

博士論文

時間領域サーモリフレクタンス法を用いた
ナノ界面構造による熱伝導制御性の評価

小宅 教文

目次

第1章 緒言.....	1
1.1 ナノスケール熱輸送.....	1
1.1.1 Fourier の法則.....	1
1.1.2 フォノン気体モデル.....	2
1.1.3 Landauer の式.....	5
1.2 ナノスケール熱輸送の重要性.....	9
1.2.1 ナノテクノロジーの発展.....	9
1.2.2 半導体素子とナノスケール熱輸送.....	11
1.2.3 熱電変換素子とナノスケール熱輸送.....	12
1.3 目的.....	14
1.4 本論文の構成.....	14
第2章 時間領域サーモリフレクタンス法.....	15
2.1 ナノスケール熱輸送測定の基本原理.....	15
2.1.1 光学的ポンプ・プローブ法.....	16
2.1.2 サーモリフレクタンス.....	19
2.1.3 時間領域サーモリフレクタンス法.....	20
2.2 実験装置概要.....	21
2.2.1 実験装置の構成.....	21
2.2.2 ポンプ光の変調.....	23
2.2.3 測定試料上への金属薄膜の成膜.....	27
2.2.4 クライオスタットを用いた低温測定.....	30
第3章 熱緩和波形解析.....	31
3.1 フィッティングモデル.....	31
3.1.1 変調の効果.....	31
3.1.2 インパルス応答.....	33
3.2 フィッティング.....	40
3.2.1 フィッティング変数.....	40
3.2.2 感度解析.....	41
3.2.3 実験波形の後処理.....	43
3.3 金属薄膜の膜厚測定.....	45

3.3.1	原子間力顕微鏡による膜厚測定	45
3.3.2	Acoustic echo signal による膜厚測定	47
3.3.3	X 線反射率測定	48
3.3.4	TDTR を用いた膜厚測定	49
3.4	試料表面の温度上昇	50
3.4.1	パルス光による試料表面の瞬時的温度上昇	50
3.4.2	レーザー照射による定常的溫度上昇	51
第4章	フォノン平均自由行程の測定手法の確立	54
4.1	背景と目的	54
4.1.1	フォノン平均自由行程測定的重要性	54
4.1.2	熱伝導率のサイズ効果測定	54
4.1.3	研究の目的	57
4.2	測定試料作製とその評価	58
4.2.1	金ナノアイランドの作製	58
4.2.2	吸収スペクトルを用いた金ナノアイランドの中心角測定	58
4.2.3	原子間力顕微鏡による粒子高さ測定	60
4.2.4	接地面直径の推定	61
4.3	熱輸送解析モデル	64
4.3.1	フィッティングモデル	64
4.3.2	ボルツマン輸送方程式を用いた熱輸送解析	66
4.4	結果と考察	71
4.4.1	測定結果とその解析	71
4.4.2	アモルファス材料の熱伝導率サイズ効果	74
4.5	4章のまとめ	75
第5章	エピタキシャル Si ナノ構造のフォノン輸送解析	76
5.1	背景と目的	76
5.2	試料作製	77
5.3	熱伝導率測定	79
5.3.1	測定試料の感度計算	79
5.3.2	熱伝導率測定結果	81
5.4	ナノ構造による熱伝導率低減の評価	84

5.4.1	フォノン気体モデル	84
5.4.2	極薄酸化膜のフォノンの透過確率	85
5.4.3	多結晶体のフォノン平均自由行程	88
5.4.4	実験値との比較	89
5.4.5	Cahill-Pohl の最小熱伝導率	91
5.5	5章のまとめ	95
第6章 エピタキシャル Si/Ge ナノドット構造のフォノン輸送解析		96
6.1	背景と目的	96
6.2	試料作製	97
6.3	熱伝導率測定	99
6.3.1	測定試料の感度測定	99
6.3.2	熱伝導率測定結果	100
6.4	ナノ構造体による熱伝導率低減の評価	102
6.4.1	フォノン気体モデル	102
6.4.2	ナノ構造体の実行的な平均自由行程	103
6.4.3	超格子および粒子散乱の解析解	104
6.4.4	AGF を用いた Ge ナノドット散乱の解析	106
6.4.5	Monte Carlo Ray Tracing 法	108
6.5	測定結果の考察と議論	111
6.5.1	実験値との比較	111
6.5.2	界面散乱とナノ粒子散乱の相互作用	112
6.5.3	Ge ナノドット散乱の補正	115
6.5.4	ナノ構造体を組み合わせた効果的なフォノン散乱	117
6.6	6章のまとめ	121
第7章 結言		122
参考文献		123
謝辞		134

第 1 章

緒言

1.1 ナノスケール熱輸送

1.1.1 Fourier の法則

物質に温度差が生じた際に、物体の移動を伴わずに高温部から低温部へ熱エネルギーが輸送される現象を熱伝導という[1]-[3]。熱伝導現象において単位面積・単位時間あたりに輸送される仕事量、すなわち熱流束 $q[\text{Wm}^{-2}]$ は対象とする位置の温度勾配 ∇T と比例関係であることが知られている。この関係を Fourier の法則と呼び、式(1.1)で表される。

$$q = -\kappa \nabla T \quad (1.1)$$

ここで κ は熱伝導率 $[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$ であり、熱の伝わりやすさを表す物性値である。

工業的に幅広く用いられており産業の発展を支えてきた Fourier の法則であるが、その関係式は経験則であるため適用範囲には注意を払わなければならない。それでは Fourier の法則が適用できる長さスケールや時間スケールはどの程度なのだろうか。そして、そもそも温度勾配が定義できない場合には熱輸送をどのように考えれば良いのだろうか。一次元熱伝導を仮定し、距離 Δx 間に温度勾配 ΔT が存在する系の熱流束 $q = -\kappa(\Delta T / \Delta x)$ を考えてみる。この際に ΔT を固定して Δx を徐々に減少させ、その長さがナノスケールに至った場合に熱流束 q はどのような値を示すのだろうか。あらゆる長さスケールにおいて Fourier の法則が成り立つと仮定すると $\Delta x \rightarrow 0$ において熱流束 $q = -\kappa(\Delta T / \Delta x)$ は発散してしまう。しかしながら我々は熱流束が無限大にならないと経験的に知っているため、式(1.1)がどこかで破綻すると予想できる。この疑問に答えるためには経験則からスタートした Fourier の法則を微視的に考えて、どのような物理現象が熱エネルギーを輸送しているか、熱伝導率がどのように定義されるかについて考えなければならない。

固体材料の熱伝導現象を微視的に考えると、熱エネルギーは主に自由電子と格子振動によって運ばれている。上述の Fourier の法則はこれらの熱キャリアが拡散輸送された

場合に成立し、熱伝導率はその拡散係数に比例する。つまり、熱キャリアの平均自由行程 Λ ($\mu\text{m}\sim\text{nm}$ オーダー)に対して系の代表長さが小さい場合や、キャリアの緩和時間 τ ($\text{ns}\sim\text{ps}$ オーダー)よりも熱が伝わる時間スケールが小さい場合には Fourier の法則は成立しない。従って、そのような条件下では拡散方程式ではなく代表長さや時間スケールに応じた基礎式で熱伝導を議論しなくてはならない[4]–[8]。このスケールに応じた物理現象の考え方は他分野でも非常に重要である。例えば流体運動を求める際に用いられるナビエ・ストークス方程式は移流拡散方程式であるため、希薄流体のように系のクヌーゼン数が大きい場合には流れ場を再現することが出来ない。そのような場合に流体の運動を正確に計算するためには、ナビエ・ストークス方程式ではなくボルツマン輸送方程式を用いる必要がある[9]。

金属材料の熱キャリアは主に電子が担っており、その熱伝導率は経験的に $\kappa=L T \sigma$ に概ね従うと知られている(Wiedemann-Franz 則)[10]。なお $\sigma[\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$ は電気伝導率、 $L=24.4[\text{nW}\Omega\text{K}^{-2}]$ はローレンツ数であり $T[\text{K}]$ は絶対温度である。一方で半導体や絶縁体では、熱エネルギーは主に格子振動によって輸送される。この格子振動によるエネルギー輸送を議論する際には、量子力学的な考えを用いて角振動数 ω を持つ基準モードを 1 つの粒子とみなすと都合が良い。この準粒子をフォノンと呼び、フォノン 1 つにつきエネルギー $\hbar\omega$ を持つ。なお $\hbar (= h/2\pi)$ は換算プランク定数であり、 h はプランク定数である。この考えに基づいて熱伝導現象を考えると、熱流束は高温領域から低温領域へ輸送される正味のフォノン流によって定義される。フォノンの詳細については固体物理学の教科書を参照してほしい[10], [11]。

1.1.2 フォノン気体モデル

この項では気体分子運動論的考えに基づいてフォノンが拡散輸送される際の熱伝導率を表す式を導く。はじめに、それぞれのフォノンは平均自由行程 Λ ,

$$\Lambda = \tau \sqrt{\langle v^2 \rangle} = v \tau \quad (1.2)$$

を持ち、フォノンが他のフォノンと衝突した瞬間にのみエネルギーのやり取りを行うと仮定する。なお v はフォノンの群速度、 τ は次のフォノンに衝突するまでの時間、すなわちフォノンの緩和時間である。この仮定の下で高温部 $T+\Delta T$ から低温部 T へのエネルギー

ギー輸送がフォノンの衝突によって行われると考える。 x 方向に比熱 C_{ph} を持つフォノンが速度 v_x でエネルギーを $C_{\text{ph}}\Delta T$ だけ伝えるため、高温部から低温部への正味の熱流束 q は単位体積あたり

$$q = -v_x C_{\text{ph}} \Delta T \quad (1.3)$$

と書ける。 Λ だけ離れた位置の温度差 ΔT は温度勾配 dT/dx と Λ の積で表せるため、熱流束は

$$q = -v_x C_{\text{ph}} \Lambda \frac{dT}{dx} = -\langle v_x^2 \rangle C_{\text{ph}} \tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} \langle v^2 \rangle C_{\text{ph}} \tau \frac{dT}{dx} \quad (1.4)$$

と表せる。ただし気体分子運動論に則って $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$ とした。式(1.4)と Fourier の法則の比較より、式(1.5)に示されるフォノン輸送に基づいた熱伝導率 κ が定義できる。

$$\kappa = \frac{1}{3} C_{\text{ph}} v^2 \tau = \frac{1}{3} C_{\text{ph}} v \Lambda \quad (1.5)$$

式(1.5)において注目すべき点は、熱伝導率にフォノンの平均自由行程が含まれる点である。系の代表長さがフォノン平均自由行程よりも十分大きい場合には、エネルギーはフォノン同士の散乱によって拡散輸送されるため、熱伝導率はサイズ依存性を持たない。しかしながら、ナノワイヤ[12]や薄膜[13]のように系の代表長さが小さくなるにつれて、図 1-1 に示される様に輸送の形態が拡散輸送から準弾道輸送に変化し、それまでは無視できた界面による散乱が熱輸送に影響しはじめる[4], [5]。その結果、実効的なフォノン平均自由行程が小さくなり、構造体の実行的な熱伝導率がバルク材料の値から減少する。従って、1.1 節で問題提起を行った微小スケールにおける熱流束の発散は、系の代表長さが小さくなるにつれて実行的な熱伝導率が減少するため、議論をやり直さなければならない。

これまでに議論を行った界面散乱による実行的な熱伝導率の減少を簡単に見積もるために、実行的なフォノン平均自由行程 Λ_{eff} を導入する。フォノンはフォノンの平均自由行程 Λ の距離を進むとフォノン同士の衝突により散乱され、構造体の代表長さ L の距離を進むと界面によって散乱されると仮定する。フォノンの散乱頻度は平均自由行程の逆数に比例するため、Matthiessen 則[10]を用いてそれぞれの散乱頻度を足し合わせると、実行的な平均自由行程は $\Lambda_{\text{eff}} = (\Lambda^{-1} + L^{-1})^{-1}$ と見積もることができる。従って、実行

的な熱伝導率は

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{1}{3} C_{\text{ph}} v \Lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{3} C_{\text{ph}} v \frac{1}{\Lambda^{-1} + L^{-1}} \quad (1.6)$$

と表せる. 式(1.6)より, 系の代表長さがフォノン平均自由行程と同程度になった場合に観測される実行的な熱伝導率の減少を定性的に表現できた. ただし, L が非常に小さくなった場合にはフォノン同士の散乱が支配的ではなくなるため, これまでの議論が成立しないことに注意しなくてはならない. さらに系の代表長さが小さくなると熱輸送の形態が変化し, 界面によるフォノン散乱が支配的である弾道輸送になる. この領域になるとフォノンが界面でどのように散乱されるかが熱流束を決定づける.

これまでは単一の平均自由行程を持つフォノンによる熱輸送について述べたが, 実際のフォノンは分散関係に従って幅広い波数 \mathbf{k} ・角周波数 ω を持つため, 熱伝導率はすべてのフォノンを足し合わせた

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_s \int_{\omega} C_s(\omega) v_s^2(\omega) \tau_s(\omega) d\omega \quad (1.7)$$

と表される[14]. なお, s はフォノンの分枝, $C_s(\omega) = \hbar \omega D_s(\omega) \partial f_{\text{BE}} / \partial T$ はフォノン比熱, $D(\omega)$ はフォノンの状態密度, $f_{\text{BE}}(\omega, T)$ はボース・アインシュタイン分布である. なお, 熱伝導率の計算を行う際には, τ_s は強い温度依存性を持ち, 不純物や格子欠陥によって大きく変化することに注意する必要がある.

固体材料の熱伝導率や比熱を議論するためにアインシュタインモデルやデバイモデルが考案されて, フォノンの分散関係のモデル化がなされてきた[10], [11]. これらの単純なモデルでは限られた条件下の比熱しか再現できず熱輸送に関する議論は進展しなかったが, 中性子非弾性散乱実験や計算技術の発展によって固体材料の正確なフォノン分散関係が得られるようになってきている[15]. 一方でフォノンの緩和時間は, その時間スケールの小ささから実験的な測定が非常に困難であり, 対象とする物体が何故そのような熱伝導率を持つのかについては不明な点が多かった. しかしながら近年になって, フィッティングパラメーターに依らない第一原理計算によってフォノンの詳細な輸送特性が得られるようになってきており, 結晶材料の熱伝導率に関する理解が深まりつつある[16], [17].

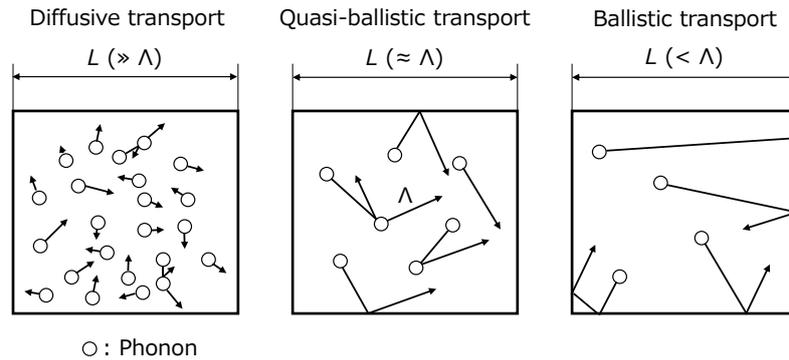


Figure 1-1: Schematic images of diffusive, quasi-ballistic, and ballistic transport based on phonon-gas picture. Here, L is the characteristic length of the system. Open circles and the arrow length represent phonons and phonon mean free path, respectively. As the system size L decreases, transition of transport regime can be observed. At the diffusive transport, phonon-phonon scattering is dominant. On the other hand, phonons are mainly scattered by the boundaries at the ballistic regime.

図 1.1 では触れなかったが系の代表長さがフォノンの波長より小さくなった場合にはフォノンの粒子性ではなくフォノンの波動性を考慮しなくてはならない場面が存在する。特に、近年になって盛んに議論されているフォノンの干渉性[18], [19]を加味した熱伝導率を考慮する場合には、干渉性を加味したフォノン分散関係をフォノン気体モデルに用いることや、構造の周期性を考慮した数値計算を行うなどの工夫が必要になる。

1.1.3 Landauer の式

前項ではフォノン気体モデルに基づいて熱伝導率を定義し、系の代表長さがフォノンの平均自由行程よりも小さくなった場合に、熱伝導率がサイズ効果を持つことを定性的に議論した。では、系の代表長さがさらに小さくなり輸送形態が完全に弾道輸送になった場合にはどのように熱流束や熱伝導率を考えれば良いだろうか。本項では電子の弾道輸送を議論する際によく用いられる Landauer の式[20][21]に基づいて、フォノンが弾道輸送された際の熱流束 q と熱コンダクタンス G に関して述べる[14], [22]。そして低温部と高温部の距離 L が $L \rightarrow 0$ の条件下において、実際には熱流束が発散せずに有限の値を取ることを示す。

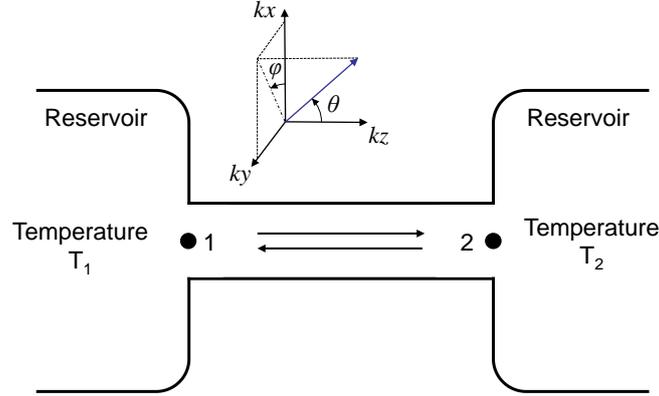


Figure 1-2: Schematic system of the Landauer formulation of ballistic phonon transport between “Point 1” to “Point 2” based on transmission probability of phonons between the two points.

はじめに図 1-2 に示す系において，点 1 から点 2 へエネルギーが弾道的に輸送される状況を考える．点 1 から点 2 へ向かうエネルギーの輸送量 q_{1-2} は z 方向へ速度 v_z で向かうフォノンによって運ばれるエネルギーの総和をとればよい．1 つの量子状態のフォノンのエネルギーは $\hbar\omega_{BE}$ であるため，輸送されるエネルギーの総量は全ての量子状態を足し合わせた

$$q_{1-2} = \sum_s \frac{1}{V_1} \left[\sum_{k_x=-k_{\max}}^{k_{\max}} \sum_{k_y=-k_{\max}}^{k_{\max}} \sum_{k_z=0}^{k_{\max}} v_{z1} \hbar\omega_{BE}(\omega, T_1) t_{12} \right] \quad (1.8)$$

と表せる．ここで V_1 は体積， k は図 1-2 に示されるフォノンの波数， t_{12} は点 1 から点 2 へのフォノン透過確率である．そして k_{\max} は第 1 ブリルアンゾーンの境界までの波数であり，式(1.8)は第 1 ブリルアンゾーンで kz が正であるフォノンの総和を意味する．

式(1.8)に対して図 1-3 に示されるフォノンの状態密度 $D(\omega)$ を導入して \mathbf{k} 空間で体積積分を行う．フォノン分散関係の等方性を仮定し \mathbf{k} 空間の体積 $8\pi^3/V_1$ ごとに 1 つの量子状態を持つことを考慮すると，式(1.8)は式(1.9)に書き換えることができる．

$$q_{1-2} = \sum_s \int_{\Omega \geq 2\pi} \left[\int_0^{\omega_{\max}} v_{z1} \hbar\omega_{BE}(\omega, T_1) t_{12} \frac{D_1(\omega)}{4\pi} d\omega \right] d\Omega \quad (1.9)$$

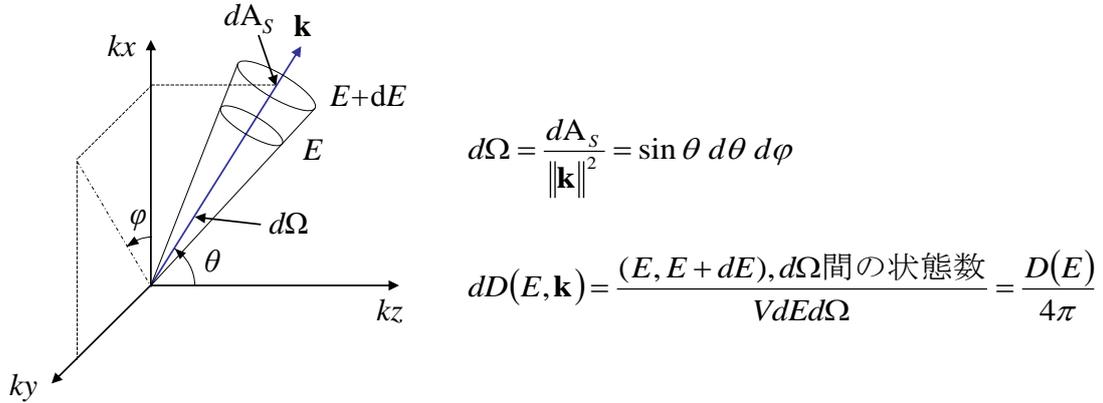


Figure 1-3: Density of states $D(\omega)$ and solid angle Ω in \mathbf{k} space. Here, V , E , A_s , θ and φ represent volume of the system, energy, differential area perpendicular to the \mathbf{k} direction, polar angle and azimuthal angle, respectively.

ここで ω_{\max} は最大角周波数であり Ω は立体角である。同様に点 2 から点 1 へ向かうエネルギー q_{2-1} は次のように表現できる。

$$q_{2-1} = \sum_s \int_{\Omega \geq 2\pi} \left[\int_0^{\omega_{\max}} v_{z2} \hbar \omega f_{BE}(\omega, T_2) t_{21} \frac{D_2(\omega)}{4\pi} d\omega \right] d\Omega \quad (1.10)$$

正味の熱流束はこれらの差分を取った $q = q_{1-2} - q_{2-1}$ である。熱平衡に至った $T_1 = T_2 = T_e$ の際には輸送される熱量がゼロになるため

$$\begin{aligned} & \sum_s \int_{\Omega \geq 2\pi} \left[\int_0^{\omega_{\max}} v_{z1} \hbar \omega f_{BE}(\omega, T_e) t_{12} \frac{D_1(\omega)}{4\pi} d\omega \right] d\Omega \\ &= \sum_s \int_{\Omega \geq 2\pi} \left[\int_0^{\omega_{\max}} v_{z2} \hbar \omega f_{BE}(\omega, T_e) t_{21} \frac{D_2(\omega)}{4\pi} d\omega \right] d\Omega \end{aligned} \quad (1.11)$$

と書ける。上記式を整理すると $v_{z1} t_{12} D_1(\omega) = v_{z2} t_{21} D_2(\omega)$ の関係式が導かれ、輸送される正味の熱量 q は

$$q = \sum_s \int_{\Omega \geq 2\pi} \left[\int_0^{\omega_{\max}} v_{z1} \hbar \omega \{f_{BE}(\omega, T_1) - f_{BE}(\omega, T_2)\} t_{12} \frac{D_1(\omega)}{4\pi} d\omega \right] d\Omega \quad (1.12)$$

と書き直せる。ここで温度差 $\Delta T = T_1 - T_2$ が微小であるならば $f_{BE}(\omega, T_1) - f_{BE}(\omega, T_2)$ は

$(\partial f_{BE}/\partial T)\Delta T$ と表せる．それに加えて $q = G\Delta T$ の関係を用いると点 1 から点 2 へ熱が輸送される際の熱コンダクタンス G は

$$G = \frac{1}{4\pi} \sum_s \int_{\Omega \geq 2\pi} \left[\int_0^{\omega_{\max}} v_{z1} \hbar \omega \frac{\partial f_{BE}}{\partial T} t_{12} \frac{D_1(\omega)}{4\pi} \right] d\Omega \quad (1.13)$$

と求まる．等方性材料を仮定したため，式(1.13)は

$$G = \frac{1}{2} \sum_s \int_0^1 \left[\int_0^{\omega_{\max}} v_1 C_1(\omega) t_{12}(\omega, \mu_1) d\omega \right] \mu_1 d\mu_1 \quad (1.14)$$

のように簡単に表すことができる．なお $C_1(\omega) = \hbar \omega D_1(\omega) \partial f_{BE} / \partial T$ であり $\mu = \cos\theta$ とした．

式(1.14)で注目すべき点が 2 点ある．1 点目は熱コンダクタンスが系の長さ L に依らずに t_{12} によって決定される点である．これはフォノンの弾道輸送に基づいて熱輸送を議論したためであり，構造体のフォノン透過確率が熱流束を決定づけるためである．2 点目は $t_{12}=1$ の条件においても熱コンダクタンスが発散しない点である．これは Landauer の式を導く過程で熱浴の温度差を境界条件として仮定したためであり，点 1 と点 2 を繋ぐ構造体自体の熱抵抗がない場合 ($t_{12}=1$) においても熱浴間で温度差が存在する．この熱抵抗は熱浴と対象とする物体の接触抵抗であり，構造体自体の熱抵抗を得る場合にはこれを取り除く必要がある．1.1.1 項では Fourier の法則を用いて熱流束を考えた際に，温度差一定の条件下で高温部と低温部の距離を近づけると熱流束が発散する問題点を指摘したが，本項で Landauer の式を用いて熱流束は発散せずに有限の値を持つことが説明できた．ただし，これまでの議論はフォノンが完全に弾道輸送する場合を考えており，界面近傍のフォノン輸送は非平衡である．従って，界面近傍のフォノンの温度を定義することが難しいため，Landauer の式の適用には注意しなくてはならない[14]．

これまでに述べたようにフォノンが弾道輸送される際には，フォノンの透過確率 t_{12} は熱輸送を決定づける非常に重要な要素である．界面のフォノン透過確率を得るために Acoustic Mismatch Model (AMM) や Diffuse Mismatch Model (DMM) などのモデルが提案されてきた[23]が極低温など特定の条件でしか実験値を満たさなかった．近年になって，単純な構造であれば Atomistic Green's Function 法[24]や phonon wave packet 法[25]によってフォノン透過確率が得られるようになってきており実験結果解析への応用が期待されている．

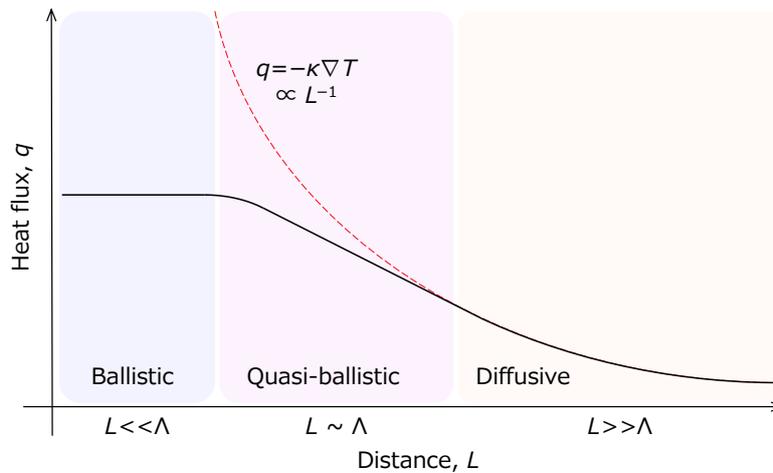


Figure 1-4: Transition of heat flux as a function of distance, L under constant temperature difference ΔT . When L is comparable to mean free path (Λ), quasi-ballistic transport is observed as explained in subsection 1.1.2. At fully ballistic transport regime ($L \ll \Lambda$), heat flux is constant as explained in subsection 1.1.3.

これまでの議論のまとめを図 1-4 に示す。温度差一定の条件下において物体のスケールがフォノンの平均自由行程に近付くと、1.1.2 項で説明したように実行的な熱伝導率が減少する。この効果によって熱流束は Fourier の法則で予測される値よりも小さくなる。さらにスケールが小さくなるとフォノンの輸送形態が弾道輸送になり、1.1.3 項で議論したように熱流束が距離に依らず一定になる。このように熱流束が減少していく様子を詳細に理解するためにはフォノンの平均自由行程と界面におけるフォノンの振る舞い（フォノンの透過率や界面の鏡面性）に関する知見が必要不可欠である。

1.2 ナノスケール熱輸送の重要性

1.2.1 ナノテクノロジーの発展

Richard P. Feynman が 1959 年の米国物理学会で “There's Plenty of Room at the Bottom” という講演[26]を行ってから半世紀以上が過ぎた。Feynman はこの講演で「原子数個といったナノスケール領域ではマクロな世界とは全く異なる性質が表れるだろう」と予言した。発表された時点では、ナノテクノロジーの本質を述べたこの講演内容は全く注目

されていなかったが、1980 年台から急速に発展したクラスターの研究と走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) や原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) の発明によってナノスケールの材料の性質をナノスケールの分解能で物体が観察できるようになり、Feynman の講演が再評価されるとともに急速にナノテクノロジーが進歩した。そして、ナノスケール観察技術の開発・進歩に伴って加工技術も急速に発展した。これによって半導体素子の集積化が可能になっただけでなく MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) ・ NEMS (Nano Electro Mechanical Systems)[27], [28] のように微小な機械要素によって構成される超小型センサーの開発や、メタマテリアル[29] のように自然界に存在する物質とは異なる性質を示す人工的な構造体の実現できるようになった。

現代の生活においてナノテクノロジー恩恵を受けない日はあるだろうか。我々の身近にある製品について考えてみると、パソコンやスマートフォンの CPU やメモリに代表される半導体素子、液晶ディスプレイや自動車の制御装置など様々な製品がナノテクノロジーによって製造され動作している。製品だけでなく提供されるサービス自体、例えばインターネットを始めとする通信技術にも、サービスの維持に半導体素子が多量に用いられている。従って、高度に情報化された現代ではナノテクノロジーの恩恵に触れずに生活することは不可能であると言える。特にスマートフォンの普及、人工知能の発達 [30]、ビッグデータ[31]の活用やモノのインターネット (Internet of Things, IoT) [32]の推進によって、取扱うデジタル情報の総量が増大する現代生活において半導体素子は非常に重要な役割を果たしている[33]。

半導体産業やインターネットの発達に伴って効率的なエネルギー消費が可能になってきたのは言うまでもないだろう。例えば、連絡手段が手紙から電子メールに置き換わったように、物質の移動を必要としないコミュニケーション手段は運送のエネルギーのみならず紙資源の節約にもなっている。その他にも、例えば工場内に配置された様々なセンサーより得られる情報を半導体素子で処理することで生産プロセスが最適化されて省エネルギー化が実現されている。そして IoT の普及により、今以上にモノから情報が得られるようになって、ますますエネルギーの有効利用が促進されるだろう。しかしながら省エネルギー化に貢献しているインターネットや半導体素子自体もエネルギーを消費することを忘れてはならない。半導体素子によって局所的な省エネルギー化が実

現されているが、半導体素子自体のエネルギー消費は無視できないほど大きく[33]、実際には半導体素子がエネルギー消費を伴う経済活動を後押しすることで社会全体のエネルギー消費量は増大している[34].

我々が気軽に利用しているインターネットであるが、そのサービスを維持するために使用されているエネルギー量は膨大である。Google 社が 2011 年に公表した電力消費量によると同社データセンターでは常時 260 MW の電力が消費されており、その駆動には膨大な電力が消費されている[35]. 同時に、何気なく使っている Google 検索を 1 回行うだけで 1 kJ のエネルギーが消費され 7 g の CO₂ が排出されているとも報告されている[36]. Natural Resource Defence Council の報告によると 2013 年の米国におけるデータセンターの消費電力は約 91 TWh であり、これは 500 MW クラスの火力発電所 34 箇所分に相当する。データセンターの消費電力は 2020 年には 140 TWh に増加すると予測されており[37]–[39]、これは米国のデータセンターのみで 2014 年の日本の総消費電力 1036 TWh[34]の 13%に相当する電力が消費されることを意味する。それでは、データセンターの維持のために消費される電力はどのような用途で用いられているのだろうか。その内訳は(a)サーバー自体の電力消費 40%、(b)冷却設備 45%、(c)照明設備や配電その他 15%となっており[40]、装置自体の消費電力だけでなく冷却設備の維持も膨大なエネルギーを必要としている。従ってデータセンターの省電力化を実現するためには、高効率かつ発熱の少ない半導体素子の開発が重要であり、それを実現するためには 1.1 節で述べたナノスケールにおける熱輸送を理解しなくてはならない。

1.2.2 半導体素子とナノスケール熱輸送

近年まで半導体素子、とりわけ CPU の高性能化と省電力化は集積化によって行われてきた。これは集積化で単位体積当たりのトランジスタ数が増大し、計算能力が向上するためである。その上、集積化に伴ってトランジスタ間の距離が短くなるため、電子が移動する距離が短くなり高い動作周波数が実現できる。これらの理由から半導体素子のトランジスタ数はムーアの法則[41]に従って急速に増え、内部構造は急激に小さくなってきた。しかし、最近になってこの集積化による高性能化が成立しなくなっている[33].

CPU で消費される電力のエネルギー密度はおよそ 100 W/cm^2 であり、一般的なホットプレート¹のエネルギー密度(10 W/cm^2)よりも一桁大きなエネルギー密度を誇る[33]。そのため、CPU 内で発生する熱エネルギーの散逸が CPU の安定動作を行う上で非常に重要になる。しかしながら、素子の集積化に伴う素子代表長さの減少によって電氣的・熱的な問題が発生しており、それらが半導体素子の性能向上の妨げになっている[33]。半導体素子の集積度を表す 1 つの指標として回路線幅を意味するプロセスルールが挙げられる。ごく最近の半導体事情について述べると、2016 年に Intel 社が発表した Kaby Lake[42]は 14 nm 製造プロセスルールであり、その回路線幅は原子数十個たらずの厚みである。このような微小な構造に由来するリーク電流が深刻な熱問題を引き起こし、半導体素子の消費電力を増大させ、動作周波数を向上させる障害になっている。それに加えて高密度に集積された構造体では、原子数十個たらずの薄い材料がバルク材料と比較して低い熱伝導率を示し、多量に存在する界面の熱抵抗と共に熱の散逸を阻害する。このようなリーク電流や熱輸送の阻害は半導体素子中に予期せぬホットスポット[4]を形成して素子性能の低下を招き、故障率を上昇させる。そのため、ナノスケールにおいて熱輸送がどのように行われているか理解することは、高性能かつ高い信頼性を持つ半導体素子を製造する上で避けては通れない。

1.2.3 熱電変換素子とナノスケール熱輸送

これまでに述べたように CPU などの半導体素子ではその微細なスケールが熱散逸を妨げているが、一方でこのナノスケールにおける熱輸送現象を利用して熱電変換素子の飛躍的な性能向上がなされている[43]。熱電変換素子とはゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーへ直接変換する素子である。近年の環境問題やエネルギーの有効活用といった観点から、排熱を電気エネルギーへ直接変換する熱電変換素子への期待は大きい。しかしながら、素子効率の低さと価格の高さが熱電変換素子普及の妨げになっている。熱電変換素子の性能はカルノー効率と無次元性能指数 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ (S : ゼーベック係数, σ : 電気伝導率, T : 絶対温度, κ : 熱伝導率)の関数の積によって表され、変換効率向上のためには高い ZT を持つ素子の開発が必要である。従来までの素子開発では合金化を行って PbTe や Bi_2Te_3 など[44]に代表されるように潜在的に ZT が高い材料

を用いて熱電変換素子の効率向上がなされてきた。しかし、これらの材料は希少金属や毒性を持つ元素を含むため、コストや環境安全性の面で問題がある。一般的な半導体材料である Si の地殻埋蔵量が質量ベースで 27% であるのに対して、希少金属である Te は 0.005 ppm と非常に少ない[45]。この埋蔵量は Pt の 0.003 ppm や Au の 0.0011 ppm と同じオーダーの埋蔵量であり Te は非常に貴重な元素であるといえる。以上の理由から、熱電変換素子の応用先はコストを度外視できる宇宙産業などの特殊な用途[46]に限られていた。

1990 年代まで熱電変換素子の性能は $ZT \sim 1$ に存在する大きな壁を超えることが出来ずに横ばいであったが、1993 年に Hicks と Dresselhaus によって提案された素子の低次元化[47]を皮切りに熱電変換素子を取り巻く環境が劇的に変化した。Hicks と Dresselhaus は熱電変換材料に対して超格子やナノワイヤなどの低次元化を施すと、状態密度の変化によるゼーベック係数の向上や量子閉じ込め効果に伴うフェルミ準位やバンド構造の変化、素子代表長さが小さくなることによる熱伝導率の低減によって Be_2Te_3 の ZT がバルク材料と比較して 13 倍向上する理論的な研究結果を報告した。その後 Poudel ら[44]は超格子のように緻密かつ規則的な構造でなくとも、ナノ粒子焼結体の結晶粒界面でフォノン散乱を促進させて熱伝導率低減を低減し、 BiSbTe の ZT がバルク材料と比較して 1.4 倍向上する実験結果を報告している。

ナノ粒子焼結体を用いて ZT を向上させるアプローチは SiGe [48]や PbTe [49]を始めとする既存素子の ZT を飛躍的に向上させるのみならず、これまでに利用されてこなかった高い熱伝導率を持つ材料を熱電変換素子に利用する新たな道筋を示した。その代表的な例が Si を用いた熱電変換素子であり、環境親和性が高く安価な熱電変換素子の開発が望まれている。Bux ら[50]はこのアプローチを Si に応用し、ボールミルによって粉碎された Si ナノ粒子を焼結して $ZT = 0.2$ (単結晶)から $ZT = 0.7$ まで向上することに成功している。これらのナノ構造化された熱電変換素子を更に高効率化させるためには、ナノスケールにおける熱輸送現象を正確に理解する必要がある。特に素子に利用する材料のフォノンの平均自由行程と、界面におけるフォノン散乱メカニズムに関する知見はナノ構造化された材料の熱伝導率を議論する際に必要不可欠である。

1.3 目的

本研究ではナノ構造を有する素子の最適な熱設計や、ナノ界面構造を用いた熱輸送制御を実現するために、時間領域サーモリフレクタンズ法を用いてナノスケールにおける熱輸送を評価する。そして、得られた実験結果とフォノン気体モデルに基づいた解析を基に、フォノンがナノ構造体の内部でどのように輸送されるか解明する。具体的にはボトムアップ的手法を用いた低熱伝導率材料のフォノン平均自由行程測定や、エピタキシャル Si ナノ構造体とエピタキシャル Si/Ge ナノドット構造体の熱伝導率低減メカニズムの解明を通してフォノン平均自由行程や界面におけるフォノンの振る舞いを明らかにする。そして、得られた結果を用いて更なる熱伝導率低減に向けたナノ構造の設計指針を提案することを本論文の研究目的とする。

1.4 本論文の構成

本論文は本章を含め 7 章で構成されている。はじめに第 1 章で研究背景と研究の概要、および目的について述べる。続いて第 2 章では本研究で主に使用する熱輸送測定法である時間領域サーモリフレクタンズ法を中心にナノスケール熱伝導測定について具体的に説明し、第 3 章では時間領域サーモリフレクタンズ法で得られた熱緩和波形から熱物性を得る際に用いる物理モデルやフィッティング手法について述べる。第 4 章では時間領域サーモリフレクタンズ法と金ナノアイランドと呼ばれるナノ粒子を用いて実現したフォノン平均自由行程測定法について報告する。第 5 章ではナノメートルサイズの Si 粒子と極薄酸化膜で構成されるエピタキシャル Si ナノ構造体の低熱伝導率とフォノン散乱のメカニズムについて述べ、第 6 章でその構造体に Ge ナノドットが埋め込まれたエピタキシャル Si/Ge ナノドット構造におけるフォノンの振る舞いについて議論を行う。最後に第 7 章でこれらの総括を行う。

第 2 章

時間領域サーモリフレクタンس法

2.1 ナノスケール熱輸送測定の基本原理解

薄膜・ナノワイヤなどの熱伝導率や、物体同士の継ぎ目に発生する界面熱抵抗に代表されるナノスケール熱物性は、そのスケールより生じる熱緩和のタイムスケールの短さと熱抵抗の小ささが要因となって、測定が非常に難しい。従って、バルク材料の熱伝導率測定に古くから用いられるレーザーフラッシュ法や定常法は、そのままではナノスケール熱物性の測定には適用できない。そのため、従来手法とは異なった特別な測定手法を用いる必要がある。それら手法の中でも、界面や薄膜の熱輸送測定に用いられる代表的な手法として、電氣的測定である 3ω 法[13], [51]–[53]と光学的測定であるサーモリフレクタンس法[4], [5], [54], [55]が挙げられる。

3ω 法は試料上にパターンニングされた金属細線に角周波数 ω の電圧を印加して細線をジュール加熱し、その細線より得られる角周波数 3ω の電圧振幅を用いて試料の熱伝導率を求める測定法である。 3ω 法は試料表面に金属細線がパターンニングさえ出来れば数 mm 角の大きさの試料から熱伝導率を測定でき、試料の表面粗さがある程度大きい場合でも測定可能であるため、薄膜やバルク材料の熱伝導率の測定に幅広く用いられている。これまでに 3ω 法を用いてバルク材料[56]や薄膜[13], SiGe 超格子[57], [58]やカーボンナノチューブ垂直配向膜[59]などの様々な材料の熱伝導率測定がなされてきた。その一方で 3ω 法は電気測定であるため、試料と金属細線の絶縁が必須であり、高周波での測定が難しいといった測定上の制約を持つ。数 Hz から数 kHz の角周波数で測定される 3ω 法の熱浸透深さは $\mu\text{m} \sim \text{mm}$ オーダーであるため、試料表面の熱物性よりも基板の熱伝導率に対して測定感度が大きい。それに加えて、測定対象が導電性材料である場合には金属細線と試料を絶縁する必要があるため、絶縁層の熱抵抗によって界面熱抵抗や薄膜の熱伝導率の測定感度が小さくなってしまう。以上の理由から、界面や薄膜のように非常に熱抵抗が小さい系を測定するためには、絶縁層を必要とせず高い測定周波数を実現する熱測定法が望ましい。

サーモリフレクタンス法はレーザーを用いた光学測定であり、原理的に非接触かつ高速に測定が可能である。高周波かつ高い時間分解能での熱測定が可能である光学測定は試料表面の熱物性を高い感度で測定できるため、ナノスケール材料の熱測定に適した手法である。サーモリフレクタンス法における熱応答の測定法には大きく分けて、試料表面を周期加熱して温度応答を周波数分解する手法と、表面をインパルス加熱して温度応答を時間分解する手法の 2 種類が存在する。前者を周期加熱サーモリフレクタンス法 (Frequency domain thermorefectance, FDTR) [60]–[65] と呼び、後者を時間領域サーモリフレクタンス法 (Time domain thermorefectance, TDTR) [54], [66], [67] と呼ぶ。これら FDTR と TDTR の発展によって、それまでに測定が困難であった熱抵抗の小さな薄膜や界面の熱輸送測定が可能になり、様々な研究成果が挙げられてきた。第 2 章では特に TDTR に焦点を絞り、その基本原理であるポンプ・プローブ法とサーモリフレクタンスや装置の具体的な構成について述べる。

2.1.1 光学的ポンプ・プローブ法

レーザーを用いた時間分解分光法には種々あるが、反応が非常に速い対象を測定する際にはポンプ・プローブ法が良く用いられる。ポンプ・プローブ法を用いた代表的な研究例は Ahmed Hassan Zewail のフェムト秒化学[68]である。Zewail は超短パルスレーザーとポンプ・プローブ法を用いて、フェムト秒の単位で化学反応を追跡するフェムト秒化学を切り開き、1999 年にノーベル化学賞を受賞した。その他にもポンプ・プローブ法は、電子-フォノンカップリングの観察[69]、固体材料中のコヒーレントフォノンの観測 [70]–[72] や、テラヘルツ光を利用したタンパク質や DNA の振動計測[73]など、フェムト秒からピコ秒オーダーの高い時間分解能が必要である測定によく用いられている。このような現象は極短時間に発生するため、1 回の反応過程を追跡することが難しい。そのため、パルスレーザーをポンプ光とプローブ光に分割し、ポンプ光によって周期的に発生されたインパルス応答をプローブ光で測定する。

ポンプ・プローブ法は(1)物質に変化を起こすポンプ光、(2)物質の変化を捉えるプローブ光、(3)ポンプ光とプローブ光が試料に到達するタイミングを変えるディレイステージの 3 つの要素から構成される。ポンプ光は図 2-1 に示されるように、試料に対して

連続的にインパルス応答を発生させる。そして、発生したインパルス応答の任意の時間における変化量をプローブ光で測定する手法がポンプ・プローブ法である。プローブ光はポンプ光と同様に超短パルスレーザーであるため、プローブ光が試料に到達したタイミングの変化量のみをストロボスコープのように観察することができる。従って、ポンプ光とプローブ光が試料に到達するタイミングを走査することで、インパルス応答の離散的な測定が可能になる。そのため、ポンプ光による変化に再現性がない不可逆的な変化、例えば構造体が壊れる反応の場合にはポンプ・プローブ法は適用できない。

ポンプ・プローブ法を用いた一般的な装置の概略を図 2-2 に示す。はじめに、パルスレーザーはビームスプリッターによってポンプ光とプローブ光に分割される。その後プローブ光(もしくはポンプ光)の光路長はディレイステージで延長され、もう一方のレーザーに対して任意の時間遅れが与えられる。速度 3.0×10^8 m/s のレーザー光は 0.3 mm の距離を 1 ps の時間をかけて通過するため、このような実験装置ではディレイステージをサブ mm 動作させるのみでピコ秒オーダーの高い時間分解能が得られる。コヒーレントフォノンやテラヘルツ分光測定では高い時間分解能が求められるが、極短時間で反応が終了するためディレイステージの可動域はそれほど必要ではない。しかしながら、時間領域サーモリフレクタンس法ではナノ秒オーダーの温度変化測定を実現させるために 1 m 以上の光路長変化が必要である。このような場合には、光路長延長に伴うレーザーアライメントのずれやレーザー径変化が測定誤差を生むため、実験装置を構築する際に注意しなくてはならない。

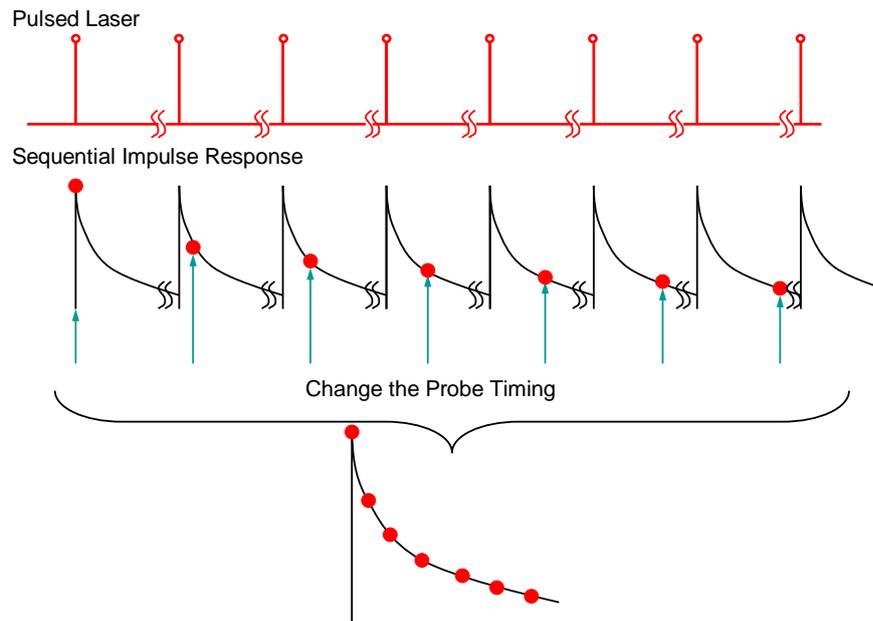


Figure 2-1: Schematic image of data collection in the pump probe technique. Pump pulses cause sequential impulse responses at a sample surface. These responses are discretely detected by probe pulses which has different arrival timing compared with pump pulses. Probe pulses work like a stroboscope to capture sequential impulse responses.

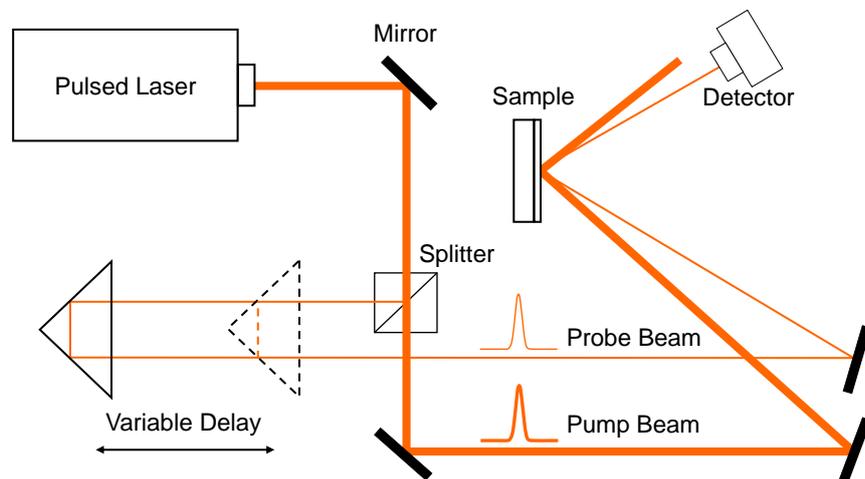


Figure 2-2: Schematic image of a pump probe technique. A pulsed laser is split into a pump beam and a probe beam. After that, optical path of the probe beam is extended by a variable delay stage in order to vary the arrival time difference between the pump pulses and the probe pulses.

2.1.2 サーモリフレクタンス

一般に、サーモリフレクタンス法は物体の反射率が温度によって変化するサーモリフレクタンスと呼ばれる現象を用いて試料表面の温度変化を計測する手法である。物体の温度変化が数 K 以下の微小変化であるならば、一般的な金属の反射率は温度上昇に対して線形関係を示す。Drude モデルを用いて金属の反射率 R を考えると、 R は金属の比誘電率 $\varepsilon (= \varepsilon_1 + i\varepsilon_2)$ を用いて

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 \quad (2.1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_c^2 + 1/\tau_e^2} - i \frac{\omega_p^2 \omega_c^2 \tau_e^2}{(\omega_c^2 + 1/\tau_e^2)} \quad (2.2)$$

と表せる。なお、 $\omega_p, \omega_c, \tau_e$ はそれぞれ自由電子のプラズマ角周波数、電子-フォノン散乱角周波数ならびに電子の緩和時間である。式(2.2)において、微小温度変化による結晶格子の熱振動変化に伴って ω_p が変化することでサーモリフレクタンスが発生する。物体の温度変化 ΔT が微小量であるならば、物体の反射率変化 ΔR は ΔT と比例定数 β を用いて以下のように表現できる。

$$\Delta R = \beta \Delta T \quad (2.3)$$

ここで β はサーモリフレクタンス係数である。このサーモリフレクタンスはすべての金属に発生する現象であるが、入射レーザーの波長と温度によって β の大きさが異なるため、サーモリフレクタンス測定を行う際の金属薄膜の選定には注意が必要である。一般的にはサーモリフレクタンス係数 β が $10^{-5} \sim 10^{-4} [\text{K}^{-1}]$ と高い Al (測定光波長 785 nm) や Au (測定光波長 532 nm) が試料表面の反射膜として良く使用される[74], [75]。上述したサーモリフレクタンスを用いて熱伝導率測定を行う際の長所と短所を以下に列挙する。

長所

- ・ 非接触で測定が可能である。レーザーが試料表面に当たりさえすれば熱測定が可能のため、超高压測定[76]や強磁場[77]における熱伝導測定も容易に実現できる。
- ・ レーザーのスポットサイズ程度の高い空間分解能 ($\sim \mu\text{m}$) が得られる[78]。
- ・ 電気測定と比較すると外乱に強く、低温での測定が比較的容易である。

- ・ 電気配線を必要としないため、はんだの融点温度以上での測定が可能である。
- ・ 試料を金属薄膜で被覆するのみで測定が可能であり測定対象と電気配線を絶縁する必要がないため、試料準備が簡便である。

短所

- ・ レーザーの反射強度を用いて測定を行うため、試料表面が鏡面である必要がある。
- ・ 相対温度の時間変化測定であるため絶対温度の計測が可能な電気測定よりも信頼性に欠ける。
- ・ 一般的にレーザー測定は非定常測定であり、熱拡散率から熱伝導率を求める測定であるため、抵抗値から得られる定常の温度分布から熱伝導率を直接測定する電気測定よりも測定の不確かさが大きい[79]。
- ・ 測定範囲近傍がレーザーで加熱されて数 K 温度上昇するため、極低温での測定が非常の難しい。
- ・ 装置の導入が電気測定と比較して高価である。

2.1.3 時間領域サーモフレクタンس法

Paddock と Eesley[80]は、ポンプ・プローブ法とサーモフレクタンスを組み合わせた TDTR を開発し、物体の熱緩和をピコ秒の時間分解能で測定した。その後、彼らの手法は Cahill によって実験系と物理モデルの両方が改善され、薄膜の熱伝導率や材料間の界面熱コンダクタンス測定に幅広く利用されるようになった[5], [54]。加えて Cahill らは TDTR のポンプ光とプローブ光をオフセットさせる beam-offset TDTR を提案し、薄膜やバルク体の面方向熱伝導率測定を可能にしている[67], [81]。これらの TDTR は加熱点と測定点が同一面であるが、Baba ら[55]によって開発された FR(Front Heating, Rear Detection)方式はレーザーフラッシュ法のように加熱面と測定面が異なる手法であり、この手法を用いて精度の高い熱拡散率測定が実現されている。

2.2 実験装置概要

2.2.1 実験装置の構成

本研究で熱輸送の測定に用いた TDTR 装置の概要を図 2-3 に, 実験装置の外観を図 2-4 に示す. 試料の加熱・測定用の Ti:Sapphire レーザーには Coherent 社の Chameleon Ultra II を用いた. その基本性能は中心波長 800 nm でレーザーパワー 4 W, パルス幅 140 fs, パルス繰り返し周波数 80 MHz である.

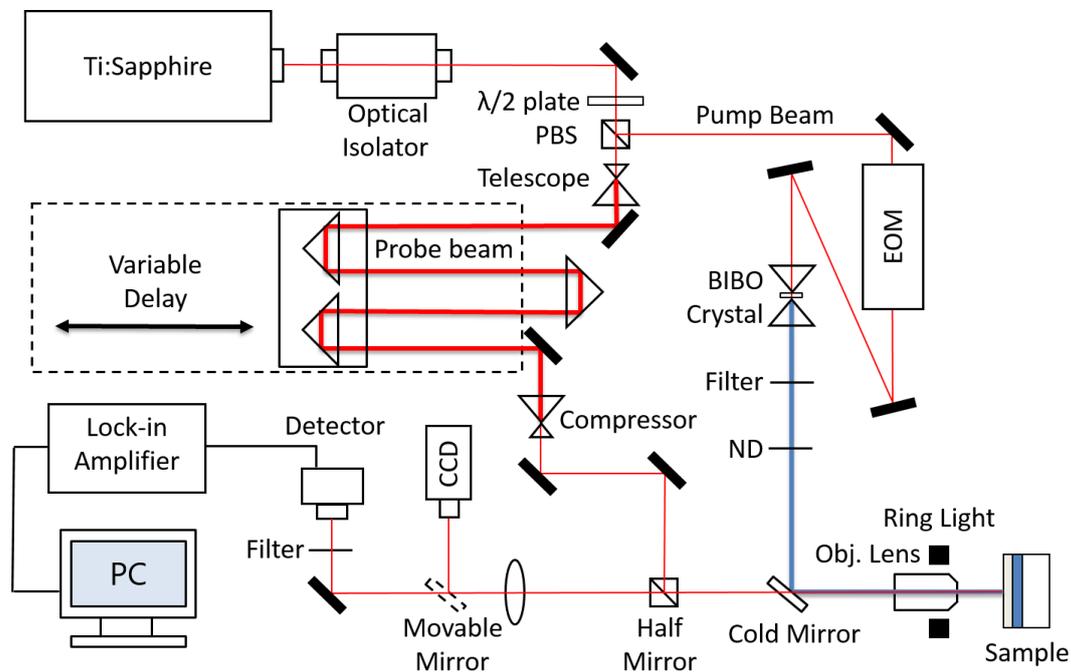


Figure 2-3: Schematic diagram of the time domain thermoreflectance setup at The University of Tokyo. A Ti:Sapphire laser emits 140 fs pulses with wavelength of 800 nm at a rate of 80 MHz. The laser is split into pump and probe beams using $\lambda/2$ waveplate and polarizing beam splitter. The optical path of probe beam is modified by a variable delay stage for changing the timing of pulses to achieve the sample surface. The pump is modulated by an electro-optic modulator (EOM), and then its frequency is doubled from wavelength of 800 nm to 400 nm through a BIBO crystal. Temperature signals induced by the pump beam are detected by thermoreflectance signals on probe beams. The reflected probe light is sent to a fast photo detector, and then that signals are collected by a lock-in amplifier.

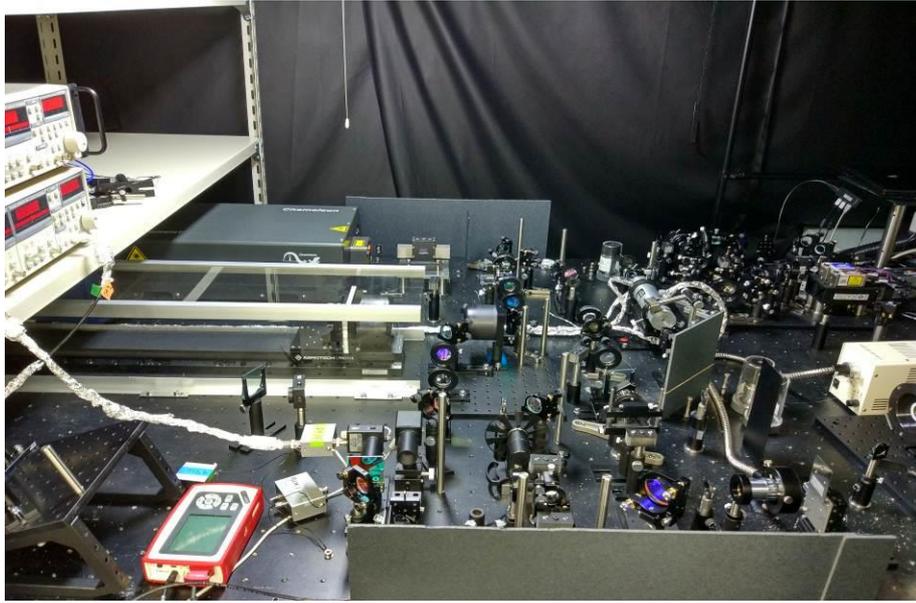


Figure 2-4: Picture of the time domain thermoreflectance setup at The University of Tokyo. The delay stage is covered by a windshield in order to prevent the fluctuations of laser alignment by the air currents due to ventilating fans.

レーザー装置から発振されたフェムト秒レーザーは、はじめに Optical Isolator (Electro-optics Technology 社, BB8-5I)を通過する。この素子は試料やレンズなどからの戻り光がレーザー装置に再侵入することを防ぎ、レーザーの安定した発振に貢献する。続いてレーザーは $\lambda/2$ 波長板と偏光ビームスプリッターでポンプ光とプローブ光に分けられる。この際、レーザーは $\lambda/2$ 波長板によって与えられた偏光に従って任意の割合のポンプ光とプローブ光に分割される。

ポンプ光は偏光ビームスプリッターで分割された後に Electro-Optic Modulator (EOM)によって周波数 $f_0(=11.05\text{ MHz})$ で変調される。変調を行う目的は、プローブ光に含まれる微小な強度変化を高い精度で測定するためであり、その詳細は 2.2.2 項で述べる。その後ポンプ光は BIBO (Bismuth Triborate)非線形結晶を通り、波長 800 nm から 400 nm へ波長変換される。これはポンプ光とプローブ光の分離を行うためであり、本装置ではポンプ光の波長変換と光学フィルタを用いて高い精度でそれらの分離が実現されている。最後にポンプ光は Cold Mirror で反射され、対物レンズで集光された後にサンプル表面を加熱する。

偏光ビームスプリッタで分割されたプローブ光はディレイステージ (Aerotech 社製 ATS115-600)によって光路長が変更され、プローブ光パルスはポンプ光パルスに対して任意の時間遅れを持つ。本装置で使用したディレイステージの可動域は 0-600 mm であり、プローブ光はディレイステージ上で 2 往復されているため、光路長は最大 2400 mm 延長される。この光路長変化を時間差に換算するとおよそ 8 ns であり、ディレイステージはその時間範囲内の熱緩和測定を可能にする。TDTR のようにに光路長変化が大きい場合には、光路長変動に伴うレーザー径変化とアライメント誤差が測定に悪影響を及ぼす。精度の高い TDTR 測定を実現するためにはディレイステージがどの位置にあったとしても、プローブ光は試料表面の同一の場所を決められた直径で照射しなければならない。これを実現するために、本装置ではディレイステージを通過する前にレーザー径を拡大して光路長変動によるレーザー径変化を防ぎ、リトロリフレクタを用いてレーザーアライメント誤差が最小になるように構築されている。

最終的にポンプ光とプローブ光は同一の光軸を通り、対物レンズ(5×,10×)で集光されて試料表面を照射する。その後、プローブ光の強度変化はフォトディテクタ (Thorlabs 社, DET10A/M)で検出され、Lock-in Amplifier (Stanford Research Systems 社 SR844)により処理される。Lock-in Amplifier とは非常に小さい交流信号を取り出すナローバンドパスフィルタであり、それを用いることで変調されたポンプ光による変動成分のみの抽出が可能になる。これについては次項で詳しく説明する。

2.2.2 ポンプ光の変調

TDTR の温度変化測定は、物体の反射率と温度変化が比例関係を示すサーモリフレクタンスを用いて行われる。その比例係数であるサーモリフレクタンス係数は、比較的值が大きい金属でも $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 程度の値であり [74], [75], これは表面温度変化 1 K に対して試料表面で反射されたプローブ光の強度が 0.01 ~ 0.001%程度しか変化しないことを意味する。この変化量は、光路長変動に由来するアライメントのずれやレーザーの出力変動などの様々な要因から発生するノイズより小さいと予想されるため、測定の S/N 比を向上させる工夫が必要である。この課題を克服して微小な反射率変化を測定するために、TDTR ではポンプ光の変調が採用されている。変調されたポンプ光によって、試

料表面の温度変化も変調周波数で変動する．そして，試料表面で反射したプローブ光の強度変化から変調周波数の成分のみを抽出することで，サーモリフレクタンスに由来する信号のみが得られる．

図 2-5 に Electro-Optic Modulator (EOM)によるポンプ光変調の概念図を示す．本装置の EOM には Conoptics 社の Model 350-160 を用い，その駆動電源には同社の Model 25D を使用した．実際に使用した EOM はレーザーを矩形波で変調するが，ここでは簡単のために正弦波変調として議論を進める．このようにポンプ光を周波数 f_0 で変調させることで図 2-6 に示されるように表面温度も f_0 で変動する周波数成分を持つ．ただし，図中のポンプ光はパルス周波数の 1/20 の周波数で変調されており，温度変化の DC 成分は無視されている．このようにポンプ光を変調することによって，試料表面で反射されたプローブ光は変調周波数と同じ周波数成分を持つ(図 2-7)．

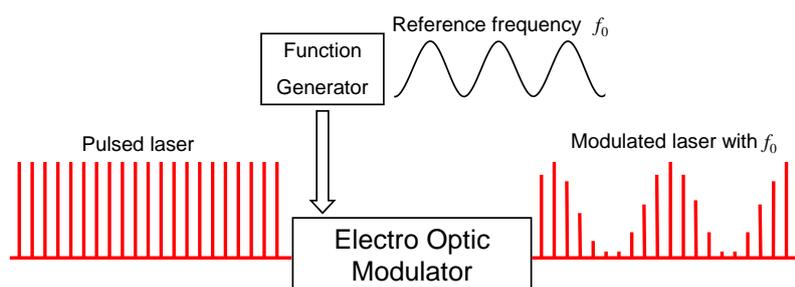


Figure 2-5: Schematic diagram of a modulation process by Electro-Optic Modulator (EOM). The pulsed laser is modulated with a reference frequency f_0 after passing through the EOM.

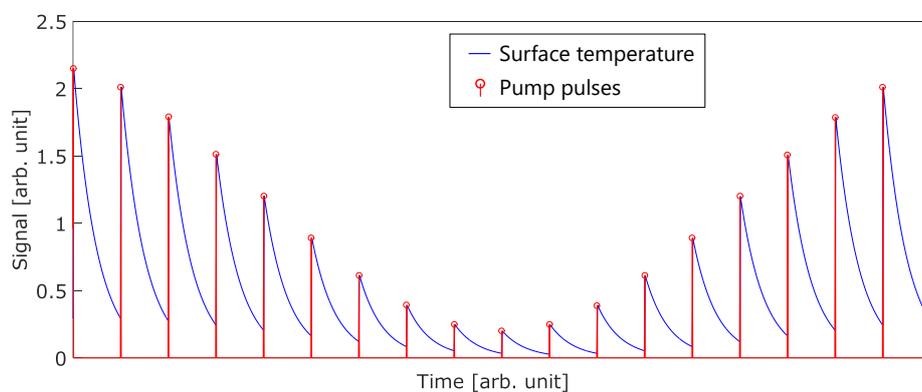


Figure 2-6: Temperature responses induced by modulated pump pulses. For the sake of simplicity, steady state heating is neglected in this figure.

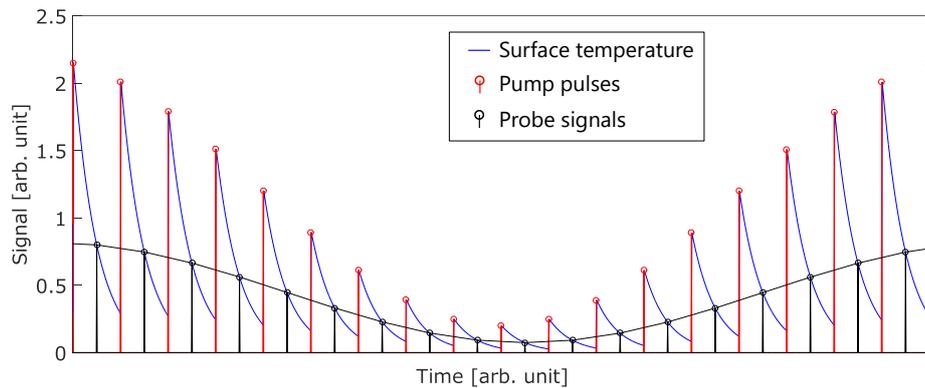


Figure 2-7: Example of signal detection by probe beam. Probe pulses are reflected with the time difference τ . Frequency f_0 component of reflected signals contain thermal signals.

これまでに述べた操作を行うことで、プローブ光に含まれる周波数 f_0 で変動する成分ではサーモフレクタンスに由来する信号が最も大きくなる。従って、試料表面で反射されたプローブ光をフォトディテクタで検出し、Lock-in Amplifier を用いて周波数 f_0 成分のみを抽出することで高い S/N 比が得られる。Lock-in Amplifier とは Phase Sensitive Detection を用いて信号中から参照用周波数と同じ周波数成分を持つ信号のみを取り出す装置である。Lock-in Amplifier から得られる出力は周波数 f_0 で変動する信号の振幅、参照用正弦波に対する位相遅れ、それらに加え信号の実部と虚部である。振幅や実部は試料表面の温度変化に対応し、位相遅れは試料の熱応答が加熱源に対してどの程度遅延するかを意味する。従って、加熱源の周波数に追従できる熱拡散率が大きい材料は位相差が小さく、熱拡散率が小さい材料は温度応答が加熱源の周波数から遅れるため、位相差が大きい。これらの信号を任意のプローブタイミングで測定し、試料表面のインパルス応答を離散的に求める。

Lock-in Amplifier を使用した実験装置では、試料表面で反射したポンプ光が S/N 比を下げる最大の要因である。なぜならば、ポンプ光も変調周波数と同じ周波数成分を持っており、EOM によって直接変調されたその信号はプローブ光に含まれるサーモフレクタンス信号よりはるかに大きいためである。サーモフレクタンス係数を 10^{-4}K^{-1} とし温度変化を 1 K と仮定すると、プローブ光に含まれるサーモフレクタンス信号はレーザーパルス高さに対して 0.01% 程度の強度変化である。一方で、ポンプ光は図 2-5 に示されるようにパルス高さと同程度の強度変化を含む。従って、プローブ光の強度変化

のみの測定を実現するためには、ディテクタに入射するポンプ光を最小限にしなくてはならない。本研究では Schmidt ら[42]の実験装置を参考にし、ポンプ光を波長変更した後に光学フィルタを用いてポンプ光とプローブ光の分離を実現した。

Lock-in Amplifier はバンド幅が非常に小さいバンドパスフィルタであるため、原理的には単一の周波数信号のみの検出が可能である。しかしながら、本研究で用いた Lock-in Amplifier (SR844) と EOM (Model 25D) の組み合わせで矩形波を検出すると、矩形波に含まれる高周波成分によって予期せぬノイズが発生する。これは Lock-in Amplifier と EOM を駆動する参照信号が矩形波であり、ポンプ光が矩形波で変調されているためである。この条件下では取り出したい周波数 f_0 の成分のみではなく矩形波に含まれる $3f_0$, $5f_0$, $7f_0$ などの基本周波数の奇数倍の高調波も検出されてしまう。本実験装置ではこれら高周波成分を取り除くため、フォトディテクタに RLC 共振フィルタを取り付けて変調周波数 f_0 のみを取り出した。使用したフォトディテクタ DET10A/M は内部に 10 pF 程度のキャパシタンスを持つため、Lock-in Amplifier とディテクタ間に適当な容量のインダクタと抵抗を取り付けて Q 値が 50 程度の RLC 共振フィルタを実現する。フォトディテクタの内部キャパシタンスの正確な値は個体差があるため、適当なインダクタと抵抗を用いて作製された RLC 共振フィルタを用いて TDTR 測定を行い、Lock-in Amplifier の出力が最大となる変調周波数を探し出してキャパシタンスを決定する。そして得られたディテクタのキャパシタンスに合った抵抗とインダクタを用いて、測定したい変調周波数に合わせた共振フィルタを作製した。この RLC 共振フィルタを用いた測定手法は測定に用いる変調周波数の数と同数のフィルタを用意しなくてはならないため不便である。しかし、共振周波数で測定を行うため、信号強度がフィルタ無しと比較して 10 倍以上増強されるて高い S/N 比が得られる。他に高周波成分を取り除く手法としてデジタル Lock-in Amplifier を用いた方法が挙げられる。こちらの手法では DET10A/M のような高速フォトディテクタではなく増幅ディテクタを用いることが可能であるため簡便である。なお、矩形波ではなく正弦波で変調を行うと上述のような問題は発生しない。

2.2.3 測定試料上への金属薄膜の成膜

時間領域サーモリフレクタンス法を用いて熱輸送の測定を行うためには、試料表面を金属薄膜でコーティングする必要がある。その理由を以下に記す。

- ・ レーザーの光エネルギーを短時間で熱エネルギー(フォノンまたは電子)に変換する transducer が測定に必須。
- ・ 一般的に金属材料は光の浸透深さが小さく、材料の表面のみの加熱が実現可能。
- ・ 金属材料のサーモリフレクタンス係数は他の材料と比較して大きい。

1 点目は超高速測定を実現するための制約である。TDTR はこれまでに説明した通りパルスレーザーを用いて対象試料を加熱し、その熱緩和を超高速で測定する手法である。その測定を実現するためにはレーザーが持つ光子のエネルギーを極短時間で格子振動や電子に変換する材料が必要である。金属薄膜はこの役割を果たす transducer であり、光子のエネルギーを電子へ、電子のエネルギーを格子振動へ即座に伝えることが可能である。

2 点目はデータ解析における制約である。次章で述べるが、TDTR は実験値と物理モデルのフィッティングから未知パラメーターを求める手法である。この際にレーザーが第一層以外を加熱すると、物理モデルが複雑になるとともに光の浸透深さを考慮しなくてはならないため、測定精度が悪化する。以上の理由から、光の浸透深さが小さい材料である金属の薄膜が測定に有用である。

3 点目はノイズを軽減し、高 S/N 比の実験値を得るためにはサーモリフレクタンス係数 β が 10^{-5} K^{-1} 以上あることが望ましいためである。

これらの理由から、本研究で行った TDTR 測定の金属薄膜には入手しやすく成膜性の良い Al と化学的安定性の高い Au を用いた。Al は Ti:Sapphire レーザー源の発振波長 785 nm 付近で高いサーモリフレクタンス係数を持ち、光の浸透深さが小さいといった利点を持つ。参考のため、可視光を 99% 吸収するために必要な Al, Au, Pt, Cu の厚さを図 2-8 に、各金属の代表的な波長における反射率を図 2-9 に示す。TDTR 測定を行う上で望ましい金属材料は、ポンプ光の吸収率が高くプローブ光に対して高い反射率とサーモリフレクタンス係数を持ち、それぞれのレーザーに対して小さい浸透深さを持つ材料である。

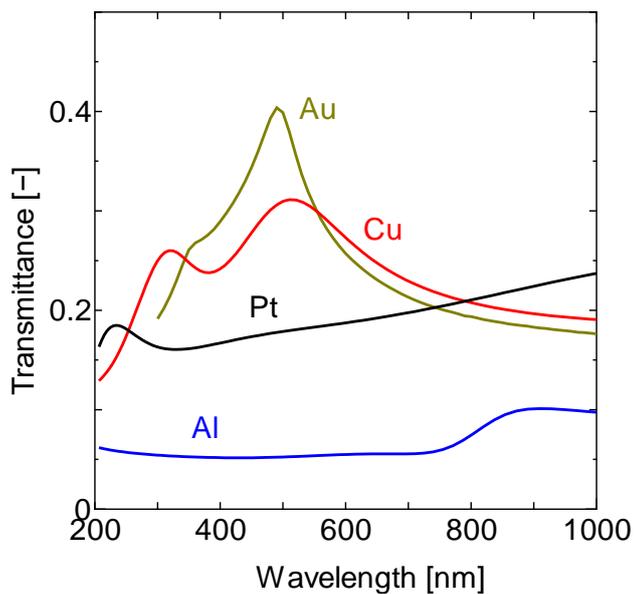


Figure 2-8: Calculated transmittance of 20 nm thick Al, Au, Pt and Cu thin films. The transmittance calculation considers only internal absorption at the thin film with literature values of refractive index.

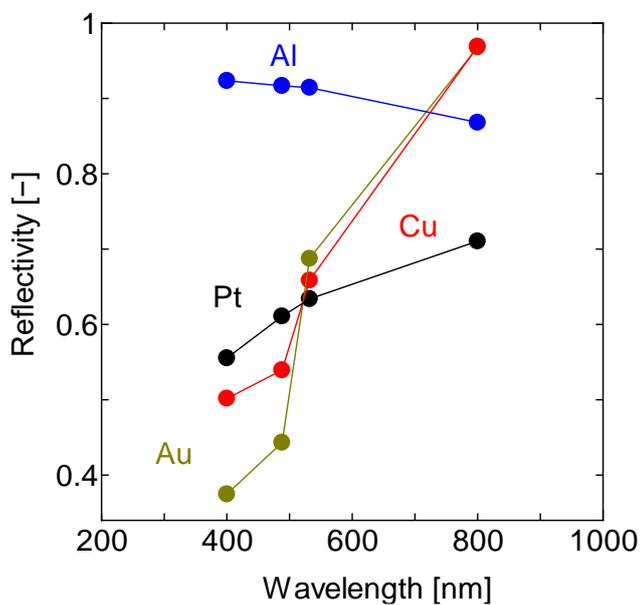


Figure 2-9: Calculated reflectivity of Al, Au, Pt and Cu at typical wavelength for TDTR and FDTR. The reflectivity is calculated by Fresnel equation with literature value of refractive index.

本研究では金属薄膜を測定試料に担持させる方法として真空抵抗蒸着法を用いた。真空抵抗蒸着法とは、高真空にしたベルジャー内でタングステンボート上の金属材料を溶解・蒸発させて試料表面に金属を成膜する方法である。蒸発した金属が試料表面に到達するまでに気体分子との衝突を防ぐために、ベルジャー内は 10^{-3} Pa 程度の高真空に維持される。そして、本研究で Al を蒸着する際には成膜レートを $1\sim 2$ nm/s と比較的高くした。これは薄膜の表面を平滑にするためである。成膜レートが大きい場合には蒸着原子が基板上で拡散・粒成長できないため、平滑面が形成される。蒸着レートが遅く、スパッタリングのように原子のエネルギーが高い場合には蒸着原子は基板上で拡散・粒成長して薄膜表面がナノオーダーの凹凸を持つ。粒成長した薄膜は比較的高い電気伝導率と熱伝導率を持つため TDTR 法に適しているが、後述する膜厚測定法の 1 つである Picoacoustics [82], [83] を用いる際には薄膜表面が平滑であるほうが好ましい。そのため、本研究では成膜レートを高めて平滑な Al 膜の成膜を行った。表面の平滑性を選択したため薄膜の結晶性が低下するが、後述の感度計算より薄膜の熱伝導率は測定に影響を与えない。

2.2.4 クライオスタットを用いた低温測定

本研究で使用した TDTR は Oxford instruments 社のヘリウム冷却顕微鏡クライオスタット Microstat He2 を用いて低温の熱輸送測定が可能である。その外観を図 2-10 に示す。TDTR 測定時はクライオスタット窓の結露を防ぐため、測定中もターボ分子ポンプで真空引きを行ってチャンバー内圧力を 1×10^{-4} Pa 程度に維持した。この際にターボ分子ポンプの機械的な振動がチャンバーに伝わるのを防ぐため、真空配管にストレスがかからないようにチャンバーを固定した。また、ポンプの駆動により発生する電氣的ノイズが測定系に影響を及ぼさないように、ターボ分子ポンプの電源を測定系と同一のグラウンドにした。一般的に、低温測定を行う場合には真空用グリスを用いて試料と冷却ステージの熱的接触を向上させる。しかしながら、TDTR 測定では蒸発した微量のグリス成分が試料表面に付着して測定へ影響を与える懸念があるため、本研究ではグリスを用いずに測定を行った。その代わりに、温度コントローラーが目標温度を示してから 20 分程度保持して、試料の温度が目標温度と同一になるまで待機した。



Figure 2-10: Picture of Cryostat (Oxford Instruments, MicrostatHe2) for the TDTR system. The cryostat chamber is cooled by liquid helium.

第3章

熱緩和波形解析

3.1 フィッティングモデル

TDTR は実験装置から得られた熱緩和波形と物理モデルのフィッティングによって界面熱コンダクタンスや薄膜の熱伝導率などの未知パラメーターを求める手法である。物理モデルは円筒座標系熱伝導方程式を基礎方程式とし、変調されたパルスレーザーによって引き起こされる多層構造試料の非定常熱応答を再現する。本研究で用いた物理モデルは Cahill[54]と Schmidt ら[66]の手法を参考に構築したものであり、本章でその詳細を述べる。

3.1.1 変調の効果

本項では変調されたポンプ光によって引き起こされるインパルス応答を Lock-in Amplifier で検出した出力のモデル化を行う。なお、本研究で使用したの実験装置は矩形波変調を採用しているが、本項のモデル計算では簡略化のために正弦波変調のみを考慮した。また、フェムト秒レーザーのパルス幅は熱緩和よりも十分に短いため、インパルス入力として近似を行う。これらの条件より、単位強さのプロープ光 $p_{pr}(t)$ は次のように定義される。

$$p_{pr}(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t - nT_p - \Delta t) \quad (3.1)$$

ここで $\delta(t)$ はディラクのデルタ関数、 T_p はパルス周期、 Δt はポンプ光に対するプロープ光の時間遅れである。式(3.1)を Fourier 変換し、の実時間領域 t を周波数領域 ω で $P_{pr}(\omega)$ を考えると式(3.2)が得られる。

$$P_{pr}(\omega) = \left[\omega_s \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(\omega - k\omega_s) \right] e^{-i\omega\Delta t} \quad (3.2)$$

ただし $\omega_s (= 2\pi/T_p)$ はサンプリング角周波数である。

続いてポンプ光を考える．ポンプ光のパルス列 $p_{pp}(t)$ が任意波形 $x(t)$ によって変調されると考えると，ポンプ光 $x_{pp}(t)$ は下記の式で表現できる．

$$x_{pp}(t) = x(t)p_{pp}(t) \quad (3.3)$$

$$p_{pp}(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t - nT_p - T_0) \quad (3.4)$$

ただし T_0 は Lock-in Amplifier に入力される参照信号に対するポンプ光の時間遅れである．式(3.3)を周波数領域で考え， ω_s でサンプリングすると，周波数領域で考えたポンプ光 X_{pp} は

$$\begin{aligned} X_{pp}(\omega) &= \frac{1}{T_p} \int_{-\infty}^{\infty} X(\theta) e^{-i(\omega-\theta)T_0} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \theta - k \frac{2\pi}{T_p}) d\theta \\ &= \frac{1}{T_p} \sum_{k=-\infty}^{\infty} X(\omega - k \frac{2\pi}{T_p}) e^{-ik2\pi T_0 / T_p} \end{aligned} \quad (3.5)$$

と書ける．ポンプ光は変調角周波数 ω_0 で変調され，Lock-in Amplifier で直流成分が取り除かれるため，式(3.3)において $x(t) = \exp(i\omega_0 t)$ と考えればポンプ光が再現される．この $x(t)$ を Fourier 変換すると $X(\omega) = 2\pi\delta(\omega - \omega_0)$ であるため，物理モデル上で用いられるポンプ光 $Q(\omega)$ は以下のように表される．

$$Q(\omega) = \frac{2\pi Q_{pp}}{T_p} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \omega_0 - k\omega_s) e^{-ik\omega_s T_0} \quad (3.6)$$

ただし Q_{pp} はポンプ光の1パルスあたりのエネルギーである．ここで試料表面温度のインパルス応答を $h(t)$ と，その周波数応答を $H(\omega)$ とおくとポンプ光による表面温度の変化 $\Theta(\omega)$ は式(3.7)で表される．

$$\Theta(\omega) = H(\omega)Q(\omega) = \frac{2\pi Q_{pp}}{T_p} \sum_{k=-\infty}^{\infty} H(\omega) \delta(\omega - \omega_0 - k\omega_s) e^{-ik\omega_s T_0} \quad (3.7)$$

この温度変化を単位パルス強さ Q_{pr} ，周期 T_p を持つプローブ光を用いて，反射強度を計測する．Lock-in Amplifier より得られる出力 $Z(\omega)$ は表面温度変化を表す式(3.7)に対して式(3.5)を代入して得られる．

$$Z(\omega) = \frac{\beta Q_{pr}}{T_p} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \Theta(\omega - l\omega_s) e^{-il\omega_s (T_0 + \Delta t)}$$

$$= \frac{2\pi\beta Q_{pp} Q_{pr}}{T_p^2} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} H(\omega - l\omega_s) \delta(\omega - \omega_0 - (k+l)\omega_s) e^{-il\omega_s \Delta t} e^{-i(k+l)\omega_s T_0} \quad (3.8)$$

ただし、Lock-in Amplifier 参照周波数に対するプローブ光の遅れを $T_0 + \Delta t$ 、サーモリフレクタンス係数を β とした。式(3.8)における ω_0 以外の周波数成分は Lock-in Amplifier で取り除かれるため、式(3.8)は式(3.9)のように整理することができる。

$$Z(\omega) = \frac{2\pi\beta Q_{pp} Q_{pr}}{T_p^2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} H(\omega_0 + k\omega_s) e^{ik\omega_s \Delta t} \delta(\omega - \omega_0) \quad (3.9)$$

また、 $2\pi\delta(\omega - \omega_0)$ は $e^{i\omega_0 t}$ とおけるため、式(3.9)を整理すると式(3.10)、式(3.11)が求まる。

$$z(t) = Z(\omega_0) e^{i\omega_0 t} \quad (3.10)$$

$$Z(\omega_0) = \frac{\beta Q_{pp} Q_{pr}}{T_p^2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} H(\omega_0 + k\omega_s) e^{ik\omega_s \Delta t} \quad (3.11)$$

以上より試料表面のインパルス応答 $H(\omega)$ と任意の遅れ時間 Δt 、変調角周波数 ω_0 における Lock in Amplifier 出力 $Z(\omega_0)$ が求まった。

3.1.2 インパルス応答

はじめに、ポンプ光とプローブ光の直径が十分に大きく試料平面方向の熱伝導が無視できると仮定し、式(3.12)に示される 1次元熱伝導方程式を考える(図 3-1)。

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2} \quad (3.12)$$

ただし、 T は試料温度、 α は熱拡散率である。上記の 1次元熱伝導方程式における実時間温度 $T(t, z)$ を周波数領域 ω で考えた温度 $\Theta(\omega, z)$ へ Fourier 変換する。

$$i\omega\Theta(\omega, z) = \alpha \frac{\partial^2 \Theta(\omega, z)}{\partial z^2} \quad (3.13)$$

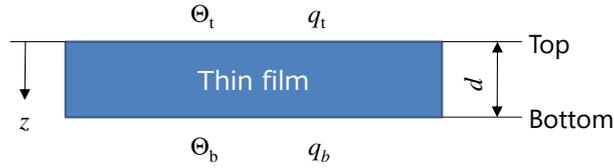


Figure 3-1: Schematic image of one dimensional thermal transport in z direction. Boundary conditions of the system are temperature Θ_t and heat flux q_t at the top surface, Θ_b and q_b at the bottom surface.

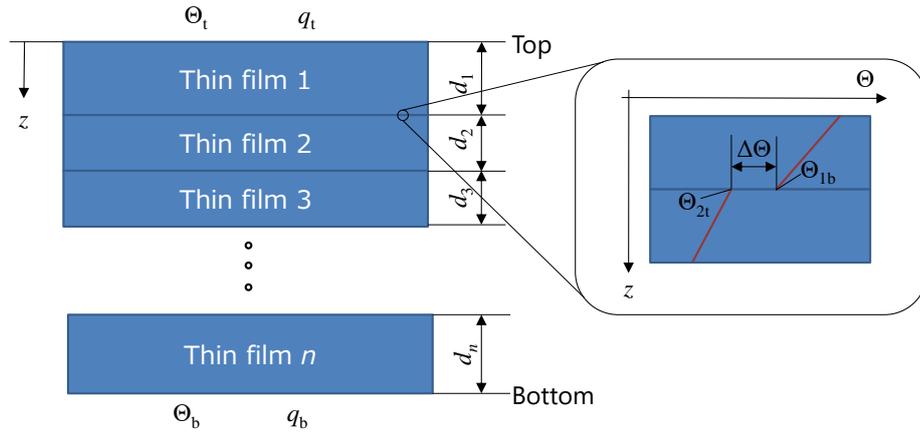


Figure: 3-2: Schematic illustration of one dimensional heat transfer model on multi-layer structure. Each interface has temperature jump due to Kapitza resistance as shown in the inset.

式(3.13)は

$$\Theta(\omega, z) = C_1(\omega)e^{\eta z} + C_2(\omega)e^{-\eta z} \quad (3.14)$$

と解ける。なお C_1, C_2 を任意定数とし $\eta^2 = i\omega/\alpha$ と定義した。

C_1, C_2 を決定するために図 3-1 に示される境界条件を適用する。ここで膜厚 d の薄膜の上面温度を Θ_t 、熱流束を q_t とし、下面温度を Θ_b 、熱流束を q_b とした。この境界条件を用いて式(3.13)を解くと C_1, C_2 が定まり、式(3.14)は式(3.15)のように整理できる。

$$\begin{Bmatrix} \Theta_b \\ q_b \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(\eta d) & -\frac{1}{\kappa_z \eta} \sinh(\eta d) \\ -\kappa_z \eta \sinh(\eta d) & \cosh(\eta d) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Theta_t \\ q_t \end{Bmatrix} = \mathbf{M} \begin{Bmatrix} \Theta_t \\ q_t \end{Bmatrix} \quad (3.15)$$

ただし κ_z は z 方向熱伝導率である。ここで上面の温度・熱流束を下面の温度・熱流束に変換する行列を \mathbf{M} と定義する。

次に図 3-1 のモデルを発展させ、図 3-2 のような多層モデルを考える。そして、それぞれの層の接合界面では図 3-2 の拡大図に示されるように界面熱抵抗(Kapitza 抵抗)が存在すると考える。これを数式化すると、熱流束 q は式(3.16)のように表せる。ここで G は界面熱コンダクタンスである。

$$q = G(\Theta_{1b} - \Theta_{2t}) \quad (3.16)$$

式(3.16)を行列表現すると式(3.16)は式(3.17)の形に表せる。

$$\begin{Bmatrix} \Theta_{2t} \\ q \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{G_{21}} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Theta_{1b} \\ q \end{Bmatrix} = \mathbf{I}_{21} \begin{Bmatrix} \Theta_{1b} \\ q \end{Bmatrix} \quad (3.17)$$

ここで、接合部において物体 1 の下面温度 Θ_{1b} を物体 2 の上面温度 Θ_{2t} に変換する行列を \mathbf{I}_{21} と置く。補足すると、式(3.17)は式(3.15)に示される行列 \mathbf{M} から \mathbf{I} の導出が可能である。厚みが界面として扱える程度に十分に薄く比熱が小さい薄膜の熱輸送を、式(3.15)を用いて考える。この条件下で ηd の絶対値は 1 より十分に小さいため、 $\cosh(\eta d) \rightarrow 1$ 、 $\sinh(\eta d) \rightarrow \eta d$ と考えることができる。つまり $-\kappa_z \eta^2 d \sim 0$ であるため、行列 \mathbf{M} には $-d/\kappa_z$ のみを変数として残る。電気伝導と熱伝導のアナロジーより導かれる熱抵抗の考えを用いて $G = \kappa_z/d$ と置き直すと行列 \mathbf{M} は行列 \mathbf{I} に帰着する。例えば $d = 1 \text{ nm}$ の条件下で単位体積あたりの熱量 ρc を十分に小さく(例えば $\rho c = 1 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$)すれば行列 \mathbf{M} で行列 \mathbf{I} を再現できるため、数値計算がしやすくなる場合がある。なお、この条件($d = 1 \text{ nm}$)では $\kappa_z = 0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ が $100 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ に対応する。

これまでに説明した薄膜の上面温度を下面温度へ変換する行列 \mathbf{M} と、接合面で物体 1 の温度から物体 2 の温度へ変換する行列 \mathbf{I} を用いて図 3-2 に示される n 層モデルの最上面温度と最下面温度の関係は式(3.18)のように表される。

$$\begin{Bmatrix} \Theta_b \\ q_b \end{Bmatrix} = \mathbf{M}_n \mathbf{I}_{n,n-1} \mathbf{M}_{n-1} \cdots \mathbf{I}_{2,1} \mathbf{M}_1 \begin{Bmatrix} \Theta_t \\ q_t \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} M_A & M_B \\ M_C & M_D \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Theta_t \\ q_t \end{Bmatrix} \quad (3.18)$$

このモデルにおいて第 n 層(基板)は十分に厚い基板であり、基板の末端に到達する前に熱が散逸すると考える。つまり、熱流束が第 n 層の末端まで到達せず $q_b = 0$ であると考えると下記の関係が求まる。

$$\Theta_t = -\frac{M_D}{M_C} q_t \quad (3.19)$$

ここで q_t はインパルス入力(周波数領域で $q_t = 1$)であるため、多層試料のインパルス応

答 $h(t)$ を周波数領域で考えた $H(\omega)$ は式(3.20)で表される.

$$H(\omega) = -\frac{M_D}{M_C} \quad (3.20)$$

なお, 実際に数値計算を行う際には式(3.15)から $\cosh(\eta d)$ 成分を行列の前に出して式(3.21)の形にすると都合が良い.

$$\begin{Bmatrix} \Theta_b \\ q_b \end{Bmatrix} = \cosh(\eta d) \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{\kappa_z \eta} \tanh(\eta d) \\ -\kappa_z \eta \tanh(\eta d) & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Theta_t \\ q_t \end{Bmatrix} = \cosh(\eta d) \mathbf{M}' \begin{Bmatrix} \Theta_t \\ q_t \end{Bmatrix} \quad (3.21)$$

これにより式(3.18)は式(3.22)に変形できる.

$$\begin{Bmatrix} \Theta_b \\ q_b \end{Bmatrix} = \prod_i^n \cosh(\eta_i d_i) \begin{bmatrix} M'_A & M'_B \\ M'_C & M'_D \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Theta_t \\ q_t \end{Bmatrix} \quad (3.22)$$

\mathbf{M} についての行列の積ではなく, \mathbf{M}' について行列計算をした式(3.22)の結果を式(3.20)に代入すると, 分母分子の $\prod \cosh(\eta d)$ がキャンセルされて計算が簡便になり, 数値計算をする際に $\eta d = 0$ の条件下でも $H(\omega)$ が発散せずに有限の値を持つ.

高周波の変調を用いた TDTR 測定では, レーザー直径が熱浸透深さと比較して大きい場合, 熱輸送を一次元熱伝導方程式で近似可能である. しかし, 低周波で変調を行った場合やレーザー直径が小さい場合には半径方向の熱流を無視できない. そのため, これまでに述べてきた一次元熱伝導方程式を図 3-3 に示す円筒座標系に拡張する.

$$\frac{\kappa_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T(t, r, z)}{\partial r} \right) + \kappa_z \frac{\partial^2 T(t, r, z)}{\partial z^2} = \rho c \frac{\partial T(t, r, z)}{\partial t} \quad (3.23)$$

なお κ_r, ρ, c はそれぞれ半径方向の熱伝導率, 密度, 比熱である.

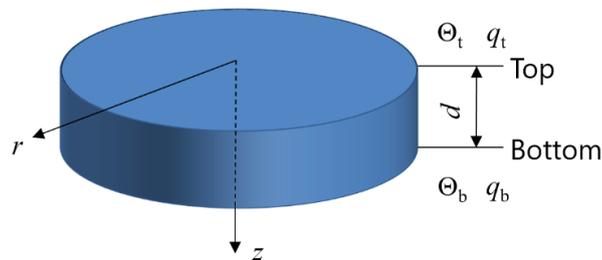


Figure 3-3: Schematic image of cylindrical thermal transport. Boundary conditions of the system are temperature Θ_t and heat flux q_t at top surface, and Θ_b and q_b at bottom surface.

続いて式(3.23)の半径方向変位 r を、ベッセル関数 J_0 を基底とする k 空間へ Hankel 変換を行う。式(3.24)に Hankel 変換の定義式を示す。Hankel 変換によって式(3.23)は式(3.25)へ変換される。

$$\Theta_r(k) \equiv \int_0^{\infty} r J_0(kr) T(r) dr \quad (3.24)$$

$$-\kappa_r k^2 \Theta(t, k, z) + \kappa_z \frac{\partial^2 \Theta(t, k, z)}{\partial z^2} = \rho c \frac{\partial \Theta(t, k, z)}{\partial t} \quad (3.25)$$

上記式に対して Fourier 変換を行って時間 t を周波数 ω へ変換すると式(3.25)は

$$-\kappa_r k^2 \Theta(\omega, k, z) + \kappa_z \frac{\partial^2 \Theta(\omega, k, z)}{\partial z^2} = \rho c i \omega \Theta(\omega, k, z) \quad (3.26)$$

に変形できる。ここで $\eta^2 \equiv (k^2 \kappa_r + \rho c i \omega) / \kappa_z$ とおくと式(3.26)は一次元熱伝導モデルより得られた式(3.13)と同様の形になる。

$$\frac{\partial^2 \Theta(\omega, k, z)}{\partial z^2} = \eta^2 \Theta(\omega, k, z) \quad (3.27)$$

従って、これまでに議論してきた1次元多層膜モデルの η を置き換えるだけで円筒座標系多層膜モデルの熱応答が得られる。

続いて $1/e^2$ 半径 w_{pp} 、レーザー強度 A_{pp} のガウス分布で表現されるポンプ光は以下のように表される。

$$I(r) = \frac{2A_{pp}}{\pi w_{pp}^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w_{pp}^2}\right) \quad (3.28)$$

半径 r に対して Hankel 変換を行うと式(3.29)は以下の形に書き換えられる。

$$I(k) = \frac{A_{pp}}{2\pi} \exp\left(\frac{-k^2 w_{pp}^2}{8}\right) \quad (3.29)$$

試料表面は式(3.29)で表されるポンプ光でインパルス加熱されるため、試料表面の温度 Θ_i は $-M_D/M_C$ と $I(k)$ の積によって

$$\Theta_i(k) = \left(\frac{-M_D}{M_C}\right) \frac{A_0}{2\pi} \exp\left(\frac{-k^2 w_{pp}^2}{8}\right) \quad (3.30)$$

と表せる。なお、 A_0 は試料表面に吸収されるレーザーパワーである。実空間における温度変化は式(3.30)が逆 Hankel 変換された式(3.31)によって表される。

$$\Theta_t(r) = \int_0^\infty k J_0(kr) \left(\frac{-M_D}{M_C} \right) \frac{A_0}{2\pi} \exp\left(\frac{-k^2 w_{pp}^2}{8} \right) dk \quad (3.31)$$

この温度変化は $1/e^2$ 半径 w_{pr} のプローブ光により検出されるため、 $H(\omega)$ は

$$\begin{aligned} H(\omega) &= \int_0^\infty \left(\frac{2}{\pi w_{pr}^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w_{pr}^2} \right) \right) \Theta_t(r) 2\pi r dr \\ &= \int_0^\infty \left(\frac{2}{\pi w_{pr}^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w_{pr}^2} \right) \right) \left(\int_0^\infty k J_0(kr) \left(\frac{-M_D}{M_C} \right) \frac{A_0}{2\pi} \exp\left(\frac{-k^2 w_{pp}^2}{8} \right) dk \right) 2\pi r dr \end{aligned} \quad (3.32)$$

と表される。なお、プローブ光強度とサーモリフレクタンス係数は 3.1.1 項で Lock-in 波形を求める際に考慮しているため、ここでは規格化されたプローブ光を用いた。次に、式(3.32)の積分順序を交換して、式(3.33)の様にプローブ光に関する Hankel 変換を行う。

$$H(\omega) = A_0 \int_0^\infty \left[\int_0^\infty r J_0(kr) \left(\frac{2}{\pi w_{pr}^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w_{pr}^2} \right) \right) dr \right] k \left(\frac{-M_D}{M_C} \right) \exp\left(\frac{-k^2 w_{pp}^2}{8} \right) dk \quad (3.33)$$

その結果、試料表面のインパルス応答 $H(\omega)$ は下記のように整理される。

$$H(\omega) = \frac{A_0}{2\pi} \int_0^\infty k \left(\frac{-M_D}{M_C} \right) \exp\left(\frac{-k^2 (w_{pp}^2 + w_{pr}^2)}{8} \right) dk \quad (3.34)$$

本章では TDTR の物理モデルに関して述べているが、式(3.34)は FDTR のデータ解析にも適用できる。FDTR の加熱光は変調された CW レーザーであるため、試料表面はインパルス加熱ではなく $q_t = \sin(\omega_{pp} t)$ で周期加熱される。これを Fourier 変換 ($q_t = \delta(\omega_{pp} - \omega)$) して式(3.34)に掛け合わせると、変調周波数 ω_{pp} によって加熱された試料表面の温度応答は $H(\omega_{pp})$ であると導ける。なお、FDTR では TDTR よりも低い変調周波数(kHz オーダー)を用いる場合もあり、その際には熱浸透深さがレーザー直径よりも大きくなる。従って、物理モデルを計算する際には 1次元モデルではなく円筒座標系モデルなどのレーザー直径を反映させた物理モデルを用いて、精度の良いレーザー径の値を物理モデルに入力する必要がある。

これまでに導出した変調の効果を表す式(3.11)と試料インパルス応答を再現する式

(3.34)を用いて一般的な測定系の熱緩和波形を計算した。Si, Sapphire, SiO₂ 基板上に Al 薄膜(100 nm)が成膜された試料の熱応答波形を図 3-4 に示す。出力波形 $Z=X+iY$ は複素数であるため様々な比較方法があるが、ここでは良く用いられる $\text{Amplitude}(=X^2+Y^2)$ と $\text{Ratio}(=-X/Y)$ の 2 種類の指標について考えた。なお、物理モデルの計算をする際には Al と基板間の界面熱コンダクタンスを $150 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ と仮定し、表 3-1 に示される物性値を用いた。図 3-4(a)に示されるように Amplitude を用いて熱緩和を考慮すると、Si のように熱拡散率が高い試料の減衰が速く直感的である。同様に $-X/Y$ を用いた場合においても熱拡散率の高い試料の減衰が速いが、 $-X/Y$ の値は熱拡散率が高い材料ほど大きく、熱拡散率が低い材料ほど小さくなる。

Table 3-1 Thermal properties of Al, Si, Sapphire and SiO₂ for the calculations shown in Fig. 3-4.

	Al	Si	Sapphire	SiO ₂
Thermal conductivity [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	238	140	36	1.4
Volumetric heat Capacity [$10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$]	2.42	1.60	3.08	1.60

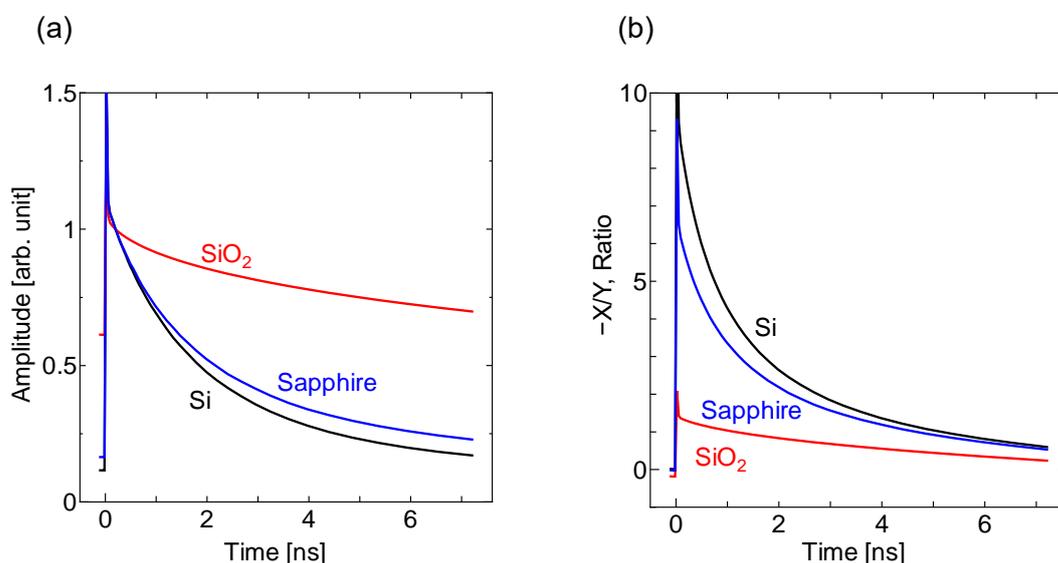


Figure 3-4: Calculated (a) amplitude and (b) ratio signal for Si (black line), Sapphire (blue line) and SiO₂ (red line) substrate coated by Al (100 nm). Amplitude signals are normalized by the value at 200 ps. Thermal boundary conductance between Al and each substrate is $150 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ in this calculation.

3.2 フィッティング

3.2.1 フィッティング変数

TDTR では、測定波形と物理モデルのフィッティングにより薄膜の熱伝導率や界面熱コンダクタンスなどの未知パラメーターが得られる。一般に、Lock-in Amplifier から得られる出力は参照正弦波に対する実部出力電圧 V_{in} ($= X$), 虚部出力電圧 V_{out} ($= Y$), 電圧振幅 R ($R^2 = V_{in}^2 + V_{out}^2$), 参照正弦波に対する位相遅れ φ ($\varphi = \tan^{-1}(V_{out}/V_{in})$), V_{in} と V_{out} の比である $\text{Ratio}(-V_{in}/V_{out})$ が考えられる。 V_{in} や R は試料表面の温度変化に対応するため、直感的に理解しやすい。しかしながら、レーザーの吸収率・反射率やサーモフレクタンス係数を正確に知ることが困難であるため、熱緩和波形の絶対値をモデル計算で再現することは非常に難しい。そのため、実験値と物理モデルをなんらかの手法で規格化する必要がある。よく用いられる手法は、特定の時間遅れ t_{ref} での信号 $V_{out}(t_{ref})$ や $R(t_{ref})$ で波形全体を規格化 [例えば $R(t)/R(t_{ref})$] する手法である。この t_{ref} にはどのような値を用いれば良いのだろうか。

TDTR において、フィッティングに用いる物理モデルは Fourier の法則に基づいた熱伝導方程式を基礎式としている。そのため、レーザー光が金属の自由電子を励起して格子振動へエネルギーを受け渡し、自由電子の温度と格子の温度が同一となる局所的熱平衡に至るまではフィッティングを避けるべきである。このような現象が終了して金属薄が局所熱平衡に達するおおよその時間を見積もるために式(3.35)に示される 2 温度モデル[84], [85]を考える。

$$\begin{aligned} C_{el} \frac{dT_{el}}{dt} &= -\Gamma(T_{el} - T_{ph}) \\ C_{ph} \frac{dT_{ph}}{dt} &= -\Gamma(T_{ph} - T_{el}) \end{aligned} \quad (3.35)$$

ただし、 C_{el}, C_{ph} はそれぞれ単位体積あたりの電子の比熱と格子の比熱、 T_{el}, T_{ph} は電子の温度と格子の温度である。そして、格子と電子の温度が電子・フォノンカップリング因子 Γ によって結び付けられている。この式で電子のエネルギーが格子振動へ受け渡される時定数 τ_{e-p} は下記の式(3.36)によって見積もられる。

$$\tau_{e-p}^{-1} = \Gamma(C_{el}^{-1} + C_{ph}^{-1}) \quad (3.36)$$

電子の比熱 C_{el} は $1 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ のオーダーであり、格子の比熱 C_{ph} の 1/100 程度の値[69] であるため τ_{e-p} は概ね Γ と C_{el} に比例する。Al の $\Gamma = 2.45 \times 10^{17} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$ [86] を式(3.36)に 代入して時定数を求めると τ_{e-p} は ps のオーダーである。一般的な金属において励起され た電子が結晶格子にエネルギーを受け渡す時間は数 ps から数十 ps であると報告されて おり[86][87], それ以降であれば金属薄膜の温度は局所熱平衡にあると言える。従って, 規格化を行う時間 t_{ref} を τ_{e-p} より十分大きな値にすればそれ以降は熱伝導方程式を用い たフィッティングが可能であると言える。これらの考察をもとに本研究で V_{in} や R を用 いてフィッティングをする際には $t_{ref} = 100 \text{ ps}$ で規格化を行った。

ここまでに述べた規格化が必要な実験値である R , V_{in} , V_{out} とは異なり, 位相 ϕ と実 部と虚部の比である $-V_{in}/V_{out}$ はレーザー強度やサーモリフレクタンス係数に依存しな い。そのため, 式(3.11)における係数の絶対値を必要とせず, 規格化をする必要がない。 この利点から Cahill らは $-V_{in}/V_{out}$ を, Schmidt らは ϕ を用いてフィッティングを行なっ ている。 $-V_{in}/V_{out}$ と ϕ は規格化を必要としないためフィッティングに適するが, 熱緩 和が速い系では V_{out} が小さくなりノイズに影響されやすくなる。そのため, 状況によ ってフィッティングを行う波形を選ばなくてはならない。

3.2.2 感度解析

実験値と物理モデルのフィッティングを行う際に, フィッティングによって未知パラ メーターが得られるかどうかを判断するためには感度計算が有効である。TDTR の物理 モデルに対する感度 S は Schmidt ら[66]や Gundrum ら[88]によって議論されており, 測 定試料・測定条件の決定やフィッティングを行う時間を決定する際に役立てられている。 感度 $S(\xi)$ とはパラメーター ξ が対象とする関数 $f(\xi)$ に与える影響を定量的に表したも のであり, 式(3.37)のように定義される。

$$S(\xi) = \frac{\partial \ln f(\xi)}{\partial \ln \xi} \quad (3.37)$$

式(3.36)の意味を定性的に説明すると, 例えば基板の熱伝導率 κ_{sub} が増加することで波 形 $-V_{in}/V_{out}$ が変化した量を κ_{sub} の変化量で規格化した値が $S(\kappa_{sub})$ である。従って $S(\kappa_{sub})$ の絶対値が大きければ $-V_{in}/V_{out}$ は κ_{sub} の変化に対して敏感であり, 符号が正であるな らば κ_{sub} の増減と同方向に $-V_{in}/V_{out}$ が増減することを意味する。

感度計算の一例として図 3-4 で考慮した 3 種の試料の Ratio ($-V_{in}/V_{out}$)に対する感度を図 3-5 に示す。これら 3 種類の試料の計算結果に一致することとして、第 1 層目の Al 薄膜の熱伝導率 κ_{Al} に対する感度が非常に小さいことが挙げられる。これは薄膜の温度分布がピコ秒から数十ピコ秒の短いタイムスケールで一様になるためであり、 κ_{Al} は熱緩和波形に影響を与えないと理解できる。そして、厚さが 100 nm の Al 薄膜の熱伝導率はサイズ効果によってバルク材料より低いと予想されるが、感度計算の結果からそれは測定に影響しないと言える。また、重要な点として Al 薄膜の膜厚 h_{Al} の感度が非常に大きな点が挙げられる。これは TDTR から得られる熱緩和波形が金属薄膜に蓄えられた熱エネルギーが基板へ散逸していく過程であるため、金属薄膜の熱容量 (単位体積あたりの比熱 ρc と膜厚 d の積) が熱緩和を決定づけるためである。従って、フィッティングには精度の高い金属薄膜の膜厚が必要である。

図 3-5(c)から理解できるように、Al/SiO₂ 試料における基板と Al 薄膜の界面熱コンダクタンスの感度は他試料と比較して非常に小さい。これは基板の低い熱伝導率が Al 薄膜の温度緩和のボトルネックになっており、界面熱コンダクタンスの熱緩和に与える影響度が小さいためである。

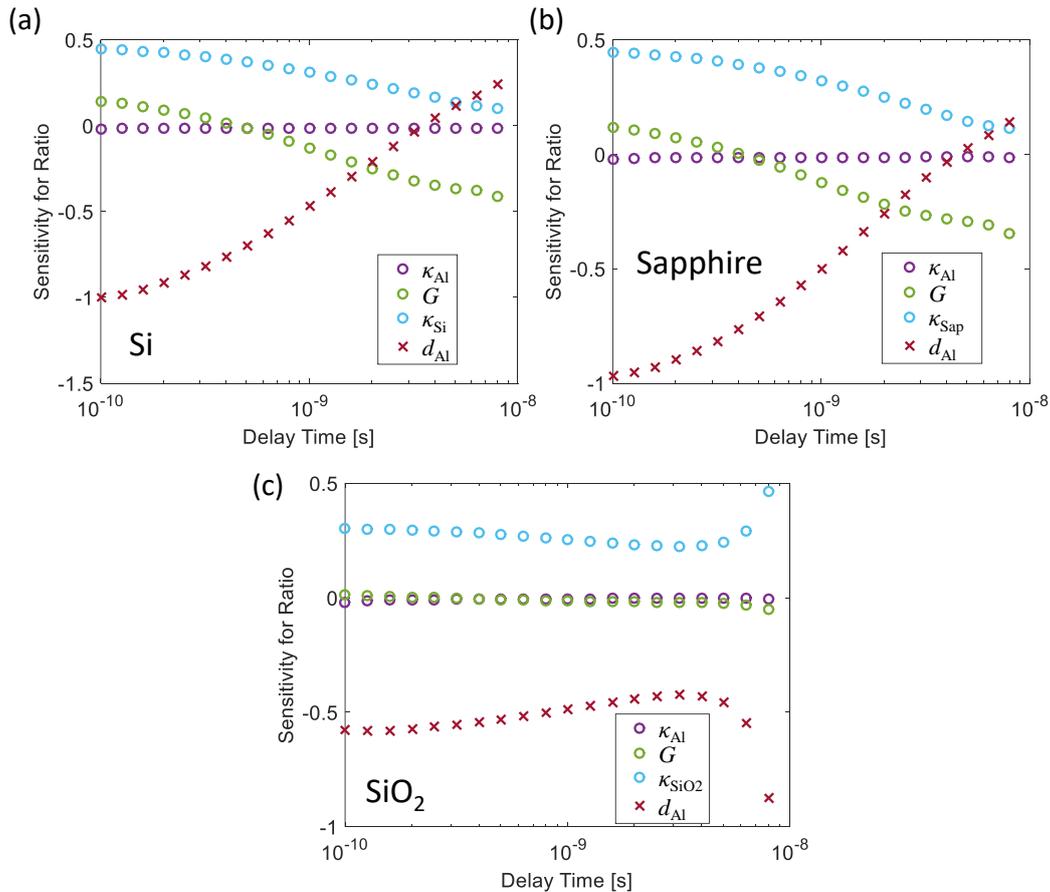


Figure 3-5: Sensitivity calculation for ratio ($-\text{Vin}/\text{Vout}$) signal of (a) Si, (b) Sapphire and (c) SiO_2 substrates coated by 100 nm-thick Al film. Here, thermal properties of materials are taken from Table 3-1 and thermal boundary conductance, G between Al and each substrate is $150 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$.

3.2.3 実験波形の後処理

フィッティングに **Amplitude** を用いる場合にはデータの後処理は必要ないが、実部 Vin や虚部 Vout , $-\text{Vin}/\text{Vout}$ や位相遅れ φ を用いてフィッティングを行う際には、実験波形の位相差 φ_{ex} を物理モデルと合わせる必要がある。これは、**Lock-in Amplifier** より得られる出力が参照信号に対する出力であり、**Lock-in Amplifier** の設定、**BNC ケーブル** や電気回路などによって生じる参照信号の位相差により、実験波形の位相差が物理モデルのそれと異なるためである。物理モデルより得られる **TDTR** 波形に位相差が加わると図 3-6(a)に示されるように、波形が 0 秒付近で大きくジャンプする。波形がこのようにな

る理由は、図中に実線で示される 0 秒付近で緩やかに変化する V_{out} 成分に対して、波形が回転することで V_{in} 成分が足し合わされるためである。従って、得られた実験波形の V_{in} , V_{out} に対して回転行列をかけ合わせて V_{out} が 0 秒付近でジャンプしないように任意の角度分だけ回転させてやればよい。この作業を実験波形に対して行った例を図 3-6(b)に示す。このように実験波形を回転させ、実験波形と物理モデルの位相差を合わせることでフィッティングが可能になる。ただし、実験より得られる位相遅れ φ は物理モデルの位相遅れ波形に対して定数 φ_{ex} を足し合わせた形で表せるため、上述の作業をせずに簡単に位相差を取り除くことが可能である。

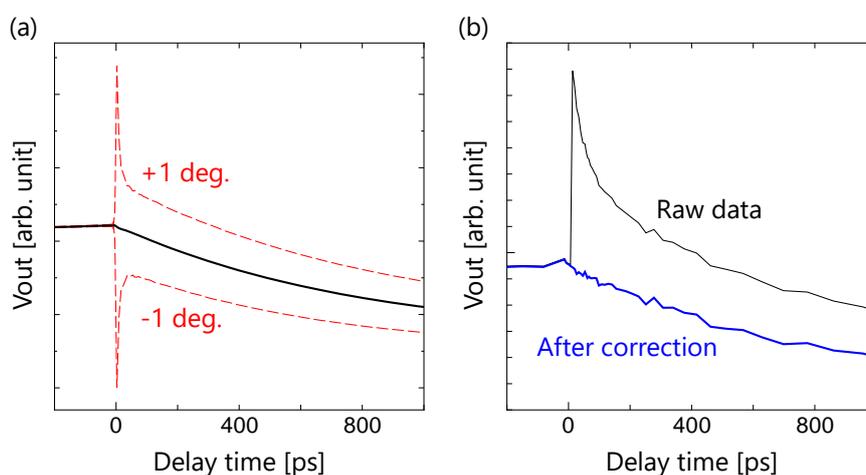


Figure 3-6: Data correction for TDTR signal. (a) Effect of phase shift on out-of-phase signal. Phase shift causes V_{out} signal (black line) to “jump”. (b) TDTR data after correction (blue line) from raw data (black line).

3.3 金属薄膜の膜厚測定

3.2.2 項で述べたように、TDTR 波形と物理モデルのフィッティングを行う際には金属膜厚の感度が非常に大きい。そのため、物理モデルに入力した金属薄膜の厚さが真の値から乖離するとフィッティングより得られる未知パラメーターの測定誤差が非常に大きくなる。従って金属薄膜の膜厚を正確に見積もることは、精度の良い TDTR 測定を実現する上で必要不可欠である。以上を踏まえて本節では TDTR 測定をする際に一般的に用いられる膜厚測定法について述べる。

3.3.1 原子間力顕微鏡による膜厚測定

ナノメートルの精度で膜厚測定が可能な手法の 1 つとして原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)が挙げられる。AFM は試料表面にカンチレバーを近づけ、それらの間に作用する原子間力によって表面の微細構造を測定する装置である。AFM の高さ方向分解能は 0.1 \AA 以下と非常に高いため、精度の高い膜厚を要求する TDTR との相性は非常に良い。しかしながら一般的な AFM の平面方向測定領域は μm オーダーであるため、測定する段差を探す作業が煩雑である。これは、マスクを用いた成膜や薄膜のエッチングにより基板表面に微細なパターンを作製することで容易になる。ただし、AFM で得られた膜厚は TDTR の熱測定点の膜厚とは異なるため、蒸着時の膜厚の均一性に注意する必要がある。図 3-7 に AFM を用いて得られた膜厚測定の例を示す。

AFM と類似した手法に接触式表面粗さ計が挙げられる。こちらは触針の先端を試料表面に接触させて走査し、表面形状を直接測定する装置である。その測定例を図 3-8 に示す。この装置の高さ方向分解能はおよそ 1 nm 、平面方向測定領域が cm オーダーであるため TDTR の金属膜の膜厚測定に有用であるが、測定の際にはその触針の先端半径が $10 \mu\text{m}$ 程度であることに注意しなくてはならない。薄膜の表面に微細な凹凸が存在する場合には(例えば表面粗さが数十 nm)、触針の先端は表面形状に追従することができずに膜厚を過大評価してしまう。そのため、他の測定法と併用して測定の妥当性を検証する必要がある。

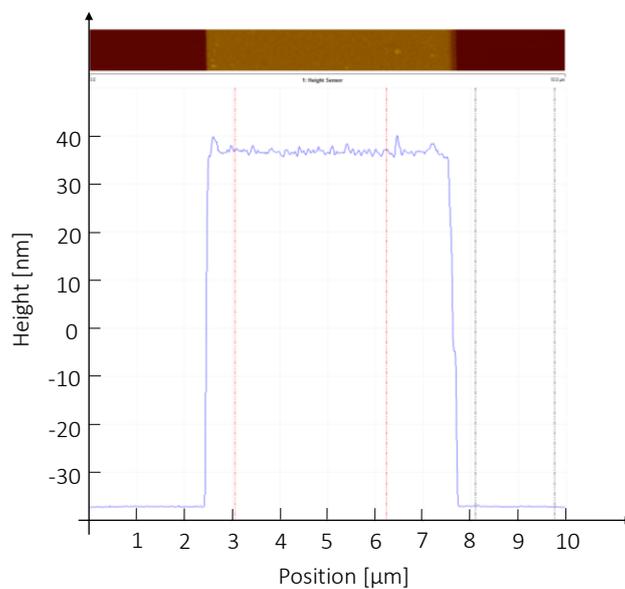


Figure 3-7: AFM (atomic force microscope) image and cross section of patterned Al thin film deposited on a Si substrate. The measured thickness of Al film is 76 nm.

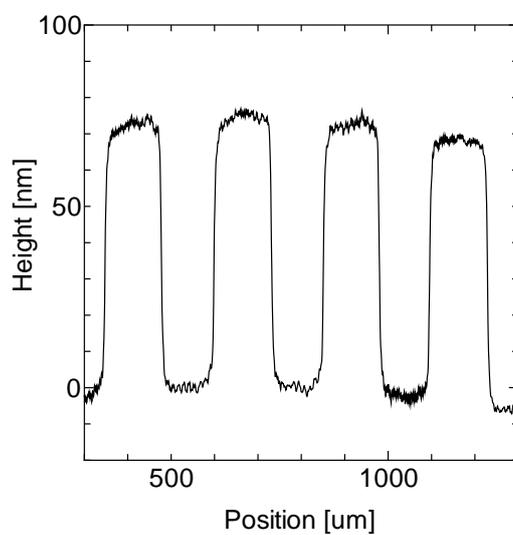


Figure 3-8: Cross section of patterned Al on Si substrate measured by Dektak XT surface profiler. The measured thickness of Al film is 75 nm.

3.3.2 Acoustic echo signal による膜厚測定

AFM や接触式表面粗さ計のようにカンチレバーを用いて幾何学的に薄膜の厚さを測定する手法とは異なった方法で、Acoustic echo signal[82], [83]を用いた膜厚測定法が挙げられる。Acoustic echo signal とはパルスレーザーで生成される応力波が界面で反射され、測定表面において周期的な信号として観測される現象である。TDTR でも同様にポンプ光によって応力パルスが発生し、Al 薄膜と試料の界面で応力パルスが反射されて周期的な信号が発生する。その信号はプローブ光で検出され、図 3-9 に示されるように TDTR の熱緩和波形と同時に測定される。薄膜の膜厚 d は Acoustic echo signal の周期 T_{echo} と金属薄膜の音速 v_{sound} を用いて

$$d = \frac{1}{2} T_{\text{echo}} v_{\text{sound}} \quad (3.38)$$

と表される。そして、図 3-9 の TDTR 波形の周期と式(3.38)を用いて、Al 膜厚 71 nm が得られる。ただし Al の音速 v_{sound} には 6420 m/s を用いた。この Acoustic echo signal は金属薄膜と下地材料の音響インピーダンスミスマッチが大きいほど大きな信号強度が得られ、例えば Al を用いた場合であれば Sapphire との組み合わせで観測しやすい。また、汚れなどによって界面の状態が悪いほど Acoustic echo signal が強く波形に影響を及ぼす。金属薄膜と下地材料の音響インピーダンスが近い場合には echo が得られないため、AFM を用いるか音響インピーダンスが異なる参照試料を用意するなどの工夫が必要である。なお、金属薄膜と下地材料の音響インピーダンスの大小によって得られる Acoustic echo signal の正負が変わるため、echo の減衰が強い場合には振動周期を得る際に注意しなくてはならない。また、測定から求まる Al の厚さは自然酸化膜を除いた膜厚であるため、精度のよい膜厚を得るためには自然酸化膜厚さ足し合わせる必要がある。

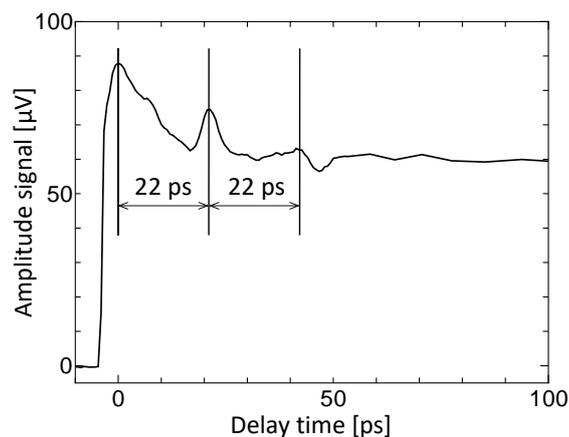


Figure 3-9: Acoustic echo signals of TDTR measurement from Al thin film on Sapphire substrate.

3.3.3 X線反射率測定

X線反射率法（X-ray reflectivity, XRR）は物質表面に対して微小な角度でX線を入射させ、その入射角度に対するX線の反射率変化から試料表面の情報（膜厚、密度、表面や界面の粗さ）を求める手法である。XRRは10 mm×10 mm程度より大きな試料であればパターンニングなどの特別な処理を必要とせずに金属薄膜膜厚を測定できる。その測定例を図3-10に記す。一般にXRRでは振動の周期、振幅強度、高角度における振動の減衰からそれぞれ膜厚、密度、表面または界面の粗さを求めることができる。

XRRはX線を用いた測定であるためナノメートルオーダーの微細な構造に対しては高い感度の測定が可能である。しかし、構造体の大きさが大きくなるほど測定感度が下がり、一般にその測定レンジはサブマイクロメートル程度までだと言われている。特に、金属薄膜表面の粗さが大きい場合には（算術平均粗さで数nm程度）XRR信号の減衰が速く、金属薄膜の膜厚測定が困難である。また、XRRは対象試料の平均膜厚を出す手法であるため、金属薄膜の膜厚が均一でない試料に対しては適用できない。

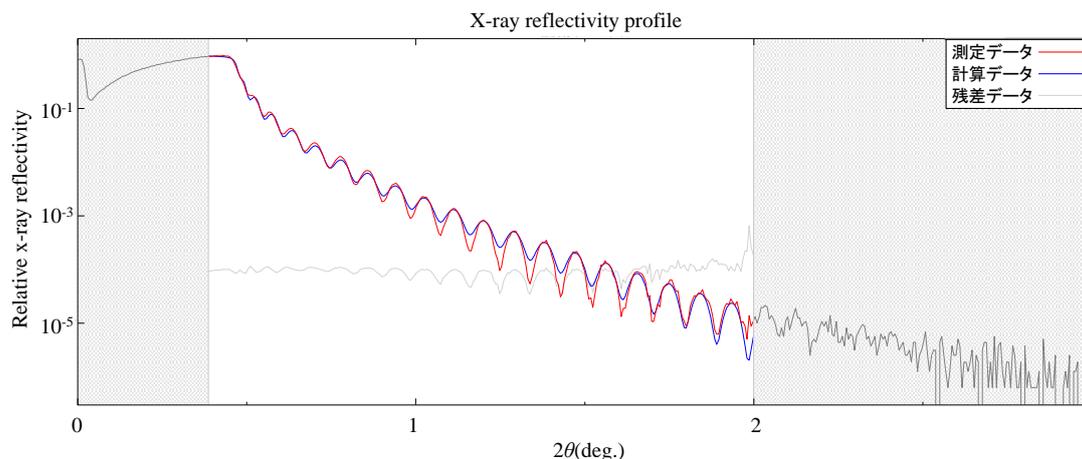


Figure 3-10: X-ray reflectivity measurement for Al thin film on a Si substrate. Measured thickness and density are 91.6 nm and 2660 kgm^{-3} , respectively.

3.3.4 TDTR を用いた膜厚測定

これまでに述べてきたように、TDTR 測定において金属膜厚は熱緩和波形に大きな影響を与える。そのため、TDTR 測定から金属薄膜の膜厚を測定することも可能である。測定対象と同様の金属薄膜を有する参照試料の比熱や熱伝導率が既知であるならば、未知数は金属薄膜の膜厚と界面熱コンダクタンスのみである。例えばアモルファス SiO_2 のように熱伝導率の低い材料を参照試料に用いると、3.2.2 項で述べたように Al 膜厚の感度が非常に大きく Al/ SiO_2 界面の熱コンダクタンス測定感度が小さいため、膜厚を精度良く測定することが可能になる。この際、界面熱コンダクタンスは測定に影響を及ぼさないため $100 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ のように適当な値を入力すればよい。Schmidt ら[60]は同様に FDTR を用いて金属薄膜の膜厚測定を行い、得られた膜厚が AFM による測定値と一致すると報告している。実際にこれらの測定から求まる物性値は熱容量 (金属薄膜の厚さと単位体積あたりの比熱の積)であるため、膜厚が既知であるならば薄膜の密度を求めることも可能である。ただし、この測定で膜厚を求めるためには精度よく構築された TDTR (もしくは FDTR) が必要である。そのため、測定法を導入する際には前述の AFM や XRR と併用しながら測定の妥当性を担保しなくてはならない。

本論文では主にこの TDTR を用いた手法と Acoustic echo を用いて金属薄膜の膜厚測定を行った。

3.4 試料表面の温度上昇

TDTR における温度上昇には、①各パルスによる瞬間的な温度上昇と、②レーザーが測定領域に照射され続けることによる定常的な温度上昇の 2 通りが存在する。精度の良い TDTR 測定を行うためには、レーザーによる試料表面の温度上昇は数 K 以下が好ましい。本節ではこの 2 種類の温度上昇について議論する。

3.4.1 パルス光による試料表面の瞬間的溫度上昇

TDTR 測定において、試料表面に成膜された厚み d の金属薄膜は $1/e^2$ 半径 w_{pp} のポンプ光によって瞬間的に加熱される。はじめにポンプ光は金属薄膜表面に浸透して(一般的な金属では数 nm から数十 nm)電子を励起する。電子が格子振動にエネルギーを受け渡すのに必要な時間が数 ps から数十 ps であるため、励起された電子は格子振動にエネルギーを受け渡す前に金属薄膜内で拡散する[89]。電子の比熱は格子の比熱と比較して 1/100 程度の値であるため、電子の熱拡散率は非常に大きい。そして、金属薄膜と試料の界面にはショットキー障壁が存在するため、励起された電子は薄膜内で拡散した後に金属薄膜の結晶格子へエネルギーを受け渡すと考えられる。以上の考察をもとにポンプ光によって薄膜の円柱要素(半径 w_{pp} , 厚さ d)が瞬間的に加熱されると仮定すると、その瞬間的な温度上昇 ΔT_i は下記式で表される。

$$\Delta T_i = \frac{A_p}{\rho C_p \pi w_{pp}^2 d} \quad (3.39)$$

ここで A_p は金属薄膜に吸収される 1 パルスあたりのエネルギー (レーザーパワー 20 mW, 繰り返し周波数 80 MHz のレーザーの場合, 1 パルスあたりのエネルギーは 0.25 nJ), ρ , C_p はそれぞれ金属薄膜の密度と比熱である。レーザー半径を 8 μm と仮定し、このパルスが厚さ 100 nm の Al 薄膜 (反射率 90 %)に吸収される場合の温度上昇を式 (3.39)によって算出すると $\Delta T_i = 0.5$ K と求まる。実際には、レーザーのエネルギーは電子に受け渡され、電子の比熱の小ささに由来して加熱直後の電子温度は数百 K 程度と非常に高温になる。しかしながら、フィッティングを行う時間範囲は金属薄膜内で局所熱平衡に至った後であるため上記の考察で問題ない。ここで概算した温度上昇 ΔT_i は 1

K 以下と十分に小さいため、サーモリフレクタンス係数や比熱などの熱物値は定数とみなすことができる。つまり、それらの値はパルスレーザーによって引き起こされる温度変化に依らない。

3.4.2 レーザー照射による定常的温度上昇

TDTR 測定中は、試料表面がレーザーによって定常的に加熱されるため測定領域付近の温度は室温よりも高くなる。この温度上昇はポンプ光をパルスレーザーではなく同様のレーザーパワーを持つ CW レーザーだと仮定すると得られる。

ポンプ光による試料表面の温度上昇は 3.1.2 項で述べたように下記式より得られる。

$$\Theta_t(r) = \int_0^\infty k J_0(kr) \left(\frac{-M_D}{M_C} \right) \frac{A_0}{2\pi} \exp\left(\frac{-k^2 w_{pp}^2}{8} \right) dk \quad (3.40)$$

TDTR で考えるべき定常的な温度上昇は、プローブ光で測定される領域の平均温度であるため、測定領域の温度上昇 ΔT_s は式(3.39)とプローブ光と畳み込み積分より求まる。

$$\Delta T_s(\omega) = \frac{A_0}{2\pi} \int_0^\infty k \left(\frac{-M_D}{M_C} \right) \exp\left(\frac{-k^2 (w_{pp}^2 + w_{pr}^2)}{8} \right) dk \quad (3.41)$$

これは TDTR のインパルス応答をモデリングした $H(\omega)$ と等価である。上記式の $\omega \rightarrow 0$ の Low Frequency Limit を考えると変調されていない CW レーザーで加熱された場合の温度上昇を再現できる。また、測定対象が多層構造でなく単一材料(半無限材料)だと仮定すると

$$\frac{M_D}{M_C} = \frac{-1}{\kappa \eta \tanh(\eta d)} \quad (3.42)$$

であるため、温度上昇は

$$\Delta T_s = \frac{A_0}{2\pi} \int_0^\infty k \frac{1}{\kappa \eta \tanh(\eta d)} \exp\left(\frac{-k^2 w_0^2}{4} \right) dk \quad (3.43)$$

と書ける。なお、簡単のために熱伝導率の異方性を無視し($\kappa_r = \kappa_z = \kappa$)、ポンプ光とプローブ光の $1/e^2$ レーザー半径が同一な場合($w_{pp} = w_{pr} = w_0$)を考えた。ここで $\omega \rightarrow 0$ かつ $d \rightarrow 0$ を上記式に適用すると $\eta = k$ となるため、定常的な温度上昇 ΔT_s は式(3.44)で表される。

$$\Delta T_s = \frac{A_0}{2\pi\kappa} \int_0^\infty \exp\left(\frac{-k^2 w_0^2}{4}\right) dk \quad (3.44)$$

これを積分すると温度上昇を見積もる際に有用な式(3.45)が求まる。

$$\Delta T_s = \frac{A_0}{2\sqrt{\pi} w_0 \kappa} \quad (3.45)$$

この式は金属薄膜によって被覆された単一基板の温度上昇を良く再現する。ここで Al 薄膜が 100 nm 成膜された Si 基板($140 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)の温度上昇について考えてみよう。Al 薄膜の反射率が 90%，レーザーパワー 20 mW (吸収されるレーザーパワー $A_0 = 2 \text{ mW}$)、 $1/e^2$ 半径 $8 \mu\text{m}$ を仮定すると温度上昇 ΔT_s は式(3.45)より 0.5 K 程度だと求まる。Al 薄膜は十分に薄く基板の熱抵抗と比較して無視できるため、式(3.44)の熱伝導率には基板の値を用いて問題ない。

ここで注目すべき点は、測定領域の温度上昇が熱伝導率とレーザー径に反比例する点である。同条件で SiO_2 基板($1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)の TDTR 測定を行うと、測定対象の熱伝導率は Si の 1/100 であるため、温度上昇は 100 倍 ($\Delta T_s \sim 50 \text{ K}$)になる。実験条件や試料によって異なるが、室温における測定の温度上昇は 10 K 以下が好ましい。従って、低熱伝導材料の測定を行う際には、ポンプ光強度を小さくする必要がある。そして、プローブ光も試料を定常的に加熱するため、ポンプ光と同様にレーザーパワーを弱めなければならない。

低熱伝導材料の測定では、高熱伝導材料と比較して虚部出力 V_{out} が大きいため、弱いレーザーパワーでも $-V_{in}/V_{out}$ や ϕ は比較的ノイズに影響されにくい。しかし、ポンプ光を弱めたことによる温度変化の減少と、プローブ光強度が弱まることによるディテクタ出力の減少によって、最終的な信号強度は減少する。また、高熱伝導率材料においても材料が低熱伝導率を示す極低温ではレーザーによる定常的な温度上昇が試料温度に対して無視できない。従って極低温における TDTR 測定は非常に難しく、材料によるが 30 K 以上の温度での測定が望ましい。

それではポリマーのように熱伝導率が低い材料(例えば PMMA で $0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度)では ΔT_s が大きくなりすぎて TDTR 測定が出来ないのだろうか。ポリマーの熱伝導率を $0.14 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と仮定し、式(3.45)を用いて同条件下の温度上昇を見積もると 500 K になるため一見すると測定不可能に思える。しかし、ポリマーが薄膜かつ熱伝導率が高い基

板の上に成膜されている場合には、基板への熱散逸によって ΔT_s が小さくなり TDTR 測定が可能になる。これはレーザー加熱によって形成される定常的な温度場が非常に大きく、完全な一次元熱伝導が実現されているならば熱浸透深さが無限大であるためである。実際にはレーザー径 w_0 のレーザーで加熱された領域から半径方向にも熱が拡散するため、熱浸透深さは無限大にはならない。しかし、レーザー径のオーダー($\sim \mu\text{m}$)よりも深く熱エネルギーが基板へ浸透する。従ってポリマー材料が薄い場合には熱エネルギーが基板へ散逸するため ΔT_s が小さくなる。ゆえに、多層構造の温度上昇には単一材料の温度上昇を表す式(3.44)は適用できず、多層構造を考慮した式(3.40)を用いて ΔT_s を求めなければならない。

ポンプ光の変調効果に由来する非定常熱応答の熱浸透深さ δ は $\delta = (\alpha/f_{\text{mod}})^{1/2}$ で表される。ここで α は熱拡散率、 f_{mod} は変調周波数である。ポリマーのように熱拡散率が小さな材料に対して 10 MHz のように高周波変調で TDTR 測定をすると、熱浸透深さは $\delta < 100 \text{ nm}$ になる。そのため、インパルス加熱による熱緩和は薄膜の熱物性によって左右され、基板の熱物性には影響されにくい。従って、低熱伝導材料の TDTR 測定を行う場合には、測定対象を高い熱伝導率を有する基板の上に成膜し、基板の熱伝導率や比熱の感度計算を参照しながら測定対象の膜厚を決定すれば良い。

第 4 章

フォノン平均自由行程の測定手法の確立

4.1 背景と目的

4.1.1 フォノン平均自由行程測定的重要性

半導体プロセスがますます微細化する現代において、ナノスケールにおける熱輸送を理解することは半導体素子の熱問題解決に向けて非常に重要である[4],[5]。それに加え、ナノ構造化された材料の熱伝導率の評価は、ナノ粒子焼結体に代表されるナノ構造を利用した熱電変換素子の性能向上に貢献する[43]。これらを実現するためには熱伝導率のサイズ効果とフォノンの平均自由行程(MFP)に関する知見が必要不可欠であり、実験と数値計算の両方から盛んに研究されている[5]。熱伝導率のサイズ効果は基板上に成膜された薄膜の熱伝導率測定から見積もることが可能であるが、そのサイズ効果には薄膜と基板の界面熱抵抗が含まれる。そのため、界面構造によって測定される熱伝導率が変化してしまう。それに加えて、この手法を用いて熱伝導率のサイズ効果を測定するためには、同様の結晶度でありながら膜厚が異なる試料を複数個準備しなくてはならないため煩雑な測定である。以上の理由から界面の効果を切り離れた熱伝導率のサイズ効果測定法が必要とされていた。近年になってそれを実現する手法が提案され、実験的な熱伝導率サイズ効果測定からフォノン MFP 測定が可能になってきている。

4.1.2 熱伝導率のサイズ効果測定

熱伝導率のサイズ効果を界面の影響無しに測定するためには、図 4-1 に示されるように熱伝導率を測定する領域を制限すればよい。実際にはボルツマン輸送方程式を解いて制限された領域からの熱緩和を議論しなければならないが、ここでは図 4-1(a)に示されるような幅 L 、温度 T_1 金属ドットから基板に熱が緩和する系を用いて測定原理を簡単に説明する。はじめに、球座標系熱伝導方程式を用いて図に示される系の定常的な温度分布を考える。半径 $R_1(=L/2)$ の位置の温度が T_1 、環境温度が T_∞ という境界条件の下で

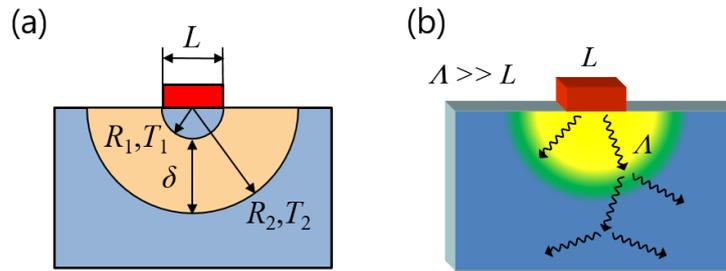


Figure 4-1: Schematic images of (a) penetration depth δ of thermal energy from a metal-dot heater with width of L , and (b) ballistic transport of phonons.

温度が $T = T_2$ (例えば $T_2 = (T_1 - T_\infty)/e$) になる位置を R_2 と定義すると、距離 $\delta (= R_2 - R_1)$ は加熱領域 L によって一意に定まる。従って、加熱領域 L を小さくしていくと定常的に熱が浸透する深さ δ を小さくでき、熱伝導率測定が行われる実行的な領域を制限することができる。そして熱浸透深さ δ がフォノン MFP より小さくなると、温度分布が拡散方程式の解とは乖離して図 4-1(b)に示されるような準弾道輸送が観測される。輸送形態が拡散輸送から準弾道輸送へ変化することに伴って金属ドットから基板に流れる熱流束が減少し、基板材料の熱伝導率サイズ効果測定が可能になる。

Siemens ら[90]は基板上にフォノン MFP よりも小さな幅の細線をパターンニングし、X線を用いて測定された金属細線の熱緩和から Sapphire 基板とアモルファス SiO_2 の準弾道熱伝導を測定した。そして金属パターンの線幅と熱緩和波形を解析して Sapphire 基板とアモルファス SiO_2 基板のフォノン MFP がそれぞれ 120 nm, 2 nm だと報告している。Minnich ら[91]は TDTR を用いた低温測定において Si の熱伝導率がバルクより小さな値を示すことを発見し、測定に用いたレーザーの直径がフォノン MFP よりも小さいために測定される熱伝導率がサイズ効果を示すと見出した。Johnson ら[92]はレーザーを干渉させて試料表面を正弦波加熱し、その温度変化を測定する Transient Grating 法を用いて Si メンブレンの熱伝導率サイズ効果を測定している。

これらの手法から得られた熱伝導率サイズ効果からフォノン MFP を見積もる手法も最近になって確立された。Minnich[93]は第一原理計算で求められた累積熱伝導率[94]と、ある測定系における熱伝導率のサイズ効果を結びつける Suppression function を提案した。はじめに実験に用いる系の熱伝導率サイズ効果をフォノン輸送物性とボルツマン輸送方程式を用いて解き、累積熱伝導率とサイズ効果を結びつける Suppression function を

予め求める。Suppression function は測定系を決定すると一意に定まるため、実験結果と Suppression function を用いて測定対象の累積熱伝導率が得られる。

これまでに述べた手法のように空間的に熱伝導率の測定領域を制限する方法とは異なり、時間的に測定領域を制限する手法も考案されている。Koh ら[95]は TDTR で熱伝導率測定を行う、求まる熱伝導率が変調周波数に対して依存性を持つ現象を見出した。これは変調周波数 f_{mod} によって熱浸透深さ δ がフォノン MFP より小さくなったため、測定される熱伝導率が減少したと考えられている。Regner ら[64]はこの手法を応用し、最大で 200 MHz までの高周波で熱伝導率測定が可能な Broadband Frequency-domain Thermoreflectance (BBFDTR)法を開発して熱伝導率サイズ効果測定を可能にした。しかしながら、時間的に測定領域を制限する手法からフォノン平均自由行程を見積もる際には幾つか注意点がある。1 点目は測定周波数と熱浸透深さの関係である。加熱周波数 f に対する熱浸透深さ δ は概ね $\delta = (\alpha/f)^{1/2}$ になるため、熱拡散率が大きい材料に対して δ をナノスケールにするためには超高周波で測定しなくてはならない。2 点目は高周波で測定を行った際に基板材料の熱伝導率の測定感度が低い点である。BBFDTR も TDTR と同様に試料表面に金属薄膜が必要であり、超高周波で測定を行った場合には金属薄膜の熱伝導率と金属薄膜と基板の界面熱コンダクタンスの測定感度が基板の熱伝導率に対して非常に大きくなる。そのため、高周波測定にも限界が存在する。3 点目は測定領域の制限が非定常であるため、サイズ効果からフォノン MFP を求めることが複雑である点である。Vermeersch ら[7], [8]は高い変調周波数で熱測定を行うと輸送形態が Lévy 拡散になるため熱伝導率が減少すると報告しており、熱浸透深さと平均自由行程の関係ではないと主張している。最後に、BBFDTR で多層金属膜を transducer として用いる場合には、金属薄膜の電子-フォノンカップリングと金属薄膜間の熱輸送によって測定対象の熱伝導率がサイズ効果を持つように見える場合があることに注意しなくてはならない[67][84]。

4.1.3 研究の目的

前項で述べた研究によって単結晶材料のフォノン輸送が明らかになってきたが、高熱伝導率材料の比較的長いフォノン MFP の測定に関する報告が主であり、低熱伝導率材料の熱伝導率サイズ効果には不明な点が多い。これは熱伝導率の測定領域が μm から 100nm 程度であり、数 nm オーダーであると予想される低熱伝導材料のフォノン MFP に対して大きいためである。従って、さらに幅広い材料の熱輸送現象を明らかにするためには 100 nm より小さな測定領域を実現しなくてはならない。そこで本研究では空間的に熱伝導率測定領域を制限する手法を発展させ、ボトムアップ的手法で金粒子を試料表面にパターンニングすることで従来手法では実現不可能であった数十ナノメートルオーダーの熱伝導率測定領域を実現する。そして、金粒子の熱緩和を解析して得られる基板材料の熱伝導率サイズ効果から、低熱伝導材料のフォノン MFP を明らかにすることを研究目的とした。具体的には薄膜の熱物性測定に広く用いられている TDTR と金ナノアイランド(Gold nanoisland, GNI) を用いて数十ナノメートルの範囲で透明基板を局所加熱し、それら材料の準弾道熱伝導を測定した。測定対象には熱キャリアの MFP が極めて短いと予想される Fused Quartz (アモルファス SiO_2)基板と、120 nm 程度だと報告されている[90]Sapphire 基板、それらの中間程度のフォノン MFP を持つと予想される Crystal Quartz 基板の測定を選定した。そして、それぞれの基板の加熱領域に対する熱伝導率サイズ効果をボルツマン輸送方程式で解析し、基板のフォノン MFP を見積もった。

4.2 測定試料作製とその評価

4.2.1 金ナノアイランドの作製

金ナノアイランド(GNI)とは、金を数 nm 蒸着した後にアニール処理を行うことで得られる島状の金ナノ粒子である[96],[97]。比較的高い密度で基板上に固定化された金ナノ粒子を容易に作製できるため、GNIはプラズモニック結晶によく用いられている。その粒子断面は図 4-2 に示されるように部分球形状をしており、アニール温度によってその中心角が変化する。本研究では透明基板上にこの GNI を成膜し、TDTR を用いて GNI の加熱・測温を行った。GNI と金コロイドの比較を行うと、基板上に分散されたナノ粒子は基板との結合力が弱いことに加えてナノ粒子同士が凝集してしまう問題を抱えている。そして、ナノ粒子の固定化を行う場合には自己組織化単分子膜(SAM)を用いて固定化する方法が一般的であるが、SAM が粒子と基板間の熱輸送を妨げるおそれがある。それらの問題に加えて、ナノ粒子では基板との接地面積を定義することが困難なため本研究の目的には適さない。一方で GNI は SAM による表面修飾を必要とせず、基板と数十ナノメートルの接地面を持つため、フォノン平均自由行程測定に最適であると言える。

本研究では、はじめに Fused Quartz 基板、Crystal Quartz 基板と Sapphire 基板上に 5, 7, 9 nm 厚の Au 薄膜を成膜した。その後 500°C, 700°C, 900°C で 2 時間アニール処理を行なって GNI の中心角を変化させた。その一例として Sapphire 基板上に作製された GNI の外観を図 4-3 に示す。GNI はその部分球形状に由来するプラズモン吸収吸光ピークを持つため、材質が金であるにもかかわらず青色を帯びている。またアニール温度によって試料の色が異なることから、粒子形状の変化に伴って吸光ピークの波長がシフトしていることが伺える。

4.2.2 吸収スペクトルを用いた金ナノアイランドの中心角測定

作製した GNI の形状を断定するために、紫外可視近赤外分光光度計を用いて SiO₂ 基板の金ナノアイランドの可視光透過率を測定した。また、測定結果から中心を見積もるために図 4-4 に示す Gupta らが報告した SiO₂ 基板の金ナノアイランドの中心角[96] とプラズモン吸収ピークの関係を用いた。7 nm 厚の Au 薄膜に対して 500°C, 700°C,

900°Cでアニール処理を行って得られた GNI の吸光スペクトルを図 4-5 に示す. 図に示される通り, アニール温度が高くなるにつれてプラズモン吸収ピークは短波長側へシフトする. この波長のシフトは GNI のサイズ依存性よりも中心角に対する依存性が強い [96]. それぞれの吸光スペクトルピーク位置から GNI の中心角を見積もると, 500°C, 700°Cおよび 900°Cでアニール処理を行った GNI でそれぞれ 91°, 96°, 112°である.

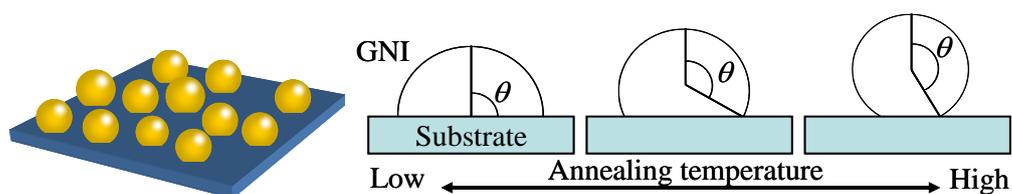


Figure 4-2: Schematic illustration of GNIs. By annealing GNIs, central angle is getting larger, resulting contact diameter is getting smaller.



Figure 4-3: Photo of GNIs on Sapphire substrate annealed at 500°C (left), 700°C (center), 900°C (right). Samples show blue color due to plasmonic absorption.

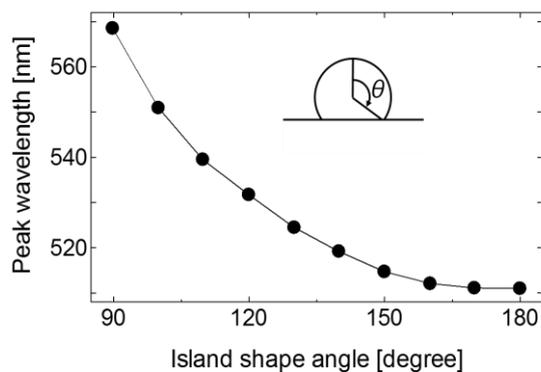


Figure 4-4: Peak wavelength of optical absorption due to surface plasmon resonance as a function of island shape angle, taken from ref[96].

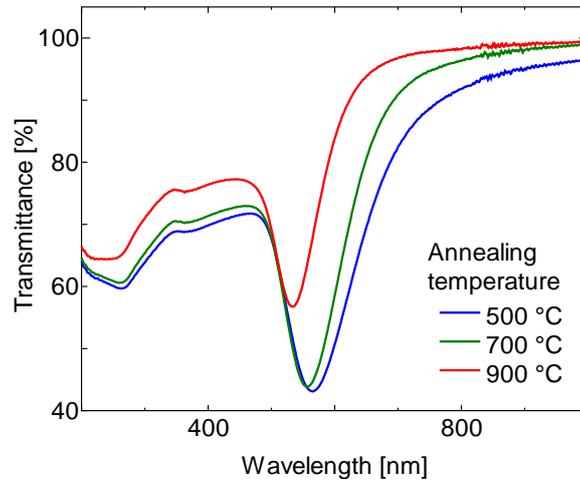


Figure 4-5: Transmittance of GNIs on SiO₂ as a function of wavelength. Island shape angles of sampled annealed at 500°C, 700°C, and 900°C are 91°, 96°, and 112°, respectively.

4.2.3 原子間力顕微鏡による粒子高さ測定

作製した GNI の粒子高さ h_{GNI} と粒子数密度 N_{GNI} を原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) を用いて測定した. その一例として Sapphire 基板上の金ナノアイランドの AFM 像を図 4-6(a) に, 得られた粒子高さのヒストグラムを図 4-6(b) に示す. AFM 像より高さ数十 nm かつ粒子直径数十 nm の GNI が高密度で作製されていると分かる. ただし, AFM のみを用いて GNI と基板の接地面直径を得ることは非常に難しい. なぜならば, AFM の空間分解能はプローブ先端半径に依存し, その先端は一般に半径 10 nm 程度の曲率を持っているためである. 従って, 平面方向の分解能は 10 nm (プローブ半径) 程度であり, 高さ方向の分解能と比較して劣る. それに加えて, 高温でアニール処理を行った GNI の形状は図 4-2 に示すように中心角が 90°C よりも大きいため, AFM を用いて接地面直径の評価が難しい. そのため, 本研究では AFM より得られた粒子高さ と粒子密度, 前項で触れたプラズモンの吸収ピーク, および Au の蒸着量を用いて総合的に GNI と基板の接地面直径を求めた.

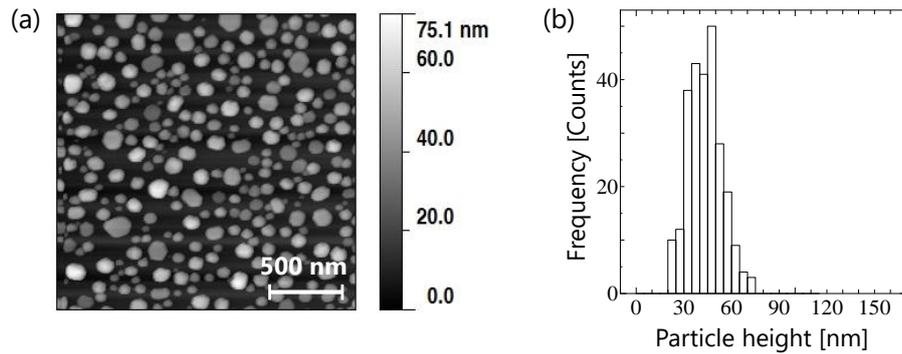


Figure 4-6: Gold nanoislands synthesized by 9 nm gold thin film annealed at 900°C on a Sapphire substrate. (a) AFM image and (b) histogram of particle height distribution. An average height and standard deviation are 43.2 nm and 10.6 nm, respectively.

4.2.4 接地面直径の推定

本研究では金ナノアイランドの形状を部分球と仮定し，その接地面の直径 D_{GNI} を以下の2通りの方法から求めた．

- ① AFM によって測定された平均粒子高さ h_{GNI} とプラズモン吸収ピークから得られる中心角 θ を用いて推定．
- ② AFM によって測定された平均粒子高さ h_{GNI} と単位面積当たりの粒子数密度 N ，真空抵抗蒸着法で成膜された Au 薄膜の厚さ t_{Au} を用いて推定．

手法①では以下のようにして接地面直径が求まる．粒子の接地面直径 D_{GNI} は中心角 θ と粒子の半径 r から

$$D_{GNI} = 2r \sin \theta \quad (4.1)$$

である．粒子高さ h_{GNI} は

$$h_{GNI} = r(1 - \cos \theta) \quad (4.2)$$

と書ける．ただし $\theta > \pi/2$ である．従って接地面直径 D_{GNI} は式(4.3)で表される

$$D_{GNI} = 2h_{GNI} \frac{\sin \theta}{1 - \cos \theta} \quad (4.3)$$

手法②では以下のように接地面直径が求められる．半径 r 中心角 θ の部分球の体積は

式(4.4)によって表される.

$$V_{\text{GNI}} = \pi r^3 \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right) \quad (4.4)$$

また, Au 薄膜の厚さと部分球の体積の関係から

$$V_{\text{GNI}} \cdot N_{\text{GNI}} = t_{\text{Au}} \quad (4.5)$$

である. 式(4.4)と式(4.5)より部分球の中心角 θ が求まり, 手法 1 と同様に式(4.3)から D_{GNI} が求まる. 7 nm の Au 薄膜より作製された GNI の平均粒子高さ・粒子数を表 4-1 に示し, それらの値を用いて見積もった粒子接地面直径を図 4-7 に示す. この結果から, 7 nm の Au 薄膜より作製された GNI と基板の接地面直径はおおよそ 30~50 nm であり, アニール温度によって接地面直径が変化可能であると確認できた. また, アニール温度を 500°C から 700°C へ上昇させても接地面直径があまり変化しないことが示されたため, 本研究では 500°C と 900°C のアニール温度のみを採用する. そして, 吸収ピークを用いた手法①と水晶振動子の等価膜厚を用いた手法②の 2 通りで求めた接地面直径が概ね一致した. この結果より, 今回求めた接地面直径が妥当な値であると言える. これらの解析によって GNI の接地面直径が推定できるようになったため, Au 膜厚(5, 7, 9 nm), 基板(Fused Quartz, Crystal Quartz, Sapphire), アニール温度(500, 900°C)の条件を変えて GNI を作製し, その接地面直径の評価を行った. その結果を図 4-8 に示す. 粒子間の距離はおおよそ接地面直径の 2 倍から 3 倍離れており, 準弾道輸送の測定が可能であると言える[98].

Table 4-1: Average particle height and number density of GNIs on Fused Quartz and Sapphire substrates with different annealing temperature.

Substrate	SiO ₂			Sapphire		
	500	700	900	500	700	900
Annealing temperature [°C]	500	700	900	500	700	900
Average particle height [nm]	26.2	26.4	31.4	35.9	35.9	43.1
Number density [μm^{-2}]	299	298	254	140	133	117

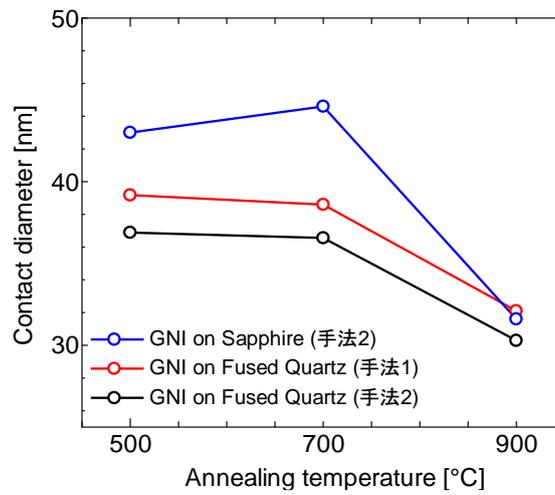


Figure 4-7: Diameter of GNI contact-area casted by 7-nm-thick Au film on Sapphire and Fused Quartz substrate as a function of annealing temperature.

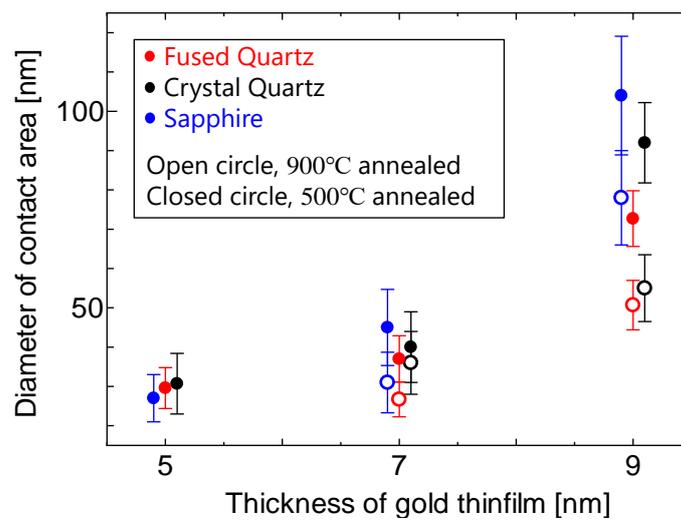


Figure 4-8: Contact diameter of GNI as a function of the thickness of gold thin film and annealing temperature. Red, black and blue symbols represent contact diameter of GNI on Fused Quartz, Crystal Quartz and Sapphire, respectively. Open and closed circles represent annealing temperature at 500 and 900°C.

4.3 熱輸送解析モデル

4.3.1 フィッティングモデル

本項では GNI の熱緩和から基板の熱伝導率を求める際に用いるフィッティングモデルについて説明する。本研究でフィッティングに用いた物理モデルの概念図を図 4-9 に示す。図に示されるように基板上的 GNI は周期 p で規則正しく並ぶ高さ h 、幅 w の直方体であると近似した。ここで幅 w は 4.2.4 項で述べた GNI の接地面直径であり、ピッチ p は GNI の数密度より求め、GNI の高さ h は直方体の体積と GNI の平均体積が等価になるように決定した。熱緩和波形の計算手法は Minnich の方法[99]を参考に構築し、基板の熱伝導率 κ_{sub} および金ナノ粒子と基板間の界面熱コンダクタンス $G_{\text{GNI/sub}}$ をフィッティング変数とした。

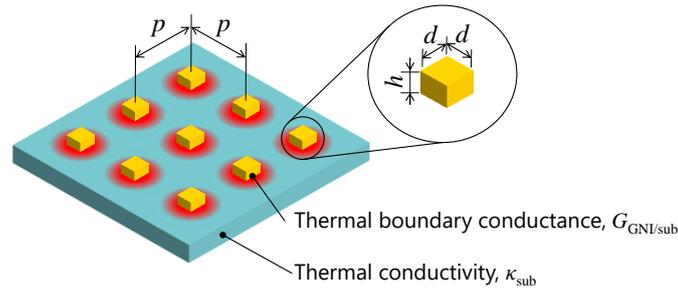


Figure 4-9: (a) Schematic illustration of the heat transfer model for fitting process. Each GNI is modeled as a rectangular dot which has d wide and h high. All GNIs are aligned with the pitch p . Fitting parameters are $G_{\text{GNI/subs}}$ and κ_{sub} .

はじめに 3次元の直交座標系熱伝導方程式を考える。 x, y 平面の面方向熱伝導率が κ_{xy} 、軸方向の熱伝導率が κ_z だとすると、その熱伝導方程式は式(4.6)で表される。

$$\rho c \frac{\partial T(t, x, y, z)}{\partial t} = \kappa_{xy} \frac{\partial^2 T(t, x, y, z)}{\partial x^2} + \kappa_{xy} \frac{\partial^2 T(t, x, y, z)}{\partial y^2} + \kappa_z \frac{\partial^2 T(t, x, y, z)}{\partial z^2} \quad (4.6)$$

ここで T は温度、 ρc は単位体積あたりの熱容量である。式(4.6)を時間 t 、 x 座標と y 座標に関して Fourier 変換し、変数 (ω, k_x, k_y, z) で考えると周波数領域で考えた温度 Θ は

$$\Theta(\omega, k_x, k_y, z) = \eta^2 \frac{\partial^2 \Theta(\omega, k_x, k_y, z)}{\partial z^2} \quad (4.7)$$

と表される。ただし式(4.7)で η を以下のように定義した。

$$\eta^2 = \frac{\kappa_{xy}(k_x^2 + k_y^2) + \rho c i \omega}{\kappa_z} \quad (4.8)$$

次に、図 4-9 に示される基板上的直方体アレイからの熱緩和を考える。ポンプ光の直径は直方体よりも十分に大きく、直方体を一様に加熱すると仮定する。その条件下では直方体の平面方向の温度分布は一様であるため、金属ドットの面方向熱伝導率 κ_{xy} はゼロだと置ける。従って、各直方体からの熱緩和は厚さ h , $\kappa_{xy} = 0$ の薄膜に対して金属ドットが存在する位置のみを局所加熱することで再現される。ピッチ p で整列された幅 w の直方体部分のみを加熱するポンプ光によって与えられる熱流束 q_t は

$$q_t(\xi) = Q \sum_n \sum_m X_{nm} \delta(\xi - n\xi_0) \delta(\xi - m\xi_0) \quad (4.9)$$

と表される。ただし $\xi_0 = 2\pi p$ であり ξ は表面構造の周期性を表すパラメーターである。また、 x 方向と y 方向の対称性を考慮した。以上の式に関して平面方向の周期性を考慮すると周波数応答 $H(\omega)$ は以下のように表される。

$$H(\omega) = \sum_n \sum_m |X_{nm}|^2 \left(\frac{-M_D}{M_C} \right)_{n,m} \quad (4.10)$$

ただし

$$X_{nm} = \begin{cases} d^2 / p^2 & n = m = 0 \\ \frac{d/p}{2\pi m i} [1 - \exp(-im\xi_0)] & n = 0, m \neq 0 \\ \frac{d/p}{2\pi n i} [1 - \exp(-in\xi_0)] & n \neq 0, m = 0 \\ -\frac{[1 - \exp(-im\xi_0)][1 - \exp(-in\xi_0)]}{4\pi^2 nm} & n \neq 0, m \neq 0 \end{cases} \quad (4.11)$$

である。

4.3.2 ボルツマン輸送方程式を用いた熱輸送解析

この項では、基板上にパターニングされた金属ドットで加熱された領域から、熱エネルギーがどのように散逸するかを熱伝導方程式とボルツマン輸送方程式によって求め、熱伝導率のサイズ効果を導出する。4.1 節で述べたように、熱伝導率のサイズ効果からフォノン平均自由行程を求める際には **Suppression function** を用いる手法が厳密である。薄膜などの簡単な系であれば解析的に **Suppression function** を得ることが可能であるが[100]、本研究の系は3次元に熱が散逸するため困難である。従って、第一原理より得られたフォノン物性を用いてボルツマン輸送方程式を解く必要があり、計算コストが大きい[101]。そして、本研究では結晶材料のみならずアモルファス材料の測定も行うため、先行研究[90]と同様にフォノンの MFP は単一であると近似して実験値を解析する。

TDTR は試料の非定常な熱応答から熱物性を求める手法ではあるが、その測定値は定常的に求められた熱物性をよく再現する。たとえば Si 基板の TDTR 測定では、フィッティングを行う時間範囲を 0.1 ns ~ 4 ns までとし、変調周波数を 10 MHz と高周波にした条件においてもバルク Si の熱伝導率($140 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)が求まる[95]。従って、局所加熱を行った TDTR より求まる熱伝導率のサイズ効果は、幾何学的な測定領域の制限が要因である。そのため、ここでは定常状態のサイズ効果のみを考える。パターニングされた金属ドットは、図 4-10(a)に示されるように半径 r_1 の領域から基板を半球状に加熱すると仮定する。この系の半径方向の温度分布は、図 4-10(b)に示される半径 r_1 、表面温度 T_1 のナノ粒子が埋め込まれた系の温度分布と等価である。以上の考察より、本項では熱伝導方程式とボルツマン輸送方程式を用いて、ナノ粒子が埋め込まれた系の熱輸送を議論し、加熱領域が熱伝導率に与える影響を考察する。

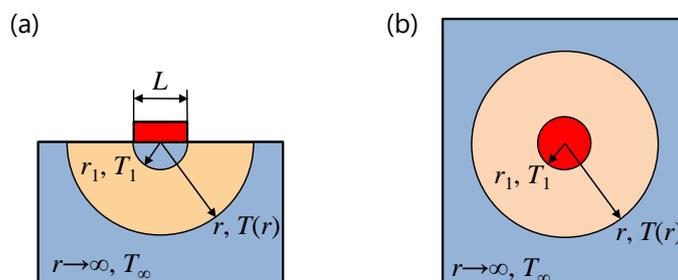


Figure 4-10: Schematic images of (a) temperature profile formed by a metal-dot heater on a substrate and (b) by a nanoparticle embedded in a sample.

はじめに熱伝導方程式を用いて図 4-11 に示されるような半径 r_1 の球面から r 方向に熱量 Q が散逸する系の熱流束と温度分布を議論する. 図 4-11 に示される系の定常状態の温度分布 $T(r)$ は式(4.12)に示される熱伝導方程式から求められる.

$$\alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T(t, r)}{\partial r} \right) = 0 \quad (4.12)$$

ここで α は熱拡散率であり, 定数だと仮定した. 境界条件, $T(r_1) = T_1, T(r \rightarrow \infty) = T_\infty$ を用いて r と T をそれぞれ無次元化 ($X = r/r_1, \Theta = \{T - T_1\} / \{T_\infty - T_1\}$) すると式(4.13)が得られる.

$$\frac{1}{X} \frac{\partial}{\partial X} \left(X^2 \frac{\partial \Theta}{\partial X} \right) = 0 \quad (4.13)$$

式(4.13)を解くと, 無次元温度 Θ と球表面の熱流束 q_1 は下記のように表される.

$$\Theta = 1 - \frac{1}{X} \quad (4.14)$$

$$q_1 = \frac{\kappa(T_1 - T_\infty)}{r_1} \quad (4.15)$$

式(4.14)より熱伝導方程式から求まる無次元温度 θ は無次元変位 X のみの変数であり, いかなる r_1 に対しても相似な温度分布を示すと分かる. そして式(4.15)に示されるように $r = r_1$ の球表面の熱流束は r_1 に反比例する. これらの温度分布や熱流束は Fourier の法則に基づいて求められたものであるため, r_1 がフォノン MFP よりも小さくなった場合のサイズ効果を表現できない.

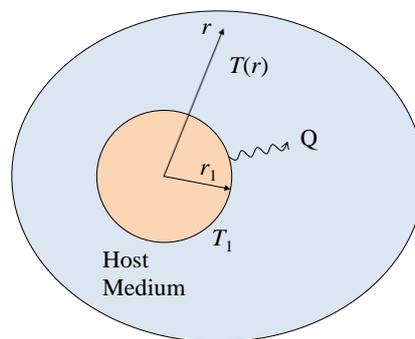


Figure 4-11: Schematic of thermal transport model based on heat diffusion equation. Thermal diffusion occurs from sphere with r_1 in radius and T_1 at the surface.

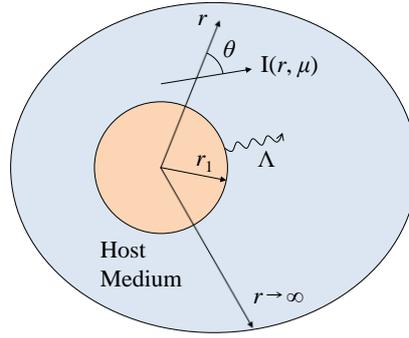


Figure 4-12: Schematic of thermal transport model based on the Boltzmann transport equation. Phonons with mean free path Λ are emitted from a sphere which has r_1 in radius.

続いて、図 4-11 と同様の系の熱流束を Chen の解析[102]を参考にボルツマン輸送方程式を用いて導く。図 4-12 に示されるように、半径 r_1 の領域から平均自由行程 Λ のフォノンが放出されて温度分布が形成されると考える。

はじめに、フォノンの放射強度 I は以下のように定義される[102].

$$I = \frac{1}{4\pi} \sum_s \int_{\omega} v_s f_{BE} \hbar \omega D(\omega) d\omega. \quad (4.16)$$

ここで s はフォノンの分枝、 v_s は群速度、 f_{BE} はボース・アインシュタイン分布、 $D(\omega)$ はフォノンの状態密度、 ω はフォノンの角振動数である。式(4.16)で定義されたフォノンの放射強度 I を用いて半径方向のエネルギー保存を考えると式(4.17)が導かれる。ただし局所放射束 Q_f は式(4.18)で、周囲から入射する放射束 Q_{ab} は式(4.19)で表され、 Ω を立体角、 $\mu = \cos\theta$ とし、 I_b を黒体放射強度とした。

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 Q_f) = \frac{1}{\Lambda} (4\pi I_b - Q_{ab}) \quad (4.17)$$

$$Q_f(r) = \int_{\Omega=4\pi} I(r, \mu) \mu d\Omega = 2\pi \int_{-1}^1 I(r, \mu) \mu d\mu \quad (4.18)$$

$$Q_{ab}(r) = \int_{\Omega=4\pi} I(r, \mu) d\Omega = 2\pi \int_{-1}^1 I(r, \mu) d\mu \quad (4.19)$$

支配方程式であるボルツマン輸送方程式は次の条件下で式(4.20)のように書ける.

- ・ 緩和時間近似を行う.
- ・ 簡単のため, フォノンに単一の平均自由行程 Λ を持ち周波数依存性がないと仮定. (測定対象にアモルファス材料も含むため簡略化したモデルで解析を行う.)
- ・ 式(4.21), 式(4.22)に示される拡散境界条件を仮定する. 半径 r_1 の位置の放射強度 I_1 と無限遠の放射強度 I_∞ は角度に依らない.

$$\mu \frac{\partial I}{\partial r} + \frac{1-\mu^2}{r} \frac{\partial I}{\partial \mu} = \frac{I-I_0}{\Lambda} \quad (4.20)$$

$$I(r_1, \mu \geq 0) = I_1 \quad (4.21)$$

$$I(r \rightarrow \infty, \mu) = I_\infty \quad (4.22)$$

これまでに求めた半径方向のエネルギー保存式(4.17)とボルツマン輸送方程式(4.20)の2つの式より, 式(4.23)に示される積分方程式が得られる[103].

$$\varphi(\zeta) = \frac{1}{2\zeta} \int_{\zeta_1}^{\infty} K(\zeta, z) \varphi(z) dz \quad (4.23)$$

ただし

$$\varphi(\zeta) = \frac{I_0(\zeta) - I_1}{I_\infty - I_1} \quad (4.24)$$

$$K(\zeta, z) = \left[E_1(|\zeta - z|) - E_1 \left\{ (\zeta^2 - \zeta_1^2)^{1/2} + (z^2 - \zeta_1^2)^{1/2} \right\} \right] z \quad (4.25)$$

$$E_1(x) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-xz}}{z} dz \quad (4.26)$$

とした. なお, $\zeta (= r/\Lambda)$ は半径をフォノン MFP で規格化した無次元数であり, $\zeta_1 = r_1/\Lambda$ である. 上記式を Viskanta と Crosbie[103]と同様に解くと, 粒子表面 ($r=r_1$)から周囲へ放出される熱流束 q_{bl} は式(4.27)で表される.

$$q_{bl} = \frac{\pi(I_e - I_\infty)Q(\zeta_1)}{\zeta_1^2 + (1/\varepsilon - 1)Q(\zeta_1)} \quad (4.27)$$

ただし, ε をフォノンの放射率, I_e は球表面の実行的なフォノン温度 T_e における放射強度, $Q(\zeta)$ を

$$Q(\zeta) = \frac{\tau^2 Q_f(\zeta)}{F_1 - F_\infty} \quad (4.28)$$

である。なお F_1, F_∞ はそれぞれ $r = r_1, r \rightarrow \infty$ の位置の射度(radiosity)である。式(4.27)は比熱 C と群速度 v を用いて式(4.29)のように表現できる。

$$q_{\text{bl}} = \frac{Cv(T_e - T_\infty)Q(\zeta_1)/4}{\zeta_1^2 + (1/\varepsilon - 1)Q(\zeta_1)} \quad (4.29)$$

実行的な熱伝導率 κ_{eff} を導入すると、ボルツマン輸送方程式より求まる $r = r_1$ の熱流束 q_{bl} と κ_{eff} の関係は以下のように表される。

$$q_{\text{bl}} = \frac{\kappa_{\text{eff}}(T_e - T_\infty)}{r_1} \quad (4.30)$$

Fourier の法則より求まる $r=r_1$ の熱流束 q_{fl} と熱伝導率 κ_f の関係は式(4.31)で表せる。

$$q_{\text{fl}} = \frac{\kappa_f(T_e - T_\infty)}{r_1} = \frac{Cv(T_e - T_\infty)}{3\tau_1} \quad (4.31)$$

式(4.30)と式(4.31)を用いて熱伝導率比 $\kappa_{\text{eff}}/\kappa_f$ を表すと、 $1/\varepsilon \ll 1$ の場合には

$$\frac{\kappa_{\text{eff}}}{\kappa_f} = \frac{q_{\text{bl}}}{q_{\text{fl}}} \approx \frac{3Q(\zeta_1)}{4\zeta_1} \quad (4.32)$$

$$Q(\zeta_1) \approx \frac{\zeta_1^2}{3\zeta_1/4 + 1} \quad (4.33)$$

$$\frac{\kappa_{\text{eff}}}{\kappa_f} = \frac{3\zeta_1/4}{3\zeta_1/4 + 1} \quad (4.34)$$

である。Fourier の法則で考えた場合には、熱伝導率は粒子サイズパラメーター $\zeta_1 (=r_1/\Lambda)$ に対して独立であるが、式(4.34)のようにボルツマン輸送方程式を用いて考えると、図 4-13 に示されるように熱伝導率は ζ_1 によって変化する。これまでの議論により、フォノン MFP より小さな領域を加熱・測定した際の有効熱伝導率 κ_{eff} の減少が説明できた。

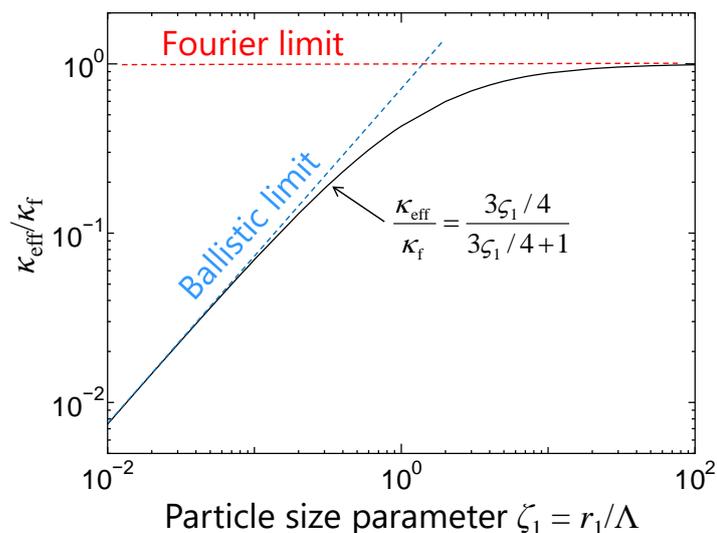


Figure 4-13: Relation between thermal conductivity ratio and particle size parameter. Thermal conductivity based on Fourier's law (dashed red line) is independent on particle size. On the other hand, thermal conductivity based on the Boltzmann transport equation (solid line) is suppressed with decreasing particle size parameter ζ_1 .

4.4 結果と考察

4.4.1 測定結果とその解析

はじめに、TDTRを用いてGNIのみを加熱・測温し、その粒子の熱緩和から基板の熱伝導率を求めた。TDTRによって測定した緩和波形とフィッティング結果の一例を図4-14に示す。フィッティングより得られたGNIとFused Quartz, Crystal QuartzならびにSapphire間の界面熱コンダクタンスはそれぞれ $82 \pm 14 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$, $93 \pm 17 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$, $110 \pm 26 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ である。それらの値がGNIのサイズや接地面直径に依らないことから、異なる温度でアニールを行ってもGNIと基板が同様の熱的接触をしていると考えられる。本実験で測定された基板の熱伝導率をバルク材料の熱伝導率 ($\kappa_{\text{Quartz}} = 1.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\kappa_{\text{Crystal}} = 9.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\kappa_{\text{Sap}} = 36 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)で規格化した値と、GNIの接地面直径の関係を図4-15に示す。図に示されるように、接地面直径が平均自由行程よりも小さくなった場合に熱伝導率のサイズ効果が観測され、準弾道熱伝導の測定に成功した。

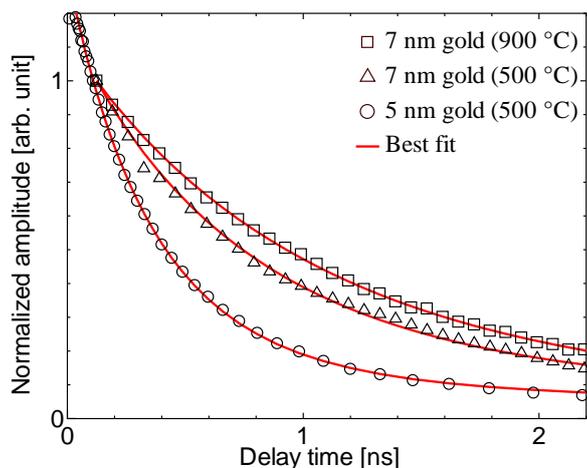


Figure 4-14: Amplitude signals of the TDTR measurement and fitted curves for GNIs on Sapphire substrates formed by Au films (5 or 7 nm) annealed at 500 and 900°C. Amplitude signals are averaged over three different measurements and normalized by the amplitude signal at 100 ps.

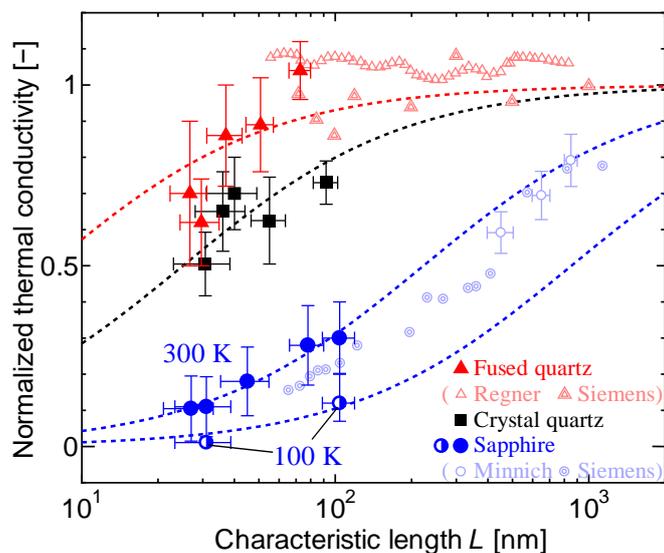


Figure 4-15: Normalized thermal conductivity of Fused Quartz (triangle), Crystal Quartz (square), and Sapphire (circle) as a function of contact diameter between GNIs and substrates. The dashed lines represent the best-fit solution of BTE. Open triangles and open circles are the values reported by Regner[64] *et al.* and Minnich[91], respectively. Double triangle and double circles are the normalized thermal conductivity reconstructed by using ζ_1 values reported by Siemens[90] *et al.* through Chen's model.

図 4-15 に示される熱伝導率サイズ効果からフォノン MFP を算出するために、式(4.34)の粒子サイズパラメーター ζ_1 のみを変数として実験値とフィッティングを行った。結晶体のフォノン平均自由行程はモードごとに異なるが、今回はアモルファス材料の熱伝導率サイズ効果も考慮しているため単一の平均自由行程のフォノンのみを考慮したモデルを用いている。その結果を図 4-15 に破線で示す。図から理解できるように、Sapphire の熱伝導率サイズ効果とボルツマン輸送方程式(BTE)による解析解が良く一致していることがわかる。また、BTE の解析結果は今回の実験結果のみならず Minnich[99]や Siemens[90]の実験値とも良く一致している。そしてフィッティングから Fused Quartz, Crystal Quartz および Sapphire のフォノン平均自由行程はそれぞれ 3.5 nm, 9.4 nm, 84 nm と求まった。本測定より求まった Sapphire の平均自由行程は Siemens らが測定を行ったフォノン MFP(120nm[90])と良い一致を示していることから、本研究で開発した MFP 測定手法が妥当な計測法であると言える。

さらに測定を検証するために 100 K における Sapphire の平均自由行程測定を行った。その結果、Sapphire の熱伝導率は室温と比較して強いサイズ効果を持ち、その平均自由行程は 320 nm であった。熱伝導率が概ね T^{-1} の温度依存性を示すことから、100 K でのフォノン MFP は室温の 3 倍程度($\Lambda_{\text{Sap.}} \sim 250$ nm)になると予想される。実験によって得られた値 320 nm は室温の 4 倍程度であるが、Sapphire の高いデバイ温度(1040 K)から予想される高温側にあるであろう熱伝導率のピーク位置と、低温における比熱の減少を考えると妥当な値だと言える。

本研究で開発した手法を用いて Fused Quartz の熱伝導率サイズ効果の測定が可能になり、およそ 3.5 nm という短い MFP が測定された。Siemens ら[90]の測定では測定のエラーが大きいために加えて熱伝導率の測定領域が 65 nm 程度であったため明確なサイズ効果は見られなかった。それは Regner ら[64]の測定も同様であり、彼らの最小測定領域は 60 nm 程度であるため Fused Quartz のサイズ効果は測定されなかった。本研究ではそれらの測定領域よりも更に小さな測定領域 (~ 27 nm)が実現されており、Fused Quartz の熱伝導率サイズ効果の測定が可能になった。この Fused Quartz の熱伝導率サイズ効果について注目すべき点は Crystal Quartz や Sapphire と異なり、BTE の熱伝導率サイズ効果よりも実験値のサイズ効果が強い点である。ここで行った BTE 解析は単一のフォノン MFP を仮定したため、フォノンのモードごとに異なる平均自由行程を持つ場

合よりもサイズ効果が大きい。しかし、本研究で測定された Fused Quartz のサイズ効果は、接地面直径が 80 nm 程度ではバルクの熱伝導率程度であり 30 nm 程度で熱伝導率が大幅に減少したように、BTE の解析解よりも強いサイズ依存性を示した。

4.4.2 アモルファス材料の熱伝導率サイズ効果

Allen と Feldman の数値解析[104]–[106]によってアモルファス材料にも熱を伝播する低周波数の振動モードが存在していると明らかになった。彼らは平面波状に熱を伝播する振動モードを *propagon*, 短距離のランダムウォークによって熱エネルギーを輸送する振動モードを *diffuson* と名付け、アモルファス材料の熱伝導率 κ_{AF} をそれぞれの和 $\kappa_{AF} = \kappa_{prop} + \kappa_{diff}$ で定義した。そして、アモルファス材料も *propagon* の散乱によって熱伝導率のサイズ効果を持つと知られており、実験と計算の両方から議論されている[64], [107]。Larkin ら[107]はアモルファス Si とアモルファス SiO₂ の熱伝導率サイズ効果について数値計算を行って、それぞれの振動モードの中で緩和時間が ω^{-2} (ω : 振動モードの角周波数)に従うモードがサイズ効果を引き起こすと仮定して実験値と比較を行った。その結果、アモルファス Si の熱伝導率がサイズ効果を持つことは説明できたが、アモルファス材料の強い熱伝導率サイズ依存性については説明できていない。それに加えて、アモルファス Si の作製方法によって熱伝導率の温度依存性に *plateau* が観測される場合や全く *plateau* がない場合が報告されているが、計算ではそれを十分に説明できていない[108][109]。これは実際の原子構造を計算系で再現できていないためと思われる。

Larkin ら[107]の研究では、アモルファス SiO₂ における *propagon* の熱伝導率への寄与が 6%程度であると報告されており、SiO₂ の熱伝導率はサイズ依存性を持たないと結論付けられている。しかしながら、アモルファス SiO₂ の熱伝導率もアモルファス Si と同様に作製方法によって異なり、その効果は *void* による体積の減少のみでは説明できないと報告されている[110]。現在の数値計算ではこの効果が説明できないため、アモルファス材料の原子構造を正確に理解して熱伝導率を評価する必要があると考えられる。このようなアモルファス材料の熱伝導現象の解明に本研究で測定されたアモルファス SiO₂ サイズ効果が貢献することを期待している。

4.5 4章のまとめ

第4章では低熱伝導材料のフォノン平均自由行程の測定を可能にするために、時間領域サーモリフレクタンス法と金ナノアイランドを用いて従来の手法より小さな領域における熱伝導率のサイズ効果の測定を試みた。はじめに、金ナノアイランドをアモルファス SiO_2 、単結晶 SiO_2 とSapphire基板上に成膜し、金の蒸着量とアニール温度を調節することで金ナノアイランドと基板の接地面直径がおおよそ25~100 nmの範囲で制御可能であると示した。そして、対象基板上の金ナノアイランドに対して時間領域サーモリフレクタンス法を適用して、従来よりも小さな領域における熱伝導率のサイズ効果測定を実現した。さらに、ボルツマン輸送方程式により解かれた熱伝導率サイズ効果を用いて実験値を解析し、アモルファス SiO_2 、単結晶 SiO_2 およびSapphireのフォノン平均自由行程がそれぞれ3.5, 9.4, 84 nmであると示した。この結果から従来手法よりも小さな領域の熱伝導率測定が可能になり、低熱伝導材料の平均自由行程測定が実現されたと言える。また、本研究の測定によってアモルファス SiO_2 の熱伝導率もサイズ効果を示し、ボルツマン輸送方程式による解析解よりも強いサイズ依存性を持つことが明らかになった。この測定結果はアモルファス材料の熱伝導現象を理解する上で重要な知見であり、数値計算を用いた更なる解析が望まれる。

第5章

エピタキシャル Si ナノ構造のフォノン輸送解析

5.1 背景と目的

第1章で述べたように、エネルギーの有効利用に向けた排熱の利用を行う上で熱電変換素子への期待は大きい[43], [49], [111]. そして、その実用化には素子性能を表す無次元性能指数 ZT の向上が必須であり、そのためにはゼーベック係数・電気伝導率が大きく熱伝導率が小さい材料が望ましい. この性質を実現するために、従来は潜在的に熱電変換に適する物性を持つ Bi_2Te_3 [112]や PbTe [113]などの合金が素子に用いられてきた. しかし、そのような材料は希少金属や毒性を持つ材料であるため、コストや安全面の関係で熱電変換素子の使用は限られた用途のみに留まっている. これらの理由から Si のように安価かつ高い環境親和性を持つ材料を用いた高性能熱電変換素子の開発が望まれていが、バルク Si は高い熱伝導率 ($140 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)を持つため熱電変換には適した材料ではなかった.

近年まで熱電変換素子の性能は横ばいだったが、素子開発にナノテクノロジーが応用され始めた 1990 年ごろからその性能指数が急激に上昇した[114]-[117]. この性能向上は主にナノ構造化による熱伝導率の低減によって実現されており、ナノワイヤ・ナノポーラス・ナノメッシュなどのナノ加工を用いて高い熱電性能を示す構造体が報告されている[50], [118], [119]. これらの手法は既存材料の性能向上を可能にしたのみならず、Si のように高熱伝導率をもつ材料の熱電変換への利用を可能にした. 特に Si ナノ粒子の焼結体は高性能かつバルク体であるため実用化が期待されている[43]. Bux ら[50]は Si ウェハを数十 nm までボールミルで粉砕した後に焼結することで熱伝導率の低減を実現し、バルク材料の $ZT = 0.2$ から $ZT = 0.7$ (1000°C)まで向上させることに成功した. そして、Miura ら[120]はボールミルを用いた焼結体よりも小さな結晶粒界を実現するために、プラズマ CVD で合成された平均粒径 6 nm の Si ナノ粒子を用いて焼結体を作製し、 $ZT = 0.6$ (800°C)まで迫っている.

これまでに説明した様に焼結体はバルク体の作製に適する手法であるが、さらなる性能向上を実現するためには焼結プロセスで発生する結晶粒の成長や不純物の混入、界面構造の制御などに課題がある。そのため、結晶粒のサイズや界面構造を正確に制御して熱伝導率をさらに低減させる手法が必要とされていた。これらの課題を解決するために Nakamura ら[121]はナノサイズの Si 粒子と、それを覆う極薄のアモルファス SiO₂ によって構成されるエピタキシャル Si ナノ多結晶構造(SiNC)を開発し、Si の熱伝導率をバルク材料の値と比較して 1/150 以下に低減できると報告している。しかしながら、彼らが開発した SiNC (1 Wm⁻¹K⁻¹ 以下)がなぜアモルファス Si (~2 Wm⁻¹K⁻¹)よりも低熱伝導率を有するのかについては不明な点が多い。例えば、SiNC を構成する Si ナノ粒子と極薄酸化膜がフォノンの干渉性[122]を引き起こし、熱伝導率が低減されている可能性がある。そして、近年の数値計算によって結晶・アモルファス複合構造が単純なアモルファス構造よりも低い熱伝導率を持つと報告されており[123]、SiNC も同様の効果で熱伝導率が低減されているとも考えられる。

以上を踏まえて、本研究ではエピタキシャル Si ナノ構造体の熱伝導率を時間領域サーモフレクタンズ法で測定し、Atomistic Green's Function 法と第一原理計算に基づいたフォノン気体モデルを用いて SiNC の熱伝導率低減のメカニズム解明を目指した。

5.2 試料作製

本研究で測定した SiNC の詳細な作製手法は Nakamura ら[121]によって報告されているため、ここではその概略のみを説明する。はじめに Si(110)ウェハを化学洗浄した後にベース圧力 1×10^{-8} Pa の Molecular Beam Epitaxy (MBE)チャンバー内で数時間アニール処理(500°C)し degas を行う。その後、500°C、酸素分圧 2×10^{-4} Pa、10 分間の条件下 Si 基板表面を酸化させて、Si の表面に極薄酸化膜を形成する。同一の条件で Si ウェハ上に形成された極薄酸化膜の厚さは Reflectance Difference Spectroscopy や X-ray Photoelectron Spectroscopy で測定されており、どちらの測定でも極薄酸化膜厚さは 0.3 nm 程度だと報告されている[124], [125]。従って、SiNC の極薄酸化膜の厚さも 0.3 nm 程度であると考えられる。続いて、作製された極薄酸化膜上に Si を成膜する。成膜の初期段階には Si と反応した極薄酸化膜の一部が気体になり(SiO₂+Si→2SiO↑)、除去されて直径 1 nm 以下

のナノウィンドウが高い密度 ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)で形成される。その後、ナノウィンドウを核として Si 基板から Si がエピタキシャル成長し、下地の Si 基板と同様の結晶方位を持つ高密度 Si ナノ粒子が形成される。これら①極薄酸化膜の形成、②ナノウィンドウの形成、③Si ナノ粒子の成長の①～③プロセスを繰り返し行うことで SiNC が形成される。

本研究で測定した SiNC[121]の情報を表 5-1 に示す。測定を行った SiNC は Si ナノ粒子の形状が球状であり直径が 3 nm, 5 nm の試料と、粒子形状がドーム状 (横 40 nm, 縦 13 nm)の試料である。図 5-1 に 5 nmNC (粒径 5 nm の SiNC)の透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)より得られた断面図を示す。図中の右上に示される高倍率像から分かる通り、Si 基板上に SiNC が成膜されており SiNC が平均粒径 5 nm の Si ナノ粒子で構成されていると確認できる。そして、極薄酸化膜の高倍率 TEM 像や結晶方位に関する情報は参考文献[121]に記されている。

Table 5-1: Grain size, thickness and stacking number of SiNC.. Si nanodots are formed 13 times or 24 times in order to fabricate SiNC structure. Average grain size and film thickness are obtained by scanning tunneling microscopy and transmission electron microscopy.

Sample name	Grain size [nm]	Thickness [nm]	Stacking number
3 nmNC	3 (sphere)	20 ± 2.2	13
5 nmNC	5 (sphere)	58 ± 2.3	24
40 nmNC	Dome shape Width: 40, Height: 13	109 ± 6.8	13

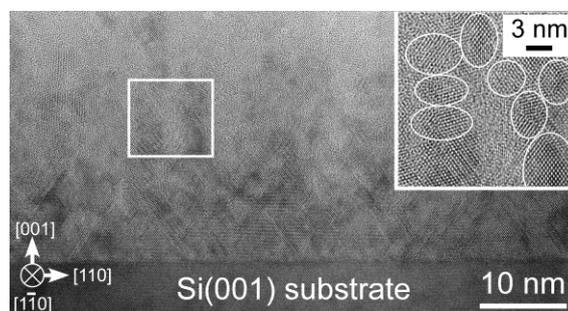


Figure 5-1: Cross-sectional view of 5 nm NC sample observed with high resolution transmission electron microscope. The inset is an enlarged image of solid rectangular mark region.

5.3 熱伝導率測定

本節では TDTR を用いた SiNC の熱伝導率測定の測定条件や手順, 測定結果について報告を行う. 図 5-2 に TDTR 測定の概要を示す. SiNC は Al 薄膜で覆われ, その表面の熱緩和より SiNC の熱伝導率が測定される.

5.3.1 測定試料の感度計算

はじめに SiNC の熱伝導率測定が可能かどうか判断するために, 3.2.2 項述べた感度計算を行った. 測定が一番困難であると予想される粒径が 3 nm の SiNC に対して行った感度計算結果を図 5-3 に示す. なお計算には表 5-2 に示される物性値を用いた.

図 5-3 に示されるように Al の膜厚 d_{Al} を除くと SiNC の熱伝導率 κ_{SiNC} の感度が最も大きいため, κ_{SiNC} の TDTR 測定は可能である. しかしながら, 図中に水色で示される Al と SiNC の界面熱コンダクタンス $G_{Al/SiNC}$ の感度も無視できない大きさであり, その感度波形の形状が κ_{SiNC} と類似しているため, フィッティング作業において $G_{Al/SiNC}$ と κ_{SiNC} を切り分けて求めることができない. そのため, $G_{Al/SiNC}$ の値をあらかじめ正確に知る必要がある. 本研究では予備測定として Al/自然酸化膜/Si 基板の TDTR 測定を行って Al/SiNC 界面の熱コンダクタンスを見積もった.

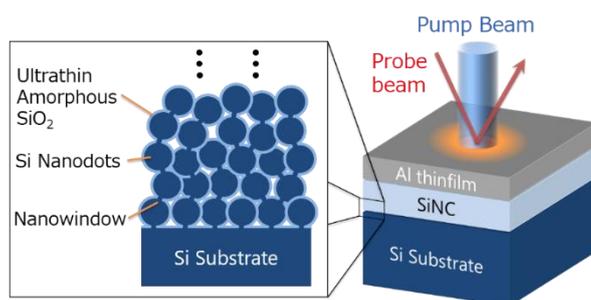


Figure 5-2: Schematic image of epitaxial Si nanocrystal (SiNC) and TDTR measurement. Si nanodots are epitaxially grown from Si substrate with identical crystal orientation through ultrasmall nanowindow. Si nanodots are separated by ultrathin amorphous SiO₂ shell. The SiNC thin film is covered by Al film (~ 100 nm thick) transducer for TDTR measurement.

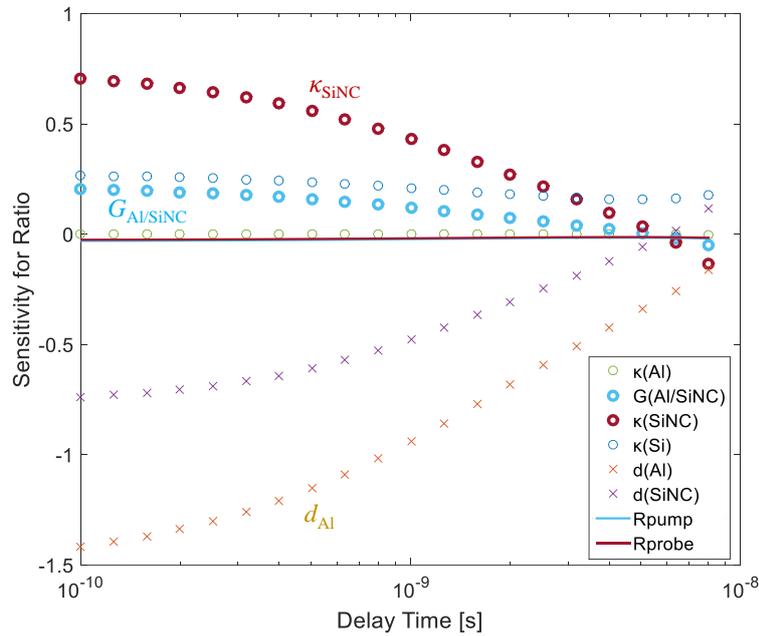


Figure 5-3: Sensitivity calculation of SiNC with 3 nm nanocrystal. Calculation conditions are shown in Table 5-2. κ , G , d and R represent thermal conductivity, thermal boundary conductance, thickness of thin film and radius of the laser, respectively.

Table 5-2: Calculation conditions for sensitivity of SiNC with 3 nm nanocrystals, as shown in Fig. 5-3. The radius of pump and probe is 10 μm . Thermal boundary conductance between Al and Si is $150 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ in this calculation.

Sample name	Al	SiNC	Si
Thermal conductivity, κ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	200	1.0	140
Volumetric heat capacity, ρc [MJm^{-3}]	2.42	1.602	1.602
Thickness of film, d [nm]	100	20	Inf.

Landauer の式を用いて界面熱コンダクタンスを考えると、界面近傍のみのフォノン輸送が熱コンダクタンスに影響するため、フォノンの緩和時間や平均自由行程は関与しない。そのため、ナノ構造に伴う代表長さの減少によって試料に熱伝導率のサイズ効果が観測されたとしても、測定される界面熱コンダクタンスには影響がないと考えられる。低温度領域で TDTR 測定を行うと、測定レーザー径がフォノン平均自由行程よりも小さいために熱伝導率のサイズ効果が観測されるが、界面熱コンダクタンスは一定の値を示す[67], [91]ことから上述の議論が妥当であると言える。そして、SiNC の粒径は最小で 3 nm と極小ではあるが、結晶格子のユニットセルより十分に大きいためフォノンの分散関係はバルク Si と同等であると考えられる。加えて SiNC の表面は自然酸化膜で覆われているため、表面が自然酸化されている Si 基板と Al の界面熱コンダクタンスは $G_{Al/SiNC}$ を推定する上で最適である。以上の考察より、Al/自然酸化膜/SiNC 界面と Al/自然酸化膜/Si 界面の熱コンダクタンスは同程度であると予想される。

5.3.2 熱伝導率測定結果

本項では TDTR より得られた参照試料の測定結果と、SiNC の熱伝導率について報告を行う。はじめに、図 5-4(a)に Al と自然酸化皮膜に覆われた Si の界面熱コンダクタンス $G_{Al/Si}$ の値を、図 5-4(b)に Si の熱伝導率を示す。Al/自然酸化膜/Si 界面の熱コンダクタンス $G_{Al/Si}$ は室温でおおよそ $150 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ であり、既報の値[126]と一致した。また、フッ化水素を用いて酸化膜を除去した Si と Al の熱コンダクタンス $350 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ より低い値を示すが[91]、フォノン比熱減少に由来する温度依存性は良い一致を示している。そして、図 5-4(b)に示される熱伝導率はバルク Si よりも低い値を示した。これは TDTR 測定の時間および空間のスケールが原因であり、高周波変調に由来する熱浸透深さの減少と Si のフォノン平均自由行程より小さなレーザー系が、測定される熱伝導率のサイズ効果を引き起こしている。

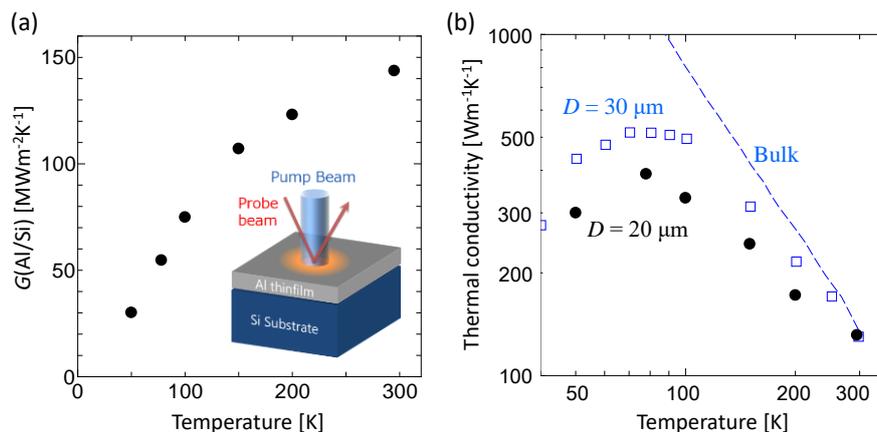


Figure 5-4: Results of TDTR measurement from Al/Si reference sample. (a) Thermal boundary conductance G between Al and Si with native oxide and (b) thermal conductivity of Si covered by native oxide (black) as a function of temperature. Open squares and dashed line represent thermal conductivity of Si measured by TDTR[91] and bulk Si[127], respectively.

続いて、SiNCの室温におけるTDTR波形と、予備測定で求めた $G_{\text{Al/Si}}$ を用いて行ったフィッティングの結果を図5-5に示す。図より3 nm, 5 nm および40 nmのSiNCの試料全てにおいて実験値とモデル計算が良く一致していると分かる。これらの測定より得られたSiNCの熱伝導率を図5-6に示す。粒子直径5 nm, 3 nmのSiNCの熱伝導率が全温度域においてアモルファスSiよりも低い熱伝導率を示している。さらに粒子径3 nmのSiNCの熱伝導率はアモルファス SiO_2 よりも熱伝導率が低い。これは室温下で行われた既報の研究結果と一致し、今回の測定で低温度領域においてもSiNC構造体が熱伝導率低減に非常に有用だと明らかになった[128]。また、SiNCの熱伝導率の特徴的な点として、すべての試料の温度依存性が同一である点が挙げられる。この結果より、SiNCの熱伝導率の温度依存性は粒子サイズに依らず、SiNCの低熱伝導率とその温度依存性は極薄酸化膜によって決定づけられていると予想される。また、温度依存性が粒径に依存しないことから、近年盛んに議論されているフォノンの干渉性[122]は観測されていないと言える。従って、干渉性はSiNCの低い熱伝導率を実現する要因ではないと示された。

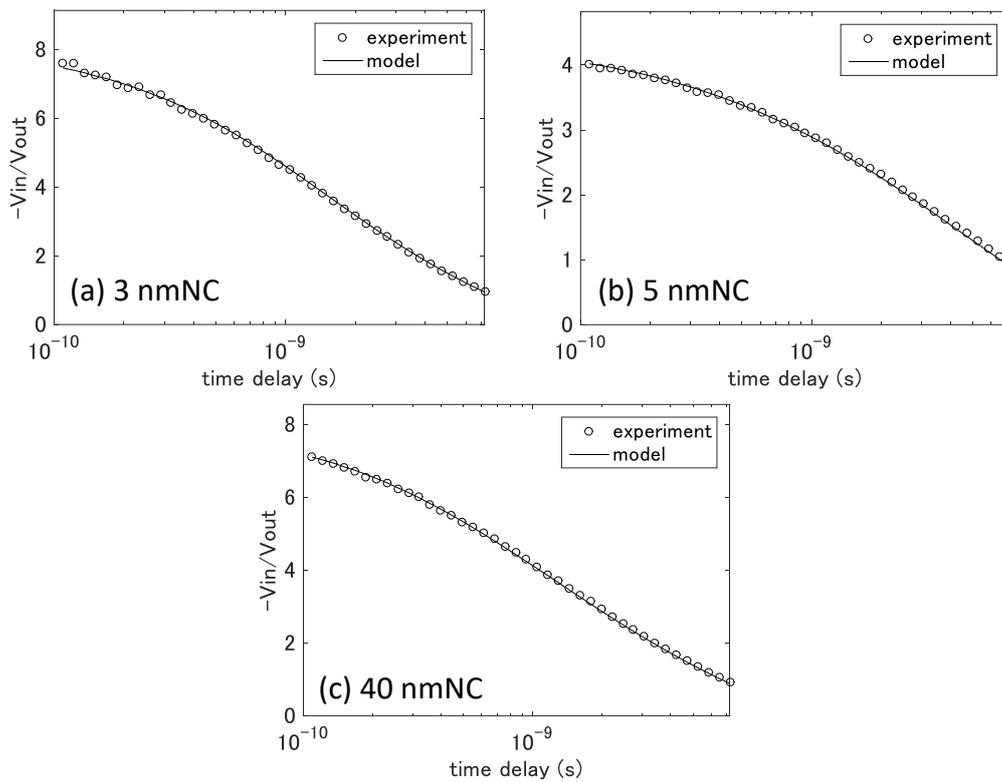


Figure 5-5: TDTR data and fitting results of (a) 3 nm, (b) 5 nm, and (c) 40 nm SiNC at room temperature. Circles and lines represent experimental data and best fit curves, respectively.

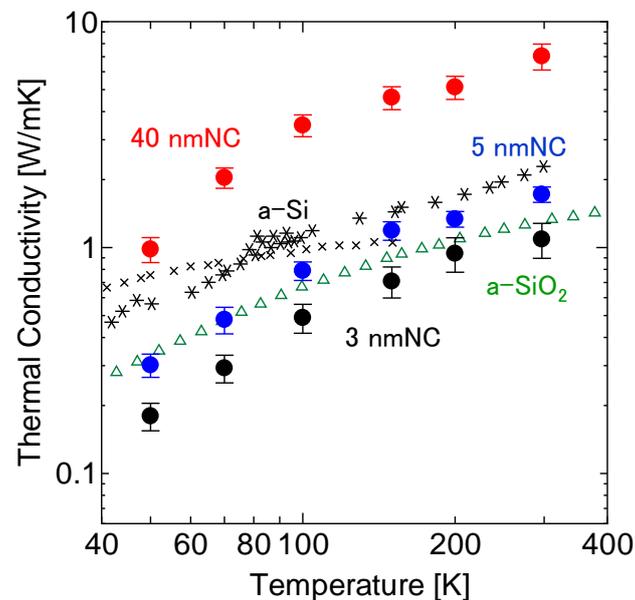


Figure 5-6: Thermal conductivity of 3 nmNC (black), 5 nmNC (blue) and 40 nmNC (red) as a function of temperature. a-Si (amorphous Si)[51], [108] and a-SiO₂ (amorphous SiO₂)[129] values are plotted for comparison.

5.4 ナノ構造による熱伝導率低減の評価

5.4.1 フォノン気体モデル

SiNC の熱伝導率を評価するために、第一原理計算で求められたフォノン物性を用いて熱伝導率を計算した。フォノン気体モデルは以下のように表される。

$$\kappa = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{k},s} C_s v_s^2 \tau_s, \quad (5.1)$$

ここで V は体積, s はフォノンの分枝, \mathbf{k} は波数ベクトル, C_s フォノン比熱, v_s はフォノンの群速度であり τ_s はフォノンの緩和時間である。

式(5.1)のフォノン輸送特性(C_s, v_s, τ_s)には第一原理計算より得られた値を用いた。第1ブリルアンゾーンを $30 \times 30 \times 30$ の \mathbf{k} ベクトルメッシュで区切って求められたフォノンの非調和性に由来するフォノンの緩和時間 $\tau_{s,a}$ を図 5-7(a)に、第一原理計算より得られた $C_s, v_s, \tau_{s,a}$ を用いて計算されたバルク Si の熱伝導率を図 5-7(b)に示す。図に示されるように計算された Si の熱伝導率は Slack[130]によって測定された熱伝導率とよく一致する。このフォノンの非調和性に由来する緩和時間 $\tau_{s,a}$ と極薄酸化膜に由来するフォノンの緩和時間 $\tau_{s,bdy}$ を Matthiessen 則[10]に基づいて足し合わせて、SiNC のフォノンの緩和時間 τ_s を得る ($\tau_s^{-1} = \tau_{s,a}^{-1} + \tau_{s,bdy}^{-1}$)。

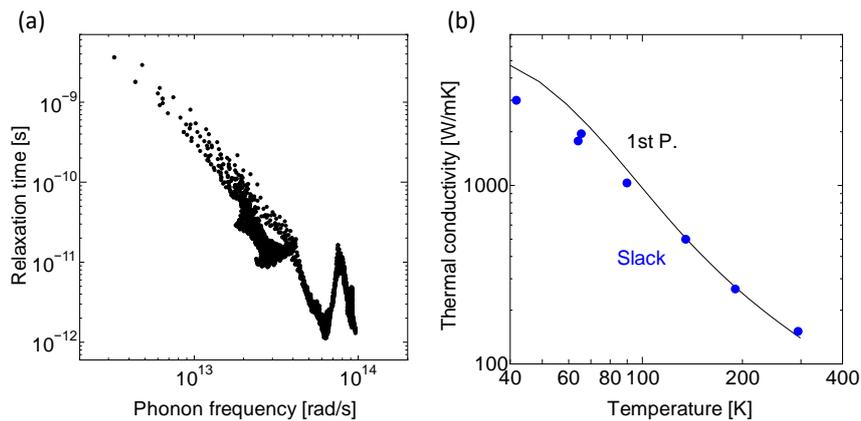


Figure 5-7: (a) Relaxation time for phonon calculated by first principle calculation. (b) Thermal conductivity based on phonon gas model with phonon transport properties calculated by first principle calculation. Calculated values agree with Slack's experimental value[130] of bulk Si (solid line).

5.4.2 極薄酸化膜のフォノンの透過確率

直径 D_{nc} のナノ粒子で構成される多結晶体の界面散乱には、散乱頻度を $\tau_{s, \text{bdy}}^{-1} = v/D_{nc}$ とおく Casimir limit が良く用いられる[131]. しかし、粒径のみがパラメーターである v/D_{nc} は、粒子同士の界面熱抵抗を考慮していないため、実際の構造体の熱伝導率を再現しない. また、熱伝導率の温度依存性を議論する際には界面のフォノン透過確率の周波数依存性が重要だと分かってきたが[56], Casimir limit では散乱頻度のフォノン周波数依存性を考慮していない.

以上を踏まえて、本研究では SiNC の熱伝導率を正確に議論するために Atomistic Green's Function (AGF)法を用いて極薄酸化膜のフォノン透過確率を計算し、ナノ構造体の界面に由来する散乱頻度 $\tau_{s, \text{bdy}}^{-1}$ を求めた. AGF 法の詳細は参考文献[24][132]で述べられているが、簡単に説明すると AGF 法とは調和近似かつ平面波近似されたリードのグリーン関数を用いてリードに挟まれたデバイス層の透過率を数学的に求める手法である. AGF 法は計算コストが小さくフォノンの弾道輸送をよく再現するため、界面の熱輸送評価によく用いられる. 一方で、非調和性を考慮していないため適用する系に対して注意が必要である.

AGF 法を用いてフォノン透過確率を計算した系は、図 5-8(a)に示される 2.172×2.172 nm の断面積をもつ Si のリードに挟まれた 0.716 nm および 0.358 nm の SiO_2 薄膜である. SiNC 構造体の極薄酸化膜は、今回計測した試料の酸化条件では 0.3 nm 程度と見積もられているが[121], 比較のために 0.7 nm 程度の厚めの酸化膜のフォノン透過関数も求めた. アモルファス SiO_2 薄膜は、はじめに β -cristobalite 構造を持つ SiO_2 薄膜を計算セルに作製した後に 300°C のアニール処理で構造緩和されて得られる. 計算セルの x - y 方向には周期境界条件が掛けられており、Si および O のポテンシャルには Munetoh ら[133]によって報告された Si/O Tersoff potential を用いた. また、フォノン透過確率の計算には第 1 ブリルアンゾーンを $(k_x=10, k_y=10)$ のメッシュで分割して求められたフォノン分散関係を用いた.

上述の条件下で計算されたフォノン透過確率 $t(\omega)$ を図 5-8(b)に示す. AGF 法を用いて計算された膜厚 0.36 nm, 0.72 nm のフォノン等価確率に注目すると、 SiO_2 の厚さはフォノンの透過確率に影響を与えていない. これは SiO_2 自体の熱抵抗よりも SiO_2 と Si の界

面熱抵抗が大きいためであると考えられる。従って、第4章でアモルファス SiO_2 の熱伝導率サイズ効果について議論したが、ここではその影響はみられない。

Si/Si 界面等の同種材料間のフォノン透過確率 $t_{\text{int}}(\omega)$ には式(5.2)に示されるモデル[56]が広く用いられており、そのモデルを用いて周波数依存性が説明されている。

$$t_{\text{int}}(\omega) = \frac{1}{\gamma\omega/\omega_{\text{max}} + 1} \quad (5.2)$$

なお、 ω はフォノンの角周波数、 ω_{max} はフォノンの最大角周波数であり γ はフィッティングパラメーターである。AGF 計算で求めたフォノン透過確率に対して式(5.2)の γ をパラメーターとしてフィッティングを行った。その結果を図 5-8(b)に実線で示す。図に示されるように $\gamma = 7.45$ を入力した際に式(5.2)が AGF の透過確率を良く再現した。特に 8 THz 以下の低周波ではモデル式が AGF のフォノン透過確率をよく再現している。しかし、10 THz 付近では式(5.2)が滑らかに減少するのに対して AGF の透過確率はジャンプするといった異なる傾向を示している。これは AGF ではフォノンの分枝ごとの透過確率を考慮しているが、モデル式では分枝の区別をせずにフォノンの周波数のみで透過確率を決定しているためだと思われる。

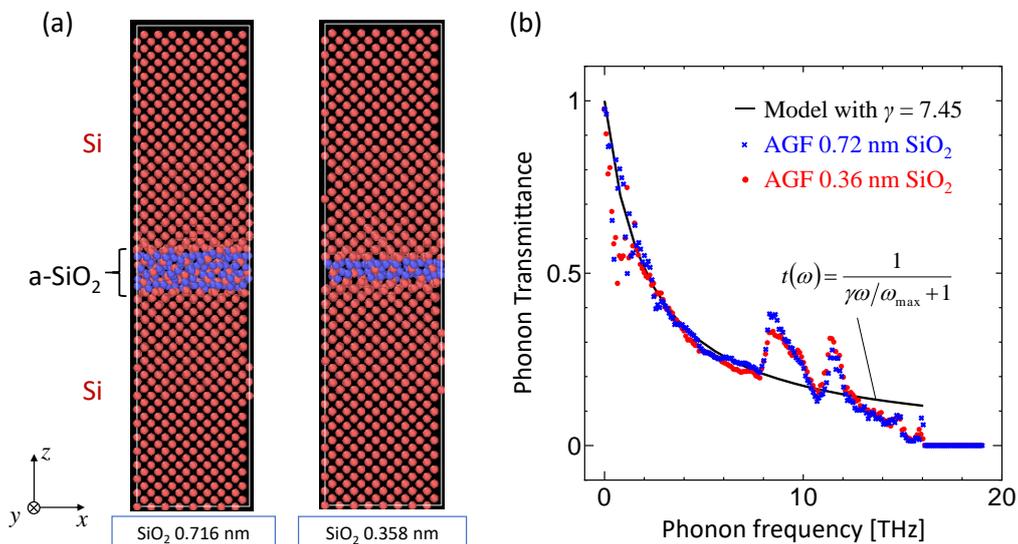


Figure 5-8: (a) Schematic illustration of simulation cell (red: S atoms, blue: O atoms) for AGF calculation and (b) phonon transmittance of SiO_2 thin film.

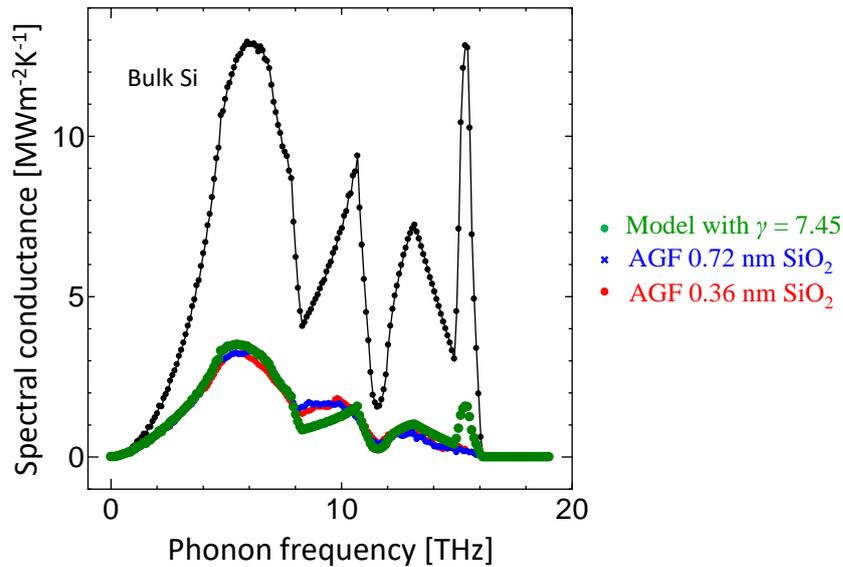


Figure 5-9: Spectral conductance of ultrathin SiO₂ calculated by AGF simulation. Green dots are calculated by Eq. (5.2) with $\gamma = 7.45$.

続いて、求められた透過確率が熱輸送にどのような影響を及ぼすか議論するために、それぞれの周波数におけるフォノンの熱コンダクタンスを計算した。その結果を図 5-9 に示す。酸化膜厚さ 0.716 nm および 0.358 nm のフォノン透過確率は同一形状をしているため、周波数ごとの熱コンダクタンスも極薄酸化膜の厚さ依存性が非常に小さい。また、 $\gamma=7.45$ を用いたモデル式の熱コンダクタンスも AGF の熱コンダクタンスと良い一致を示した。14~15 THz 付近の高周波領域ではモデル式と AGF の計算結果が乖離したが、高周波のフォノンは群速度が遅く緩和時間も小さいため熱伝導率への寄与は限定的である。

それぞれのフォノン透過確率が熱輸送に与える影響を調べるため、Landauer の式を用いて界面熱コンダクタンス G を求めた。 G は界面の温度差 ΔT と熱流束 q を用いて $G = q/\Delta T$ と表される。そのため、界面が存在せずに温度差がない場合には G は無限大になるはずである。一方で Landauer の式は温度差が存在する境界条件の下で熱抵抗を議論しているため、構造体のフォノン透過確率 t が 1 の場合においても界面熱コンダクタンスは無限大にならない。従って、界面のみの熱抵抗 G^{-1} を抽出するには、Landauer の式から求まる構造体の熱抵抗 σ^{-1} からフォノン透過確率が 1 の場合の熱抵抗 σ_a^{-1} を引いてやればよい。つまり $G^{-1} = \sigma^{-1} - \sigma_a^{-1}$ であるため

$$G = \frac{\sigma}{1 - \sigma / \sigma_a}, \quad (5.3)$$

と表せる。ただし

$$\sigma = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega \frac{\partial f_{BE}}{\partial T} v_x t, \quad (5.4)$$

$$\sigma_a = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega \frac{\partial f_{BE}}{\partial T} v_x, \quad (5.5)$$

とした。この式を用いて極薄酸化膜の界面熱コンダクタンスを見積もると、AGF で求められたフォノン透過確率を用いた場合には $330 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ であり、モデル式 ($\gamma = 7.45$) のフォノン透過確率では $345 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ である。先に述べたようにモデル式では高周波のフォノンが透過するため、AGF の結果と比較して熱コンダクタンスが高い。しかし本研究で最終的に議論する点は界面のみの熱輸送ではなくナノ構造体の熱伝導率であるため、この影響は限定的である。以上の理由から極薄酸化膜のフォノン透過率は $\gamma = 7.45$ の式(5.2)に従うとして議論を進める。

5.4.3 多結晶体のフォノン平均自由行程

Wang ら[56]はナノ多結晶体を図 5-10 に示される立方体の集合体とみなして、実行的な平均自由行程 $\Lambda_{\text{bdy}} (= v_s \tau_{s,\text{bdy}})$ を式(5.6)のように表現した。

$$\Lambda_{\text{bdy}}^{-1} = (1.12 D_h)^{-1} + \frac{4}{3} \left(\frac{t_{\text{int}}}{1 - t_{\text{int}}} D_v \right)^{-1} \quad (5.6)$$

なお、 D_h は温度勾配に対して垂直な方向のナノ粒子サイズ、 D_v は温度勾配と同一の方向のナノ粒子サイズであり、界面でフォノンが拡散反射されることを仮定した。式(5.6) は直径 D_h のナノワイヤの解析解 Λ_{NW} と、界面の周期が D_v で界面のフォノン透過確率が t_{int} の超格子の解析解 Λ_{SL} を Matthiessen 則で足し合わせたものである。ここで、それぞれの界面散乱を Matthiessen 則に基づいて足し合わせて良いのかといった疑問が生じる。Hori ら[134]が行った ray tracing 解析によると、粒子サイズが均一であれば図 5-10 に示される構造体の平均自由行程は Λ_{NW} と Λ_{SL} の足し合わせよりも小さくなるが、粒径の分散を考慮すると式(5.6)と同様の平均自由行程を持つと報告されている。本研究で測定した SiNC は最も粒径が小さいもので $3.1 \pm 0.6 \text{ nm}$ の粒子分布を持っているため、式

(5.6)を用いて平均自由行程を推定しても良いと考えられる。

続いて、界面の透過確率 t_{int} は既に AGF によって求められているため、フォノンが界面でどのように散乱されるかが議論の対象になる。フォノンの鏡面性は一般に原子レベルに平滑な界面においても界面の鏡面性は拡散反射に近く、入射角に関係なくランダムに反射されると報告されている[56][134]。鏡面性を表すパラメータ p_{sp} はモデル式 $p_{\text{sp}} = \exp[-(16\pi^2 R_{\text{RMS}}^2)/\lambda^2]$ で表されている[135]。 p_{sp} が 1 であれば鏡面反射であり、0 であれば拡散反射である。ただし、 R_{RMS} は界面の RMS 粗さ、 λ はフォノンの波長である。界面の表面粗さが 1 nm 程度でも、フォノンの波長が非常に長い場合以外には、 p の値は拡散反射の条件になる。加えて、式(5.6)で熱伝導率を決定する支配的な要因は超格子構造のフォノン散乱であり、界面のフォノン透過確率 t_{int} である。従って、界面の鏡面性が熱伝導率へ与える影響度は低いため、本研究ではフォノンは界面で拡散反射されるとして取り扱い、式(5.6)と AGF より求まる t_{int} を用いて SiNC の熱伝導率を見積もった。

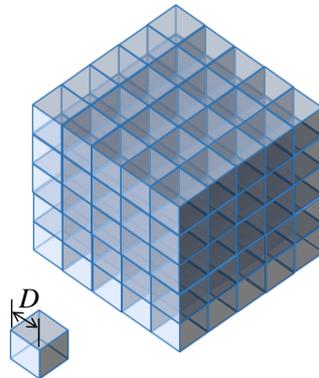


Figure 5-10: Schematic image of polycrystalline nanostructure with grain size D ($=D_v = D_h$) in Eq. (5.6). Polycrystalline nanostructure is assumed to be simple cubic interfaces.

5.4.4 実験値との比較

これまでに議論した極薄酸化膜の透過確率を用いて、フォノン気体モデルに基づいて SiNC の熱伝導率を計算した。そして、粒径が 3 nm, 5 nm および 40 nm の SiNC の熱伝導率の計算値と TDTR による測定値の比較を行った。その結果を図 5-11 に示す。粒径が 3 nm と 5 nm の SiNC に関しては、計算された熱伝導率は極薄酸化膜の透過関数と粒径および第一原理で得られたフォノン物性を用いて計算されており、フィッティングパラメータなしで実験値をよく再現している。これより SiNC 構造体による熱伝導率低

減は極薄酸化膜によって実現されていると示された。一方で粒径 40 nm の SiNC の熱伝導率では、計算結果が熱伝導率の減少を過大評価した。これは粒径 40 nm の SiNC の Si 粒子サイズが大きな分散を持っているためだと考えられる。Hori ら[134]の ray tracing 計算によると、多結晶体の粒径分散が大きくなるにつれて Λ_{bdy} が大きくなる傾向が示されており、前述の考察と一致する。これは粒子の平均サイズを粒子の個数分布より求めているためであり、粒子が占める体積で考えると直径の大きな粒子が占める割合は大きい。従ってその部分が熱を伝える経路になるため、熱伝導率が上昇するという直感的な理解と一致する。

図 5-11 に示されるように、計算結果・実験値問わずすべての SiNC の熱伝導率温度依存性が同一である。この計算と実験結果から、SiNC の熱伝導率温度依存性は粒径に依らず、極薄酸化膜の透過確率で決定されていると明らかになった。また、それに加えてフォノン気体モデルで SiNC の熱伝導率が再現可能であることから、本研究で測定を行った試料や温度域ではフォノンの干渉性の影響は見られない。そのため、SiNC 構造体のフォノンの干渉性に関して更に議論するためには試料の粒径と測定温度を増やし、フォノンの干渉性を加味した数値計算が必要である。

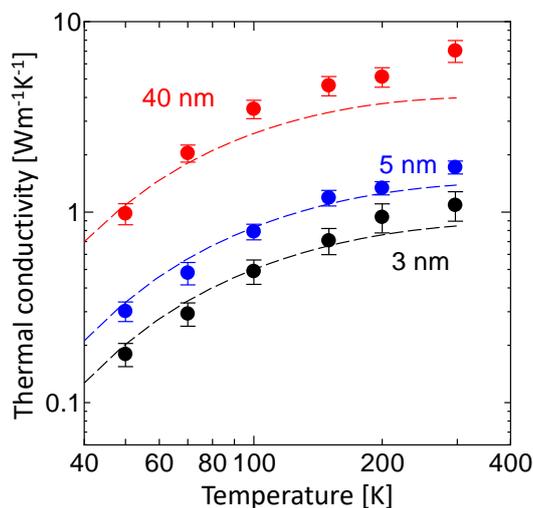


Figure 5-11: Thermal conductivity of 3 nm (black), 5 nm (blue) and 40 nm (red) SiNC as a function of temperature. Dashed lines represent calculated thermal conductivity based on phonon gas model with transmissivity of ultrathin SiO₂.

5.4.5 Cahill-Pohl の最小熱伝導率

SiNC の低熱伝導率を議論するために、Cahill と Pohl によって定義された最低熱伝導率(Minimum thermal conductivity, κ_{\min}) [108], [129], [136]を導入して実験値と比較する。彼らは固体材料が実現可能な最も低い熱伝導率 κ_{\min} を下記のように定義し、実験値と比較して κ_{\min} がアモルファス材料の熱伝導率を良く再現すると示した。ここでは簡単に κ_{\min} の導出を行う。

はじめに、すべての原子が独立振動子として振る舞って相互作用しないアインシュタインモデル[10]を考える。全ての原子が独立の振動子として振る舞う状態は、振動する原子が隣接する原子にのみエネルギーを受け渡してそれ以外の原子とは相互作用しない状態である。つまり、熱キャリアの平均自由行程は原子間距離の半分である。しかし、アインシュタインモデルでは結晶材料の低温の比熱を再現できないため、デバイモデルを導入する。従って、熱キャリアは個々の原子の振動ではなくフォノンであり、フォノンが独立振動子として振る舞う状態が最も熱伝導率の低い状態であると考えられる。これを實現するためには、フォノン平均自由行程はフォノンの波長の半分になり、フォノンの緩和時間は式(5.7)に示されるようにフォノン周波数の半分になる。

$$\tau_{\min}(\omega) = \frac{\pi}{\omega} \quad (5.7)$$

これを緩和時間とし、フォノン気体モデルに基づいて最小熱伝導率 κ_{\min} を考えると以下の式が得られる。

$$\kappa_{\min} = \frac{\pi}{3} \sum_s \int_{\omega} \hbar D_s \frac{\partial f_{BE}}{\partial T} v_s^2(\omega) d\omega \quad (5.8)$$

ここで D_s はフォノンの状態密度である。続いて上記式にデバイ近似を施すと

$$\kappa_{\min} = \frac{1}{6} \sum_s \int_0^{\omega_D} \hbar \frac{\omega^2}{v_{s, sound}} \frac{\partial f_{BE}}{\partial T} d\omega, \quad (5.9)$$

が得られる。ただし、デバイ周波数 ω_D は

$$\omega_D = v_{s, sound} (6\pi^2 n)^{1/3}, \quad (5.10)$$

と表される。なお、 n は原子の数密度であり、 $v_{s, sound}$ は音速である。上記の表式において音速と原子の数密度が既知であるならば未知数なしで κ_{\min} が定まる。

Si の音速と原子密度を用いて求められた最小熱伝導率と、アモルファス Si(実験値及び計算値)、および SiNC(粒径 3 nm)の熱伝導率の比較を行った。その結果を図 5-12 に示す。SiNC の熱伝導率は全温度域でアモルファス Si やアモルファス SiO₂ よりも低く、Si の最小熱伝導率に近い値を示している。

SiNC が有する低熱伝導率をさらに解明するために、フォノン気体モデルで計算されたフォノン緩和時間に注目した。SiNC(粒径 3 nm)のフォノン緩和時間を図 5-13 に示す。図より SiNC の緩和時間が Cahill-Pohl 最小熱伝導率の緩和時間 $\tau = \pi/\omega$ に概ね一致することが示された。これは長距離を伝播するフォノンが極薄酸化膜によって阻害され、フォノンが独立振動子として振る舞う状態が実行的に再現されているためだと考えられる。そして、この緩和時間を用いて計算されたフォノンのモードごとの熱伝導率を図 5-14 に示す。緩和時間が最小熱伝導率の定義に近づいたことによって、全ての周波数の熱伝導率が大幅に抑制されている。

SiNC と比較したアモルファス Si には、無秩序構造であるにもかかわらず熱を伝播する平均自由行程が長い振動モードが存在すると分かっている。Allen と Feldman[104]–[106]は、エネルギーを伝えない局在振動モードを locon, 平面波としてエネルギーを伝播する振動モードを propagon, それら以外のエネルギーを伝える振動モードを diffuson と定義し、アモルファス材料の熱伝導率 κ_{AF} を propagon 由来の熱伝導率 κ_{prop} と diffuson 由来の熱伝導率 κ_{diff} の和で表した。アモルファス Si では長距離を伝播する振動モード κ_{prop} が全体の熱伝導率に占める割合が 30%超と大きいため、アモルファスのような無秩序構造でも最小熱伝導率 κ_{min} より高い熱伝導率もち、その実験値は κ_{min} の 2 倍程度である[106]。一方で SiNC は長い平均自由行程を持つフォノンが結晶粒界によって大幅に抑制されてフォノンが伝播しない状態であるため、アモルファス材料の diffuson 由来の熱伝導率 κ_{diff} と良い一致を示した。この結果は Zhun ら[131]の Si ナノ粒子・アモルファス Si 複合構造の計算結果と良い一致を示す。彼らは分子動力学法を用いてアモルファス Si と粒径数 nm の Si ナノ粒子で構成される多結晶体の熱伝導率を計算し、その熱伝導率がアモルファス Si よりも低い値であると報告した。これは、Si ナノ粒子と極薄酸化膜の複合構造である SiNC がアモルファス Si より低熱伝導率を持つといった上述の議論と同様の結果である。

以上より、SiNC の熱伝導率低減のメカニズムが解明された。

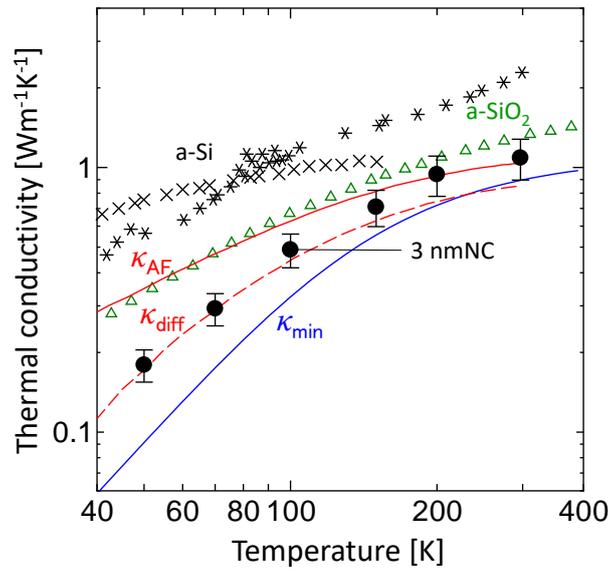


Figure 5-12: Thermal conductivity of amorphous Si (experiment and calculation) and 3 nm SiNC as a function of temperature. κ_{AF} (red line) and κ_{diff} (dashed line) of Si are taken from Ref.[104]. The a-Si (asterisk and cross) and a-SiO₂ (triangle) represent experimental value of amorphous Si taken from Refs[51], [108] and amorphous SiO₂ taken from Ref.[129], respectively. κ_{min} (blue line) shows the minimum thermal conductivity calculated by Eq. (5.9) with literature value of Si properties.

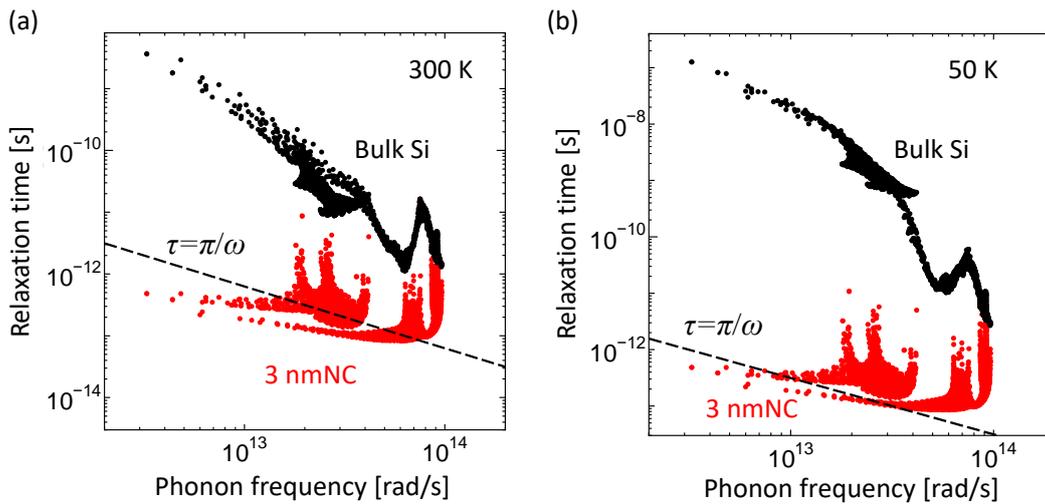


Figure 5-13: Relaxation time of phonons of 3 nmNC (red dots) and bulk Si (black dots) at (a) 300 K and (b) 50 K.

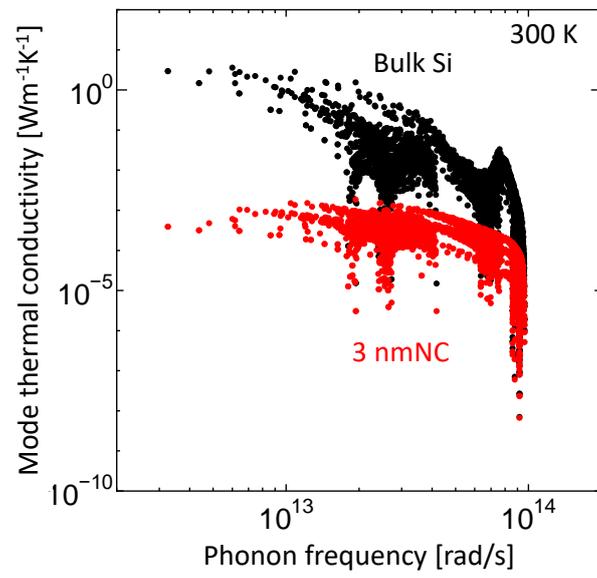


Figure 5-14: Mode thermal conductivity of bulk Si (black dots) and 3 nm SiNC (red dots) at 300 K.

5.5 5章のまとめ

第5章ではナノサイズの Si 粒子と極薄酸化膜で構成されるエピタキシャル Si ナノ構造体(SiNC)の熱伝導率低減メカニズムの解明を行った。はじめに、時間領域サーモリフレクタンス法を用いて 50 K から室温における SiNC (粒子径 3 nm, 5 nm, 40 nm)の熱伝導率を測定した。その結果、粒径が 3 nm, 5 nm の SiNC は全温度域でアモルファス Si ($\sim 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)よりも低い熱伝導率を持ち、粒径 3 nm の SiNC はアモルファス SiO_2 よりも低い熱伝導率を示した。そして、実験より得られた低い熱伝導率とその温度依存性を解明するために、Atomistic Green's Function 法を用いて極薄酸化膜のフォノン透過確率を計算し、得られた透過確率とフォノン気体モデルを用いて SiNC の熱伝導率を評価した。その結果、第一原理計算により得られた Si のフォノンの輸送特性を用いた解析結果がフィッティングパラメーター無しで実験値を再現した。これより SiNC の低熱伝導率は極薄酸化膜のフォノン散乱に由来するものだと明らかになった。さらにフォノンの緩和時間に注目すると、最も低い熱伝導率を有する SiNC (粒径 3 nm)のフォノン緩和時間 τ が Cahill-Pohl の最小熱伝導率の定義である $\tau = \pi/\omega$ (ω : フォノンの角周波数)と概ね一致した。これは、伝播するフォノンが大幅に抑制されてフォノンの平均自由行程が波長よりも小さくなり、フォノン同士が相互作用せずに独立振動子として振る舞っている様子が実行的に再現されていることを示している。一方で、アモルファス Si には無秩序構造でありながら平均自由行程の長いフォノンが存在していると実験と計算の両方から分かっており、その効果によって最小熱伝導率や SiNC よりも高い熱伝導率を示している。

以上の通り、本研究では SiNC 構造体の熱伝導率低減のメカニズムを解明した。

第 6 章

エピタキシャル Si/Ge ナノドット構造の フォノン輸送解析

6.1 背景と目的

環境親和性が高く安価な Si を用いて高い性能指数(ZT)を示す熱電材料を作製するためには、バルク Si が有する高い熱伝導率 ($140 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)の低減が必須である。この課題に対し、近年発達したナノテクノロジーを用いて低い熱伝導率を示す Si が報告されている。特にボールミルなどで作製されたナノ粒子を焼結したナノ粒子焼結体が低い熱伝導率と高い ZT を示しており、実用化が期待されている[50]。素子のさらなる高性能化を行うためには、粒径や界面構造の制御を行って低熱伝導率を実現しなくてはならない。しかし、ナノ粒子を焼結体する手法では焼結プロセス中に結晶粒が成長することや不純物の混入、界面構造の制御が不可能といった問題があった。

これらの問題を解決するために Nakamura ら[121]は Molecular Beam Epitaxy 法を用いて界面構造が厳密に制御された直径数ナノメートルの Si ナノ結晶で構成されるエピタキシャル Si ナノ多結晶体 (SiNC)を開発した。SiNC は粒径数 nm の Si ナノ粒子とその粒子を覆う極薄酸化膜 ($< 0.3 \text{ nm}$)によって構成されており、その熱伝導率は室温で $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以下であると報告されている。この値はバルク Si の $1/150$ 程度でありアモルファス Si ($2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)よりも低いため、高性能熱電変換素子への応用が期待されている。その一方で SiNC の電気特性には不明な点が多い。第 5 章で明らかにしたように SiNC の低熱伝導率は極薄酸化膜によって実現されているが、電気的特性を考慮した場合には酸化膜の密度は低いほうが好ましい。

これら問題を踏まえ、Yamasaka ら[137]は SiNC 構造体に Ge ナノドットが埋め込まれたエピタキシャル Si/Ge ナノドット構造(Si/GeNDs)を開発した。Si/GeNDs は、その構造体中の極薄酸化膜に加えて、直径数 nm の Ge ナノドットによってフォノンが散乱されるため低い熱伝導率を有する。具体的に述べると、直径 5 nm の Ge ナノドットが埋め込まれた構造体では、Ge 含有量が 12 %程度であるにもかかわらず熱伝導率は 1.2

$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度と非常に低い[137]. この値は同程度の Ge 含有量のバルク SiGe やナノ構造化 SiGe が有する値よりも低い熱伝導率であり, 熱電変換素子への応用が期待されている. その上, Yamasaka らは作製した Si/GeNDs に対して事後ドーピングを施して電気的性能を向上させることに成功している[138].

Si/GeNDs は上述のように低い熱伝導率を持つが, その熱伝導率低減のメカニズムには不明な点が多い. そのため, 本章では時間領域サーモリフレクタンクス法を用いて Si/GeNDs 構造体の熱伝導率を測定し, その測定結果をフォノン気体モデルに基づいたマルチスケール計算で解析して Si/GeNDs の熱伝導率低減のメカニズムを解明する. そして得られた結果を用いて, 効率的な熱伝導率の低減を可能にし, 高効率な熱電変換素子の作製へ提言を行うことを目的としている.

6.2 試料作製

Si/GeNDs 構造体の作製条件の詳細は参考文献[137], [138]に詳しく書かれているため, ここでは概要のみを述べる. はじめに, 表面が洗浄されたノンドーパ Si(001)基板を Molecular Beam Epitaxy のチャンバーに入れる. この際, チャンバー内は 3×10^{-8} Pa 程度の高真空で維持される. 続いて, 基板上に Si を 100 nm 程度成長させバッファ層を形成した後に以下のプロセスを行う.

- ① チャンバー内の酸素分圧 2×10^{-4} Pa, 500°C の条件の下で 10 分保持し, Si の表面に極薄(~ 0.3 nm)の SiO_2 酸化皮膜を形成する.
 - ② 500°C で数十 monolayer (ML)の Ge を酸化皮膜上に形成する. 成膜の初期段階では, Ge と SiO_2 の気化反応($\text{Ge} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO} \uparrow + \text{SiO} \uparrow$)によって極薄酸化膜の一部が除去されて極小のウィンドウが形成される. その後, 極小ウィンドウが核生成の起点となって Ge ナノドットがエピタキシャル成長する. Ge ナノドットはウィンドウを通じて下地の Si から成長するため, Si 基板と同一の結晶方位を持つ.
 - ③ Ge ナノドットが形成された後に, 数十から数百 ML の Si を Ge ナノドットの表面からエピタキシャル成長させて Si 薄膜を形成させる. Si は Ge からエピタキシャル成長するため, Ge ナノドット及びその下地の Si 層と同じ結晶方位を持つ.
- これら①から③のプロセスを繰り返すことで, エピタキシャル Si 薄膜と Ge ナノドット

の積層構造が成膜される。TDTR を用いて測定した試料は上記プロセスを 8 度繰り返したものである。本研究で測定した Si/GeNDs 構造体の模式図と断面 TEM 像を図 6-2 に、その作製条件を表 6-1 に示す。

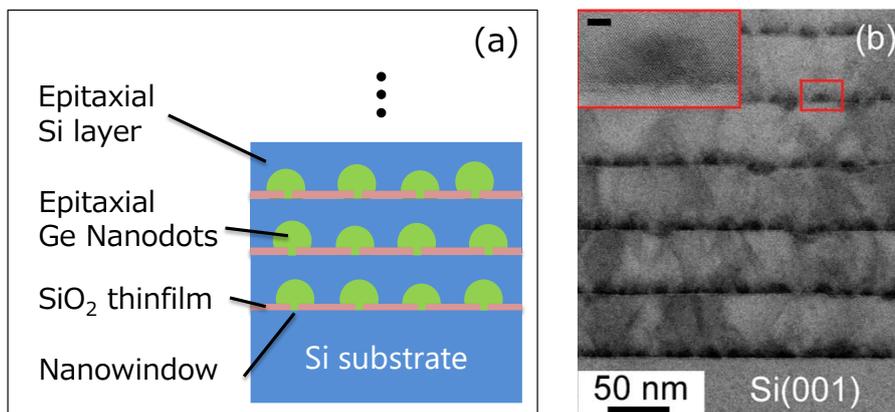


Figure 6-2: (a) Schematic illustration of epitaxial Si/Ge nanodots (Si/GeNDs) structure. Ge nanodots are epitaxially grown from Si with identical crystal orientation through a nanowindow (< 1 nm in diameter). (b) Cross-sectional bright-field scanning transmission electron microscopy image of 13-nm Ge nanodots/Si samples. The inset in (b) is an enlarged image of solid rectangular mark region in (b). Dark and bright contrasts correspond to Ge and Si, respectively. In the inset, scale bars correspond to 3 nm.

Table 6-1: Experimental conditions for sample preparations in this study. Ge and Si are formed alternately 8 times in order to obtain Si/GeNDs structure.

Sample name	膜厚 [nm]	1 層あたりの Ge [ML]	1 層あたりの Si [ML]	横方向ドットサイズ [nm]	GeNDs 面密度 [10^{10} cm^{-2}]
5 nmNDs	62.5	7	50	5	138
40 nmNDs	208	66	123	40	3.2
13 nmNDs	353	20	303	13	24.2

6.3 熱伝導率測定

本節では時間領域サーモリフレクタンス法を用いて行った Si/GeNDs 構造の熱伝導解析の詳細と測定結果について報告する．図 6-3 に示されるように Si/GeNDs 構造の表面は通常の TDTR 測定と同様に Al 薄膜によってコーティングされる．

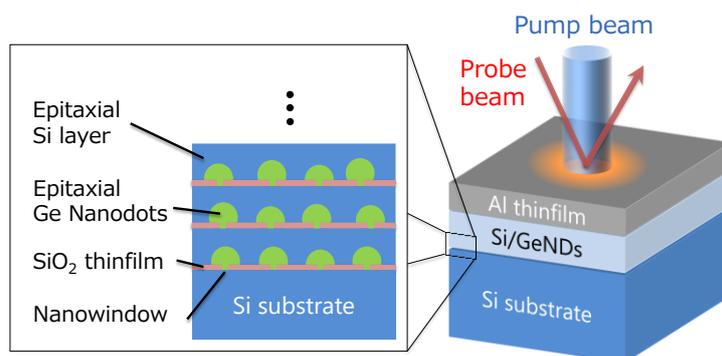


Figure 6-3: Schematic image of sample structure and TDTR measurement. The Si/GeNDs structure is covered by Al thin film as a transducer for TDTR.

6.3.1 測定試料の感度測定

はじめに，TDTR 測定の感度計算を行って Si 基板上に成膜された Si/GeNDs の熱伝導率が測定可能かどうかを調べた．熱伝導率が最も低く膜厚が薄い 5 nmNDs 試料の熱伝導率測定が困難であると予想されるため，5 nmNDs 試料について感度計算を行った．表 6-2 に記される各パラメーターを用いて計算した 5 nmNDs 試料の感度解析結果を図 6-4 に示す．なお，モデル計算を行う際に Si と Si/GeNDs 薄膜間の界面熱コンダクタンスは Si/GeNDs の熱伝導率に組み込んだ．これは Si 基板の酸化膜も Si/GeNDs を構成する要素であるためである．図 6-4 から理解できるように，5 章で測定した SiNC 試料と異なり Si/GeNDs 試料は比較的厚いため，対象とする薄膜の熱伝導率の感度が非常に高い．そのため，未知パラメーターである Al と Si/GeNDs 間の界面熱コンダクタンスは測定に影響を及ぼさない．また，Si/GeNDs 構造の最上面は Si 薄膜であり，その表面は自然酸化膜によって覆われている．そのため第 5 章で測定を行った Al/Si 界面の熱コンダクタンスを Al と Si/GeNDs 構造体の界面熱コンダクタンスに用いることが可能である．以上の理由から Si/GeNDs 構造体の熱伝導率が測定可能であると判断し，TDTR 測定を行った．

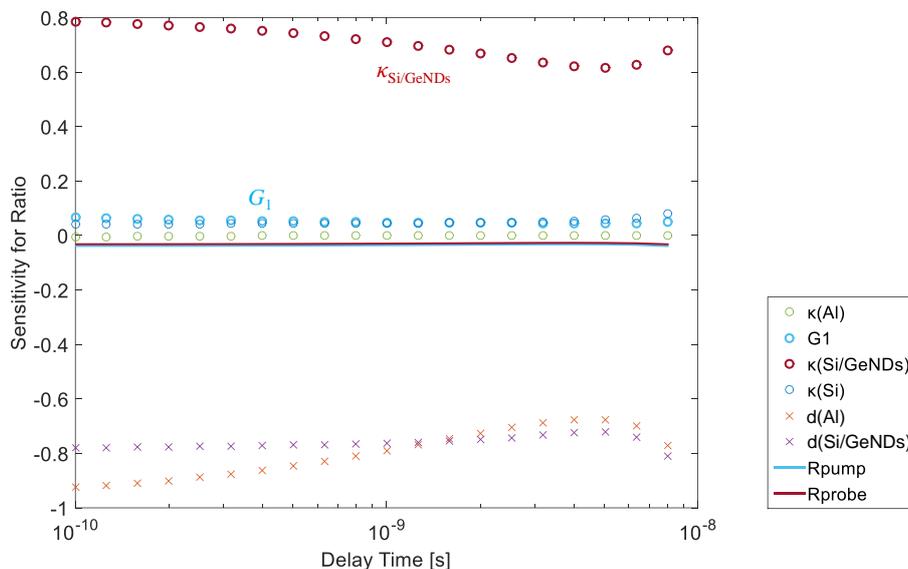


Figure 6-4: Sensitivity calculation for 5 nmNDs at room temperature. The calculation is performed with conditions shown in Table 6-2. κ , G_1 , d and R represent thermal conductivity, thermal boundary conductance between Al and Si/GeNDs, thickness of thin film and radius of the laser, respectively.

Table 6-2: Conditions for sensitivity calculation of Si/GeNDs structure with 5 nm Ge nanodots, as shown in Fig. 6-4. The radius of pump and probe is 10 μm . Thermal boundary conductance between Al and Si is assumed to be $150 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ in the calculation.

Sample name	Al	Si/GeNDs	Si
Thermal conductivity, κ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	200	1.2	140
Volumetric heat capacity [MJm^{-3}]	2.42	1.656	1.602
Thickness of film, d [nm]	80	62.5	Inf.

6.3.2 熱伝導率測定結果

図 6-5 に 300 K, 50 K における TDTR 波形とフィッティング結果を示す. 図より実験波形とモデル波形が良い一致を示していると分かる. そして, 図 6-6 に 50 K から 300 K の範囲における Si/GeNDs 構造体の熱伝導率の測定結果を示す. それ加えて, Lee ら[58] によって報告された周期 3 nm 及び 15 nm の Si/Ge 超格子とバルク SiGe の熱伝導率も比

較のために図 6-5 にプロットした。本研究で測定された室温における熱伝導率は 2ω 法を用いた測定値[137]と良く一致し、直径 5 nm の Ge ドットを有する Si/GeNDs の熱伝導率は低い値($1.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)を示した。他の SiGe 系材料と比較すると Si/GeNDs 構造体は Ge 含有量が少ないにもかかわらず他材料よりも熱伝導率が低い。Joshi ら[106]の Si/Ge ナノ粒子焼結体 (Ge 含有率 20%, $2.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)と比較をしても、Ge ナノドットの粒径が 5 nm の Si/GeNDs 構造体は Ge 含有率が 13%と低いが Joshi らの半分程度の熱伝導率を持つ。そして、超格子の周期が 3 nm, 15 nm の SiGe 超格子よりも本研究で測定を行った Si/GeNDs の熱伝導率が低いことが示された。さらに 5nmNDs は Stranski-Krastanov (SK) 成長によって作られた Si/Ge ナノドット(Ge 含有率 20%)超格子と同程度の熱伝導率を示している[139]。以上より Si/GeNDs 構造は少ない Ge 含有率で最も効果的に熱伝導率を低減させることが可能な構造だと言える。また、この測定において注目すべき点はすべての Si/GeNDs 構造の熱伝導率温度依存性が類似している点である。それぞれの試料は異なる Si 層の膜厚を持つが、全ての Si/GeNDs 構造体の熱伝導率温度依存性はほぼ同一である。これより、フォノンが Si 薄膜中で弾道的に輸送されており、Si/GeNDs 構造の熱伝導率は極薄酸化膜や Ge ナノドットによって決定付けられていると明らかになった。この結果は Yamasaka ら[137]の考察と一致する。

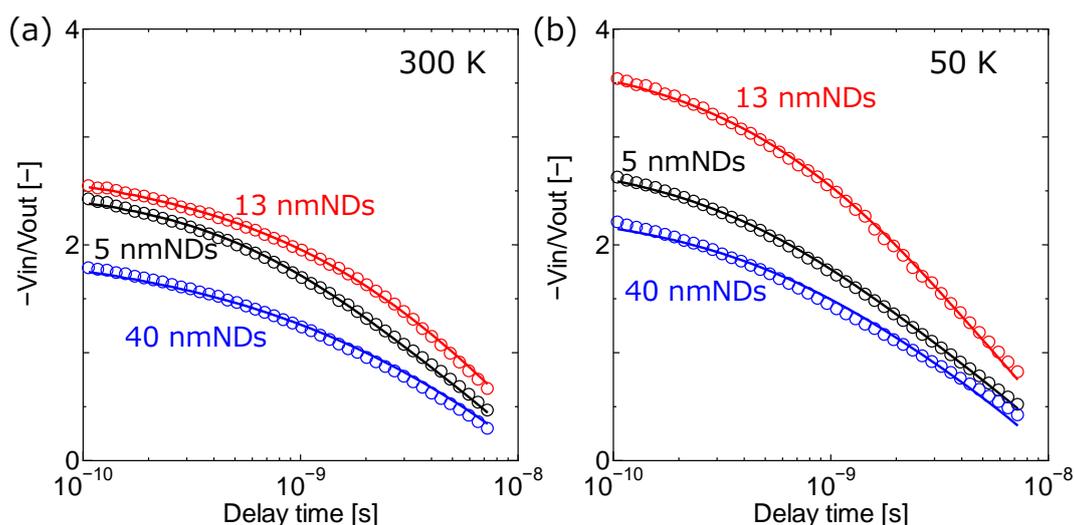


Figure 6-5: TDTR signals and best fit curves at (a) 300 K and (b) 50 K. The fittings are performed with only one parameter, thermal conductivity of Si/GeNDs thin film.

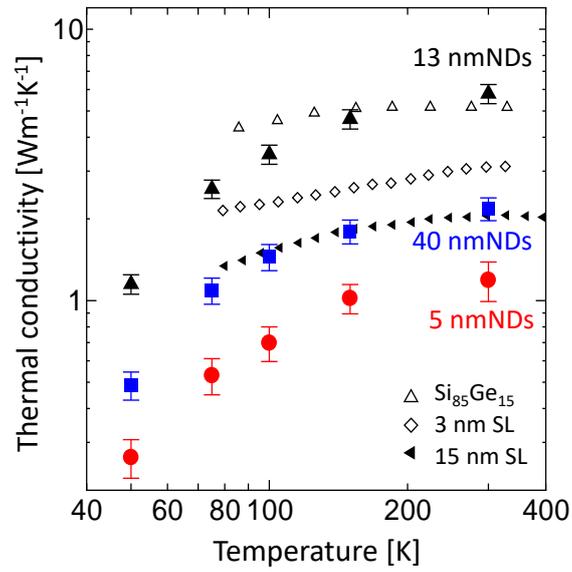


Figure 6-6: Thermal conductivity of Si/GeNDs as a function of temperature. Black triangles, blue squares and red circles represent thermal conductivity of 13nmNDs, 40nmNDs and 5nmNDs, respectively. Thermal conductivity values of Si₈₅Ge₁₅, 3 nm SL and 15 nm SL are taken from Ref. [58].

6.4 ナノ構造体による熱伝導率低減の評価

6.4.1 フォノン気体モデル

Si/GeNDs 構造の熱伝導率低減を定量的に評価するために、第一原理計算で求められたフォノン輸送特性とフォノン気体モデルを用いて Si/GeNDs の熱伝導率を評価した。

フォノン気体モデルは

$$\kappa = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{k},s} C_s v_s^2 \tau_s, \quad (6.1)$$

と表現される。ここで V は体積、 s はフォノンの分枝、 \mathbf{k} は波数ベクトル、 C_s はフォノン比熱、 v_s はフォノンの群速度であり τ_s はフォノンの緩和時間である。ここで第 5 章と同様にフォノンはフォノンの非調和性とナノ構造体の界面によって散乱されると考える。それぞれの散乱が独立な事象だと仮定し、Matthiessen 則を適用すると、フォノンの緩和時間は、フォノンの非調和効果に由来する緩和時間 $\tau_{s,a}$ とナノ構造体に由来する緩和時間 $\tau_{s,NS}$ 用いて

$$\tau_s^{-1} = \tau_{s,a}^{-1} + \tau_{s,NS}^{-1}, \quad (6.2)$$

と表される．ここで $\tau_{s,a}$ は第一原理計算から得られた値を用い，ナノ構造体に由来する緩和時間は構造体の実行的な平均自由行程を $\Lambda_{NS}(\omega)$ と定義すると， $(\tau_{NS})^{-1} = v/\Lambda_{NS}(\omega)$ のように表せる．

6.4.2 ナノ構造体の実行的な平均自由行程

本項ではナノ構造体の実行的なフォノン平均自由行程 $\Lambda_{NS}(\omega)$ について述べる．前項では Matthiessen 則を用いて緩和時間を非調和散乱とナノ構造体による散乱に分離した．従って， $\Lambda_{NS}(\omega)$ を求める際にはフォノンの弾道輸送を考慮すれば良い．フォノンが完全に弾道輸送されると仮定すると，ナノ構造体のフォノンモードごとの熱コンダクタンス G_s は式(6.3)に示されるように Landauer の式を用いて算出できる[134]．

$$G_s = \kappa_s/L = \frac{1}{2} C v_s \int_0^{\pi/2} t_{12}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (6.3)$$

ここで κ_s はフォノンのモードごとの熱伝導率， C はフォノン比熱， v_s はフォノンの群速度， t_{12} は図 6-7 に示されるように構造体の面 1 から面 2 へのフォノンの透過確率であり， θ は図 6-7 に示されるフォノンの入射角である．一方でフォノン気体モデルに基づいてモードごとの実効的な熱伝導率を定義すると

$$\kappa_s = \frac{1}{3} C v_s \Lambda_{NS}, \quad (6.4)$$

のように表される．2つの式を Λ_{NS} について解くと，ナノ構造体由来の平均自由行程

$$\Lambda_{NS} = \frac{3}{2} L \int_0^{\pi/2} t_{12}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (6.5)$$

が表せる．式(6.5)を計算する際には，構造体のフォノン透過確率 t_{12} をどのように得るかが非常に重要である． t_{12} を求める手法には種々あるが，次項で単純な系における実行的な平均自由行程について述べた後に，6.4.3 項で複雑な構造体のフォノン透過確率 t_{12} を計算する手法である Monte Carlo ray tracing 法について述べる．

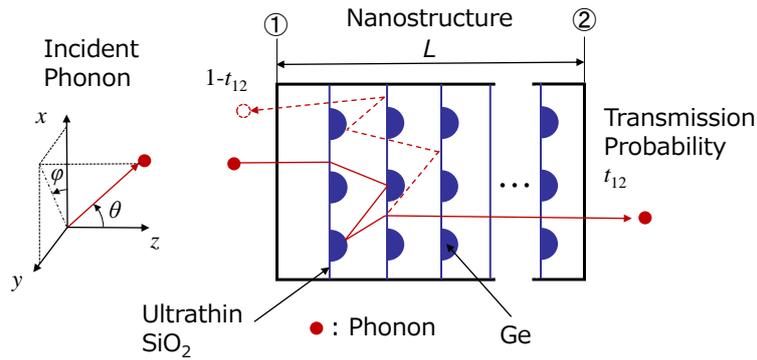


Figure 6-7: Schematic image of Si/GeNDs structure for calculating effective mean free path.

6.4.3 超格子および粒子散乱の解析解

図 6-8(a)に示されるように Si/GeNDs 構造は極薄酸化膜と Ge ナノドットの複合構造である。そのため、酸化膜由来の散乱と Ge ナノドット由来の散乱が独立であるならばナノ構造の実行的な平均自由行程 Λ_{NS} は Matthiessen 則を用いて以下のように書ける。

$$\Lambda_{s,NS}^{-1} = \Lambda_{s,SL+Ge}^{-1} = \Lambda_{s,SL}^{-1} + \Lambda_{s,Ge}^{-1} \quad (6.6)$$

なお $\Lambda_{s,SL}$ は酸化膜の超格子に由来する実行的な平均自由行程であり、 $\Lambda_{s,Ge}$ は Ge ナノドット散乱に由来する実行的な平均自由行程である。図 6-8(b)のような超格子界面による散乱と図 6-8(c)に示されるナノ粒子による散乱は解析解が存在するため、それぞれの実行的な平均自由行程を式(6.6)の様に Matthiessen 則で足し合わせて熱伝導率を再現できればナノ構造体の熱設計に有用である。

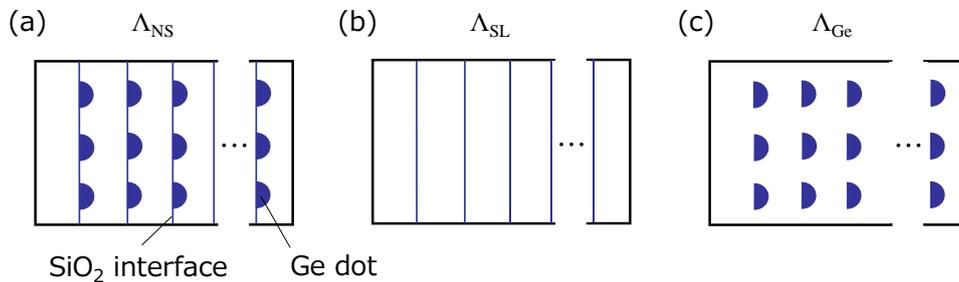


Figure 6-8: Schematics of (a) Si/GeNDs, (b) superlattice and (c) Ge dots structure.

Si/GeNDs 構造体の極薄酸化膜が超格子のように平面かつ規則正しく存在すると仮定すると、その酸化膜超格子によるフォノン平均自由行程 Λ_{SL} は式(6.7)を用いて解析的に計算できる[140].

$$\Lambda_{\text{SL}} = \frac{3}{4} \left(\frac{t_{\text{int}}}{1-t_{\text{int}}} \right) L_{\text{SL}} \quad (6.7)$$

なお、 t_{int} は界面のフォノン透過確率であり、 L_{SL} は超格子の周期である。極薄酸化膜の透過確率 t_{int} は既に第 5 章の AGF 計算で求められているため、式(6.7)は容易に計算できる。なお t_{int} は一般に周波数依存性を持つため、 Λ_{SL} もフォノンの周波数に依存する。

ナノ粒子散乱による平均自由行程 Λ_{np} もフォノン散乱と電磁波散乱のアナロジーから解析的に求められており[48], [135], [141],

$$\Lambda_{np} = (\sigma_s^{-1} + \sigma_l^{-1}) n^{-1} \quad (6.8)$$

と表される。ここで n はナノ粒子の数密度である。なお σ_s は幾何学的な散乱、 σ_l はレイリー散乱でありそれぞれ

$$\sigma_s = 2\pi R^2 \quad (6.9)$$

$$\sigma_l = \frac{4}{9} \pi R^2 (\Delta\rho/\rho)^2 (\omega R/v)^4 \quad (6.10)$$

と表される。なお $R, \Delta\rho, \rho, \omega, v$ はそれぞれナノ粒子の半径、粒子材料とベース材料の密度差、ベースとなる材料の密度、フォノンの周波数、フォノンの群速度である。ここで対象とする Si/GeNDs 構造体の Ge ナノドットの直径は最小のものでも 5 nm と比較的大きく、そういった条件下ではレイリー散乱項の σ_l が σ_s と比較して非常に小さいため、式(6.8)の σ_l は無視できる。このような場合には、式(6.8)の上では粒子材料の物性値が散乱に影響せず、構造体の実行的な平均自由行程は材料に依らない。従って、Ge ナノドット構造体の平均自由行程 Λ_{Ge} は任意材料のナノ粒子構造体の平均自由行程 Λ_{np} と一致する。この際に、ナノ粒子を void と仮定すると計算が簡単になるため、次項で式(6.8)の妥当性と平均自由行程の材料依存性について議論する。

6.4.4 AGF を用いた Ge ナノドット散乱の解析

Ge ナノドットのフォノン散乱を議論するために Atomistic Green's Function 法を用いて Ge ナノドットもしくは同形状の void によるフォノン透過確率を計算した. 具体的には図 6-9(a)に示されるように $5.430 \times 5.430 \text{ nm}^2$ の断面積をもつ Si のリードに挟まれた直径 3.258 nm のドーム状ナノ粒子のフォノン透過確率を求めた. Si のポテンシャルには Stillinger-Weber ポテンシャル[142]を用い, 第 5 章で行った極薄酸化膜の AGF 計算と同様に第 1 ブリルアンゾーンを($k_x=10, k_y=10$)のメッシュで分割して求められたフォノン分散関係を用いてフォノン透過確率の計算を行った. その結果を図 6-9(b)に示す. 計算結果より, 半球状のナノ粒子を Ge ナノドットとみなした場合の透過確率と, void とみなした場合の透過確率が低周波領域では多少の差が見られるものの, 周波数依存性を持たずにほぼ一定の値を持つことが分かった. これと比較を行うために AGF 法を用いて Ge 薄膜のフォノン透過確率を求めた. その結果を図 6-10 に示す. 図より, Ge 薄膜のフォノン透過確率は Ge のカットオフ周波数である 11 THz 以上でゼロであり, 低周波でも定数ではなく強い周波数依存性を持つ. 従って, 透過確率が定数であるということは Ge 中を熱流が通過しておらず, 主に熱を伝える経路は Si であると考えられる.

実際の Si/GeNDs 構造の Ge ナノドットの大きさは最小でも 5 nm であり最大のものと 40 nm である. AGF を用いてこのように数十 nm の Ge ナノドットの透過確率を計算することは, 計算コストの面から考えて現実的ではない. そのため, 本研究ではフォノン透過関数は定数関数だと仮定し, Ge ナノドットを同様の形状をもつ void とみなして議論を進める. このようにフォノン透過確率が定数の場合には, 式(6.5)から理解できるように構造体の平均自由行程も周波数依存性を持たず定数になる. この周波数依存性は式(6.8)においてレイリー散乱を無視した場合の平均自由行程と一致し, 式(6.8)の妥当性が確かめられた. そして, これらの議論によってナノ粒子散乱による実行的なフォノン平均自由行程 Λ_{np} はナノ粒子の材料に依らない($\Lambda_{Ge} = \Lambda_{np}$)という一般化ができた. また, これまでの議論と同様に, Hori ら[143]はボルツマン輸送方程式を用いてナノ粒子が埋め込まれた PbTe の熱伝導率解析を行っており, ナノ粒子を立方体の void と仮定した際に実験値を再現すると報告している.

式(6.8)を用いて、球状かつ均一分布であるナノ粒子由来の実行的な平均自由行程が得られる。この式を Si/GeNDs 構造体に適用できれば有用であるが、実際の Si/GeNDs 構造体中の Ge ナノドットはドーム状の形状であり酸化膜上に局在しているため均一分散ではない。従って式(6.8)を適用可能かどうかは不明である。そのため、Ge ナノ粒子のみの実行的な平均自由行程 $\Lambda_{s,Ge}$ を求める際には後述の Monte Carlo ray tracing 法を用いた。

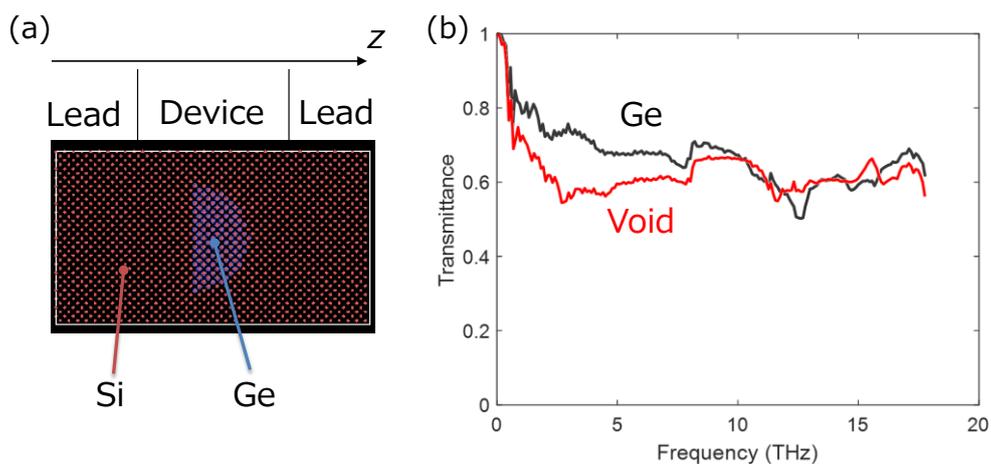


Figure 6-9: (a) Simulation cell of AGF calculation for Ge (blue dots) hemisphere with 3-nm-diameter embedded in Si (red dots) crystal. (b) Phonon transmittance of Ge nanodots embedded in Si crystal, shown in (a). Black and red line represent transmissivity of Ge nanodots and voids in the z direction, respectively.

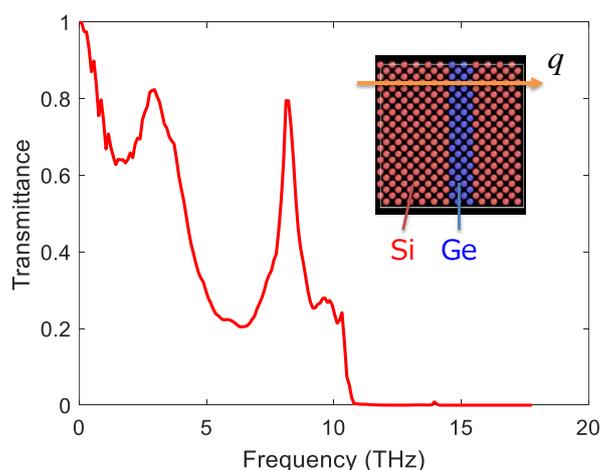


Figure 6-10: Phonon transmittance of Ge thin film (thickness, 0.543 nm) sandwiched between Si. Cross section of the simulation system is $3.258 \times 3.258 \text{ nm}^2$

6.4.5 Monte Carlo Ray Tracing 法

Monte Carlo ray tracing 法 (以下 ray tracing 法)は構造体にフォノンを入射し, 構造体内部で弾道輸送されるフォノンを追跡して構造体の透過確率 t_{12} を求める手法である. 入射されたフォノンは図 6-11 (もしくは図 6-7)に示されるように構造体中に配置された界面で, 個々の界面の持つフォノン透過確率に従って反射または透過しながら内部を進み, 最終的にはある確率に従ってフォノンの入射面①もしくは対面②へ到達する. 構造体のフォノン透過確率はこのフォノン入射をランダムに繰り返す Monte Carlo 法によって得られる. 具体的には θ を固定した条件で入射平面 x, y および角度 φ をランダムに選択してフォノンを入射し, 単一角度に対するフォノン透過率 $t_{12}(\theta)$ を得る. 本研究では θ $[0, \pi/2]$ を 90 分割し, 1° あたり 4268 個のフォノンを打ち込んで各角度における透過確率を求め, 式(6.5)を用いて構造体の平均自由行程を得た. ray tracing 法ではフォノンが散乱する際に界面の鏡面性を考慮する必要があるが, 本研究では第 5 章と同様に拡散反射を仮定した.

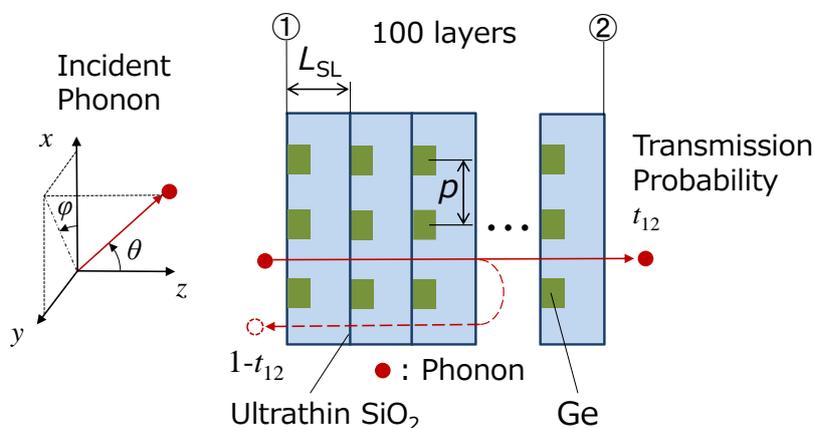


Figure 6-11: Schematic illustration of the simulation geometry on the ray tracing calculation on this study. Ge NDs are treated rectangular dots which aligned with pitch p . Simulation cell has 100 layers of GeNDs array and Si thin film layer with thickness L_{SL} .

続いて、Si/GeNDs 構造体を模した計算系の概要を図 6-11 に示す。極薄酸化膜の透過確率は第 5 章と同様に $\gamma=7.45$ とした下記のモデル式を採用した。

$$t_{\text{int}}(\omega) = \frac{1}{\gamma \omega / \omega_{\text{max}} + 1} \quad (6.11)$$

6.4.3 項で議論したように、図 6-11 に示される Ge ナノドットは void だと仮定した。そして、簡単のために void の形状を直方体に近似し、投影断面積が実試料の平均的な Ge ナノドットと同等であり、直方体の体積が実試料の Ge の含有量と同等になるように粒子高さを決定した。表 6-2 に計算セルを構築する際に用いた各試料の Ge ナノドットの直径と面密度、および超格子周期を示す。

フォノン散乱頻度の粒子形状に対する依存性を考察するために、ray tracing 法を用いて立方体 void の散乱頻度を求め、式(6.8)の解析解と比較した。計算セルの長さを 1000 nm、粒子ピッチ 10 nm の等間隔に立方体 void が埋め込まれた構造体の平均自由行程を図 6-12 に示す。また、式(6.8)を用いて求められた投影断面積が同一である球状 void のフォノン平均自由行程も合わせて図 6-12 に示す。粒子サイズが小さく実行的な平均自由行程が大きい場合には、計算セルの長さが十分ではないために解析解よりも小さな平均自由行程を示している。しかし、粒子サイズが 3 nm 以上であれば解析値と ray tracing 法による計算結果が良い一致を示した。上記の結果より、レイリー散乱項が無視できる比較的大きなナノ粒子の場合には、構造体の実行的な平均自由行程は散乱体の投影断面積によって決定されており、球状のナノ粒子を立方体だと仮定しても問題ないと言える。

前項では、球状のナノ粒子が均一に分散された材料のフォノン平均自由行程について述べたが、Si/GeNDs 構造体の Ge ナノドットは Si 超格子の界面に局在しているため解析解と同様のフォノン平均自由行程を持つかどうかは不明である。そのため、Si/GeNDs 構造体の Ge ナノドットのみの実行的なフォノン平均自由行程 Λ_{Ge} は解析解ではなく、ray tracing 法を用いて求めた。

Table 6-2: Parameters for the ray tracing simulation for Si/GeNDs structure.

	5 nmNDs	40 nmNDs	13 nmNDs
Ge ND diameter D [nm]	5	40	13
Ge ND pitch p [nm]	8.51	55.9	20.3
Si superlattice period L_p [nm]	7.81	26	44.1

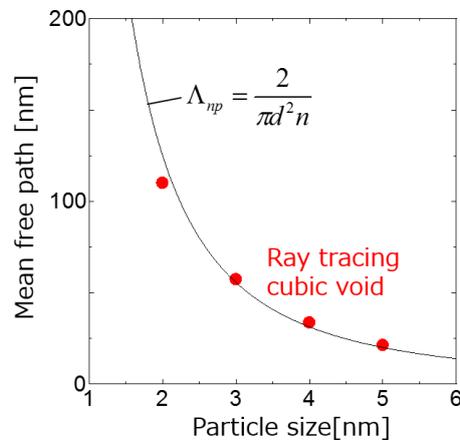


Figure 6-12: Effective mean free path (MFP) of nanodots embedded in a crystalline solid with constant number density as a function of length of a side of dot, L . All nanoparticles are aligned with pitch $p = 10$ nm (or number density is 10^{24} m^{-3}). Red circles represent MFP of cubic void calculated by the ray tracing calculation with 1000 nm simulation cell in the z direction. Solid line represents analytical solution of spherical voids which have equivalent cross section with cubic void ($\pi d^2/4 = L^2$). In this solution, Reighley scattering is neglected {see Eq. (6.8)}.

6.5 測定結果の考察と議論

6.5.1 実験値との比較

フォノン気体モデルで計算された Si/GeNDs 構造体の熱伝導率と TDTR の実験値を比較した結果を図 6-13 に示す。図に実線で示される, ray tracing 法で求められた Λ_{NS} を用いた熱伝導率の計算結果(実線)が実験値をよく再現していることが分かる。なお, Ge の粒子サイズが 40 nm と比較的大きい 40 nmNDs 試料に関しては, Ge の含有率が 35 % と高く, Si のフォノン輸送特性のみでは熱伝導率を再現できないためにモデルによって求めた熱伝導率が実験値を再現できなかったと予想される。ray tracing 法が熱伝導率をよく再現した一方で, 図中に破線で示される Ge ナノドットの散乱頻度と極薄酸化膜によるフォノン散乱頻度を Matthiessen 則によって足し合わせた $\Lambda_{\text{Ge+SL}}$ では熱伝導率の減少を過小評価すること明らかになった。つまり, Ge ナノドットによる散乱と極薄酸化膜による散乱がお互いに独立ではなく相互作用していると考えられる。これはフォノン輸送をボルツマン輸送方程式で解く際に, 界面散乱は境界条件によって発生するフォノン散乱であるためである。

一般に Matthiessen 則が適用される不純物散乱やフォノン-フォノン散乱, フォノン-電子散乱は物質のあらゆる場所で発生する散乱であり, その散乱はフォノンの分布に影響を与えるとしてボルツマン輸送方程式が解かれる。一方で界面散乱は界面でのみ発生する散乱である。従って, 界面構造は境界条件としてボルツマン輸送方程式を解く際に考慮される。そのため, 全ての構造体を境界条件として考慮する必要があり, Landauer が指摘したように Matthiessen 則に基づいた足し合わせは成り立たない[20]。同様の議論は電子輸送についても行われている。Sun ら[144]は Cu 薄膜の電気伝導率は界面散乱と粒界散乱の足し合わせでは説明できず, 実験値を再現するためには界面構造を正確に再現する必要があると報告している。これはフォノン輸送に関しても同様であり, ナノ構造を構成するそれぞれの構造体の散乱頻度の重ね合わせでは, 実際の構造体の熱伝導率を再現できない。特に Si のようにフォノンの平均自由行程が非常に長い材料では, フォノンはナノ構造体中で弾道輸送される。従って, ナノ構造による界面散乱が熱伝導率の低減を決定付けるため, その散乱頻度を正確に見積もる必要がある。

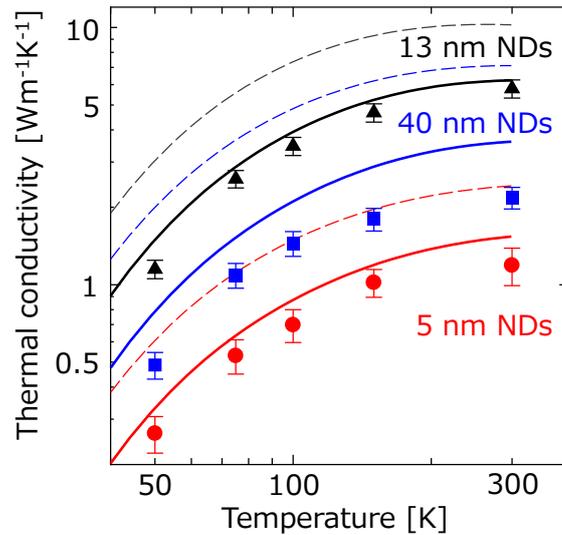


Figure 6-13: Thermal conductivity calculated by phonos gas model in comparison with experimental values as a function of temperature. Solid lines, which agree well with experiments, represent thermal conductivity calculated by the phonon gas model with Λ_{NS} obtained by the ray tracing simulation. Dashed lines, which underestimate the thermal conductivity reduction, represent thermal conductivity calculated with Λ_{Ge+SL} obtained by Matthiessen's rule.

6.5.2 界面散乱とナノ粒子散乱の相互作用

前節で議論した界面散乱とナノ粒子散乱の相互作用を理解するために、ray tracing 法を用いて図 6-14(a)に示す構造体の実行的な平均自由行程を求めた。対象とする系は界面の透過確率が t_{int} である SiO_2 薄膜の超格子(周期 $L = 10 \text{ nm}$ が 100 層)に、一辺が 5 nm の立方体 void がピッチ $p = 10 \text{ nm}$ で等間隔に埋め込まれた全長 $1 \mu\text{m}$ の構造体である。void とみなした Ge ナノドットと SiO_2 界面が実行的な平均自由行程に与える影響を議論するために、Matthiessen 則より求まる平均自由行程 Λ_{Ge+SL} と raytracing 法より求まる平均自由行程の比較を行った。界面のみの平均自由行程 Λ_{SL} は式(6.7)の解析解より、Ge ナノドットのみの平均自由行程 Λ_{Ge} は ray tracing 法で求め、それぞれを Matthiessen 則に基づいて足しあわせた Λ_{Ge+SL} を算出した。その結果を図 6-14(b)に示す。また、Ge ナノドットの位置 (SiO_2 界面上もしくは間)や SiO_2 界面の反射条件 (拡散反射か鏡面反射)を変更し、ray tracing 法を用いてそれら構造体の平均自由行程を求めて相互作用を評価し

た. その結果も合わせて図 6-13(b)に示す.

Ge ナノドットによる散乱は式(6.8)に示される $\Lambda_{np} = 1/(2\pi r^2 n)$ より見積もることが可能である. ただし, r は粒子の半径であり n は粒子の数密度 ($= p^{-3}$) である. この式より, 一辺が 5 nm の立方体と同一の投影断面積を持つ球状粒子の平均自由行程 Λ_{np} は 20 nm であり, ray tracing 法で求めた Λ_{Ge} と良い一致を示した. そして ray tracing 法より得られた Λ_{Ge} と解析解 Λ_{SL} を足し合わせて算出された Λ_{Ge+SL} は複合構造の平均自由行程よりも大きく, それぞれの構造の相互作用が再現されていない.

図 6-14(b)に示される, Ge ナノドットが界面上に存在する $\Lambda_{Ge\ on\ int.}$ と Ge ナノドットが界面間に存在する $\Lambda_{Ge\ b/w\ int.}$ から理解できるように, Ge ナノドットの位置が平均自由行程へ与える影響は小さい. そして, SiO₂ 界面が拡散反射する条件の平均自由行程 $\Lambda_{Ge\ on\ int.}$ と鏡面反射する条件で求められた平均自由行程 $\Lambda_{Ge\ on\ int.(s)}$ の比較より, SiO₂ 界面のフォノン透過確率が 0.8 以下であるならば界面の鏡面性は平均自由行程に影響しないことが示された. また, SiO₂ 界面が鏡面反射する条件下で界面の透過確率が 1 の場合には $\Lambda_{Ge\ on\ int.(s)}$ と Λ_{Ge} が一致するが, $\Lambda_{Ge\ on\ int.}$ は Λ_{Ge} より小さい. これは, 拡散反射の条件ではフォノンが透過した場合にもフォノンの向きが変わるためであり, その効果で Ge ナノドットによる散乱頻度が上昇するためである. 5.4.2 項に示される AGF 法を用いて求められた SiO₂ 界面のフォノン透過確率より, SiO₂ 界面の透過確率が 0.8 以上になるフォノンは極低周波数のみである. これらの低周波数の長い平均自由行程を持つフォノンは Ge ナノドットによって散乱されて, フォノンの状態密度からわかるようにフォノンの個数が少ないため熱伝導率への寄与は小さい. そのため, 界面の鏡面性が Si/GeNDs 構造体の熱伝導率へ与える影響は小さい.

以上の議論より, 粒子・界面複合構造の相互作用は界面でフォノンが反射することによって発生していることが明らかになった.

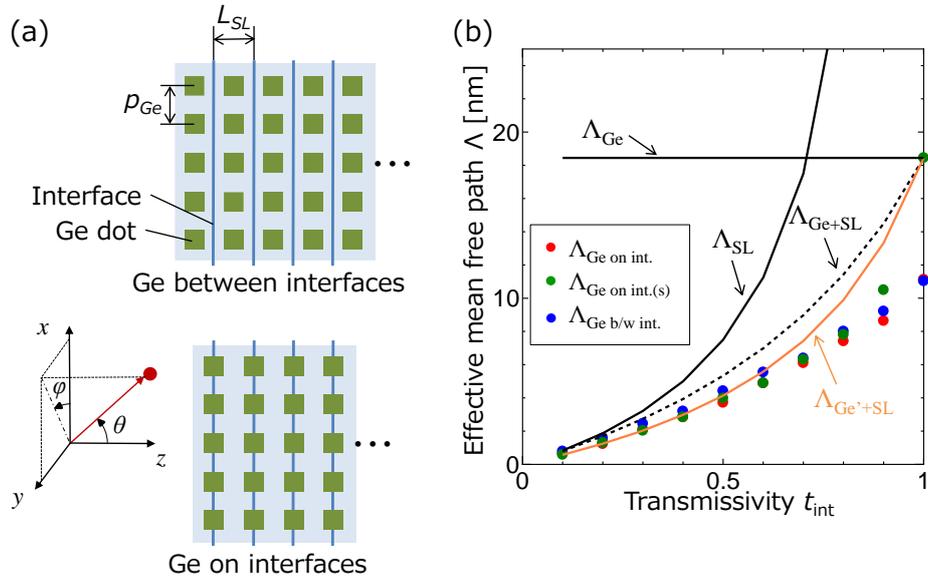


Figure 6-14: Ray tracing simulation for 5-nm cubic Ge dots (number density $n = 10^{24} \text{ m}^{-3}$, pitch $p_{\text{Ge}} = 10 \text{ nm}$) embedded in Si superlattice (interval $L_{\text{SL}} = 10 \text{ nm}$, 100 layers) as a function of transmissivity of superlattice interfaces, t_{int} . (a) Cross sections taken in parallel to the z - x plane (equivalent to y - z plane) of simulation system with periodic boundary conditions in x and y directions. Phonons are diffusely scattered by Ge dots and transmitted or reflected by diffuse or specular SiO_2 interfaces according to phonon transmissivity t_{int} . Effective mean free path of the system is calculated by transmission probability of phonons through the system in z direction. (b) Effective mean free path of the simulation system as shown in (a) as a function of transmissivity of interfaces. Λ_{Ge} , Λ_{SL} and $\Lambda_{\text{Ge+SL}}$ represent effective mean free path of Ge dots, SiO_2 interfaces, and summation of Λ_{Ge} and Λ_{SL} , respectively. $\Lambda_{\text{Ge on int.}}$ and $\Lambda_{\text{Ge b/w int.}}$ are effective mean free path shown in (a), calculated by ray tracing. $\Lambda_{\text{Ge on int.(s)}}$ is calculated with specular SiO_2 interfaces.

6.5.3 Ge ナノドット散乱の補正

前項では SiO_2 界面散乱と Ge ナノドットによる散乱が独立ではなく相互作用することで熱伝導率が効率的に低減可能であると示した。この効果を見積もるために図 6-15 に示される簡単なモデルを用いて Ge 散乱頻度に補正項を導入する。図 6-15 のモデルのように、Si/GeNDs 構造を SiO_2 界面と Ge ナノドットが存在する層が交互に積み重なった系にモデル化する。このような構造体中ではフォノンが SiO_2 界面によって散乱されて SiO_2 界面間を行き来する。このフォノンが行き来する運動によって Ge ナノドットにより散乱される確率が高まるため、複合構造の散乱頻度が Matthiessen 則の足し合わせよりも大きくなると考えた。この効果による散乱頻度の上昇を見積もるためには、フォノンが SiO_2 界面を透過するまでに何度 Ge ナノドット層を通過するか期待値を算出し、その値を用いて Ge の散乱頻度を補正してやればよい。

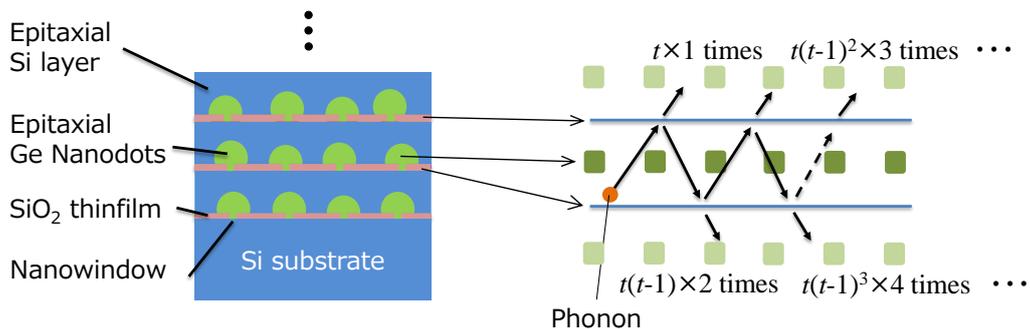


Figure 6-15: Scattering model for Si/GeNDs structure. A phonon (orange dot) is transmitted at the interface with transmission probability t at the interfaces.

フォノンが上面もしくは下面の酸化膜を透過するまでに Ge ナノドット層を通過する回数の期待値 Ex は、図 6-15 に示されるようにフォノンが界面を往復した回数とその到達確率の積の総和を取ったものであり

$$Ex = \sum_{n=0}^{\infty} t(t-1)^n (n+1) = \frac{1}{t} \quad (6.12)$$

と書ける。これは SiO_2 界面でフォノンが散乱されて界面間を往復することで Ge ナノドットによる散乱頻度が $1/t$ 倍になることを意味している。この効果を加味して構造体の

実行的な平均自由行程 $\Lambda_{\text{Ge}^+\text{SL}}$ を求めると

$$\Lambda_{s,\text{Ge}^+\text{SL}}^{-1} = \Lambda_{s,\text{SL}}^{-1} + \frac{1}{f} \Lambda_{s,\text{Ge}}^{-1} \quad (6.13)$$

と書ける. この補正された平均自由行程を用いて熱伝導率を計算した結果を図 6-16 に一点鎖線で示す. なお, 40nmNDs に関しては Ge 含有率が 35%と大きいため, ここでは無視した. 図に示される通り, Ge ナノドット散乱を補正することで Matthiessen 則の和を用いた熱伝導率から ray tracing 法の結果に大幅に近づいた. そして, 実線で示される ray tracing 法と, 散乱を補正したものの熱伝導率の差は散乱補正を行う際に Ge ナノドットによるフォノン散乱を無視し, Ge ナノドットの熱流方向の散乱のみを補正したためだと思われる. 実際には, Ge ナノドットによるフォノン散乱は等方的な散乱であるため, フォノンは熱流と同一方向のみではなく熱流に垂直な方向にも散乱される. また式(6.13)とは逆に, Ge ナノドットによって散乱されて酸化膜による散乱が促進される効果も発生する. ray tracing 法ではこのような効果も考慮されているため, より実験値に近づいたと考えられる.

以上より, 簡単なモデルを用いて Ge ナノドットによる散乱頻度補正を行うことで Ge ナノドットと極薄酸化膜の相互作用を説明し, フォノン散乱頻度が増大するメカニズムを解明したと言える.

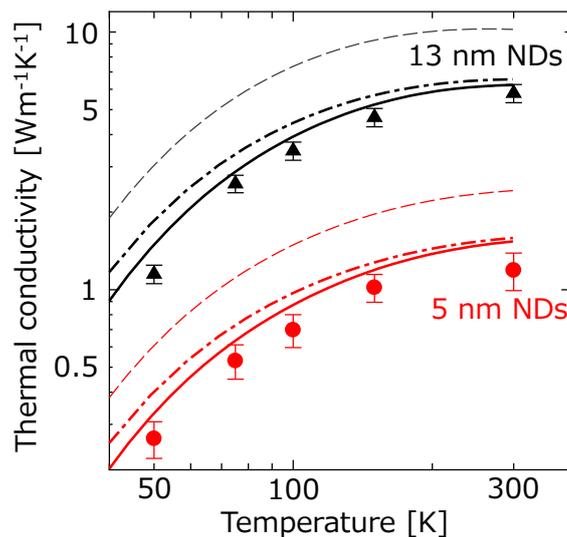


Figure 6-16: Thermal conductivity calculated with $\Lambda_{\text{Ge}^+\text{int}}$ (chain lines) obtained by Eq. (6-13). Solid lines and dashed lines represent calculated thermal conductivity with Λ_{NS} obtained by ray tracing simulation and $\Lambda_{\text{Ge}^+\text{SL}}$ obtained by Matthiessen's rule, respectively.

6.5.4 ナノ構造体を組み合わせた効果的なフォノン散乱

これまでに議論を行った界面散乱の相互作用を更に理解するために、粒子・超格子複合体以外の構造体の実行的な平均自由行程 Λ を ray tracing 法で解析した。ただしナノワイヤやナノ粒子と比較して、超格子構造は熱伝導率を低減させる効果が大きいいため、超格子と他の構造体を組み合わせた場合の影響について調べた。なお、 Λ のフォノンの周波数に対する依存性を表現するために、超格子界面の透過確率 $t_{\text{int}}(\omega)$ を変数とした。本研究ではフォノンの弾道輸送のみを考慮しているため、実行的な平均自由行程は構造体の代表長さに比例する。そのため、本項では平均自由行程を超格子の間隔 L_{SL} で規格化し、より一般的な議論を行った。

はじめに、熱流に垂直な面と超格子の複合構造のフォノン散乱を議論するために、図 6-17(a)に示されるような構造体を考えた。これは図 6-14 に示されるナノ粒子・超格子複合材料の熱流方向のナノ粒子厚さを薄くし、熱流方向にのみ散乱が発生するようにした構造体である。ray tracing 法を用いて求められたその構造体の平均自由行程を図 6-17(b)に示す。ray tracing 法で求められた平均自由行程 Λ_{R} は、それぞれの構造体の平均自由行程を足し合わせた $\Lambda_{\text{Ge+SL}}$ よりも小さく、式(6.13)を用いて散乱頻度の補正が行われた $\Lambda_{\text{Ge+SL}}$ と良い一致を示した。これより超格子と熱流に垂直な面による散乱はフォノンが界面で往復する効果を表した式(6.13)で説明できると示された。

続いて、式(6.13)によって得られる $\Lambda_{\text{Ge+SL}}$ と 6.5.2 節で求めたナノ粒子・超格子複合構造の平均自由行程と比較を行った。その結果を図 6-18 に示す。界面のフォノン透過確率が比較的小さい $t_{\text{int}} < 0.5$ の領域では ray tracing 法から得られた平均自由行程と $\Lambda_{\text{Ge+SL}}$ が良い一致を示しているが、透過確率が大きい領域に行くに連れてそれらの差が大きくなる。これは図 6-17 に示される薄い Ge ナノドットの散乱とは異なる結果であり、熱流とは異なる方向のフォノン散乱が平均自由行程の低減に影響していると思われる。この結果は図 6-16 に示される $\Lambda_{\text{Ge+SL}}$ を用いて計算された熱伝導率と実験値の温度依存性が異なる点からも予想できる。

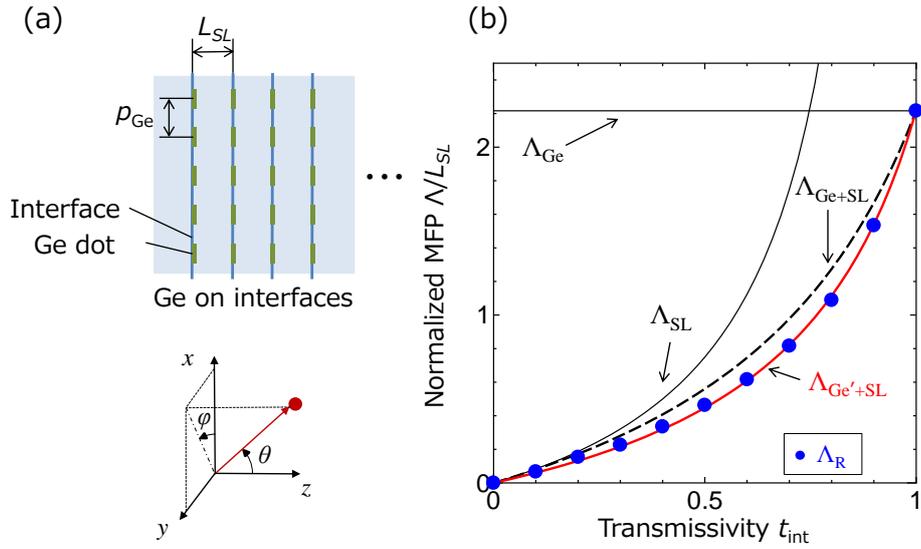


Figure 6-17: Ray tracing simulation for thin Ge dots (number density $n = 10^{24} \text{ m}^{-3}$, pitch $p_{\text{Ge}} = 10 \text{ nm}$) embedded in Si superlattice (interval $L_{\text{SL}} = 10 \text{ nm}$, 100 layers). (a) Simulation system which is equivalent to the system as shown in Fig. 6-12(a) except for Ge thickness ($= 0 \text{ nm}$) in the z direction. (b) Normalized effective mean free path of the simulation system shown in (a) as a function of transmissivity of interface, t_{int} . $\Lambda_{\text{Ge}'+\text{SL}}$ (red line) is calculated by Eq. (6.13).

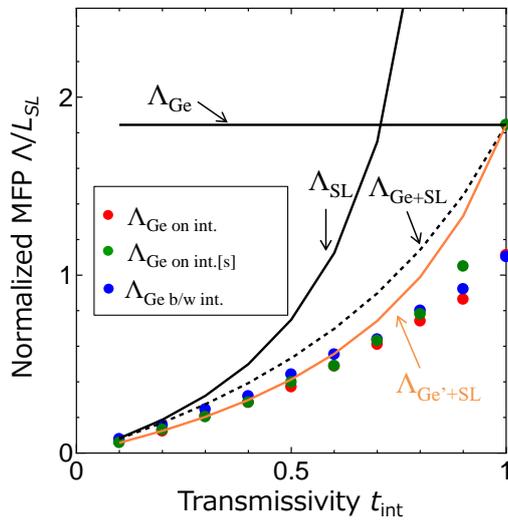


Figure 6-18: Normalized Effective mean free path (MFP) by superlattice interval, L_{SL} . The MFP data are taken from Fig. 6-12. $\Lambda_{\text{Ge}'+\text{int}}$ is calculated by Eq. (6-13) with Λ_{Ge} and Λ_{SL} .

最後に、超格子とは異なる向きの面によるフォノン散乱の効果を解析するために、Hori ら[134]が計算を行った単純立方構造の平均自由行程との比較を行う。5.4.3 項で述べたように、図 6-19(a)に示される単純立方構造の平均自由行程は Wang ら[56]によってナノワイヤと超格子の散乱頻度の足し合わせで表現されている。そして、図 6-19(b)に示されるように実際の平均自由行程はそれらの足し合わせよりも小さくなると Hori ら[134]により示されている。図 6-17(b)に示されるように、構造体の散乱頻度の足し合わせと ray tracing 法で求められた平均自由行程の差は $t_{\text{int}} > 0.5$ の範囲で大きくなる。これは図 6-18 の結果と同じ傾向であり、超格子とそれに対して垂直な面の組み合わせは超格子界面の透過確率が比較的大きい場合に相互作用が強くなると示された。

さらに界面散乱の相互作用を理解するために、それぞれの構造体の平均自由行程を Matthiessen 則で足し合わせて得られた平均自由行程 Λ_M と、ray tracing 法より得られた平均自由行程 Λ_R がどの程度異なるか解析を行った。超格子と薄いナノ粒子 (図 6-17)、ナノ粒子 (図 6-18)およびナノワイヤ (図 6-19)の組み合わせより得られる Λ_M と Λ_R の差の比率 $(\Lambda_M - \Lambda_R) / \Lambda_M$ を図 6-20 に示す。同時に図 6-18 に示される $\Lambda_{\text{Ge+SL}} (= \Lambda_M)$ と散乱頻度の補正を行った $\Lambda_{\text{Ge+SL}}$ の差も合わせてプロットした。この結果から Ge ナノドットが埋め込まれた超格子の平均自由行程が他の構造体との組み合わせよりも相互作用が強くなり、熱伝導率を効果的に低減可能であると明らかになった。これまでに議論したように図 6-19 のような単純立方構造では界面の透過確率が大きい領域 (主に低周波のフォノン) で相互作用が強い。そして、熱流方向に垂直な面と超格子の組み合わせによるフォノン散乱の相互作用は図 6-20 に実線で示されるように、超格子界面の透過確率が小さい領域 (高周波のフォノン) で相互作用が強くなる。ナノ粒子によるフォノン散乱は等方的な散乱であるため、超格子と組み合わせることで両方の相互作用を利用できる。従って、ナノ粒子・超格子複合材料は熱伝導率の低減に非常に効果的であると言える。

以上より、超格子散乱とナノ粒子散乱を組み合わせることで効果的な熱伝導率の低減が可能であると示された。

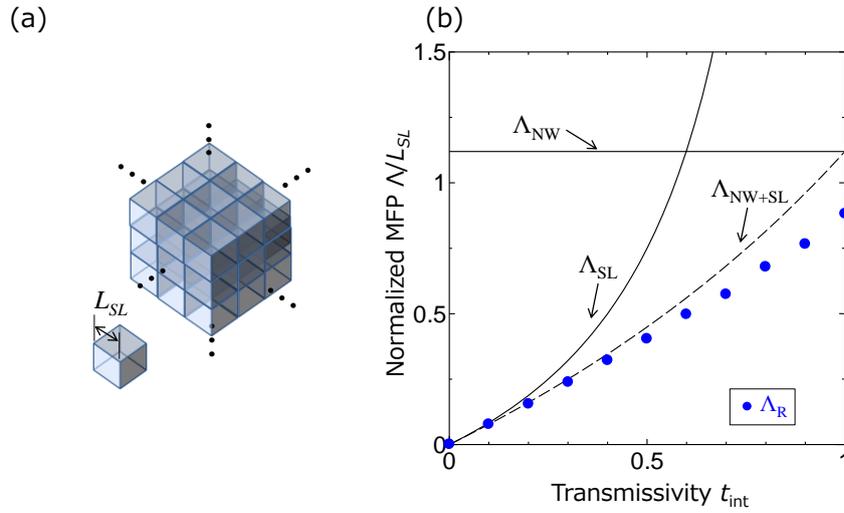


Figure 6-19: Effective mean free path of polycrystalline nanostructure with cubic interfaces. (a) Schematics of the structure. (b) Effective mean free path of the structure shown in (a). Λ_{NW} and Λ_{SL} represent effective mean free path of nanowire ($\Lambda_{NW} = 1.12 L_{SL}$) and superlattice (see Eq. (6.7) in subsection 6.4.3). Λ_{NW+SL} is calculated by Matthiessen's rule with Λ_{NW} and Λ_{SL} . Blue dots represent effective mean free path obtained by ray tracing simulation reported by Hori *et al.*[134]

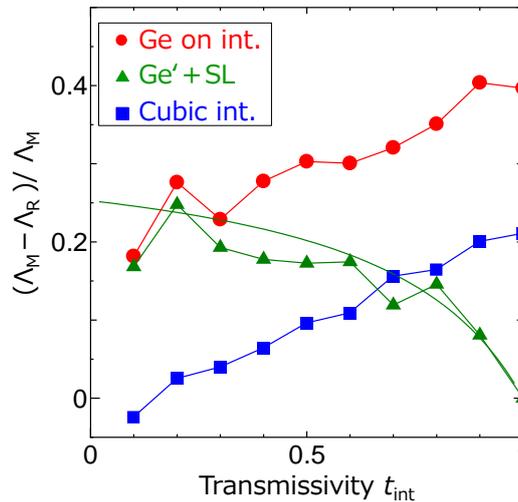


Figure 6-20: Ratio of difference between effective mean free paths estimated by Matthiessen's rule (Λ_M) and obtained by ray tracing simulation (Λ_R). Red dots are calculated with Λ_{Ge+SL} and $\Lambda_{Ge \text{ on int}}$ taken from Fig. 6-18. Blue squares are calculated with Λ_{NW+SL} and Λ_R taken from Fig. 6-19. Green triangles and line are calculated with Λ_R and $\Lambda_{Ge'+SL}$ shown in Fig. 6-17.

6.6 6章のまとめ

第6章では実験的手法と解析によってエピタキシャル Si/Ge ナノドット(Si/GeNDs)構造が持つ低熱伝導率のメカニズム解明を行った。はじめに時間領域サーモリフレクタンズ法を用いて(Si/GeNDs)構造の熱伝導率を 50 K から室温の間で測定を行って、その温度依存性が試料構造に依らないことを示した。そして Atomistic Green's Function 法と Monte Carlo ray tracing 法を用いて Si/GeNDs 構造体の実行的な平均自由行程を求め、第一原理に基づいたフォノン気体モデルで Si/GeNDs 構造体の熱伝導率を計算した。その結果、計算より得られた熱伝導率がフィッティングパラメーター無しで Si/GeNDs 構造体の実験値を再現した。一方で極薄酸化膜のフォノン散乱頻度と Ge ナノドットの散乱頻度を別々に求め、Matthiessen 則に基づいた散乱頻度の足し合わせから得られた平均自由行程では、Si/GeNDs 構造体の熱伝導率の低減を過小評価した。これより、極薄酸化膜によるフォノン散乱と Ge ナノドットによるフォノン散乱は独立ではなく、それらが相互作用することで散乱頻度が増大していることが明らかになった。この効果はフォノンが酸化膜で反射されて構造体中を往復し、Ge ナノドットで散乱される頻度が上昇するためだと考えられ、簡単なモデルを用いてその効果を説明した。そして、ray tracing 法を用いて様々な構造体が組み合わされた複合構造の平均自由行程を計算し、超格子散乱と粒子散乱の組み合わせが最も効率的なフォノン散乱が可能であると明らかにした。

以上の結果より、エピタキシャル Si/Ge ナノドット構造の熱伝導率低減のメカニズムが解明された。

第7章

結言

本論文ではナノ構造中の熱輸送を明らかにし、熱輸送制御を可能にするために時間領域サーモリフレクタンス法を用いてナノスケールにおける熱輸送測定を行った。そしてフォノン気体モデルに基づいて得られた実験値を解析して、ナノ構造体の中でフォノンがどのように輸送されるかについて考察・議論を行った。

第4章では金ナノアイランドを用いたフォノン平均自由行程の測定法を確立し、従来手法では測定が非常に困難だった低熱伝導材料の平均自由行程測定を可能にした。そしてアモルファス SiO_2 も熱伝導率のサイズ効果を持つことを明らかにした。

第5章ではエピタキシャル Si ナノ多結晶体(SiNC)の熱伝導率を 50 K から室温の間で測定し、その熱伝導率をフォノン気体モデルで定量的に評価した。はじめに Atomistic Green's Function 法を用いて極薄酸化膜のフォノン透過確率に厚さ依存性が無いことを明らかにし、第4章で議論した SiO_2 のサイズ効果ではなく Si/ SiO_2 界面が熱輸送を阻害すると明らかにした。そして得られたフォノン透過確率と第一原理計算に基づいたフォノン物性を用いて SiNC の熱伝導率が再現でき、その低熱伝導率は極薄酸化膜によって実現されていることが明らかになった。また、SiNC 中のフォノンは極薄酸化膜で散乱されて緩和時間が Cahill-Pohl の最小熱伝導率の定義に近づき、フォノン同士が相互作用せずに独立振動子として実行的に振る舞う状態であると明らかになった。

第6章ではエピタキシャル Si/Ge ナノドット構造(Si/GeNDs)の熱伝導率を 50 K から室温の間で測定し、その構造体による熱伝導率の低減をフォノン気体モデルで説明した。はじめに Monte Carlo ray tracing 法を用いて Ge ナノドット・極薄酸化膜複合構造のフォノン散乱頻度を求め、ナノドットと酸化膜それぞれの散乱頻度の足し合わせよりもフォノンが散乱されることを示した。そして、この効果はフォノンが Si 界面で反射され構造体を行き来することで、Ge ナノドットによる散乱頻度が上昇するためであると簡単なモデルで説明し、Si/GeNDs 構造体の熱伝導率低減のメカニズムを解明した。

上記の通り、本研究はナノスケールにおける熱輸送現象を明らかにし、ナノ構造体を用いた熱輸送の制御に貢献したと言える。

参考文献

- [1] 庄司正弘, 伝熱工学. 東京大学出版会, 1995.
- [2] T. L. Bergman, A. S. Lavine, F. P. Incropera, and D. P. DeWitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Seventh Ed. Wiley, 2011.
- [3] 日本機械学会, 伝熱工学. 日本機械学会, 2005.
- [4] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot, “Nanoscale thermal transport,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 2, p. 793, 2003.
- [5] D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen, D. R. Clarke, S. Fan, K. E. Goodson, P. Keblinski, W. P. King, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, S. R. Phillpot, E. Pop, and L. Shi, “Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, no. 1, p. 11305, 2014.
- [6] 塩見淳一郎, “ナノスケールにおける半導体のフォノン伝導,” 伝熱, vol. 50, no. 211, pp. 21–28, 2011.
- [7] B. Vermeersch, J. Carrete, N. Mingo, and A. Shakouri, “Superdiffusive heat conduction in semiconductor alloys. I. Theoretical foundations,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 8, pp. 1–9, 2015.
- [8] B. Vermeersch, A. M. S. Mohammed, G. Pernot, Y. R. Koh, and A. Shakouri, “Superdiffusive heat conduction in semiconductor alloys. II. Truncated Levy formalism for experimental analysis,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 8, pp. 1–7, 2015.
- [9] S. Succi, *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond*. Clarendon Press, 2001.
- [10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.
- [11] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Editio. Wiley, 2004.
- [12] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires,” *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 163–7, Jan. 2008.
- [13] S.-M. Lee and D. G. Cahill, “Heat transport in thin dielectric films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 6, p. 2590, 1997.
- [14] G. Chen, *Nanoscale Energy Transport and Conversion*. OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2005.
- [15] G. Kresse, J. Furthmuller, and J. Hafner, “Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite,” *Europhys. Lett.*, vol. 32, no. 9, pp. 729–734, 1995.
- [16] K. Esfarjani, G. Chen, and H. T. Stokes, “Heat transport in silicon from first-principles calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 8, pp. 1–11, 2011.

- [17] T. Shiga, J. Shiomi, J. Ma, O. Delaire, T. Radzynski, A. Lusakowski, K. Esfarjani, and G. Chen, "Microscopic mechanism of low thermal conductivity in lead telluride," *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 15, pp. 1–5, 2012.
- [18] M. N. Luckyanova, J. Garg, K. Esfarjani, A. Jandl, M. T. Bulsara, A. J. Schmidt, A. J. Minnich, S. Chen, M. S. Dresselhaus, Z. Ren, E. a. Fitzgerald, and G. Chen, "Coherent Phonon Heat Conduction in Superlattices," *Science*, vol. 338, no. 6109, pp. 936–939, 2012.
- [19] J. Ravichandran, A. K. Yadav, R. Cheaito, P. B. Rossen, A. Soukiassian, S. J. Suresha, J. C. Duda, B. M. Foley, C.-H. Lee, Y. Zhu, A. W. Lichtenberger, J. E. Moore, D. a Muller, D. G. Schlom, P. E. Hopkins, A. Majumdar, R. Ramesh, and M. a Zurbuchen, "Crossover from incoherent to coherent phonon scattering in epitaxial oxide superlattices.," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 2, pp. 168–72, 2014.
- [20] R. Landauer, "Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 1, no. 3, pp. 223–231, 1957.
- [21] S. Datta, *Quantum Transport Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 2005.
- [22] R. B. Wilson, B. a. Apgar, W.-P. Hsieh, L. W. Martin, and D. G. Cahill, "Thermal conductance of strongly bonded metal-oxide interfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 11, pp. 1–7, 2015.
- [23] E. T. Swartz and R. O. Pohl, "Thermal resistance at interfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 26, pp. 2200–2202, 1987.
- [24] W. Zhang, T. S. Fisher, and N. Mingo, "The Atomistic Green's Function Method: An Efficient Simulation Approach for Nanoscale Phonon Transport," *Numer. Heat Transf. Part B Fundam.*, vol. 51, no. 4, pp. 333–349, 2007.
- [25] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski, "Phonon wave-packet dynamics at semiconductor interfaces by molecular-dynamics simulation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 14, pp. 2484–2486, 2002.
- [26] Richard P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," *Applied Thermal Engineering*. pp. 22–36, 1960.
- [27] O. Y. Loh and H. D. Espinosa, "Nanoelectromechanical contact switches," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 5, pp. 283–295, 2012.
- [28] J. L. Arlett, E. B. Myers, and M. L. Roukes, "Comparative advantages of mechanical biosensors," *Nat Nanotechnol*, vol. 6, no. 4, pp. 203–215, 2011.
- [29] V. M. Shalaev, "Optical negative-index metamaterials," *Nat. Photonics*, vol. 1, pp. 41–48, 2007.
- [30] Z. Ghahramani, "Probabilistic machine learning and artificial intelligence," *Nature*, vol. 521, no. 7553, pp. 452–459, 2015.

- [31] H. Chen, R. H. L. Chiang, and V. C. Storey, "Business Intelligence and Analytics: From Big Data to Big Impact," *Mis Q.*, vol. 36, no. 4, pp. 1165–1188, 2012.
- [32] L. Atzori, A. Iera, and G. Morabito, "The Internet of Things: A survey," *Comput. Networks*, vol. 54, no. 15, pp. 2787–2805, 2010.
- [33] E. Pop, "Energy dissipation and transport in nanoscale devices," *Nano Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 147–169, 2010.
- [34] International Energy Agency, *Key world energy statistics*. International Energy Agency, 2016.
- [35] J. Glanz, *Google Details, and Defends, Its Use of Electricity*. The New York Times.
- [36] J. Gombiner, "Carbon Footprinting the Internet," *Cons. J. Sustain. Dev.*, vol. 5, no. 1, pp. 119–124, 2011.
- [37] *Data Center Efficiency Assessment*. Natural Resources Defense Council (NRDC), 2014.
- [38] *America's Data Centers Are Wasting Huge Amounts of Energy*. Natural Resources Defense Council (NRDC), 2014.
- [39] *NRDC's New York Data Center Upgrade : Efficiency Case Study*. Natural Resources Defense Council (NRDC), 2014.
- [40] D. Kliazovich, P. Bouvry, and S. U. Khan, "DENS: Data center energy-efficient network-aware scheduling," *Cluster Comput.*, vol. 16, no. 1, pp. 65–75, 2013.
- [41] R. R. Schaller, "Moore's law: past, present and future," *Spectrum, IEEE*, vol. 34, no. 6, pp. 52–59, 1997.
- [42] S. Navin, "New 7th Gen Intel Core Processor: Built for the Immersive Internet," *Intel Newsroom*, 2016. .
- [43] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, "Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects," *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 5, pp. 466–479, 2009.
- [44] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. J. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, "High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys," *Science*, vol. 320, no. 5876, pp. 634–8, 2008.
- [45] K. L. Barbalace, *Periodic Table of Elements*. EnvironmentalChemistry.com, 2007.
- [46] D. M. Rowe, "Applications of nuclear-powered thermoelectric generators in space," *Appl. Energy*, vol. 40, no. 4, pp. 241–271, 1991.
- [47] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermomagnetic figure of merit," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 19, pp. 727–731, 1993.

- [48] N. Mingo, D. Hauser, N. P. Kobayashi, M. Plissonnier, and A. Shakouri, "Nanoparticle-in-alloy approach to efficient thermoelectrics: Silicides in SiGe," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 711–715, 2009.
- [49] G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, 2008.
- [50] S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner, and J. P. Fleurial, "Nanostructured bulk silicon as an effective thermoelectric material," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 15, pp. 2445–2452, 2009.
- [51] D. G. Cahill, "Thermal conductivity of thin films: Measurements and understanding," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 7, no. 3, p. 1259, 1989.
- [52] D. G. Cahill, "Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: The 3ω method," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, no. 2, pp. 802–808, 1990.
- [53] C. Dames and G. Chen, " 1ω , 2ω , and 3ω Methods for Measurements of Thermal Properties," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, no. 12, pp. 1–14, 2005.
- [54] D. G. Cahill, "Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, no. 12, p. 5119, 2004.
- [55] T. Baba, "Light Pulse Heating Thermoreflectance Methods for Thermophysical Property Measurements of Thin Films," *1st International Symposium on Thermal Design and Thermophysical Property for Electronics*, 2008.
- [56] Z. Wang, J. E. Alaniz, W. Jang, J. E. Garay, and C. Dames, "Thermal conductivity of nanocrystalline silicon: importance of grain size and frequency-dependent mean free paths," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2206–13, 2011.
- [57] T. Borca-Tasciuc, W. Liu, J. Liu, T. Zeng, D. W. Song, C. D. Moore, G. Chen, K. L. Wang, M. S. Goorsky, T. Radetic, R. Gronsky, T. Koga, and M. S. Dresselhaus, "Thermal conductivity of symmetrically strained Si/Ge superlattices," *Superlattices Microstruct.*, vol. 28, no. 3, pp. 199–206, 2000.
- [58] S.-M. Lee, D. G. Cahill, and R. Venkatasubramanian, "Thermal conductivity of Si–Ge superlattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 22, p. 2957, 1997.
- [59] X. J. Hu, A. A. Padilla, J. Xu, T. S. Fisher, and K. E. Goodson, "3-Omega Measurements of Vertically Oriented Carbon Nanotubes on Silicon," *J. Heat Transfer*, vol. 128, no. 11, p. 1109, 2006.
- [60] A. J. Schmidt, R. Cheaito, and M. Chiesa, "Characterization of thin metal films via frequency-domain thermoreflectance," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 2, p. 24908, 2010.

- [61] A. J. Schmidt, R. Cheaito, and M. Chiesa, "A frequency-domain thermoreflectance method for the characterization of thermal properties.," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 80, no. 9, p. 94901, Sep. 2009.
- [62] J. Yang, C. Maragliano, and A. J. Schmidt, "Thermal property microscopy with frequency domain thermoreflectance," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 10, 2013.
- [63] J. A. Malen, K. Baheti, T. Tong, Y. Zhao, J. A. Hudgings, and A. Majumdar, "Optical Measurement of Thermal Conductivity Using Fiber Aligned Frequency Domain Thermoreflectance," *J. Heat Transfer*, vol. 133, no. 8, p. 81601, 2011.
- [64] K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. H. McGaughey, and J. a Malen, "Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermoreflectance.," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1640, Jan. 2013.
- [65] K. T. Regner, S. Majumdar, and J. a. Malen, "Instrumentation of broadband frequency domain thermoreflectance for measuring thermal conductivity accumulation functions," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 6, 2013.
- [66] A. J. Schmidt, X. Chen, and G. Chen, "Pulse accumulation, radial heat conduction, and anisotropic thermal conductivity in pump-probe transient thermoreflectance.," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 11, p. 114902, Nov. 2008.
- [67] R. B. Wilson and D. G. Cahill, "Anisotropic failure of Fourier theory in time-domain thermoreflectance experiments," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5075, Oct. 2014.
- [68] A. H. Zewail, "Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 24, pp. 5660–5694, 2000.
- [69] Z. Lin, L. Zhigilei, and V. Celli, "Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 7, p. 75133, Feb. 2008.
- [70] G. C. Cho, W. K̄tt, and H. Kurz, "Subpicosecond time-resolved coherent-phonon oscillations in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, no. 6, pp. 764–766, 1990.
- [71] C. Thomsen, J. Strait, Z. Vardeny, H. J. Maris, J. Tauc, and J. J. Hauser, "Coherent phonon generation and detection by picosecond light pulses," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, no. 10, pp. 989–992, 1984.
- [72] A. Gambetta, C. Manzoni, E. Menna, M. Meneghetti, G. Cerullo, G. Lanzani, S. Tretiak, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop, "Real-time observation of nonlinear coherent phonon dynamics in single-walled carbon nanotubes," *Nat. Phys.*, vol. 2, no. 8, pp. 515–520, 2006.
- [73] M. Tonouchi, "Cutting-edge terahertz technology," *Nat. Photonics*, vol. 1, pp. 97–105, 2007.

- [74] Y. Wang, J. Y. Park, Y. K. Koh, and D. G. Cahill, “Thermoreflectance of metal transducers for time-domain thermoreflectance,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 4, p. 43507, 2010.
- [75] W.-P. Hsieh and D. G. Cahill, “Ta and Au(Pd) alloy metal film transducers for time-domain thermoreflectance at high pressures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, p. 113520, 2011.
- [76] G. T. Hohensee, R. B. Wilson, and D. G. Cahill, “Thermal conductance of metal-diamond interfaces at high pressure,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 6578, 2015.
- [77] H.-K. Lyeo, D. G. Cahill, B.-S. Lee, J. R. Abelson, M.-H. Kwon, K.-B. Kim, S. G. Bishop, and B. Cheong, “Thermal conductivity of phase-change material Ge₂Sb₂Te₅,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 15, p. 151904, 2006.
- [78] S. Huxtable, D. G. Cahill, V. Fauconnier, J. O. White, and J.-C. Zhao, “Thermal conductivity imaging at micrometre-scale resolution for combinatorial studies of materials,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 5, pp. 298–301, May 2004.
- [79] D. G. Cahill, S. Putnam, and Y. K. Koh, “Comparison of the 3ω method and time-domain thermoreflectance.”
- [80] C. a. Paddock and G. L. Eesley, “Transient thermoreflectance from thin metal films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 1, p. 285, 1986.
- [81] J. P. Feser and D. G. Cahill, “Probing anisotropic heat transport using time-domain thermoreflectance with offset laser spots,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, no. 10, p. 104901, 2012.
- [82] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, “Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 6, pp. 4129–4138, 1986.
- [83] K. E. O’Hara, X. Hu, and D. G. Cahill, “Characterization of nanostructured metal films by picosecond acoustics and interferometry,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 9, p. 4852, 2001.
- [84] K. T. Regner, L. C. Wei, and J. A. Malen, “Interpretation of thermoreflectance measurements with a two-temperature model including non-surface heat deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 23, p. 235101, 2015.
- [85] W. Wang and D. Cahill, “Limits to Thermal Transport in Nanoscale Metal Bilayers due to Weak Electron-Phonon Coupling in Au and Cu,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 17, pp. 1–5, 2012.
- [86] J. L. Hostetler, a N. Smith, D. M. Czajkowsky, and P. M. Norris, “Measurement of the electron-phonon coupling factor dependence on film thickness and grain size in Au, Cr, and Al,” *Appl. Opt.*, vol. 38, no. 16, pp. 3614–20, Jun. 1999.
- [87] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, “Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant in metallic superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, no. 18, pp. 2172–2175, 1990.

- [88] B. Gundrum, D. Cahill, and R. Averback, “Thermal conductance of metal-metal interfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 24, p. 245426, Dec. 2005.
- [89] G. Tas and H. J. Maris, “Electron diffusion in metals studied by picosecond ultrasonics,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 21, pp. 15046–15054, 1994.
- [90] M. E. Siemens, Q. Li, R. Yang, K. a Nelson, E. H. Anderson, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, “Quasi-ballistic thermal transport from nanoscale interfaces observed using ultrafast coherent soft X-ray beams,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 26–30, Jan. 2010.
- [91] A. J. Minnich, J. A. Johnson, A. J. Schmidt, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, K. . a. Nelson, and G. Chen, “Thermal Conductivity Spectroscopy Technique to Measure Phonon Mean Free Paths,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 9, pp. 1–4, Aug. 2011.
- [92] J. A. Johnson, A. A. Maznev, J. Cuffe, J. K. Eliason, A. J. Minnich, T. Kehoe, C. M. S. Torres, G. Chen, and K. A. Nelson, “Direct Measurement of Room-Temperature Nondiffusive Thermal Transport Over Micron Distances in a Silicon Membrane,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 2, p. 25901, Jan. 2013.
- [93] D. Ding, X. Chen, and A. J. Minnich, “Radial quasiballistic transport in time-domain thermoreflectance studied using Monte Carlo simulations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 14, p. 143104, Apr. 2014.
- [94] E. S. Toberer, L. L. Baranowski, and C. Dames, “Advances in Thermal Conductivity,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 179–209, Aug. 2012.
- [95] Y. Koh and D. Cahill, “Frequency dependence of the thermal conductivity of semiconductor alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 7, p. 75207, 2007.
- [96] G. Gupta, Y. Nakayama, K. Furuya, K. Mitsuishi, M. Shimojo, and K. Kajikawa, “Cross-sectional Transmission Electron Microscopy and Optical Characterization of Gold Nanoislands,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 8, p. 80207, Aug. 2009.
- [97] G. Gupta, D. Tanaka, Y. Ito, D. Shibata, M. Shimojo, K. Furuya, K. Mitsui, and K. Kajikawa, “Absorption spectroscopy of gold nanoisland films: optical and structural characterization,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 2, p. 25703, 2009.
- [98] L. Zeng and G. Chen, “Disparate quasiballistic heat conduction regimes from periodic heat sources on a substrate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 6, p. 64307, Aug. 2014.
- [99] A. J. Minnich, “Exploring electron and phonon transport at the nanoscale for thermoelectric energy conversion,” Massachusetts Institute of Technology, 2011.
- [100] H. Zhang, C. Hua, D. Ding, and A. J. Minnich, “Length Dependent Thermal Conductivity Measurements Yield Phonon Mean Free Path Spectra in Nanostructures,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9121, 2015.

- [101] Y. Hu, L. Zeng, A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, and G. Chen, "Spectral mapping of thermal conductivity through nanoscale ballistic transport," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 8, pp. 701–706, 2015.
- [102] G. Chen, "Nonlocal and Nonequilibrium Heat Conduction in the Vicinity of Nanoparticles," *J. Heat Transfer*, vol. 118, no. 3, p. 539, 1996.
- [103] R. Viskantia and A. L. Crosbie, "Radiative Transfer Through a Spherical Shell of an Absorbing-Emitting Gray Medium," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 7, no. 6, pp. 871–889, 1967.
- [104] J. Feldman, P. Allen, and S. Bickham, "Numerical study of low-frequency vibrations in amorphous silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 5, pp. 3551–3559, 1999.
- [105] P. Allen and J. Feldman, "Thermal conductivity of disordered harmonic solids," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 17, pp. 581–588, 1993.
- [106] P. B. Allen, J. L. Feldman, J. Fabian, and F. Wooten, "Diffusons, locons and propagons: Character of atomic vibrations in amorphous Si," *Philos. Mag. B*, vol. 79, no. 11–12, pp. 1715–1731, 1999.
- [107] J. M. Larkin and A. J. H. McGaughey, "Thermal conductivity accumulation in amorphous silica and amorphous silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 14, p. 144303, 2014.
- [108] B. L. Zink, R. Pietri, and F. Hellman, "Thermal conductivity and specific heat of thin-film amorphous silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 5, pp. 1–4, 2006.
- [109] W.-P. Hsieh, M. Losego, P. Braun, S. Shenogin, P. Keblinski, and D. Cahill, "Testing the minimum thermal conductivity model for amorphous polymers using high pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 17, pp. 1–5, 2011.
- [110] D. G. Cahill and T. H. Allen, "Thermal conductivity of sputtered and evaporated SiO₂ and TiO₂ optical coatings," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 3, pp. 309–311, 1994.
- [111] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, "Enhancement of Thermoelectric of the Electronic Density of States," *Science*, vol. 321, pp. 1457–1461, 2008.
- [112] W. M. Yim, E. V. Fitzke, and F. D. Rosi, "Thermoelectric properties of Bi₂Te₃-Sb₂Te₃-Sb₂Se₃ pseudo-ternary alloys in the temperature range 77 to 300° K," *J. Mater. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 52–65, 1966.
- [113] Z. H. Dughaish, "Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 322, no. 1–2, pp. 205–223, 2002.
- [114] A. Majumdar, "Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures," *Science*, vol. 303, no. 5659, pp. 777–779, 2004.

- [115] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, “High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures,” *Nature*, vol. 489, no. 7416, pp. 414–8, 2012.
- [116] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, “High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys,” *Science*, vol. 320, no. 5876, pp. 634–8, 2008.
- [117] M. Kashiwagi, S. Hirata, K. Harada, Y. Zheng, K. Miyazaki, M. Yahiro, and C. Adachi, “Enhanced figure of merit of a porous thin film of bismuth antimony telluride,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 2, 2011.
- [118] M. Takashiri, T. Borca-Tasciuc, A. Jacquot, K. Miyazaki, and G. Chen, “Structure and thermoelectric properties of boron doped nanocrystalline Si_{0.8}Ge_{0.2} thin film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, 2006.
- [119] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, “Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 12, pp. 4670–4674, 2008.
- [120] A. Miura, S. Zhou, T. Nozaki, and J. Shiomi, “Crystalline–Amorphous Silicon Nanocomposites with Reduced Thermal Conductivity for Bulk Thermoelectrics,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 24, pp. 13484–13489, 2015.
- [121] Y. Nakamura, M. Isogawa, T. Ueda, S. Yamasaka, H. Matsui, J. Kikkawa, S. Ikeuchi, T. Oyake, T. Hori, J. Shiomi, and A. Sakai, “Anomalous reduction of thermal conductivity in coherent nanocrystal architecture for silicon thermoelectric material,” *Nano Energy*, vol. 12, pp. 845–851, 2015.
- [122] M. N. Luckyanova, “Coherent Phonon Heat Conduction in Superlattices Maria N. Luckyanova,” vol. 936, pp. 1–15, 2012.
- [123] Y. Zhou and M. Hu, “Record Low Thermal Conductivity of Polycrystalline Si Nanowire: Breaking the Casimir Limit by Severe Suppression of Propagons,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 10, pp. 6178–6187, Oct. 2016.
- [124] T. Matsudo, T. Ohta, T. Yasuda, M. Nishizawa, N. Miyata, S. Yamasaki, A. A. Shklyaev, and M. Ichikawa, “Observation of oscillating behavior in the reflectance difference spectra of oxidized Si(001) surfaces,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 6, pp. 3637–3643, 2002.
- [125] A. A. Shklyaev and M. Ichikawa, “Three-dimensional Si islands on Si(001) surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 4, p. 45307, 2001.

- [126] P. E. Hopkins, L. M. Phinney, J. R. Serrano, and T. E. Beechem, “Effects of surface roughness and oxide layer on the thermal boundary conductance at aluminum/silicon interfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 8, p. 85307, 2010.
- [127] A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, A. M. Gibin, A. V. Gusev, and H.-J. Pohl, “On the isotope effect in thermal conductivity of silicon,” *Phys. Status Solidi*, vol. 1, no. 11, pp. 2995–2998, 2004.
- [128] Y. Nakamura, M. Isogawa, T. Ueda, S. Yamasaka, H. Matsui, J. Kikkawa, S. Ikeuchi, T. Oyake, T. Hori, J. Shiomi, and A. Sakai, “Anomalous reduction of thermal conductivity in coherent nanocrystal architecture for silicon thermoelectric material,” *Nano Energy*, vol. 12, pp. 1–7, Dec. 2014.
- [129] D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, “Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 10, pp. 6131–6140, 1992.
- [130] C. J. Glassbrenner and G. A. Slack, “Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point,” *Phys. Rev.*, vol. 134, no. 4A, 1964.
- [131] Y. Zhou and M. Hu, “Record Low Thermal Conductivity of Polycrystalline Si Nanowire: Breaking the Casimir Limit by Severe Suppression of Propagons,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 10, pp. 6178–6187, Oct. 2016.
- [132] W. Zhang, T. S. Fisher, and N. Mingo, “Simulation of Interfacial Phonon Transport in Si–Ge Heterostructures Using an Atomistic Green’s Function Method,” *J. Heat Transfer*, vol. 129, no. 4, p. 483, 2007.
- [133] S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi, and A. Shintani, “Interatomic potential for Si–O systems using Tersoff parameterization,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 2, pp. 334–339, 2007.
- [134] T. Hori, J. Shiomi, and C. Dames, “Effective phonon mean free path in polycrystalline nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 17, pp. 10–15, 2015.
- [135] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*. OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1960.
- [136] D. G. Cahill and R. O. Pohl, “Heat flow and lattice vibrations in glasses,” *Solid State Commun.*, vol. 70, no. 10, pp. 927–930, 1989.
- [137] S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi, and A. Sakai, “Phonon transport control by nanoarchitecture including epitaxial Ge nanodots for Si-based thermoelectric materials,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 14490, Oct. 2015.
- [138] S. Yamasaka, K. Watanabe, S. Sakane, S. Takeuchi, and A. Sakai, “Independent control of electrical and heat conduction by nanostructure designing for Si-based thermoelectric materials,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 6, no. 22838, pp. 8–15, 2016.
- [139] G. Pernot, M. Stoffel, I. Savic, F. Pezzoli, P. Chen, G. Savelli, A. Jacquot, J. Schumann, U. Denker, I. Mönch, C. Deneke, O. G. Schmidt, J. M. Rampoux, S. Wang, M. Plissonnier, A.

- Rastelli, S. Dilhaire, and N. Mingo, "Precise control of thermal conductivity at the nanoscale through individual phonon-scattering barriers," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 6, pp. 491–5, 2010.
- [140] C. Dames and G. Chen, "Theoretical phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattice nanowires," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, pp. 682–693, 2004.
- [141] H. Zhang and A. J. Minnich, "The best nanoparticle size distribution for minimum thermal conductivity," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 8995, 2015.
- [142] F. H. Stillinger and T. A. Weber, "Computer simulation of local order in condensed phases of silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 8, pp. 5262–5271, 1985.
- [143] T. Hori, G. Chen, and J. Shiomi, "Thermal conductivity of bulk nanostructured lead telluride," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 2, pp. 1–6, 2014.
- [144] T. Sun, B. Yao, A. P. Warren, K. Barmak, M. F. Toney, R. E. Peale, and K. R. Coffey, "Surface and grain-boundary scattering in nanometric Cu films," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 15, pp. 1–12, 2010.

謝辞

本論文の執筆に当たり多くの方々からのご支援を頂きましたことを、ここに深く感謝の意を表します。

塩見淳一郎准教授には学部の卒業研究から修士、そして博士課程と長きにわたり研究の指導をして頂きました。感謝してもしきれません。博士論文の審査員をしてくださった丸山茂夫教授，大宮司啓文教授，産業技術総合研究所の八木貴志博士，生産技術研究所の野村政宏准教授には貴重なご助言を頂きました。この場をお借りして厚く謝意を表します。

SiNC および Si/GeNDs 構造体を快く提供してくださった大阪大学の中村芳明教授を始め，共同研究をしてくださった先生方，学生の方々にも心より感謝申し上げます。

2016年の10月から半年間，社会構想マネジメントを先導するグローバルリーダー養成プログラムから支援を受けてカリフォルニア工科大学の Austin Minnich グループに渡航し，TDTR と FDTR に関する共同研究をさせていただきました。Austin Minnich 教授とメンターの Dr. Xiangwen Chen ならびに Minnich 研究室のメンバーに深く感謝致します。

塩見研究室の石田智子秘書（当時），石山節子秘書，丸山研究室の渡辺誠技術専門職員，寺尾妹子秘書には数多くの場面で研究生活を支えていただきました。塩見研究室の児玉特任准教授，James Canon 特任助教（当時），志賀拓磨助教，また丸山千足研究室の千足昇平准教授，井ノ上泰輝助教には研究活動において多くのご支援をしていただくとともに，研究者としての在り方を学ばせていただきました。先生方だけでなく，友人たち，塩見研究室や丸山千足研究室の方々には常日頃から助けられました。特に，AGF 計算に協力してくれた馮磊氏，ポスドクや先輩方，研究室や学科の同期，苦楽をともにした博士課程の学生たちには大変お世話になりました。彼らがいなかったら今の私はありません。

平成 26 年 4 月から日本学術振興会より特別研究員 DC 1 として研究奨励金を給付して頂きました。

最後になりましたが，これまでに関わった全ての方々に感謝いたします。