

(平成 30 年度募集) 第 31 回 助成研究 完了報告書

《様式 B》

研究テーマ 「Fe<sub>2</sub>VAI 系材料における重元素置換と超格子構造によるフォノン散乱機構の解明」

研究責任者 所属機関名： 豊田工業大学  
官職又は役職：ポストドクトル研究員  
氏 名：SEONGHO CHOI メールアドレス： shchoi@toyota-ti.ac.jp

共同研究者 所属機関名：豊田工業大学  
官職又は役職：教授  
氏 名：竹内恒博

共同研究者 所属機関名：物質・材料研究機構  
官職又は役職：ポストドク研究員  
氏 名：廣井慧

共同研究者 所属機関名：理化学研究所  
官職又は役職：研究員  
氏 名：犬飼学

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

本申請研究では、重元素を不純物原子として含有し、かつ、構造が精密に制御された超格子に対して、フォノンの散乱効果を実験と理論計算の双方から定量的に解明し、高性能熱電材料の創製に資する基礎データを蓄積することを目的としている。

熱電変換素子の効率を決定する『構成材料の無次元性能指数』は、材料の熱伝導率に反比例する。即ち、高性能素子の作製のためには、低い熱伝導率を呈する材料の開発が必要となる。これまでに、フォノンを有効に散乱する粒界を増やしたナノ構造を利用したアプローチで材料の高性能化が計られてきた。本研究では、粒界におけるフォノンの散乱確率を微視的観点から定量的に解析することで、ナノ構造熱電材料のさらなる高性能化を目指す。

我々の研究グループでは界面制御に関する研究を蓄積してきた Fe<sub>2</sub>VAI を対象物質として選択した。界面における格子不整合性、超格子化、準周期性、不純物元素の導入などを通して、フォノン分散の折り畳み効果、界面熱抵抗、不純物散乱などを定量的に解析する。これらの解析を通して得られた知見を用いて、高性能熱電材料を創製する。

本研究計画は大きく分けて、Ta 元素置換と超格子膜を組み合わせることで低い熱伝導度の可能とする設計指針の確立し、最適な高性能 Fe<sub>2</sub>VAI 系人工超格子熱電薄膜を作ることである。先に単層膜の結晶構造、組成、表面平坦性等を確認し、熱伝導度及び出力因子との関係で最適な条件を調べる。それに基づいて、人工超格子膜に対する重元素置換の寄与の定量的な検証を行う。

このために重元素を置換した超格子膜と、置換していない超格子膜を作製し熱電特性の比較を行う。さらに、第一原理計算から得られたフォノン分散に対して、3フォノン課程を基づいた散乱確率の計算により熱伝導度を求め、実験結果と比較した。

人工超格子膜と重元素置換は様々な研究で熱電性能向上についての有効性が検証されてきた。しかし、これらの組み合わせによる相乗的効果については、申請者の知る限り、その報告はない。未解明の学術的問題に切り込むこと、また、その結果を用いてグリーンイノベーションの基礎技術を構築することが本研究の最大の意義である。本研究の成果として得られることが予想される高性能 Fe<sub>2</sub>VAl 系材料は毒性もなく室温付近で性能が高いことから、スマートフォン、ウェアラブルデバイス等に利用可能となり、大きな経済的効果が期待できる。

## 2. 実施内容および成果の説明

環境に優しい省エネ技術として、廃熱エネルギーを電気エネルギーに変換できる熱電変換材料の研究が注目を集めている。熱電変換モジュールの最大変換効率は無次元性能指数  $zT = S^2 T / \rho (\kappa_e + \kappa_{lat})$  の増加関数であることが知られている。ここで、 $S$ ,  $\rho$ ,  $\kappa_e$ ,  $\kappa_{lat}$ ,  $T$  はそれぞれ、ゼーベック係数、電気抵抗率、電子熱伝導率、格子熱伝導度、絶対温度である。すなわち、変換効率の向上には、使用温度領域において出力因子 ( $S^2/\rho$ ) を大きく、 $\kappa_e$  と  $\kappa_{lat}$  は小さい材料が必要である。特にキャリア由来の  $S$ ,  $\rho$ ,  $\kappa_e$  は強い正の相関があるので、それぞれ独立に制御できない。そこで高い出力因子を保ったまま格子熱伝導度を下げて  $zT$  を向上させる必要がある。そのため、格子熱伝導度を低減させるには材料の構造制御が有効なアプローチであり、合金や元素置換、またはナノ析出物やナノ構造を取り入れるなどの多様な方法が研究されている。

我々のグループでは、超格子構造での界面によるフォノン散乱機構に注目し、さらに重元素置換を取り入れ、その基礎物性を系統的に調べて定量化する。近年、超格子構造を用いて、フォノン散乱機構について調べる基礎研究の報告が増えてきた。しかしながら、従来の研究はほとんどが、GaAs/AlAs, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> のように、毒性元素や高価な元素を含有しており実用化に向いてない。また、熱電材料として最適な電子構造を有しているとは言い難い。我々は超格子構造と重元素置換を同時に導入することで、基礎研究の題材となりつつ、かつ、熱電材料としても高性能化が見込まれる Fe<sub>2</sub>VAl 系化合物を選択した。

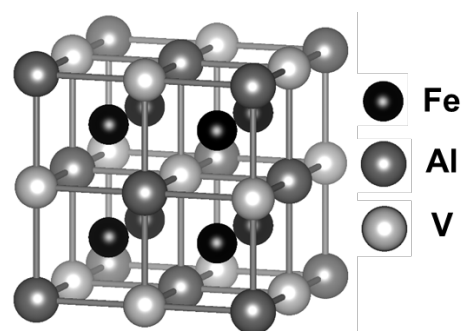


図 1. ホイスラー構造

図 1 に示したホイスラー型 (L2<sub>1</sub>) 構造を有する Fe<sub>2</sub>VAl 系材料は安価で無害な元素のみから構成され、現在実用化されている BiTe 系熱電材料の出力因子を超える 5.5W/mK<sup>2</sup> を示すと報告されており [H. Matsuura et al., *J. Japan Inst. Metals* **66**, 767 (2002)], 次世代の環境調和型熱電材

料として期待されている。しかし、 $25\text{W/mK}$  の高い格子熱伝導率が  $zT$  の値を小さくしていた。我々のグループでは、第一原理計算を用いて各種重元素置換によるフェルミ準位近傍の電子構造の変化を詳細に調べ、電子輸送特性に影響を与えることなく格子熱伝導度のみを効果的に低減させることができる元素として Ta による置換が最も好敵であることを突き止めた。実際に Ta 置換によって格子熱伝導度を低減させた試料を作製し、 $zT$  を従来の 5 倍向上させることに成功している[Y. Terazawa et al., *J. Electron. Mater.* **41**, 1348 (2012)].

本研究の目的は、Ta 元素置換と超格子膜を組み合わせ、著しく小さな熱伝導度の実現を可能とする設計指針の確立し、かつ、最適な高性能  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系人工超格子熱電薄膜を作ることである。この目的を達成するために、重元素を置換した超格子膜と、置換していない超格子膜を作製し熱電特性の比較を行うことで、人工超格子膜に対する重元素置換の寄与の定量的な検証を行う。さらに、理論計算を駆使し、実験結果と比較することで、微視的観点からの材料設計指針の構築を目指す。

アーク溶解法、および、放電プラズマ焼結(SPS)法を用いて直径 2 インチの重元素置換した  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系ターゲット、および、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  と構造的整合性の高い bcc 構造を有する材料のターゲットを作製し、スパッタリングに利用した。我々のグループでは先行研究で  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系試料をエピタキシャル成長させる条件と、成長した薄膜の表面平坦性制御指針を確立している。重元素置換した  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系と格子整合性が 100%に近い他の bcc 金属を周期的に積層して図 2 のように人工超格子膜を作製し、放射光施設での逆格子空間マップ及び X 線回折を用いて結晶構造を確認する。サーモフレクタンス装置(ピコサーム社 NanoTR)で熱伝導度を評価した。さらに、その熱伝導度の解析のため、第一原理計算 (VASP) から求めた電子構造を用いて、フォノン分散計算 (Phonopy) を行い、3 フォノン課程を基づいた散乱確率計算 (Phono3py) により熱伝導度の計算を行った。

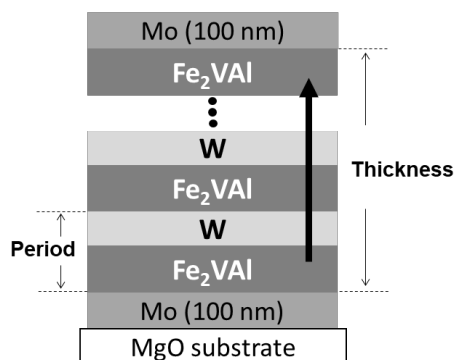


図 2. 超格子構造

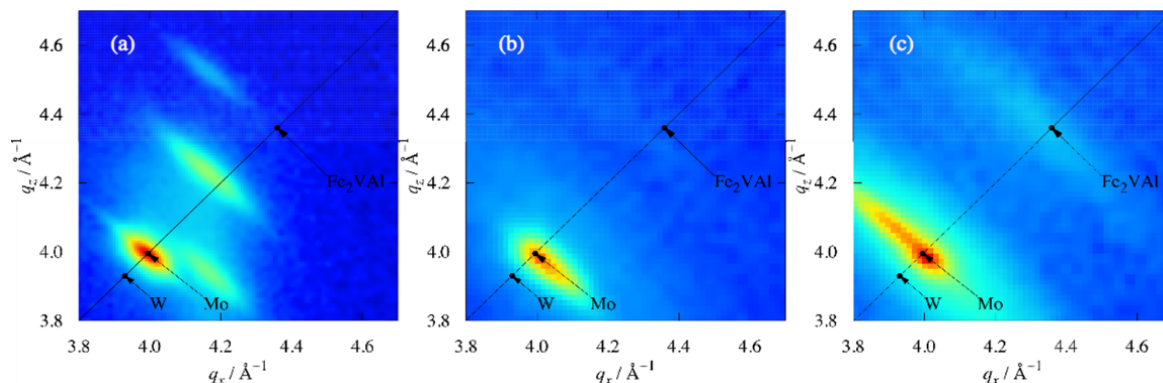


図 3. 周期(a)1.9 nm, (b) 3.2 nm, (c) 6.3 nm の  $\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{W}$  超格子サンプルの Mo 202, W 202,  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  404 に対する逆格子空間マップ

図3に、放射光施設での分析実験から得られた  $\text{Fe}_2\text{VAl/W}$  超格子の逆格子空間マッピングを示す。1.9 nmの周期ではMoの回折スポットがはっきりと観察できる。また、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ の逆格子回折スポットは明確にエピ成長した超格子構造の反射を見せているものの、空間に於ける反射位置は、立方晶の位置からかなりズレており、結晶構造が歪んでいることがわかる。これは超格子において $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 層が歪を受けながらも、転位のような欠陥がほとんど生み出すことなくエピタキシャル成長をしていることを意味している。より長い周期長を有する超格子試料では、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 層の回折スポットが広がり見えなくなっている。すなわち、回折スポットの広がりには構造の乱れを意味しており、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 層の厚さが増えるにつれ、均質に歪んでいた結晶構造に転移が導入されることで歪みを緩和していると理解される。さらに周期長を6.3 nm以上にすると、再び回折スポットが明瞭化する。すなわち、転移が多い領域において歪みが緩和され、歪みのない $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 相が積送されることが理解できる。

図4(a)で示したx線回折測定においても、逆格子空間マップで観察された傾向と一致する結果が得られた。周期長が最も短い試料で、コヒーレントな格子歪が観測され、回折ピークの位置がずれ、かつ、比較的大きな回折強度をもつ明確な超格子反射が観察された。周期長を長くするにつれ、転移の導入に因る構造の乱れが生じ、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ の $L_{21}$ 反射が観測されなくなる。さらに周期長を長くすると $L_{21}$ 反射が再び観測されるようになり、かつ、その強度も周期長が長くなるともに強くなっている。図4(b)に示したように、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ にTaを部分置換した $\text{Fe}_2(\text{V,Ta})\text{Al/W}$ 超格子薄膜でもほぼ同じ傾向を示している。Taを不純物として含有している超格子とTaを含まない超格子は、同じ結晶構造を維持している。

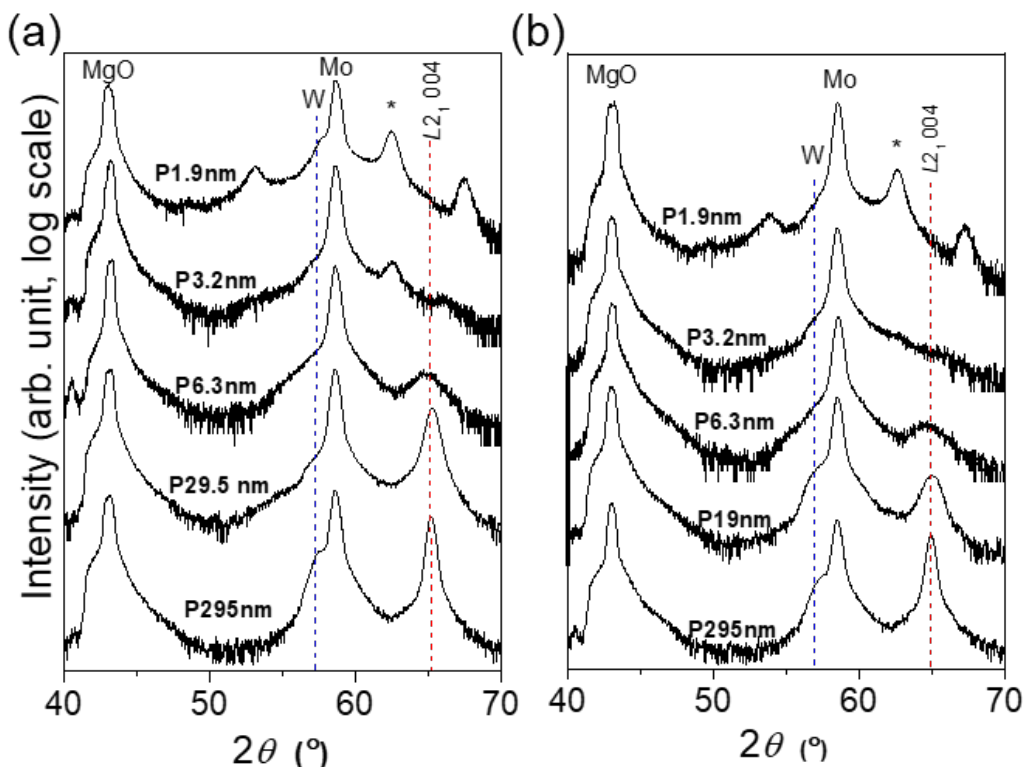


図4. (a)  $\text{Fe}_2\text{VAl/W}$  と (b)  $\text{Fe}_2(\text{V,Ta})\text{Al/W}$  超格子薄膜の x 線回折結果

超格子薄膜に対して熱輸送特性の解析を行うために、背面加熱表面測定 (RF) 配置による時間領域サーモリフレクタンス法を用いて、熱伝導度の測定を行なった。図 5(a)は超格子薄膜に対して得られた熱伝導度の周期長依存性を示している。周期長が長い領域では、熱伝導度が一定になっている。Ta 置換により、フォノンが散乱され格子熱伝導度が低下する効果がはっきりと確認できる。Ta は V より 3 倍以上重いのでフォノン散乱確率を上げたと理解される。さらに、周期が短くなるに従い、Ta 含有の有無に係わらず、熱伝導度が低下することも確認できる。フォノンが周期界面で散乱されることに因り、平均自由行程が短くなる効果であると理解できる。また、単純には理解しがたい効果も確認できた。それは、20nm 以下の短い周期長の試料において Ta 置換された試料が置換されてない超格子薄膜より高い熱伝導度を示していることである。不規則性の導入により熱伝導度が増大したと表現できるかもしれない。

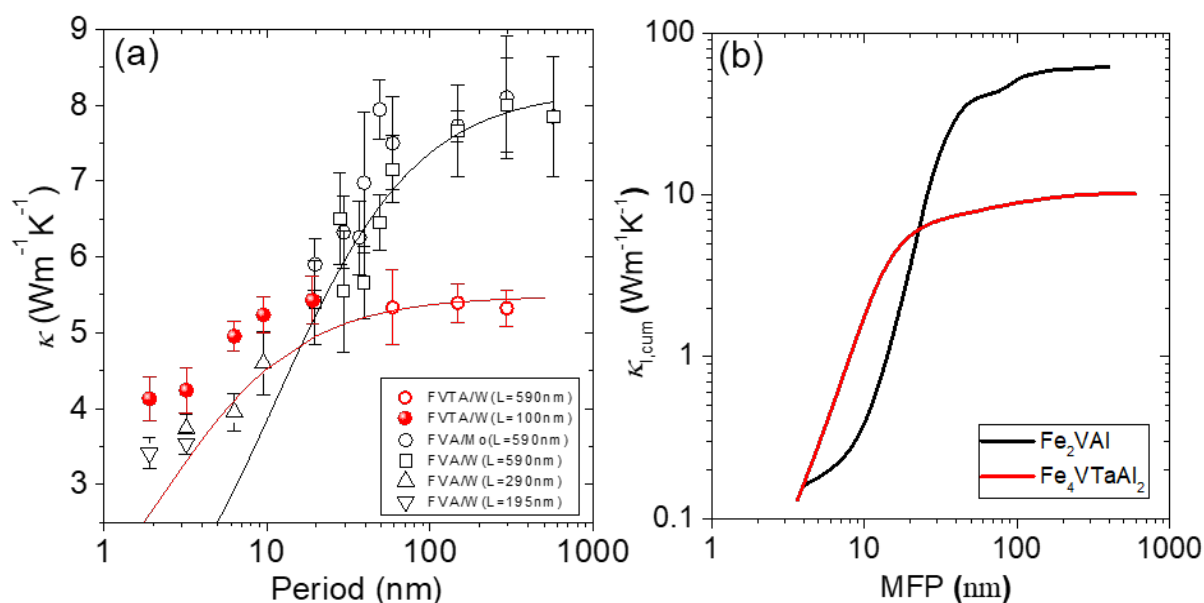


図 5. (a) 実験から得られた熱伝導度と (b) 理論計算から得られた累積格子熱伝導度

図 4 (b) にフォノン分散から計算した累積格子熱伝導度を示す。計算には置換元素の不規則性は考慮されていないにもかかわらず、実験データが定性的に概ね正確に再現できている。計算に界面散乱、欠陥、不規則生などは一切入っていないので、超格子試料に於ける異常な重元素置換効果は、構成元素比や化学結合に依存するフォノンモードの変調により説明できるはずである。

フォノン分散、振動状態密度、および、フォノン伝導の平均自由行程依存性を詳細に調べた結果、20nm 以下の周期で Ta 置換の方が高い熱伝導度を示す理由は、Ta を導入することでフォノンの平均自由行程低依存性が大きく変化し、短い平均自由行程をもつフォノンが増大するであるためであったことが判明した。言い換えれば、導入された界面よりも短い平均自由行程を有しているフォノンが多い為に、界面密度を上げて熱伝導度が低下しなかった表現できる。Fe<sub>2</sub>VAl 系ホイスラー合金の場合、平均粒径が 20 nm 以下に制御できるのであれば、十元素置換を行うべきではないと結論できる。

今回の研究成果により、遷移金属合金の格子熱伝導度に関して、現状において、理論計算が実験計算を良く再現することが判明した。格子熱伝導度制御をするのであれば、事前に理論計算による予測をすることが効果的であると言える。

本研究では、重元素を置換した超格子膜と置換していない超格子膜を作製し、結晶構造と熱伝導度の評価を行った。さらに、その結果を解析するために3フォノン課程を基づいた格子熱伝導度の計算を行った。結果として、周期長が短い超格子薄膜ではFe<sub>2</sub>VAl層がコヒーレントに歪みつつもL2<sub>1</sub>構造を維持し、高い結晶性をもつ超格子構造が得られることが分かった。周期長を長くすると、欠陥が導入されることで構造が著しく乱れるが、より周期長を長くすることで歪みが緩和したL2<sub>1</sub>構造が成長することが分かった。実験と理論計算から得られた熱伝導度結果から、長い周期長領域では重元素置換が熱伝導度低減に有効であること、および、短い周期長では、重元素置換が逆効果（格子熱伝導度の増大を産み出す効果）になることが判明した。この知見は、熱電変換材料・素子のみならず、熱ダイオードや熱流スイッチング素子などの熱利用材料・素子の設計指針としても利用可能である。

本課題の遂行により得られた成果を下記に示す。

#### 研究論文

1. Seongho Choi, Satoshi Hiroi, Manabu Inukai, Shunsuke Nishino, Robert Sobota, Dogyun Byeon, Masashi Mikami, Masaharu Matsunami, and Tsunehiro Takeuchi, *Physical Review B* **101**, 104312 (2020).
2. Seongho Choi, Satoshi Hiroi, Manabu Inukai, Shunsuke Nishino, Robert Sobota, Dogyun Byeon, Masashi Mikami, Emi Minamitani, Masaharu Matsunami, and Tsunehiro Takeuchi, *Physical Review B*, under review.

#### 研究発表

##### **Heavy element dependence of thermal conductivity in Fe<sub>2</sub>VAl based superlattice thin film**

[Oral] Seongho Choi, Satoshi Hiroi, Manabu Inukai, Robert Sobota, Dogyun Byeon, Masaharu Matsunami and Tsunehiro Takeuchi

The 38th | 4th International & Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2019)  
(Gyeongju, Korea, 2019/7/2).