

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏 名 小宅 教文

1. 序論

従来の伝熱設計はバルク材料の熱伝導率と Fourier 則を用いて行われてきた。しかし、近年のナノテクノロジーの発展により素子の代表長さがナノスケールになることで、熱伝導率のサイズ効果や Fourier 則の破綻を考慮する必要性が出てきている¹。熱伝導現象を微視的に考えると、半導体や絶縁体ではフォノンと呼ばれる格子振動が量子化された準粒子の拡散現象によって熱伝導率が定義できる。素子の代表長さがフォノンの平均自由行程 ($\mu\text{m}\sim\text{nm}$) よりも小さくなると、フォノンはフォノン同士の散乱に加えて界面によっても散乱されて実行的な熱伝導率が減少する。さらに素子の代表長さが小さくなるとフォノンは弾道輸送され、温度勾配が定義できなくなり Fourier 則が破綻する。この現象を正確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に関する知見が必要不可欠であるが、それらには不明な点が多い。

ナノスケールにおける実行的な熱伝導率の減少は CPU を始めとする半導体素子の性能向上を妨げているが、一方で積極的にナノ構造を用いて熱伝導を制御する試みが行われている。その代表例にナノ構造を用いた熱電変換素子の性能向上が挙げられ、性能向上のために必要とされる高い電気特性と低い熱伝導率を併せ持つ材料がナノ構造によって実現されている²。従って、ナノスケールにおける熱輸送現象の解明は半導体素子の熱問題解決のみならず、高性能熱電変換素子によるエネルギー問題解決にも貢献する。

以上を踏まえ、本研究ではナノスケール熱輸送測定に適した手法である時間領域サーモリフレクタンス法を用いてナノ構造体の熱伝導率測定を行う。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によってフォノンの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。最終的に本研究より得られた結果が半導体素子の熱問題解決や熱輸送制御に貢献することを目的としている。

2. 実験装置

ナノスケールにおける熱輸送を測定するためには、そのスケールに由来する時間的・空間的制約を克服しなくてはならない。それを可能にする手法の1つに時間領域サーモリフレクタンス法 (Time-Domain Thermoreflectance, TDTR)¹が挙げられる。TDTRはフェムト秒レーザーを用いた非定常熱測定法であり、サーモリフレクタンスとポンプ・プローブ法によって試料の温度変化をピコ秒の時間分解能で測定し、ナノスケール熱輸送測定を可能にした装置である。本章では他の測定法と比較を行いながらTDTRの概要を説明し、本研究で用いたTDTRの詳細な構成と動作について述べた。

3. 熱緩和波形解析

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等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。本章ではこの物理モデルについて詳細を述べ、具体的なフィッティング手法や測定誤差について述べた。

4. フォノン平均自由行程測定手法の確立

ナノ粒子焼結体を用いた熱電変換素子の性能をさらに向上させるためには、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る。これまでは数値計算によってMFPが議論されてきたが³、近年になってその実験的な測定が可能になってきた。これは熱伝導率を測定する領域がフォノンMFPよりも小さくなると、測定される熱伝導率が減少するサイズ効果を利用したものである。Siemensら⁴はリソグラフィーによって作られた金属パターン (~100 nm) を用いて熱伝導率の測定領域を制限してsapphireのフォノンMFPを報告している。この手法を発展させて、さらに短いフォノンMFPの測定を行うためにはナノメートルオーダーの測定領域が必要である。そこで本章ではボトムアップ的手法によって基板上に直径数十nmの金属粒子を作製し、TDTRによる金属粒子の熱緩和測定を行って従来手法よりも短いフォノンMFPの測定を実現した⁵。

金ナノアイランド (GNI) は厚さ数ナノメートルの金薄膜をアニールして作製されるドーム状の金ナノ粒子である。本研究ではこのGNIをアモルファスSiO₂、単結晶SiO₂とsapphire基板上に成膜し、金薄膜の膜厚とアニール温度を調節してGNIと基板の接地面直径がおおよそ20~100 nmの範囲で制御可能であると示した。そしてTDTRを用いてGNIの温度測定を行って、従来よりも小さな測定領域における熱伝導率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解析を

用いてアモルファスSiO₂, 単結晶SiO₂およびsapphireのフォノンMFPがそれぞれ3.5, 9.4, 84 nmであると示した. また, 本研究の測定によってアモルファスSiO₂の熱伝導率も単結晶材料のようなサイズ効果を示す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際に重要な知見であり, 数値計算を用いた更なる解析が望まれる.

5. エピタキシャルSiナノ構造によるフォノン輸送制御解析

Siは環境親和性と高い電氣的性能を持つため熱電変換素子への応用が期待されているが, 140 Wm⁻¹K⁻¹と高い熱伝導率が素子性能向上の妨げになっていた. Nakamuraら⁶はこれを解決するために数nmサイズのSi粒子とその表面を覆う極薄のSi酸化膜によって構成されるエピタキシャルSiナノ構造体 (SiNC) を開発し, 1 Wm⁻¹K⁻¹以下という低熱伝導率を実現した. しかしながら, SiNCがアモルファスSi (2 Wm⁻¹K⁻¹) よりも低い熱伝導率を持つメカニズムには不明な点が多い. そこで本章ではTDTRを用いて50 Kから室温におけるSiNCの熱伝導率を測定し, フォノン気体モデルに基づいた解析と共にSiNCが低熱伝導率を持つメカニズム解明を行った.

初めに, 本研究で行ったTDTR測定によってSiNCの熱伝導率がSiNCの粒径に依らず全温度域で低いことを示した. この実験値を議論するために, Atomistic Green's Function法⁷によって極薄酸化膜のフォノン透過確率を求め, 第一原理計算に基づいたSiのフォノン物性とともSiNCの熱伝導率を評価した. その結果, フォノン気体モデルを用いて求めた熱伝導率がフィッティングパラメーター無しで実験値を再現し, SiNCの低熱伝導率は高密度の極薄酸化膜に起因することが明らかになった. さらに, 最も熱伝導率が低い粒径3 nmのSiNCに注目するとフォノンの緩和時間がCahillとPohlによって定義された最小熱伝導率⁸と一致し, フォノンが伝播せずに独立振動子として振る舞う状態になっていることが分かった. 一方でアモルファスSiには, 原子配列が不秩序であるにも関わらず熱を伝播する低周波数のフォノンが存在することが実験と計算の両方から明らかになっており⁹, この効果によってSiNCより高い熱伝導率を持つと考えられる. 以上の結果よりSiNCがアモルファスSiよりも低い熱伝導率を持つメカニズムが解明された.

6. エピタキシャルSi/Geナノドット構造によるフォノン輸送制御解析

第5章で議論したSiNCにGeナノドットを埋め込んだエピタキシャルSi/Geナノドット (Si/GeNDs)構造はSiNCと同様に低熱伝導率を持つと報告されているが¹⁰, その構造体による熱伝導低減のメカニズムには不明な点が多い. そこで本章ではTDTRを用いてSi/GeNDs構造体の熱伝導率を測定し, Monte Carlo ray tracing法¹¹とフォノン気体モデルを用いてその低熱伝導率を示すメカニズム解明を行った.

Si/GeNDs構造体の熱伝導率をフォノン気体モデルによって評価するためには, 構造体由来のフォノン散乱頻度が必要である. 本研究ではGeナノドットと極薄酸化膜が組み合わさった複雑な構造体のフォノン散乱頻度をMonte Carlo ray tracing法によって求め, 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. その結果, 計算された熱

伝導率がフィッティングパラメーター無しで実験値をよく再現した。一方でGeナノドットと極薄酸化膜による散乱頻度を別々に求めてMatthiessen則によって足し合わせた場合には、熱伝導率の減少を過小評価して実験値を再現しなかった。これよりGeナノドットによる散乱と極薄酸化膜による散乱は独立事象ではなく、それらの相互作用によって散乱頻度が増大していることが明らかになった。これはフォノンが極薄酸化膜で散乱されて構造体中を行き来することでGeナノドットによる散乱が促進されるためだと予想され、その効果を簡単なモデルによって証明した。これよりSi/GeNDs構造体の低熱伝導率メカニズムを解明し、界面散乱と粒子散乱の組み合わせによって効率的に熱伝導率低減が可能であると明らかにした。

7. 結言

本研究では時間領域サーモリフレクタンス法を用いてナノ界面構造による熱伝導制御性の評価を行った。初めに金ナノアイランドを用いたフォノン平均自由行程法を確立し、従来手法では測定が不可能であった短いフォノン平均自由行程測定を可能にした。そして、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測定とフォノン気体モデルによる解析を通してそれぞれの構造体が持つ低熱伝導率のメカニズムを解明した。そして得られた結果を用いて熱伝導率低減のための設計指針を示した。以上より本研究はナノ構造による熱輸送制御に貢献したと言える。

参考文献

- ¹ D.G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson, G.D. Mahan, A. Majumdar, H.J. Maris, R. Merlin, and S.R. Phillpot, *J. Appl. Phys.* **93**, 793 (2003).
- ² S.K. Bux, R.G. Blair, P.K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M.S. Dresselhaus, R.B. Kaner, and J.P. Fleurial, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2445 (2009).
- ³ K. Esfarjani, G. Chen, and H.T. Stokes, *Phys. Rev. B* **84**, 85204 (2011).
- ⁴ M.E. Siemens, Q. Li, R. Yang, K. a Nelson, E.H. Anderson, M.M. Murnane, and H.C. Kapteyn, *Nat. Mater.* **9**, 26 (2010).
- ⁵ T. Oyake, M. Sakata, and J. Shiomi, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 73102 (2015).
- ⁶ Y. Nakamura, M. Isogawa, T. Ueda, S. Yamasaka, H. Matsui, J. Kikkawa, S. Ikeuchi, T. Oyake, T. Hori, J. Shiomi, and A. Sakai, *Nano Energy* **12**, 845 (2015).
- ⁷ W. Zhang, T.S. Fisher, and N. Mingo, *Numer. Heat Transf. Part B Fundam.* **51**, 333 (2007).
- ⁸ D.G. Cahill, S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **46**, 6131 (1992).
- ⁹ J.M. Larkin and A.J.H. McGaughey, *Phys. Rev. B* **89**, 144303 (2014).
- ¹⁰ S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi, and A. Sakai, *Sci. Rep.* **5**, (2015).
- ¹¹ T. Hori, J. Shiomi, and C. Dames, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 10 (2015).