デバイスのエネルギー源として有望であり，効率良くそれらの廃熱を利用するためには，“熱拡散による品質低下”の抑制が不可欠である。

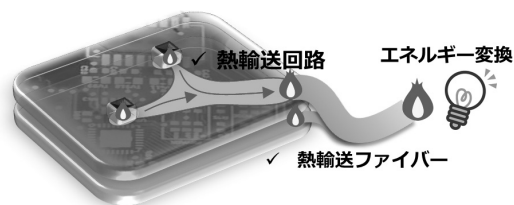


図1 電子機器と熱流制御デバイスの組み合わせ（模式図）。電子回路に分散する廃熱の拡散を防ぎ，微小領域における熱の効率的な空間輸送を可能にする。そのためには熱伝導率の高い空間的コントラストが必要である。

そこで著者らは，熱伝導率の空間的コントラストにより熱流制御をおこなう熱輸送回路や熱輸送ファイバー（図1）を提唱し作製に着手している。本稿では，次世代熱マネジメントにおける有力材料である SrCuO₂ について，準ランダム構造膜の作製及び，光秩序化による高熱伝導路のパターニングの実例を紹介する。

2. スピンによる熱伝導

固体の熱伝導が格子振動と伝導電子に因ることはよく知られているが，磁性体や反強磁性体

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05

TEL 022-795-7965

FAX 022-795-7963

E-mail: terakado@laser. apph. tohoku. ac. jp

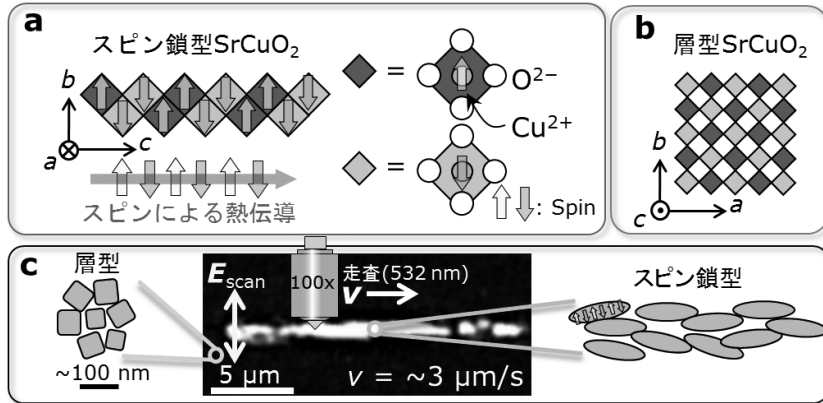


図2 SrCuO₂の構造とラインパターニング a) スピン鎖型 SrCuO₂における反強磁性的1次元スピン配列 b) 層型 SrCuO₂の2次元層状構造 c) レーザー光走査部とその周囲の偏光顕微鏡像

では磁気励起（マグノンやスピノン）も熱伝導に寄与することがわかっている¹⁻¹⁰。なかでもスピン鎖型 SrCuO₂（図2 a）のように、CuO₄ユニットからなるスピン鎖構造を有する結晶（スピン鎖化合物）では、Cu²⁺のスピン間に、中間のO²⁻を介してスピン同士を反平行にそろえようとする強い力が働く（超交換相互作用²）。古典的イメージにおいては、熱励起により生じたスピン反転状態が高速にスピン鎖上を伝搬し、これは熱伝導と等価とみなされる。スピン鎖型 SrCuO₂のスピン鎖方向の熱伝導率は50 W/(m·K)に達し⁶、この値は金属である鉄のそれに匹敵する。スピン鎖方向の熱伝導率はスピンの支配的であるが、一方でスピン鎖に垂直な方向への熱伝導率（～5 W/(m·K)）は格子振動によるものが支配的であり、熱伝導率は大きな異方性を持つ。

本材料の熱マネジメント材料としての最大の特徴は熱伝導率の外場制御の可能性の存在である。つまり、光照射や電場・磁場の印加によるスピン状態のかく乱などにより微小領域における熱伝導率を光や電流のよう高速に制御することで、熱の能動的デバイスの実現が期待できる。

3. スパッタ法による SrCuO₂ の作製とスピン鎖構造のパターニング

図1のような熱伝導の“高い空間的コントラスト”を得るために、1) 低熱伝導を示す前駆体の作製と、2) レーザー光による高熱伝導スピン鎖構造のパターニングを目指した。1) について詳細は割愛するが、高周波スパッタ法により室温・常圧では準安定な層型 SrCuO₂（図2 b）の配向柱状構造が得られている¹⁰。

2) に関しては、as-sputteredの薄膜表面に対物レンズ（100×）で集光した波長532 nm（光子エネルギー：2.3 eV）の固体レーザー光を照射した¹⁰。偏光の向きの影響を調査するため、レーザー光の電場ベクトル E_{scan} と走査ベクトル v について、 $E_{scan} \parallel v$ または $E_{scan} \perp v$ の配置で、0、～3 及び～30 μm/s の速さでレーザー光を走査した¹¹。レーザー光走査後の薄膜の偏光顕微鏡像を図2 c に示す。未照射部が暗く映っており、これは面内方向の等方的な構造の存在を意味する。一方で、照射部は明るく映り、何らかの構造変化が誘起されたことを示唆する。

顕微ラマン散乱により照射部の構造変化を調べた¹⁰。その結果、固定点照射においてスピン鎖型 SrCuO₂ 微結晶が等方的に析出すること

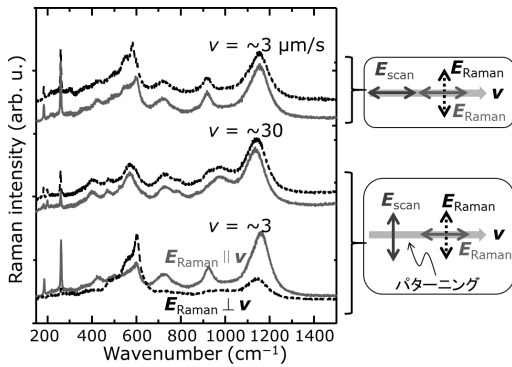


図3 レーザー光走査部のラマン散乱スペクトル。実線及び点線はそれぞれ $E_{\text{Raman}} \parallel v$ 及び $E_{\text{Raman}} \perp v$ の配置で測定したことを表す。ここで E_{Raman} はラマン測定における入射光の電場ベクトルである。

がわかった。準安定状態にあった層型 SrCuO_2 が、光吸収とそれに伴う発熱による励起状態を経て、室温・常圧で安定なスピンの鎖型 SrCuO_2 へ構造緩和したと考えられる¹⁰⁾。

一方、レーザー光走査においては、偏光の配置と走査の速さに依存する興味深い変化が得られた(図3)¹¹⁾。まず、 $\sim 3 \mu\text{m/s}$ の場合について説明すると、 $E_{\text{scan}} \parallel v$ の条件では固定点照射時と同じくスピンの鎖型 SrCuO_2 微結晶の等方的析出が得られる。ところが、 $E_{\text{scan}} \perp v$ の配置は、異方析出を示唆する結果を示す。しかも、図2cに示したようにスピンの鎖がレーザー光の走査方向に優先的に成長しており、高い異方的熱伝導性が期待できることがわかった。この異方成長は、 $\sim 30 \mu\text{m/s}$ の場合には観察されなかった。

この異方成長は、スピンの鎖型 SrCuO_2 が示す“光吸収の偏光依存性”とレーザー光走査に伴う“温度勾配”が引き起こすと考えている^{11,12)}。つまり、スピンの鎖型 SrCuO_2 は電場がスピンの鎖方向に平行なときに大きな光吸収を示す。 $E_{\text{scan}} \parallel v$ 配置において、光照射により等方的に生成したスピンの鎖型 SrCuO_2 微結晶のうち $c \parallel E_{\text{scan}}$ の配位を持つ微結晶(及びそれに近いもの)が優先的に励起・破壊され、このとき、 $c \parallel v$ の配位を持つ微結晶が種結晶の役割を果たし、適

度な温度勾配の元で v 方向に成長すると説明できる。

4. 熱流イメージング

スピンの鎖構造のラインパターンニングに成功したが、熱伝導性の評価及びデバイス応用のためにはライン上の熱または温度の伝わりを観察する必要がある。しかし、 μm スケールの熱流を観察することは容易ではなく、これを解決することが喫緊の課題となっている。

一方、 $100 \mu\text{m}$ 以上のスケールであれば、サーモグラフィにより熱流観察を行うことが可能である。著者らは、as-sputtered の薄膜上をスポット径 $\sim 20 \mu\text{m}$ の高強度ファイバーレーザー光で走査し、熱誘起による改質パターンニングを試みた。図4の薄膜中央部を点加熱すると、わずかではあるがライン長手方向に優先的な熱拡散を観察することができた。XRD やラマン散乱の結果からはスピンの鎖型 SrCuO_2 は検出されていないが、熱処理によるナノ構造の秩序化・緩和現象が示唆されており、これがライン方向の熱拡散を向上させたと考えられる。挿入図は図4を模した系における温度分布を数値計算により求めたものがある。改質ライン部及びその周囲における熱拡散率の向上が異方的熱拡散を生み出すことが確かめられた。

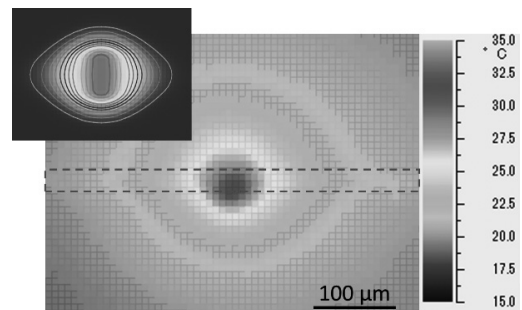


図4 SrCuO_2 薄膜における温度拡散マッピング(日本アビオニクス社 H 8000 使用)。点線で囲まれた領域はファイバーレーザー光の照射部を表す。画像中央部に青紫色 LD 光を照射し、点加熱をおこなった。挿入図は、温度拡散分布の数値計算結果の一例である。

5. さいごに ～人工熱物性の開拓～

本研究では、これまで物性物理の一対象でしかなかったスピン鎖化合物を薄膜化し高熱伝導路をパターンニングすることで熱流制御デバイスへの展開を図った。ここで、熱拡散のイメージングとシミュレーション結果は熱輸送において重要なことに気づかせてくれる。つまり、効果的な熱輸送のためには、高い熱伝導ラインの形成もさることながら、ライン側面からの熱の逃げを小さくすること、すなわち熱抵抗を大きくすることが熱輸送効率の観点から重要となる。この熱抵抗の値は界面の欠陥、構造やスピン配列の秩序・無秩序に敏感であることが知られている。界面の構造制御により“人工熱物性”ともいべき特性を物質に付与し熱流を制御することが、著者らの今後の課題である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、東北大学大学院応用物理学専攻の高橋良輔氏（修士課程2年）の多大なる協力を賜った。同専攻の川股隆行助教及び小池洋二教授には、Sr-Cu-O系物質の基礎特性や評価においてご助言をいただいた。TEM観察及び顕

微ラマン散乱の測定にあたり、それぞれ東北大学大学院工学研究科技術部合同計測分析室の宮崎孝道博士及び根本真奈氏に協力をいただいた。サーモグラフィ観察においては、日本アビオニクス株式会社の協力を賜った。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 川股, 小池, 応用物理, 77 (5), 525 (2008).
- 2) S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics* (Oxford Univ. Press, New York, 2001).
- 3) A. V. Sologubenko *et al.*, Phys. Rev. B 64, 054412 (2001).
- 4) C. Hess, Eur. Phys. J. Special Topics 151, 73 (2007).
- 5) K. Kawamata *et al.*, J. Phys. : Conf. Ser. 200, 022023 (2010).
- 6) N. Hlubek *et al.*, Phys. Rev. B 81, 020405 (R) (2010).
- 7) M. Otter *et al.*, Int. J. Heat Mass Transfer 55, 2531 (2012).
- 8) N. Terakado *et al.*, Appl. Phys. Lett. 106, 141902 (2015).
- 9) N. Terakado *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. 99, 1565 (2016).
- 10) N. Terakado *et al.*, Thin Solid Films 603, 303 (2016).
- 11) 高橋良輔ら：第63回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 20 p-W 323-4 (2016).
- 12) V. Popović *et al.*, Physica C 351, 386 (2001).