

多結晶 SiGe ナノワイヤー中における準弾道的熱輸送

Semi-ballistic thermal transport  
in poly-SiGe nanowires

平成 31 年 1 月 31 日 提出

指導教員

野村 政宏 准教授

東京大学大学院 工学系研究科

電気系工学専攻 電気電子工学コース

37-176427 岡本 昂

# 目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>3</b>
1.1 研究背景 . . . . .	3
1.2 弾道的熱輸送 . . . . .	5
1.2.1 概論 . . . . .	5
1.2.2 原理 . . . . .	6
1.2.3 様々な系における弾道的熱輸送の報告例 . . . . .	8
1.3 合金中の熱伝導 . . . . .	9
1.3.1 SiGe 合金の熱的特性 . . . . .	9
1.3.2 現状と課題 . . . . .	10
1.4 本研究の目的 . . . . .	10
<b>第 2 章 ナノスケール熱伝導の物理</b>	<b>12</b>
2.1 固体中の熱伝導 . . . . .	12
2.1.1 金属中の熱伝導と Wiedemann-Franz 則 . . . . .	12
2.1.2 フォノン比熱 . . . . .	12
2.2 粒子的な描像に基づく熱輸送 . . . . .	14
2.2.1 ボルツマン輸送方程式 . . . . .	14
2.2.2 フォノンの散乱機構 . . . . .	16
2.2.3 フォノンによる熱伝導率 . . . . .	18
2.2.4 古典サイズ効果 . . . . .	21
2.3 波動的な描像に基づく熱輸送 . . . . .	21
<b>第 3 章 試料作製と測定及び解析手法</b>	<b>23</b>
3.1 先行研究とナノワイヤ構造の設計指針 . . . . .	23
3.2 SiGe ナノワイヤー構造の作製 . . . . .	24
3.2.1 試料作製の手順 . . . . .	24
3.2.2 構造パターンの設計と CAD デザイン . . . . .	25
3.2.3 アニール . . . . .	25
3.2.4 電子線描画 . . . . .	26
3.2.5 電子ビーム蒸着 . . . . .	27
3.2.6 反応性イオンエッチング . . . . .	28
3.2.7 気相フッ酸エッチング . . . . .	31
3.3 マイクロサーモリフレクタンス法による熱伝導測定 . . . . .	33
3.4 有限要素法を用いた熱伝導シミュレーション . . . . .	35

<b>第 4 章 実験結果・考察</b>	<b>38</b>
4.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜の熱伝導測定結果 . . . . .	38
4.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ナノワイヤの熱伝導率の長さ依存性 . . . . .	41
4.2.1 熱減衰時間の長さ依存性 . . . . .	41
4.2.2 温度による影響 . . . . .	41
4.2.3 Ge 組成の影響 . . . . .	44
4.3 フィットティング及び解析 . . . . .	46
<b>第 5 章 結論</b>	<b>49</b>
<b>参考文献</b>	<b>50</b>
<b>本研究に関する発表</b>	<b>57</b>
<b>謝辞</b>	<b>58</b>

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景

熱は、人類にとって最も身近なエネルギー形態の一つであり、その関係の始まりは、人類が火を扱い始めた有史以前にさかのぼるが、学問としての始まりは 19 世紀に入ってからである。固体中の熱伝導現象に関して、Joseph Fourier (1768–1830) は最も有名な物理学者の一人であり、彼による有名な Fourier の法則は、マクロな系を扱う伝熱工学においては充分有用であった。しかし、Fourier の法則は、あくまでも熱の移動を静的で現象論的なものと理解することに留まっていた。20 世紀に入り、理論物理学者の Igor Tamm や Jakov Frenkel によってフォノンの存在が発見されると、熱エネルギーの運び手をフォノンとしてミクロスコピックに捉えることが出来るようになった。さらに、材料分野における、合成・成長・微細加工技術の発達によって、バルク以外の様々な固体中の熱伝導現象を実験的に測定することが可能になり、熱伝導現象に対する理解は大きく進歩した。

物質中の熱伝導に関する学問の進歩は、半導体分野の発展と密接な関係を持っている。1940 年代に、トランジスタが誕生して以来、現代に至るまで、半導体素子から発生する熱は、常に設計上の問題とされてきた。その発展の途中、バイポーラトランジスタから CMOS への転換が行われたことによって、劇的に排熱の問題は改善したものの、ムーア則に表されるような VLSI のさらなる高集積化に伴い、チップの熱密度は際限なく増加し続ける見込みである [1, 2]。

また、再生エネルギーとしての熱も重要な視点である。現在、人類が生み出したエネルギーの 70% 近くが排熱として失われており、これらを利用した熱電変換のコンセプトは古くからあるが、他の再生エネルギーと比較して、その効率は依然として低いままである。しかしながら近年、ナノスケールにおける材料や構造の開発により、その効率を大きく改善できる可能性が出てきた [3–6]。加えて、急速に発展する IoT 社会でも、1 兆個を超えられているデバイスの電源をどう確保するかという課題は逼迫したものとなっており、周囲の熱から自動で発電を行うエナジーハーベスティングの考え方が注目を集めている [7]。

このような現代にあつて、ナノスケールでの熱制御技術の学理を発展させることが必要不可欠であるといえる。その応用は幅広く、他の電子や光を用いた技術とも密接な関係があり (図第 1 章.1 [8])、今後の発展をより注視していく必要がある。

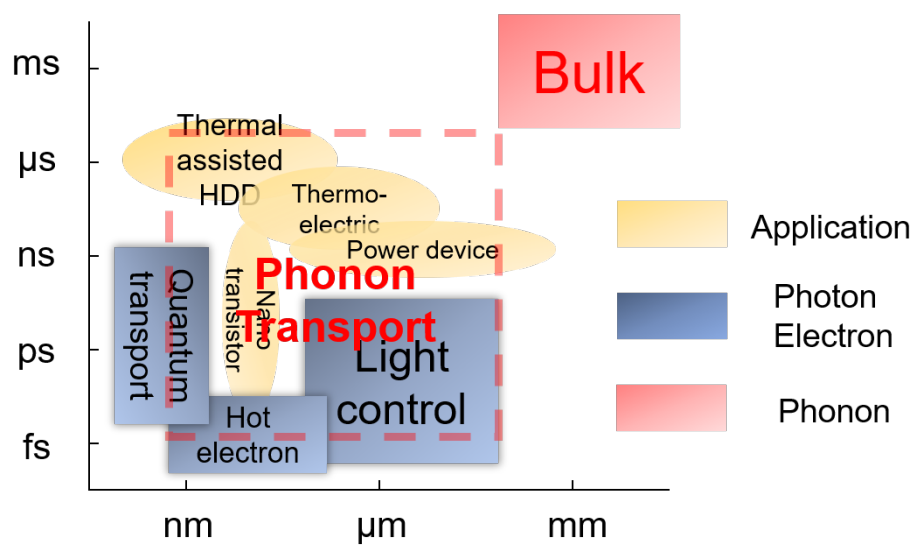


図 第 1 章.1. フォノン制御技術の立ち位置 [8]. 黄色部分は今後重要となる応用分野であり、青の部分は電子・光工学における基礎的な概念である。それらの制御技術が存在する時間スケールと長さスケールをそれぞれ縦軸と横軸で示しており、赤で包括された部分におけるフォノン制御技術は、さらなる性能向上に不可欠である。

## 1.2 弾道的熱輸送

### 1.2.1 概論

フーリエ則に従う熱伝導現象は、拡散的熱輸送と呼ばれるものであり、これは我々の日常生活でもよく観察することが出来る。拡散的熱輸送は、次のフーリエの法則で表すことが出来る。

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T(\mathbf{r}, t) \quad (\text{第1章.1})$$

ここで、 $\mathbf{q}$  は熱束、 $\kappa$  は熱伝導率であり、時刻  $t$  における位置  $\mathbf{r}$  の温度を  $T(\mathbf{r}, t)$  としている。フーリエ則に支配されるマクロスケールでは、熱は等方的に広がっていくように見えるが、ミクロスケールにおいては、熱輸送はキャリアであるフォノンの伝搬と散乱の過程が蓄積したものだと思えることが出来る。固体中を伝搬するフォノンは、様々な要因によって散乱されるが、気体の分子運動論に基づくと、散乱毎の間は平均自由行程  $\Lambda$  で表される距離を直進しており、熱伝導率  $\kappa$  は次のような式で表すことが出来る。

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_n C_n v_n \Lambda_n \quad (\text{第1章.2})$$

ここで、 $C_n$ 、 $v_n$  は、 $n$  番目のフォノンの比熱、速度である。

このようなイメージのもとで、ナノ構造中の熱伝導を説明していく。図第1章.2（左）のように、伝搬するフォノンが、系の代表的長さ  $L$  よりも短い  $\Lambda$  しか持たない場合、フォノンは境界に達する前に内部での様々な散乱を受けながら、漸次的に右に進んでいく。これが、フーリエ則に従う拡散的熱輸送である。一方、フォノンが  $L$  よりも十分長い  $\Lambda$  を持つ場合（右）、そのフォノンは他の散乱を受ける前に境界に到達するため、仮に境界での散乱が完全反射である場合、古典論においては、コンダクタンスは無限大であるが、量子論においてはコンタクト抵抗によって量子熱コンダクタンスという有限の値を取る。このような伝搬の様子を弾道的熱輸送と呼ぶ。

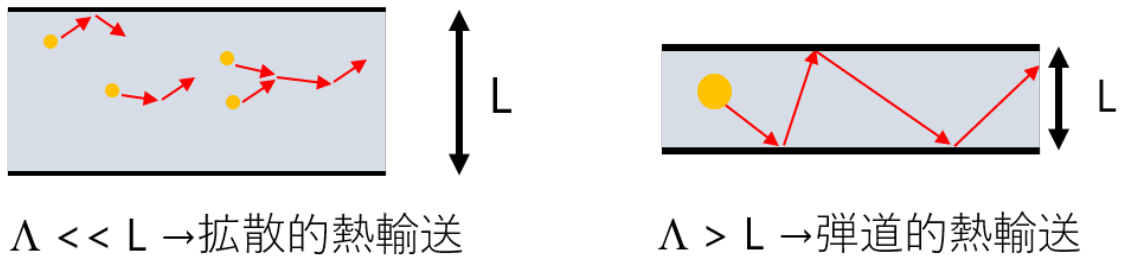


図 第1章.2. 拡散的熱輸送と弾道的熱輸送の違い。代表的長さが  $L$  で示されるような系の中をフォノンが粒子的に伝搬していく様子。

図第1章.3 に、拡散的領域から弾道的領域への遷移の様子を、電子や光子のような他のキャリアと比較したものを示した [9]。一般的なフォノンの平均自由行程  $\Lambda$  は 100–1000 Å の領域

に分布していると言われている。  $l_p$  と  $l_c$  はそれぞれ、位相が崩壊する長さ、 およびコヒーレント長であり、  $l_p \sim \Lambda$ ,  $l_c \sim 10 \text{ \AA}$  というスケールである。

	<i>Particle regime</i>			<i>Wave regime</i>
	$L > \Lambda$ diffusive	$L \sim \Lambda$ quasi-ballistic	$L < \Lambda$ ballistic	$L < l_p$ $L < l_c$
Photon	Diffusion approximation	Radiative transfer equation	Ray tracing	Maxwell EM theory
Electron	Ohm's law	Boltzmann transport equation	Ballistic transport	Quantum mechanics
Phonon	Fourier's law		Ray tracing	

$L$ : Characteristic length of system

図 第 1 章.3. フォトン・エレクトロン・フォノンに関する拡散的領域から弾道的領域への遷移の様子 [9]. 系の代表的長さ  $L$  と平均自由行程  $\Lambda$  の関係の下、それぞれが支配される法則が示してある。

近年、弾道的熱輸送は大きな注目を集めており、その理由は主に 2 つある。

1 つ目は、ナノエレクトロニクスにおける微細化が進み、そのスケールがフォノンの平均自由行程を下回るようになってきているからである。それに伴い、量子的な熱レジスタンスが、さらなる熱の発生に寄与すると予想されている [10, 11]。前節でも述べたように、集積回路において単位面積あたりに発生する熱の増加は喫緊の課題となっているため、その様な観点からナノスケールでの熱フォノンの振る舞いを理解することが必要である。

2 つ目は、フォノンを弾性波として制御することを目的とした、フォノンニック構造の設計に必要な不可欠だからである。微細化のスケールがサブ  $\mu\text{m}$  だったおよそ 30 年ほど前の時代において、熱伝導制御は主に古典的サイズ効果によるものであった、それらの研究は、熱電変換などの分野において一定の成果をあげたといえるが [12]、現代において、さらなる熱伝導制御を実現するためには、様々な物質における弾道的熱輸送の物理を実験的にも理論的にも解明していく必要がある。

### 1.2.2 原理

いま、図第 1 章.4 のような断面が  $a^2$  の面積を持つナノワイヤーによって 2 つの熱浴  $T_1$ ,  $T_2$  が接続されており、その中で弾道的熱輸送が成立しているとする。この場合、 $xy$  方向の波数ベクトルを考えると、デバイ近似の下では周波数  $\omega$  は次のようになる。

$$\omega = ck = c\sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2} (m, n = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (\text{第 1 章.3})$$

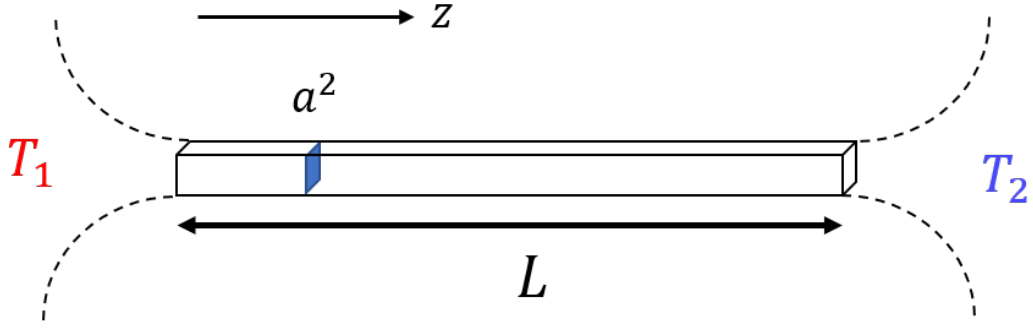


図 第 1 章.4. 2つの熱浴を結ぶ断面積  $a^2$ , 長さ  $L$  のナノワイヤ.

ここで,  $c$  はフォノンの群速度であり, ナノワイヤを  $T_1$  から  $T_2$  へと通過する熱束は, Landauer 方程式に基づけば, 分布関数  $f(\omega, T)$  を用いて

$$q_{12} = \frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \int \hbar\omega [f(\omega, T_1) - f(\omega, T_2)] d\omega \quad (\text{第 1 章.4})$$

のように表せる. ここで,  $T_1 - T_2$  が小さいときは, 熱コンダクタンス  $G$  は次を得ることが出来る.

$$G = \frac{q_{12}}{T_1 - T_2} = \frac{3}{2\pi} \sum_{m,n} \int_{\omega_{mn}}^{\omega^{\max}} \hbar\omega \frac{df}{dT} d\omega \quad (\text{第 1 章.5})$$

いま, 3つのフォノンモード偏極を全て等価なものとし, 極低温において, 少量のモードのみが励起された場合,  $G$  は

$$G = \frac{3k_B^2 T}{h} \sum_{m,n} \int_{x_{mn}}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{第 1 章.6})$$

となる. ここに,  $x = \hbar\omega/k_B T$  であり,  $k_B$ ,  $h$  はそれぞれボルツマン定数とプランク定数である.  $m, n$  が小さく, モードに対する透過係数が同じであると仮定すると, 積分の下限は 0 と近似できて, その値は  $\pi^2/3$  となる. したがって, 一つのモードあたりの量子化された熱コンダクタンスの値は

$$G_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} \quad (\text{第 1 章.7})$$

と得ることができ, 計算すると  $9.4 \times 10^{-13} \text{ WK}^{-2}$  という値になる. 量子熱コンダクタンスは全ての物質に共通する値であり, サブ K の極低温において, 実験的に観測されている [13–15].

弾道的熱輸送が実現されるとき, コンダクタンスはコンタクト部分の幾何学的な形状のみに依存する. コンダクタンスと熱伝導率  $\kappa$  の関係は,  $G = \kappa A/L$  であり, 長さ  $L$  が変化した場合, それに伴って熱伝導率  $\kappa$  も変化する. その様な関係性を示したのが, 図第 1 章.5 である. ここには, 拡散的熱輸送と弾道的熱輸送の 2つの状態において,  $\kappa$  と  $G$  がどのように  $L$  に依存するかということが示してある.



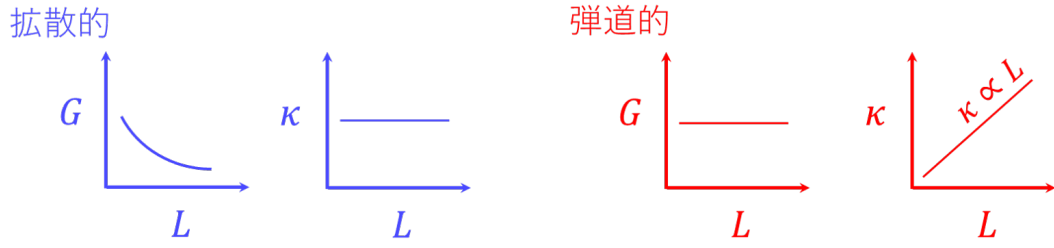


図 第 1 章.5. 拡散的熱輸送と弾道的熱輸送における，熱コンダクタンス  $G$  と熱伝導率  $\kappa$  の長さ依存性の違い．通常の拡散的熱輸送においては，熱伝導率は各物質に対して固有の一定値である．弾道的熱輸送において，熱伝導率は長さに対して線形に応答する．

弾道の熱輸送と，拡散的熱輸送の中間的狀態を準弾道の熱輸送と呼ぶ．この場合，トータルのレジスタンスは，弾道的なもの ( $G_{\text{bal}}^{-1}$ ) と，拡散的なもの ( $L/A\kappa_{\text{diff}}$ ) の和として表され，見かけの熱伝導率  $\kappa_{\text{eff}}$  の変化は次のように表される [16]．

$$\kappa_{\text{eff}} = \left( \frac{A}{LG_{\text{bal}}} + \frac{1}{\kappa_{\text{diff}}} \right)^{-1} \quad (\text{第 1 章.8})$$

例として，室温中の Si においては， $G_{\text{bal}}/A$  は  $1 \times 10^9 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  に等しく [17]，上の式は次のように変形できる．

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{1 \times 10^9 \kappa_{\text{diff}} L}{\kappa_{\text{diff}} + 1 \times 10^9 L} \quad (\text{第 1 章.9})$$

このときの見かけの熱伝導率を，さまざまな  $\kappa_{\text{diff}}$  についてプロットしたものが図第 1 章.6 である． $\kappa_{\text{diff}}$  が大きくバルクに近いほど， $G_{\text{bal}}$  の影響で長さに依存する  $\kappa_{\text{eff}}$  を観測できる領域は広いことが分かる．完全弾道の熱輸送は，図中において破線で示しており，このとき  $\kappa_{\text{eff}} \propto L$  である．

### 1.2.3 様々な系における弾道の熱輸送の報告例

以前から，古典サイズ効果によって弾道的フォノンの存在が示唆されてきてはいたが，弾道の熱輸送の厳密な定義である，前節のような長さ  $L$  に依存した熱伝導率が観測されたのは，近年になってからであり，依然として報告例は少ない．

初めて定量的な実験のもとで，拡散的熱輸送から，弾道の熱輸送への遷移を観測することに成功したのは Siemens *et al.* (2010) である [18]．彼らの報告では，コヒーレントで高速な軟 X 線を用いて，熱伝導率が高いバルクのサファイアを測定している．Alvarez-Quintana *et al.* は GOI ウエハの面直方向熱伝導率の厚さ依存性を測定し，変化が見られるバリスティック長  $l_{\text{bal}}$  を 20 nm と見積もった [19]．Johnson *et al.* は，レーザを用いた回折光によって，Si 薄膜における面内方向の  $\kappa$  を測定し， $l_{\text{bal}}$  がマイクロメートルオーダーであることを報告した [20]．直近では，様々な系において弾道的フォノンを観測するため，低温における Si ナノワイヤ [21,22] や，合金散乱を散乱機構に取り入れた SiGe 単結晶ナノワイヤー [23,24]，更には新規材料として様々な分野で注目を集めるカーボン系材料 [25–27] での熱伝導測定が行われている．特に SiGe 合金は，熱電変換分野への応用が期待されており，次節では，更に詳しくそ

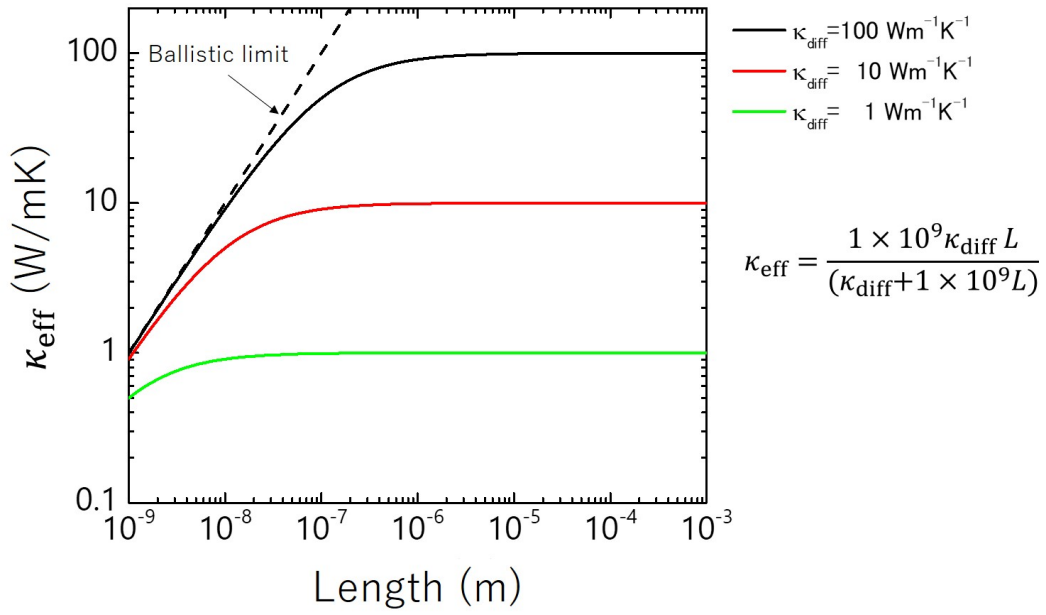


図 第 1 章.6. 室温での Si における見かけの熱伝導率  $\kappa_{\text{eff}}$  の長さ依存性.

の熱的特性を述べる.

### 1.3 合金中の熱伝導

#### 1.3.1 SiGe 合金の熱的特性

Si 系材料は一般的に次のような特徴を持っている.

- 地球上に相当量存在し、安価で産出も容易である
- 人体や地球環境に無害である
- エレクトロニクスの技術と親和性が高く、ナノスケールでの加工が可能である

SiGe や、SiSn, GeSn などの VI 族半導体合金は、合金化によって、熱伝導率が単体のものから大きく変化するという性質を持っており、その中でも、SiGe 合金が持つ熱電変換応用材料としての歴史は長く [5, 28, 29], 今後到来すると言われている IoT 社会において、重要な役割を果たしていくことが期待されている.

SiGe の熱伝導特性は、合金散乱によって特徴づけられている. 合金散乱は、不純物散乱の一種である. 合金中を熱が伝わっていくとき、結晶は異なる質量を持つ原子によって構成されているため、キャリアであるフォノンには強い散乱を受ける. 事実、SiGe は Si と比べておよそ 2 桁低い熱伝導率を持っている [30, 31].

一方、SiGe を伝搬するフォノンの平均自由行程は、Si よりも長いことが知られている. これは、高周波・短波長のフォノンほど、合金散乱の影響を強く受けるという性質に由来している. したがって、SiGe 中では、合金散乱によって、フォノンの周波数に応じたフィルタリング

が行われていると考えることが出来る。この様な性質から、SiGe 中では、Si と比べ、より弾道的な熱輸送が行われていると考えられており、T.Hsiao らは、CVD 成長した単結晶 SiGe のナノワイヤーを用いた熱伝導測定において、室温において  $8.3\mu\text{m}$  のナノワイヤー長まで、長さに依存した熱伝導率を報告している (図第 1 章.7) [23].

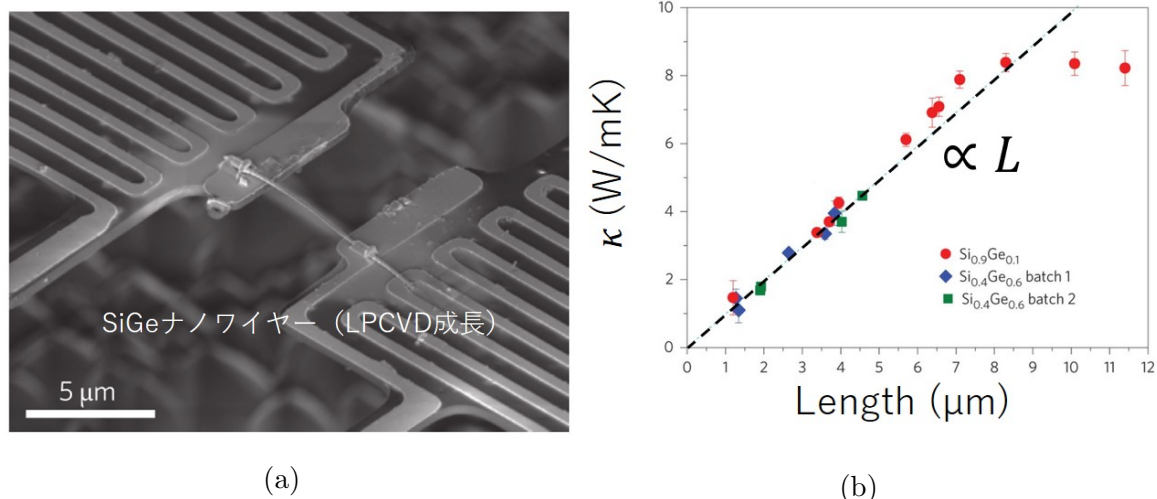


図 第 1 章.7. T. Hsiao らによる実験結果 [23]. (a) 単結晶 SiGe ナノワイヤ構造の SEM 画像. (b) 長さに依存する熱伝導率の様子.

### 1.3.2 現状と課題

2010 年代になって、様々な系において厳密な弾道的熱輸送が実験的に報告され始めたことはすでに述べたが、そのメカニズムには未だに議論が残っている。特に、SiGe において、図第 1 章.7 (b) のように長さに線形に依存した熱伝導率は、弾道的フォノンのみが SiGe 中に存在していることを主張する結果であるが、一方で、理論計算 [32,33] によれば、SiGe 中ではいかに短い長さ領域であっても、拡散的フォノンが残り続けるということが予測されており、その結論は一致していない。いずれにせよ、SiGe において弾道的熱輸送を実現したという実験的報告は少なく [23,24], 温度依存性や、組成の依存性など、様々な面から弾道的熱輸送を調査していく必要がある。

### 1.4 本研究の目的

本章では、ナノ構造中における熱伝導の理解の必要性和、弾道的熱輸送の観測に関する現状を述べてきた。以上の研究経過を踏まえ、本研究では、未だ弾道的熱輸送の報告例が存在しない、多結晶 SiGe を用いたナノワイヤの熱伝導率を測定する。

本研究では、ナノ構造における最も基礎的なベンチマークの一つである、1 次元ナノワイヤの形状パラメータを系統的に変化させたものをトップダウン手法で作製したのち、パルスレーザを用いた光学的な測定によって、熱伝導測定を行う。更に、Ge の比率や、温度を変化

させることによって、合金中の弾道的フォノンの伝搬の様子を詳細に観察する。本研究によって、今後のフォノンエンジニアリングにとって重要な、合金中の平均自由行程の情報を得ることができ、応用上の最適なナノ構造の設計に対する知見だけでなく、熱輸送の根源的な理解が進むことを最終的な目的としている。

## 第 2 章 ナノスケール熱伝導の物理

ある一般的な系の熱伝導率  $\kappa$  は、複数のキャリアによる寄与の総和であり、次のように示される。

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l + \kappa_r + \kappa_g \quad (\text{第 2 章.1})$$

ここで、 $\kappa_e, \kappa_l, \kappa_r, \kappa_g$  はそれぞれ電子、格子振動（フォノン）、光子による輻射、ガス分子による熱の伝搬である。想定される系の中には複数のキャリアが存在することがあり、例えば熱電変換材料では  $\kappa_e, \kappa_l$ 、高温における熱障壁材料では  $\kappa_l, \kappa_r$ 、そしてエアロゲル材料では  $\kappa_l, \kappa_r, \kappa_g$  といったように寄与するキャリアが変化するため、材料設計の段階では想定されるキャリアの物理をよく理解することが必要とされる。この章では、まず統計力学的に熱伝導を理解したあと、緩和時間モデルを導入した粒子的な描像による熱伝導について説明する。そして、ナノ構造における熱輸送現象に焦点を当てた後、近年注目を集めているフォノンの波動的性質にも触れる。

### 2.1 固体中の熱伝導

#### 2.1.1 金属中の熱伝導と Wiedemann-Franz 則

金属中の熱伝導は、主に電子によって支配されている。式第 1 章.2 を  $\kappa_e$  に対して考えた際、二次関数的な分散のエネルギーバンドを持つ、弾性散乱のみが生じる 3 次元自由電子気体をキャリアとして仮定すると、 $\kappa_e$  は次のように表される。

$$\kappa_e = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3m} \quad (\text{第 2 章.2})$$

ここで、 $n, k_B, T, \tau, m$  はそれぞれ電子の濃度、ボルツマン定数、温度、緩和時間、電子の質量である。オームの法則に基づく電気伝導率  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$  を考えると、ただちに次の関係が導かれる。

$$\frac{\kappa_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e} = L \quad (\text{第 2 章.3})$$

これが Wiedemann-Franz（ウィーデマン-フランツ）則と呼ばれるものであり、 $L$  はローレンツ数と定義され、その値は  $2.44 \text{ W}\Omega/\text{K}^2$  である。この法則の言うところによれば、非常に低温の場合を除いて、金属の熱伝導率と電気伝導率との比は、直接温度に比例する。この近似は、金属における熱伝導をよく表しており、実験値ともよく一致する [34]。本研究で用いる SiGe はノンドープのため、電子による寄与は考えなくて良い。

#### 2.1.2 フォノン比熱

誘電体もしくは低ドープの半導体中の熱伝導はおもに  $\kappa_l$  によって支配されている。周波数  $\omega$  を持つフォノンのエネルギーは  $\hbar\omega$  で与えられるため、固体中のフォノンによる全エネルギー

ギーは次のようになる.

$$U = \sum_q \sum_i \hbar \omega(q) f_0 \quad (\text{第2章.4})$$

ここで,  $i$  はモード,  $f_0$  はフォノンの分布関数である. 式 (第2章.4) における波数に関する和を, 周波数  $\omega$  についての積分に変換する.

$$U = \sum_i \int \hbar \omega D(\omega) f_0 d\omega \quad (\text{第2章.5})$$

ここで, フォノン比熱  $C_L$  を考えてみると, 温度を  $T$  として, 次のような式が得られる.

$$C_L = \frac{dU}{dT} = \sum_i \int \hbar \omega D(\omega) \frac{\partial f_0}{\partial T} d\omega \quad (\text{第2章.6})$$

フォノンの分散関係は, 電子の持つ二次関数的な分散とは異なっており, 偏極 (ブランチ) を持っている. 簡単のために, よく使われる近似としては, デバイ (Debye) 近似がある. デバイ近似では, 結晶を等方的なものとして仮定し, 全ての偏極における全方向への群速度を一定 (音速) とするため, 分散関係は  $\omega = v_s q$  と与えられる. ここで,  $\omega$  はフォノンの周波数,  $v_s$  は音速,  $q$  は波数ベクトルである. 実際の Si や Ge 中の分散関係は, 図第2章.1 に示したようなものになる [35–37]. Si も Ge も, 音響フォノンに関して1つの縦波 (Longitudinal Acoustic: LA) モードと2つの横波 (Transverse Acoustic: TA) モードが存在している. Si に関しては, 熱の95%が音響フォノンによって伝搬されているといわれており [38], 分散関係は線形とし, 光学フォノンを無視することが可能になる.

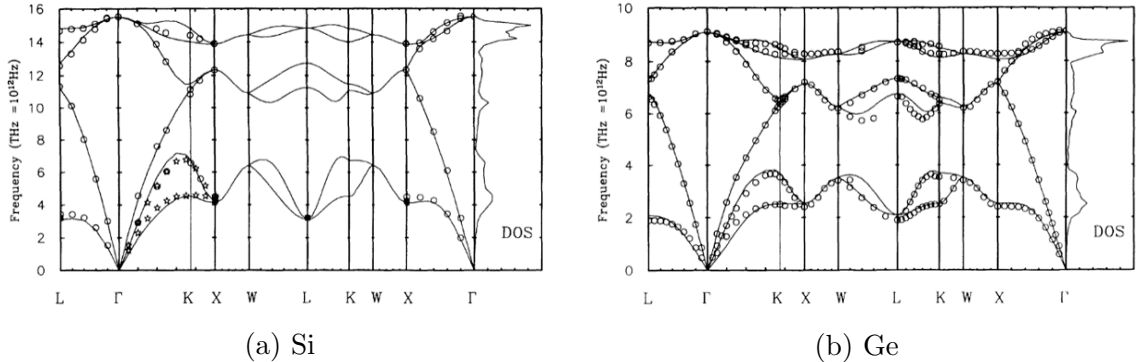


図 第2章.1. Si と Ge のフォノン分散関係. 曲線は第一原理計算 [35] によるもので, 図中のプロットは実験値 [36,37].

では, デバイ近似の下でのフォノン比熱を考えてみる. 固体中のモードの数を原子数  $\times 3$  となるようにカットオフ波数ベクトル  $q_D$  を導入すると, 3次元波数空間の格子点の数を考えることにより,  $q_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}$  の下,  $0 \leq q \leq q_D$  と波数ベクトルの範囲を定めることが出来るため, カットオフ周波数  $\omega_D$  も得ることが出来る. ここでの  $N$  は存在する単位格子の数であり,  $V$  は体積である. 簡単のために, 図第2章.1 のように音響フォノンに3つのブランチ

が存在し、フォノンの速度がどれも同じだと仮定する。波数空間の格子点を考えることによって得られた状態密度を、Bose-Einstein 分布を用いた式 (第 2 章.5) に代入すると、

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2v^3\hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (\text{第 2 章.7})$$

が得られる。ここで、 $x_D = \hbar\omega_D/k_B T$  であるが、デバイ温度  $\Theta$  を

$$\Theta = \frac{\hbar v}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{第 2 章.8})$$

と定義すれば、フォノンエネルギーの総計として、

$$U = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (\text{第 2 章.9})$$

が得られる。デバイ温度より高温の極限では、積分中の  $x$  は 1 より十分小さいため、 $e^x - 1 \sim x$  と近似できる。すると、

$$U = 3Nk_B T \quad (\text{第 2 章.10})$$

が得られる。 $Nk_B$  を気体定数  $R$  とすると熱膨張を考えない定積比熱  $C_V$  は

$$C_V = 3R \quad (\text{第 2 章.11})$$

となり、よく知られた Dulong-Petit (デュロン・プティ) の法則を得ることが出来た。

一方、デバイ温度よりも十分低温では、積分の上限  $\Theta/T$  を  $\infty$  で置き換え、

$$U = \frac{3\pi^4}{5} RT \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (\text{第 2 章.12})$$

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} R \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (\text{第 2 章.13})$$

として得ることが出来る。このデバイ比熱は、実験値とよく一致しており、Si と Ge のデバイ温度はそれぞれ、645 K, 375 K である。

## 2.2 粒子的な描像に基づく熱輸送

前節では、平衡状態の系におけるエネルギー準位と、その下での分布関数を用いることによって、エネルギー輸送を考えた。しかしながら、非平衡状態においては分布関数はエネルギーと温度だけでなく、様々な変数に依存する。その様な状態における熱輸送は、フォノンを粒子的に捉えることボルツマン輸送方程式 (Boltzmann Transport Equation: BTE) を解くことで考えることが出来る。この節では、ボルツマン輸送方程式について説明したあと、重要な変数である緩和時間を構成する、様々な散乱要因について述べる。

### 2.2.1 ボルツマン輸送方程式

フォノンのボルツマン輸送方程式は次の式で表される。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (\text{第 2 章.14})$$

ここで、 $f$ ,  $t$ ,  $v$  はそれぞれ分布関数, 時間, 速度を表す。いま, 右辺の衝突項は,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (\text{第2章.15})$$

で定義される緩和時間  $\tau$  を導入することによって, 緩和時間近似におけるボルツマン輸送方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (\text{第2章.16})$$

を得ることが出来る。 $f_0$  は平衡状態における分布関数である。

次に, 緩和時間近似におけるボルツマン輸送方程式からフーリエ則を導出し, 熱伝導率がどのように表されるかを説明する。静止した媒質中の温度勾配を考えた場合, 式 (第2章.16) は

$$\mathbf{v} \nabla f = \frac{(f_0 - f)}{\tau} \quad (\text{第2章.17})$$

という形式になる。さらに, 分布関数  $f$  は時間に対して定常的で, 系が平衡状態付近にあるとすれば,  $\nabla f \approx \nabla f_0$  であり, 分布関数  $f_0$  は平衡状態で温度のみに依存するボルツマン分布であった。したがって,

$$f = f_0 - \tau \frac{df_0}{dT} \mathbf{v} \nabla T \quad (\text{第2章.18})$$

を得ることができ, ある位置での  $x$  方向への熱流  $q_x$  は, 一つの波数が持つエネルギーを  $\epsilon$  として,

$$q_x = \int f \epsilon v_x dq = \int (f_0 - \tau v_x \frac{df_0}{dT} \frac{dT}{dx}) \epsilon v_x dq \quad (\text{第2章.19})$$

と表されるが,  $f_0$  の項は平衡状態を表し, 見た目の熱束としては0になるため, 無視することが出来て, 周波数への積分へと変換すると,

$$q_x = - \int \tau v_x^2 \hbar \omega D(\omega) \frac{df_0}{dT} d\omega \frac{dT}{dx} \quad (\text{第2章.20})$$

という形になる。積分部分を  $\kappa$  とおけば, これは

$$q_x = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (\text{第2章.21})$$

というフーリエの法則である。フォノン比熱の式 (第2章.6) より,  $C_\omega = \hbar \omega D(\omega) \frac{df_0}{dT}$  という置き換えを用い, さらに気体の分子運動論に基づいて,  $v_x^2 = v^2$  であるとすれば, 熱伝導率  $\kappa$  は,

$$\kappa = \frac{1}{3} \int \tau v^2 C d\omega \quad (\text{第2章.22})$$

と積分の形にすることができ, 周波数によって積分を行えば, これを計算できる。

ボルツマン輸送方程式に基づいて物質中の熱伝導を考える, 特に重要なのが, 緩和時間  $\tau$  で近似された, 衝突項の部分を考えることである。フォノンの散乱レート  $\tau$  は主として次の2つの過程から定められる。その一つは, 幾何学的な散乱過程であり, 他方はフォノン同士による散乱である。もし, 格子振動が完全に調和的であるならば, フォノン同士の衝突を起こす機構はなく,  $\tau$  は単に結晶の境界及び格子の不完全さのみにによって決定されるが, 格子に非調和相互作用があれば, フォノン間での散乱も発生する。次節から, 固体中の様々な散乱要因によって生じるフォノンの散乱過程をまとめ, 緩和時間がどのように表されるかを説明する。



### 2.2.2 フォノンの散乱機構

#### フォノン—フォノン散乱

非調和的な力は、フォノン間の散乱の要因となる。原子間ポテンシャルの平衡点付近におけるテイラー展開の二次の項は、調和振動子のハミルトニアンを与えるが、Ziman (1960) らはそれに摂動を加えた際の三次の項を考慮しフェルミの黄金律を用いると、非調和項によって、2つのフォノンが1つのフォノンを生成、もしくは1つのフォノンから2つのフォノンが生成されるということを示した [39]。したがって、2フォノン間の衝突は次のような式で表される。

$$q_1 + q_2 - q_3 = G \quad (\text{第2章.23})$$

この式を波数空間で示すと、図第2章.2で示されるような2つの過程があることが分かる。

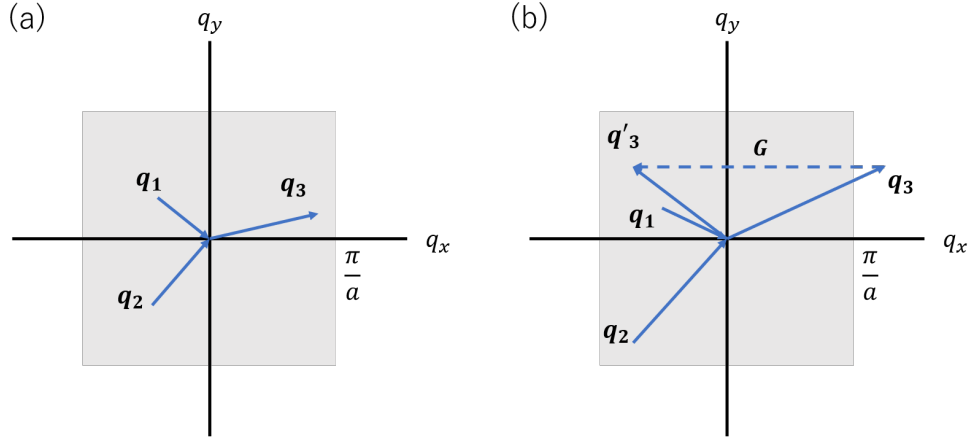


図 第2章.2. フォノン—フォノン散乱. (a) 正常過程. グレーで示してある範囲はブリアンゾーンであり、 $q_1$ ,  $q_2$  という2つのフォノンが吸収され、 $q_3$  という波数を持つフォノンが生成される. (b) ウムクラップ (Umklapp) 過程. 生成された  $q_3$  が第一ブリアンゾーン外の波数を持つ場合、逆格子ベクトル  $G$  によって第一ゾーンに持ち込まれる. この場合、2つの正の  $q_x$  をもつフォノンによって負の  $q_x$  を持つ  $q'_3$  が生成される.

$G = 0$  の衝突は、正常過程とよばれ、仮に、散乱が正常過程のみだとすると、固体の熱伝導率は無限大となる。 $G \neq 0$  のときをウムクラップ (Umklapp) 過程と呼ぶ。ウムクラップ過程の  $x$  方向に注目すると、2つの正の  $q_x$  をもつフォノンによって負の  $q_x$  を持つ  $q'_3$  が生成されていることが分かる。Peierls (1929) にこのウムクラップ過程を熱抵抗の起源であるとした [40]。高温領域 ( $T > \Theta$ ) において、全てのフォノンモードが励起されていると、フォノンの衝突の大部分がウムクラップ過程となり、熱抵抗は励起されたフォノンの全数が比例する温度  $T$  に対して  $\propto T$  となる。

多数のフォノン間における散乱を評価することは一般的には困難であるが、3フォノン-ウムクラップ散乱については、Klemens (1958) らが近似した表現によると、

$$\tau_U^{-1} = BT^3\omega^2 \exp\left(\frac{-\Theta_D}{bT}\right) \quad (\text{第2章.24})$$

となる [41]. ここで,  $B$  と  $b$  は定数であり,  $\Theta_D$  はデバイ温度である.  $B$  と  $b$  の値は, 物質ごとに異なり, 実験から求められる. 以上から, フォノン—フォノン散乱における緩和時間  $\tau_U$  について得ることが出来た.

### 不純物散乱

結晶中の不完全性の例としては, 点欠陥 (空孔・自己格子間原子・不純物・同位体), 線欠陥 (特に転位), 面欠陥 (粒径・双晶境界・積層欠陥), 体積欠陥 (介在する合金やガラス) などの様々なものが挙げられる.

点欠陥が存在する場合の散乱は, 厳密には Green 関数を解くことで求められるが, 欠陥周辺での原子間力を求めることは難しいため, 大抵の場合, 弾性波を用いた理論によって説明される. 点欠陥部分を周囲と密度の異なる小さな粒子として扱えば, 気体中に散乱される音波を考えるとと同様に, 散乱の様子を捉えることが出来る. この様な系に対して, 解を与えたのが Rayleigh (1896) である. 長波長極限において, 散乱断面積は波長の 4 乗に逆比例する. フォノンの波長は, 多くの場合, 格子間隔よりも十分大きな値を持っているので, この様な系では, レイリー (Rayleigh) 散乱が起こると期待できる. 散乱断面積は, フォノン粒子が散乱される確率を表しているので, 長波長のフォノンほど散乱されにくいということであり, それを周波数で考えると次のような関係になる.

$$\tau_I^{-1} = A\omega^4 \quad (\text{第 2 章.25})$$

これが不純物による散乱の周波数依存性である.

近年では, 理論計算においてボルツマン輸送方程式を緩和時間から計算するときなどは, 合金散乱の周波数依存性は

$$\tau_{Alloy}^{-1} = \frac{\pi}{6} V_0 \Gamma_{Alloy} \omega^2 D(\omega) \quad (\text{第 2 章.26})$$

と表される [42,43]. ここでは  $V_0$  は 1 原子あたりの体積,  $\Gamma_{Alloy}$  は散乱強度,  $D_\omega$  は状態密度である. デバイ近似の下では, 状態密度は  $\omega$  に対して二次の依存性を持つので, Rayleigh-like であることが分かる. さらに, 散乱強度  $\Gamma_{Alloy}$  は二種類の異なる質量を持つ系においては Ge の比率を  $x$ , それぞれの質量を  $M_{Ge}$ ,  $M_{Si}$  とすれば

$$\Gamma_{Alloy}(x) = \frac{x(x-1)(M_{Ge} - M_{Si})^2}{[xM_{Ge} + (1-x)M_{Si}]^2} \quad (\text{第 2 章.27})$$

と表され [44,45], 熱伝導率は, 図第 2 章.3 のように, Ge の比率  $x$  に大きく依存することが分かる [46].

### 境界散乱

境界散乱における緩和時間は, Callaway によって提唱された熱伝導モデル [47] にて次のように導入された.

$$\tau_B = v/L \quad (\text{第 2 章.28})$$

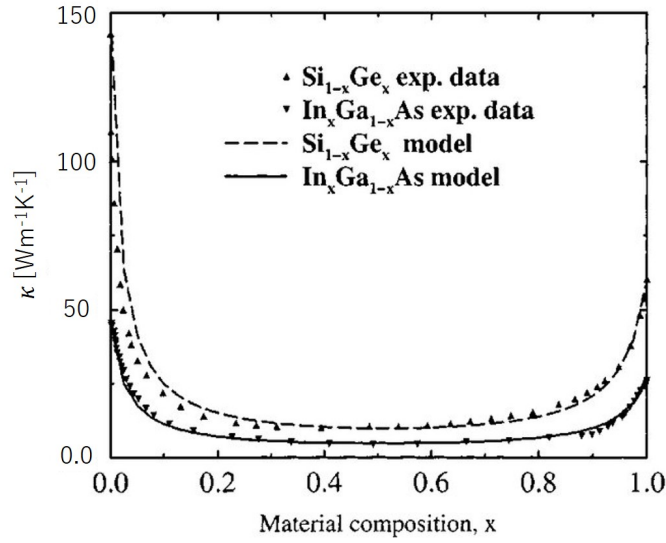


図 第 2 章.3.  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  と  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の熱伝導率における組成比  $x$  依存性 [46].  $x$  の比率が 0 から増加 (または 1 から減少) し始めると, 熱伝導率は大きく下がる.  $0.2 < x < 0.8$  の範囲の変化は小さい.

$v$  は速度,  $L_0$  は系の代表的長さである. Callaway が提唱したモデルでは, 散乱は完全に拡散的なもので, 他のモデル (Holland, Klemens) においても同様であった. 境界における散乱が拡散的か弾道的かというような詳細な議論は, で述べる.

### 2.2.3 フォノンによる熱伝導率

これまで議論を行ってきた散乱機構について, 次の Matthiesen 則が成立する.

$$\tau^{-1} = \tau_U^{-1} + \tau_I^{-1} + \tau_B^{-1} \quad (\text{第 2 章.29})$$

そのため, 式 (第 2 章.22) に基づき, 種々の散乱レートに Callaway モデル [47] を用いて与えられる Si の熱伝導率は, 図第 2 章.4 のようになる [48].

以上が緩和時間と周波数による熱伝導の説明だが, ここでフォノンが散乱の間に進む距離の平均値である, 平均自由行程  $\Lambda$  を導入すれば, さらに粒子的な描像が深まり, 累積熱伝導率という考え方を示すことが出来る. まず, 式 (第 2 章.22) に  $\Lambda = \tau v$  という関係を代入すれば,

$$\kappa = \frac{1}{3} \int C_\omega v \Lambda d\omega \quad (\text{第 2 章.30})$$

という形に変形することが出来る. フォノンは広い周波数スペクトルを持つため, それに対応した平均自由行程  $\Lambda$  も広いスペクトル分散を持つ. 図第 2 章.5 にバルク Si の平均自由行程スペクトルを示す [49].

次に, 図第 2 章.6 に室温における Si と SiGe の累積熱伝導率を示す. Si について,  $\Lambda$  が 100 nm 付近から, 1  $\mu\text{m}$  までの間に寄与率が一気に上昇していることが見て取れ, この範囲のフォノンの割合が多いということが分かる. 一方, SiGe は Si のような急激な傾きは無い. これは,  $\Lambda$  の分布がより広がっているということを示しており, 長い平均自由行程のフォノンに

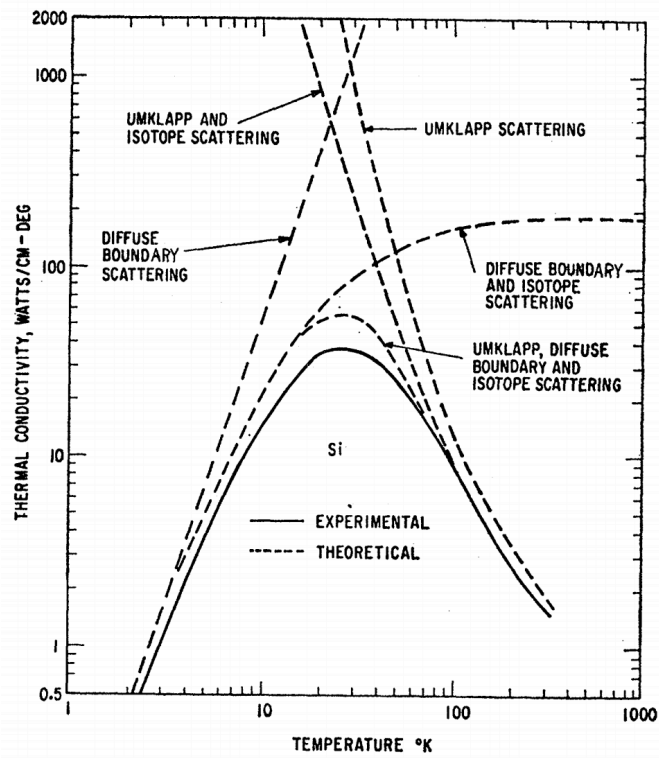


図 第2章.4. Callaway モデルに基づいた Si の熱伝導率の温度依存性と、実験値の比較 [48]. 温度領域によって支配的な散乱機構が変化し、実験値がモデルによって説明できることが分かる.

よる熱伝導への寄与率が大きいのことがわかる。これは合金散乱によって高周波フォノンが強く散乱され、フィルタリングされた結果と言える。

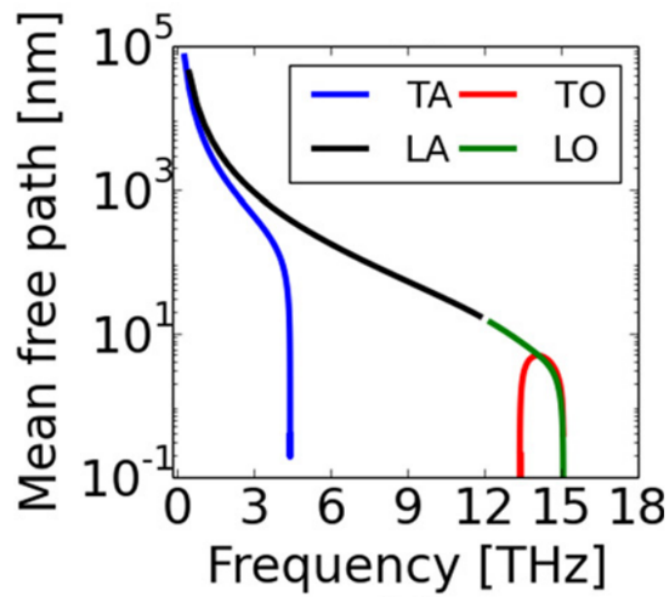


図 第2章.5. バルク Si の平均自由行程と周波数の関係 [49]. 英字はそれぞれ縦波 (T)・横波 (A) または音響 (A)・光学 (O) の偏極を表している.

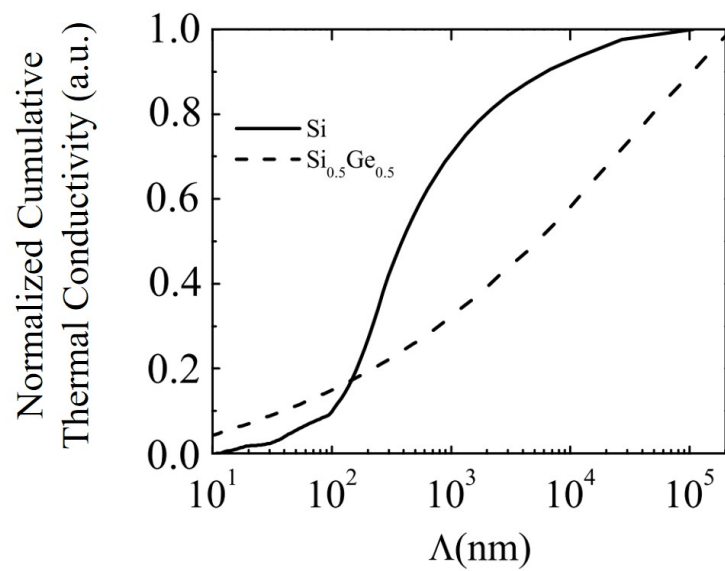


図 第2章.6. Si と  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  おける累積熱伝導率 [50]. ある平均自由行程  $\Lambda$  を持ったフォノンが熱伝導にどれほど寄与しているかを示している.

### 2.2.4 古典サイズ効果

古典サイズ効果とは、粒子的な描像の下で、系の大きさを変化させたときに熱伝導の様子が変化することである。図第2章.7にサイズ効果の原理の模式図を示す。図中では、フォノン粒子が運動する様子が描かれているが、系の代表的長さ  $L$  がフォノンの平均自由行程  $\Lambda$  より十分大きいとき、フォノンが受ける散乱は、前節で述べたフォノン—フォノン散乱や、不純物散乱などの媒質内部における散乱が主となる。一方、 $L$  を小さくしていき、 $\Lambda$  と同じスケールに近づいてくると、フォノンは内部での散乱を受ける前に表面に到達するため、境界散乱を受けること以外は弾道的である。Callaway モデルのように、境界での散乱が全て拡散的なものである場合、散乱レートは増加するため、熱伝導率は低下する。逆に、散乱が弾道的である場合、フォノンの進行方向への運動量は散乱前後で保存されるため、熱伝導は弾道的になっていく。境界散乱が弾道的になる確率  $p$  は、表面のラフネスとフォノンの波長に依存し、Ziman (1960) は次のように表した [39]。

$$p(\lambda) = \exp\left(\frac{-16\pi^3\Delta^2}{\lambda^2}\right) \quad (\text{第2章.31})$$

ここで、 $\lambda$  は波長、 $\Delta$  はラフネスを表すパラメータで、基準面からの高さの平均平方二乗誤差 (Root mean square deviation: RMSD) で計算される。

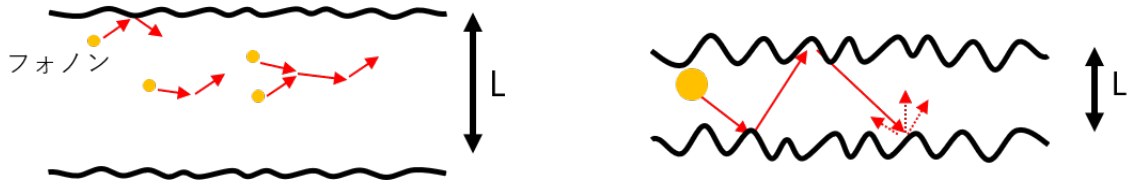


図 第2章.7. サイズ効果の原理 (概略)。系の代表的長さ  $L$  が、小さくなるとフォノンはより多くの境界散乱を受けるようになる。

熱伝導に関するサイズ効果の考察は、1938 年には Casimir がその極限における熱伝導率を示し、これは Casimir limit と呼ばれており [51]、全ての境界における散乱が拡散的な系では、平均自由行程  $\Lambda$  は  $L$  と等しくなる。図第2章.8に、ナノスケール化による Si 中の熱伝導率低下の先行研究の流れををまとめた [3, 52–56]。このような熱伝導率の低下は、主に熱電変換応用において有益な事実であり、よりエネルギー変換効率の高いデバイスにむけて、今まで数多くの研究が行われてきている。

## 2.3 波動的な描像に基づく熱輸送

これまで、主にフォノンの粒子的な描像を用いることで、ナノスケールにおける熱輸送現象を考えてきたが、10 年ほど前から、Casimir が示した限界よりも低い値を持つナノ構造が実験的に報告されてきた [56, 58]。そのようなブレイクダウンを説明するには、粒子的性質だけ

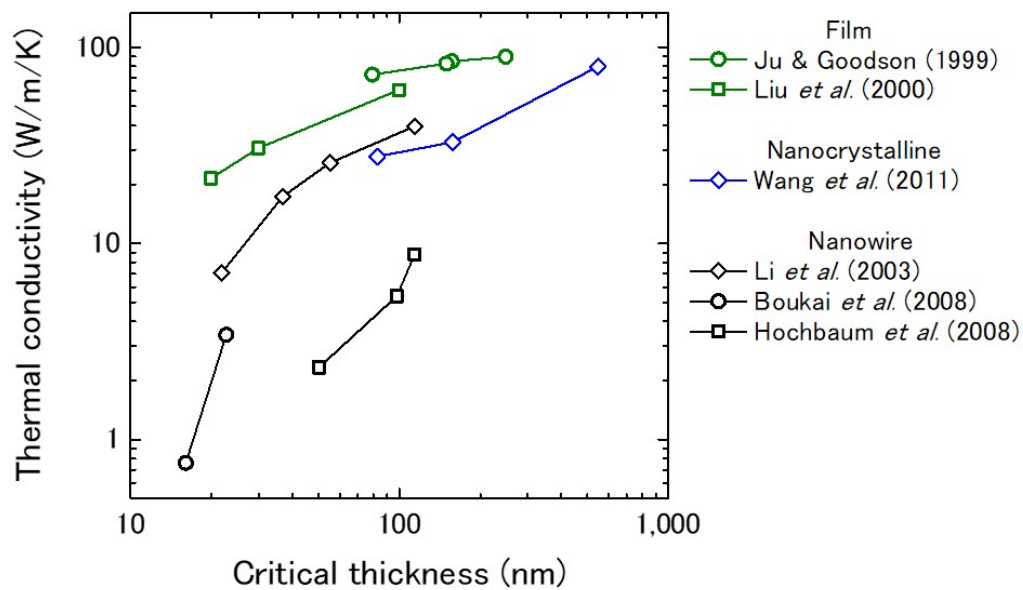


図 第 2 章.8. 室温における Si を用いたナノ材料における，系の代表的長さに対する熱伝導率の変化の様子 Si [3, 52–54, 56, 57].

でなく，波動的性質にも注目する必要がある．フォノンは本来位相の情報を持っており，そのコヒーレント長は  $10 \text{ \AA}$  と非常に短いため，波としての干渉効果を観測するのは困難である．しかしながら，近年，微細化技術の発展に伴い，周期構造を用いて熱フォノンのバンド構造を制御することを試みる研究が多く行われており，このような構造はフォノンニック結晶として注目を集めている [59–61]．フォノンニック結晶は，フォトンニック結晶による光制御に端を発しているが，熱フォノンの周波数スペクトルは広いテラヘルツ領域にまたがっているため，バンドギャップによって特定の周波数をブロックすることは難しい．しかしながら，群速度低減によって熱伝導率が低下するという実験報告もあり [62]，今後のさらなる分野の発展のためには，固体中のフォノンの周波数スペクトルや，平均自由行程のスペクトルを詳細に調べていく必要があるといえる．

## 第 3 章 試料作製と測定及び解析手法

最初に、物質の熱伝導を測定するにあたって意識しなくてはならない点を述べる。

- サンプル作製

1. 電気測定のためには MEMS 構造を周辺に作製する必要があるため 1 つのチップに 4 つ程度しか作ることが出来ない
2. CVD などのボトムアップ成長を用いた場合、プローバーを使ったナノワイヤ操作や、超音波洗浄による配置など極めて時間のかかる作業を行う必要がある
3. 長さや厚さを意図したものにしづらく、フォノンニック結晶などのより複雑で Well-defined な構造を測定できない

- 測定

1. 電氣的測定はスループットが低く、温度変化や構造パラメータ依存性を統計的に測ることが困難
2. 光学的測定は、サーモリフレクタンス法などが発達しているが、純粋な面内方向、長さ方向の測定が困難
3. 光学測定では、熱伝導率を直接算出することは出来ない

以上のような点から、本研究ではナノ構造をサスペンドさせたエアブリッジ構造において、時間領域サーモリフレクタンス (Thermoreflectance: TDTR) 法を用いたのち、有限要素法シミュレーションソフト COMSOL をつかって熱伝導率を算出した。

### 3.1 先行研究とナノワイヤ構造の設計指針

TDTR を用いた熱伝導測定の先行研究には、ダイヤモンド薄膜 [63–65]、Si 薄膜 [20, 66, 67]、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜 [68] など様々なものがあるが、その中には SiGe を用いたもの [69, 70] もある。SiGe の特徴は、Si よりも熱伝導率が低いため、TDTR 測定において、熱緩和時間  $\tau$  が長くなりすぎてしまう可能性がある。そのため、メタルパッドやアイランド部分を大きくするという手段を中川 (2016) はとっていた [70]。しかしながら、加熱の中心部からナノワイヤ入り口までにマージンを設けすぎると、加熱直後に急激な減衰が現れてしまい、指数関数でのフィッティングが困難になるという問題点がある。そのため、ナノワイヤを伸ばすのを 2 方向ではなく、4 方向にしたり、ナノワイヤの本数を増やしたりすることで、従来のアイランドの大きさでも対応可能にするなどの設計が要求される。しかしながら、2 方向と比べて、4 方向の構造は、特に Membrane 構造において、気相フッ酸エッチングによるサスペンデッドに時間を要するという問題点も持っている。エッチング時間が長いほど、メタルパッドが HF によって腐食されてしまうため、これもサンプル作製上の課題である。以上のような点から、試料の作製は、実験結果からのフィードバックを参考にして、適切な構造を探していくことが求められる。



また、特に類似した構造を持つ、Si ナノワイヤを用いた先行研究 [21] においては、サスペンドしたのち、Si 薄膜自体の応力によって、サスペンド部分が僅かながらたわむという現象も生じている。測定には問題はないが、犠牲層の  $\text{SiO}_2$  が薄すぎると吸着してしまう可能性もあるため、 $1\mu\text{m}$  程度の厚さの犠牲層を設けるのが適切と考えられる。

## 3.2 SiGe ナノワイヤー構造の作製

本節では、SiGe ナノワイヤー構造の作製手順と、そのナノ構造をサスペンドさせたエアブリッジ構造とするためのプロセスについて述べる。

### 3.2.1 試料作製の手順

まず本実験で使用した基板について述べる。Si と Ge の組成比が 0.5:0.5 の多結晶  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  のものについては、Si 基板上に  $2\mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  層、 $300\text{ nm}$  のアモルファス  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  を分子線エピタキシー法によって堆積させたウェハを使用した。また、Si と Ge の組成比が 0.8:0.2 の多結晶  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  のものに対しては、 $\text{SiO}_2$  層を  $1\mu\text{m}$  とし、また、SiGe 層を  $240\text{ nm}$  のウェハを使用した。なお、前者のウェハについては東京都市大学・澤野憲太郎准教授の研究室で作製していただき、後者のウェハについては、名古屋大学財満研究室の黒澤先生の協力の下作製していただいた。

作製手順は、図第 3 章.1 のように、

1. アニール・クリーニング
2. レジスト塗布
3. 電子線描画 + 現像
4. 電子ビーム蒸着
5. リフトオフ
6. レジスト塗布
7. 電子線描画 + 現像
8. 反応性イオンエッチング + レジスト剥離
9. 気相フッ酸エッチング

の順で行った。本手法により、熱が基板の厚さ方向に逃げないエアブリッジ状の構造を作製することができ、ナノ構造中の熱伝導測定を高精度に行うことができる。

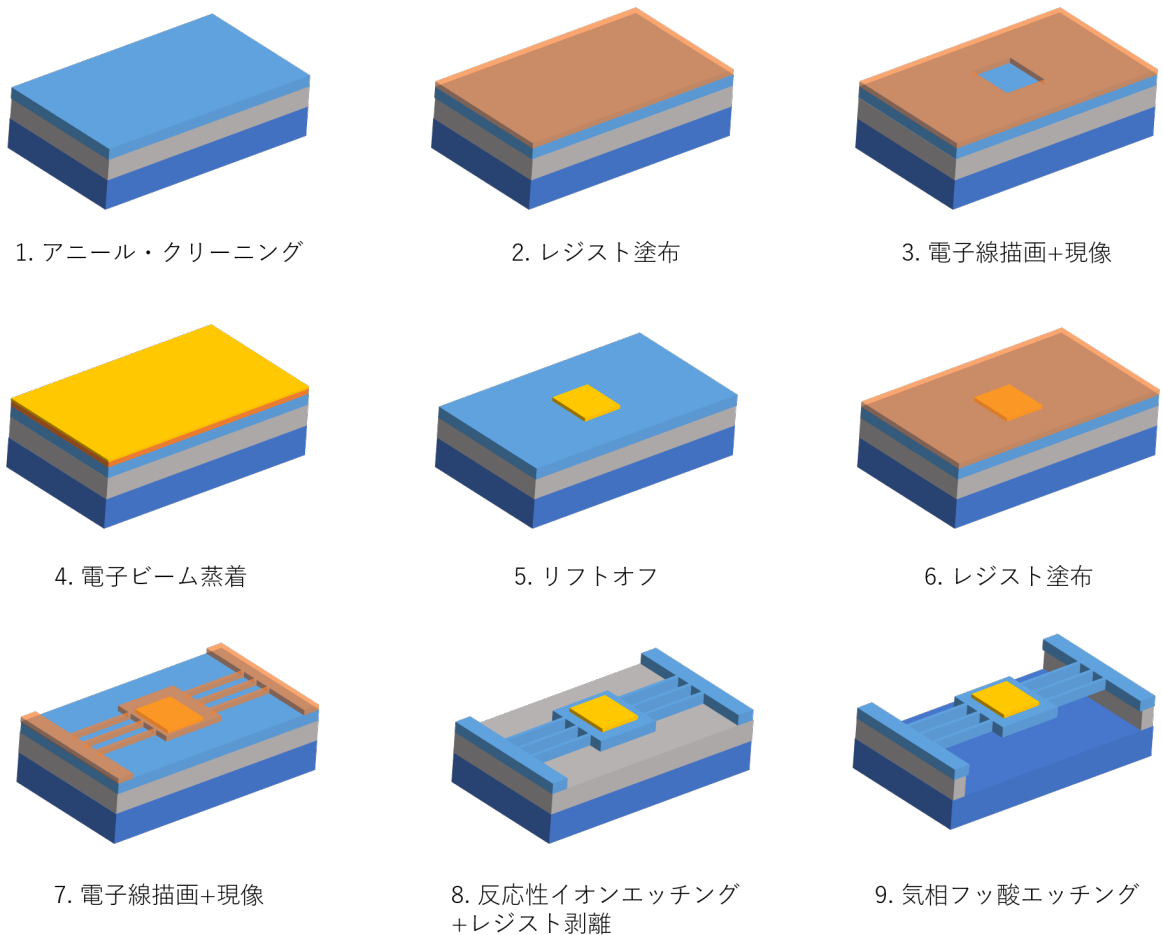


図 第 3 章.1. エアブリッジ型ナノワイヤー構造のプロセスフローと完成図

### 3.2.2 構造パターン設計と CAD デザイン

電子線描画装置で描画するナノ構造のパターンは、Python ベースの CAD デザインフレームワークである Ipkiss を用いて作成した。本フレームワークのような、プログラマブルな手段を用いてパターンを作成することにより、ナノ構造中の長さや幅などといった様々なパラメータを自由に変化させることができ、また多数の構造を短時間で設計することが可能になる。本実験では、図第 3 章.2 のような、gds ファイルを作成し、図中の  $L$  を変化させることで、熱伝導の長さ依存性を測定した。

### 3.2.3 アニール

アモルファス SiGe を使用する場合は、多結晶化するためにアニールする必要がある。従来、単結晶のほうが、結晶粒界におけるフォノンの散乱がなく、理想的には界面においても散乱が鏡面反射となるため、弾道的熱輸送の観測には適している。しかしながら、後述するように本実験では平面方向の熱伝導測定を行うため気相フッ酸による  $\text{SiO}_2$  の処理を行わなくてはならないという要求が存在する。そのため、格子定数の違いから、SiGe 単結晶を  $\text{SiO}_2$  上に成長

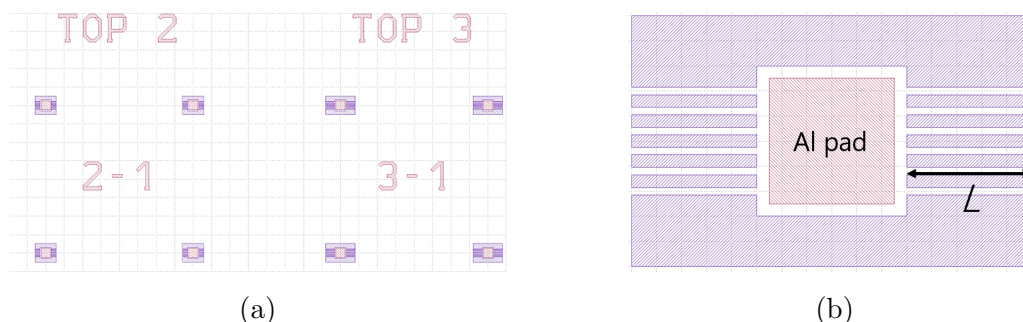


図 第 3 章.2. ナノワイヤー構造の CAD デザイン. (a) パターンファイルの一部. 一つの構造について、同様のサンプルを 4 つ同時に作製し、測定データの精度を高めることを目的としている. (b) サンプル番号 3-1 のナノワイヤー構造部分を拡大したもので、 $L$  はナノワイヤー長である.

させることは困難とされている. したがって、本実験ではアモルファスや多結晶を用いることとした. アニールは、炉における熱処理を窒素雰囲気下で行う. 本実験では、 $850^{\circ}\text{C}$  で 5 分アニールしたものを用い、ランピングレートは  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とした.

ウェハ洗浄は、有機洗浄とフッ酸による自然酸化膜の除去という 2 種類を行う. 有機洗浄においては、 $50^{\circ}\text{C}$  に設定した恒温超音波洗浄機の中で、アセトン・イソプロパノール・超純水にそれぞれ 2 分 30 秒浸す. アセトンは様々な有機物を溶解するが、沸点が低く、乾燥中にゴミが付着しやすいため、アセトンよりも沸点が高く、親水性と親油性の両方を有するイソプロパノール中でアセトン除去し、イソプロパノール自体も超純水によって取り除かれる. 最後に窒素ガンをふきつけて乾燥させる. 酸化膜除去については、バッファードフッ酸 (BHF) による表面処理をおこなった. BHF 溶液と純水の 1:5 の混合液中に 20 秒間浸し、純水でリンスを行った. クリーニング後は表面酸化を防ぐために直ちにレジスト塗布の作業を行った.

### 3.2.4 電子線描画

所望のパターンを形成したい基板表面に感光材料 (レジスト) 膜を形成し、その膜に電子線を照射 (露光) することで、パターンに沿った変質 (潜像) を生じさせる. この潜像を、現像液を用いて処理し、パターン化されたレジスト膜とする. このようなリソグラフィ技術を電子線描画と呼ぶ. 照射するエネルギー線には、電子線の他に、光や X 線などがあり、その場合はフォトリソグラフィと呼ばれる. 投影露光の解像度を上昇させるためには露光波長を短くしたり、レジストの感度などを上昇させたりするといった方法が考えられる. 従来のフォトリソグラフィは一旦レチクル (マスク) を作製すれば、転写が容易であり、量産に向いているというメリットを有するが、ナノオーダーの解像度が要求されるパターンを描画することは、極端紫外線リソグラフィ (EUV) などの技術を用いない限り、一般的には困難とされている. 代表的なフォトリソグラフィとして、波長が  $436\text{ nm}$  である Hg による g 線を用いた場合、解像度が  $200\text{ nm}$  程度に限定されてしまうからである. しかし、波長が  $0.01\text{ nm}$  である電子線を用いた場合、解像度を数十  $\text{nm}$  にまで向上させることが可能である. 本実験では、ナノスケールでの精度を必要とし、また、測定上の様々な制限に対応するために、その都度マスクを作るのは非効率であるために、電子線描画を用いることとした. 装置としては、日本電子株式会社

(JEOL) の JBX-6300FS 電子ビーム描画装置を使用した。

本実験で用いたレジストは日本ゼオン株式会社のポジ型レジスト ZEP520A である。このレジストの特徴としては、最小解像度が 20 nm、必要ドーズが  $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  となっており、同様のポジ型レジストである PMMA の、感度やドライエッチング耐性を改善したものとなっている。後述するプロセスによってドライエッチングとリフトオフの際に必要な約 350 nm の厚さをもつ犠牲層を形成した。ZEP520A は優れた感度を持つレジストであるが、膜厚が 400 nm を超えるとクラックを生じやすくなるため [71]、後述するような条件を採用した。

また、本実験のプロセスでは、レーザ加熱用の Al パッド蒸着のためのパターン作製と、ナノワイヤ構造のためのパターン作製の、2 回電子線描画を行う必要がある。更に、2 回目の描画においては、1 回目の描画とのずれをなくすため、アライメント作業を必要としている。ここでの位置のずれの許容値としては、メタルパッドがアイランド部分からはみ出さないことが求められるため、500 nm 以下が要求されている。

以下に詳細な実験条件を記す。

1. 回転数 500rpm で 5 秒間スピコート
2. 5 秒間で 4500rpm へと漸次以降
3. 4500rpm で 60 秒間スピコート
4. 180 °C のホットプレートで 2 分間のプリベーク
5. 電子線描画：ドーズ量  $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、加速電圧 100 keV、ビーム電流 100 pA
6. 16 °C の恒温槽において、現像液 ZED-N50 中で 2 分 30 秒浸す
7. 同様の温度でリンス液 ZMD-B において 1 分浸す
8. 140 °C のホットプレート上で 3 分間ポストベーク

### 3.2.5 電子ビーム蒸着

電子ビーム蒸着は、金属の最も一般的な物理気相堆積法の一つである。基本原理としては、真空中で電子銃から発生する電子ビームを蒸発材料に照射することで融点以上に加熱し、蒸発した原子を基板に堆積させる。電子の運動エネルギーによって、直接うつぶのなかの蒸発材料を加熱するため、エネルギー効率が良く、またうつぶ材質からの汚染を受けないという特徴がある。さらに、電子ビームの電力密度は大きく、高融点金属を始め、酸化物や化合物、昇華性物質など様々な材料の蒸発が可能である。化学気相堆積 (CVD) 法やスパッタ法などの他の成膜法と比べた際、成膜レートが高いと同時に、瞬時に出力を変換させることで、精密な膜厚制御が可能であるという優位性も持っている。

本手法を用いて、 $5.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  以下までに真空引きしたチャンバー内で、SiGe 薄膜上に、熱伝導測定時に必要なパルスレーザ加熱用の Al を 125 nm、その上にアライメント時に SEM によって観察しやすくするための Au を 5 nm 蒸着した。その後、80 °C に加熱したホットプレート上でレジスト剥離液 ZDMAC に 20 分以上浸すリフトオフ作業を行った。

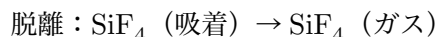
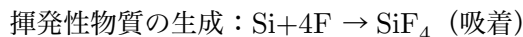
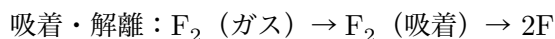
### 3.2.6 反応性イオンエッチング

反応性イオンエッチング (RIE:Reactive-ion Etching) はドライエッチングの一つであり、特に本研究では、誘導結合型プラズマ (ICP:Inductively Coupled Plasma) を用いた。従来、半導体プロセスにはウェットエッチングが多用されてきたが、マスク下部分のえぐれが解像度の劣化につながってしまうという難点があった。より高品質なレジストパターンの転写のために、ドライエッチングが開発された。プラズマエッチングは、低圧放電で発生させたプラズマを用い、また物理的及び化学的エッチを同時に行うものである。プラズマエッチングの機構は次の5段階に分けられる。

1. プラズマエッチ基が発生
2. 気体の淀み層を拡散で移動し、表面に到達
3. 表面に吸着
4. イオン衝突による物理的なスパッタリングと化学反応による揮発性物質の生成
5. 生成物質の脱着と拡散による離散、最終的には真空ポンプによる排出

物理的エッチは陽イオンは表面に高速で衝突する。プラズマ中に含まれる陰イオンは表面に到達することではなく、エッチングには直接関与しない。プラズマで生成された中性の物質は、表面で蒸発しやすい物質を生成し、化学的エッチを行う。化学的エッチは、エッチ速度が高い・物質に対する選択性が高い・イオン照射による表面損傷は少なく・等方的エッチが得られる、という特徴を有している。これに対して、物理的エッチでは、異方性エッチが得られる・物質の選択性は小さい・表面の損傷が大きという特徴を持つ。両者の利点を組み合わせた例が、RIE である。高密度プラズマである ICP を使用した本手法は、Si 系材料を用いた MEMS のドライエッチングで広く用いられている。図第3章.3 に本実験で用いた ICP-RIE 装置の概略図を示す [72]。4 インチの Si ウェハ上に試料を乗せて真空チャンバー内に導入したあと、ソレノイド状のコイルに交流電圧をかけることで ICP が発生し、エッチング作用がある活性ラジカルやイオンとなる。

本実験では、エッチング用の  $\text{SF}_6$  と堆積用の  $\text{C}_4\text{F}_8$  の2系統のガスを使用する。この場合のエッチングによる反応過程は



と示される。ここで、 $\text{SF}_6$  と  $\text{C}_4\text{F}_8$  の混合比を変化させることで、エッチングの異方性を変化させることができるため、その条件だしを行った。各条件とそれに対応した断面図を表第3章.1、図第3章.4 に示す。さらに、エッチング後の SEM によるラインアンドスペースの断面図を図第3章.5 に示す。この図から、パターンニングされた部分の SiGe 層が十分にエッチングされ、下の  $\text{SiO}_2$  層まで到達しているということが確認できる。

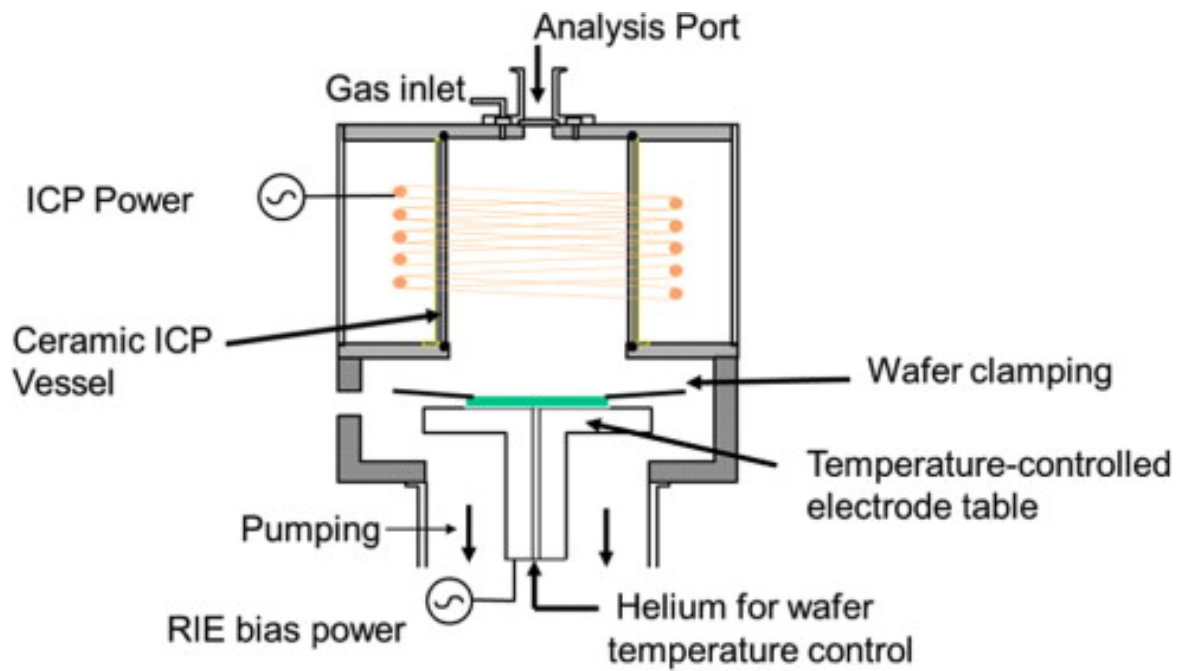


図 第 3 章.3. 本実験で用いた ICP-RIE 装置の概略図 [72].

表第 3 章.1: ICP 500 W, RF 50 W, Etching time 30 sec, He pressure 9.6 Torr, Temp. 24 °C の条件のもと, 変化させたガスの混合比.

	$C_4F_8$	$SF_6$	He
1	30 sccm	16 sccm	10 sccm
2	20 sccm	16 sccm	10 sccm
3	20 sccm	24 sccm	10 sccm

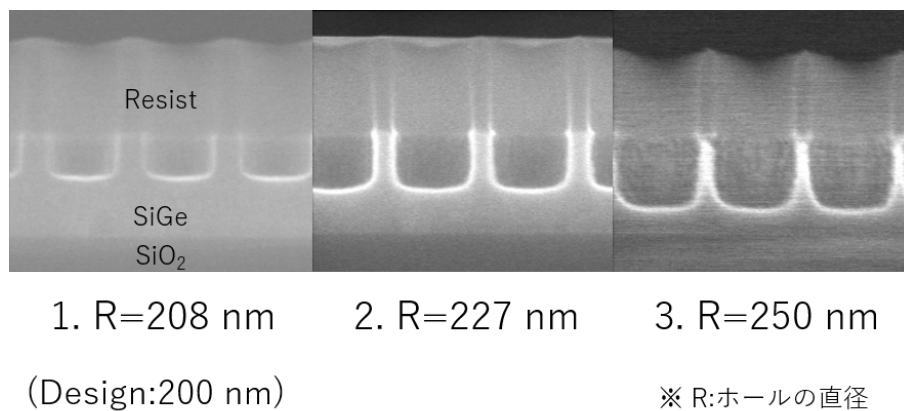


図 第3章.4. SEMによるテスト用ホールの断面図. 左から, 表1の3つの条件と対応している. Rは実際にRIEによってエッチングされたホールの直径であり, gdfファイルの段階(Design)では200 nmに設定されている. 堆積用の $C_4F_8$ の割合を増やすと, エッチングレートは下がるが, エッチングの異方性が改善されることがこの3つからわかる.

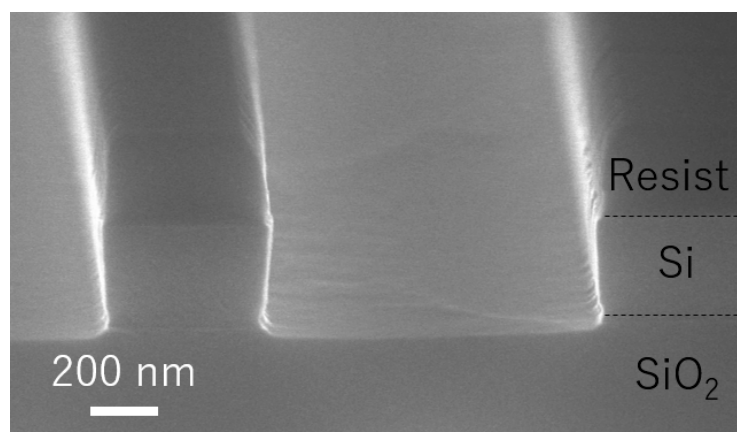
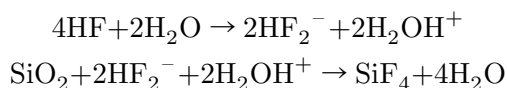


図 第3章.5. SEMによるエッチングテスト用のラインアンドスペースの断面図.

### 3.2.7 気相フッ酸エッチング

試料作製の最終段階として、図第3章.6のように、SiGe 活性層の下の SiO<sub>2</sub> 層を気相フッ酸 (VHF) によって除去し、サスペンド構造を作製する。MEMS デバイスのリリースにおいて、様々なエッチング手法が存在するが、HF を使ったものにはウェットエッチングと気相エッチングの2種類がある。HF 水溶液による犠牲層のウェットエッチングは、しばしば、CMOS 回路でよく使われる Al などの電極配線も除去してしまい、さらには溶液の表面張力によってエアブリッジ構造が他の層と吸着をしてしまうという問題点を持っている。そこで、本実験では VHF を用いることによってレーザ加熱用の Al パッドが HF と反応してしまうことを防ぎつつ、吸着を起こさずにエアブリッジ構造を作製するプロセスを実現した。VHF では金属が反応しない理由については、次の HF と SiO<sub>2</sub> の化学反応式を見る必要がある。



この化学反応式を見るとわかるように、H<sub>2</sub>O は反応式の副産物でもあり、同時に触媒でもある。したがって、VHF 処理においては、酸化物層の反応において必要とされる H<sub>2</sub>O の総量が HF 水溶液におけるウェットエッチング処理よりもはるかに少なく、HF 蒸気自体にも H<sub>2</sub>O は含まれていない。そのため、金属表面において HF が反応する雰囲気になる前に、SiO<sub>2</sub> 層におけるエッチングレートの上限が存在するため、金属の反応は防ぐことができる [73,74]。

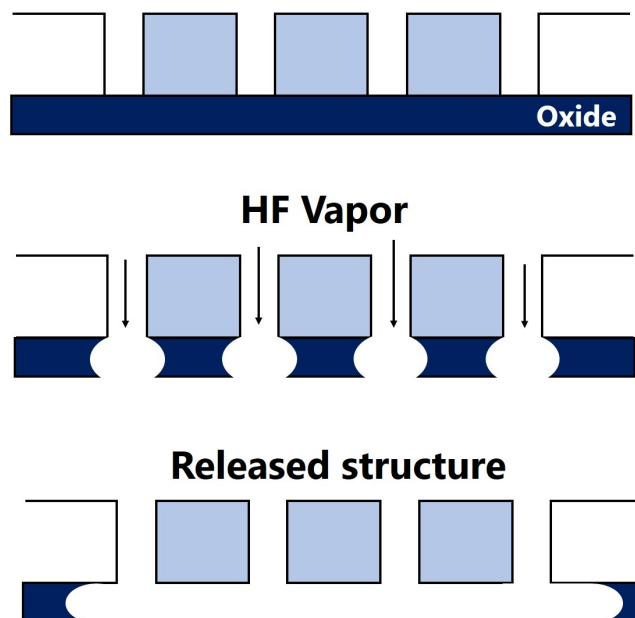


図 第3章.6. 気相フッ酸エッチングの概略図。スリット部分から気相フッ酸が侵入し、下層の酸化物層を除去していく様子。

次に実験条件について述べる。HF 溶液のバスとして、純水と濃度 49%HF が 1:3 である混



合液を使用した。試料は温度コントロール可能なプレート上に鉤爪で固定し、34-40 °Cの間の温度に設定した後、バスにかぶせ、エッチングをスタートする。このプロセスにおいては、クリーンルーム内の温度と湿度が極めて重要であり、特に、先述したように  $\text{SiO}_2$  のエッチングにおいては水分子の多寡に直結するため、湿度に関してはエッチングレートが敏感に変化する。したがって、基板温度は 40 °C 程度の高い温度から漸次的に下げていくことが望ましい [75]。

基板温度が低いほど、水分子が試料表面で凝縮し、 $\text{SiO}_2$  のエッチングレートが高くなっていく。しかしながら、基板の温度が低すぎた場合、凝縮する水の量が Al パッドが反応しない領域を超えてしまい、メタル部分の腐食も始まってしまうため、注意が必要である。

図第 3 章.7 にサンプルの完成後の SEM による観察像を示す。構造周辺には、RIE 後のスリット部分から侵入した VHF が、 $\text{SiO}_2$  層のどの領域まで到達しているかということが、干渉縞として見て取れる。このエッチングによる境界が、試料の中心にあるアイランド部分を  $\text{SiO}_2$  から分離できたかを確認するための指標となる。

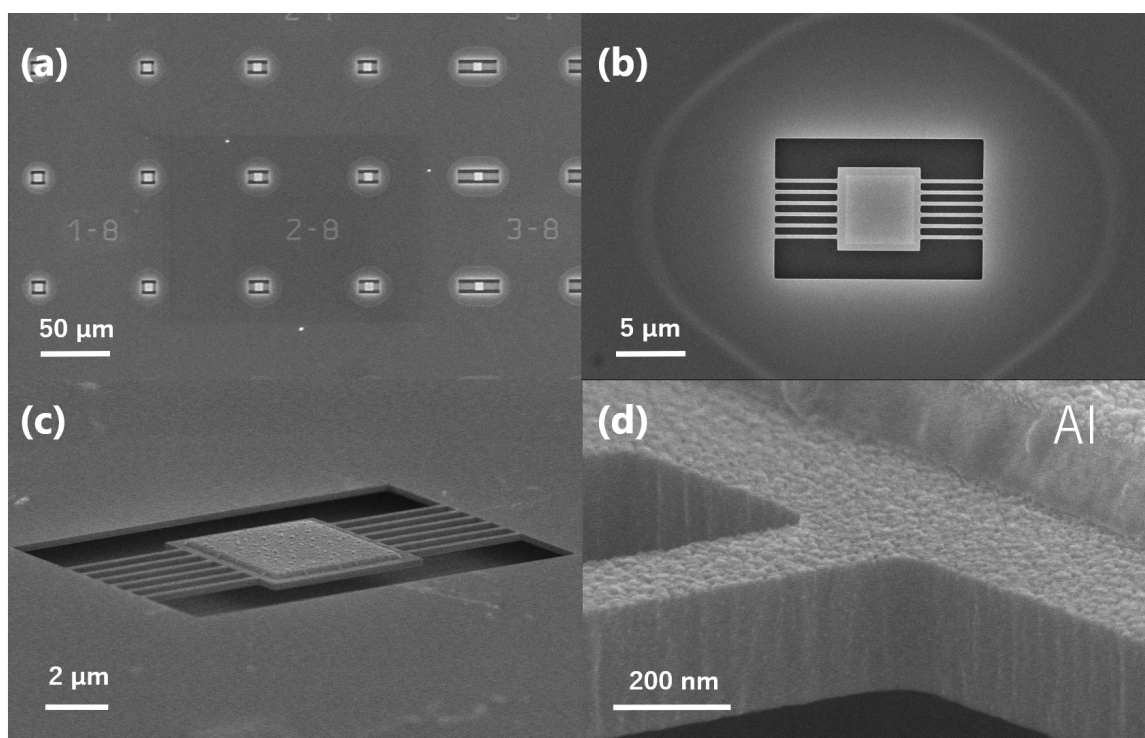


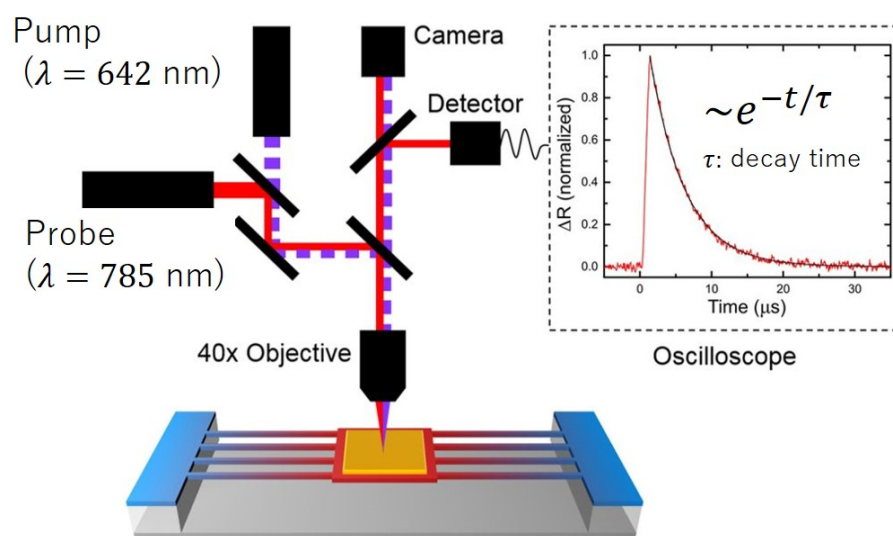
図 第 3 章.7. サンプル完成後の SEM 像。(a) 低倍率で複数の構造が配列されている様子。(b) サンプル番号 2-8 の拡大図。(c) 斜め上から観た像。(d) 高倍率でサンプル表面を観察した結果。

### 3.3 マイクロサーモリフレクタンス法による熱伝導測定

作製した試料について、本研究では、マイクロサーモリフレクタンス ( $\mu$ -TDTR) 法を用いて面内方向の熱伝導測定を行う。図第 3 章.8 に測定の概略と、実際の装置の外観を示す [21, 76]。試料をクライオスタット中のステージにセットし、真空ポンプで  $3 \times 10^{-4}$  Pa まで真空引きを行ったあと、液体 He と温度コントローラを用いることによって室温から 4 K までの任意の温度で測定を行うことが出来る。ポンプ光としては、波長 642 nm のレーザー光をファンクションジェネレータを用いて、パルス幅 10 micros, 周波数 1 kHz の矩形波パルスとして出力した。一方、プローブ光は波長 785 nm の連続光を用いた。2 つのレーザーを対物レンズを用いて試料中心のメタルパッドに集光し、パルス加熱とその後の温度の減衰の様子を、反射率変化によって測定する。メタルパッドとして今回用いる Al は、サーモリフレクタンス係数が波長 700 nm 後半の光に対して最も良い応答を示すため [77, 78]、それにあわせてプローブ光の波長を決定した。

パルスレーザーによって加熱された Al パッドから、熱がナノワイヤ中を伝達し、周辺のヒートシンクへと減衰していく過程は、プローブ光の反射強度を測定するフォトディテクタを通じて、観察することが出来る。図第 3 章.8(a) には、そのような減衰過程が、減衰時間 (Decay time)  $\tau$  を用いた指数関数的な減衰によって示されている。実験で得られた減衰時間  $\tau$  と、次節で述べる有限要素法シミュレーションによるフィッティングから、ナノワイヤの熱伝導率が決定される。なお、後のシミュレーションにおいて、パルス加熱による温度変化を正しく見積もるため、パワーメータを用いてレーザーの出力を測定した。なお、熱伝導測定は、一つのナノワイヤ構造について最低 3 つの同様の試料を測定し、サンプル作製時の不正確さを標準誤差として算出出来るようにした。

(a)



(b)

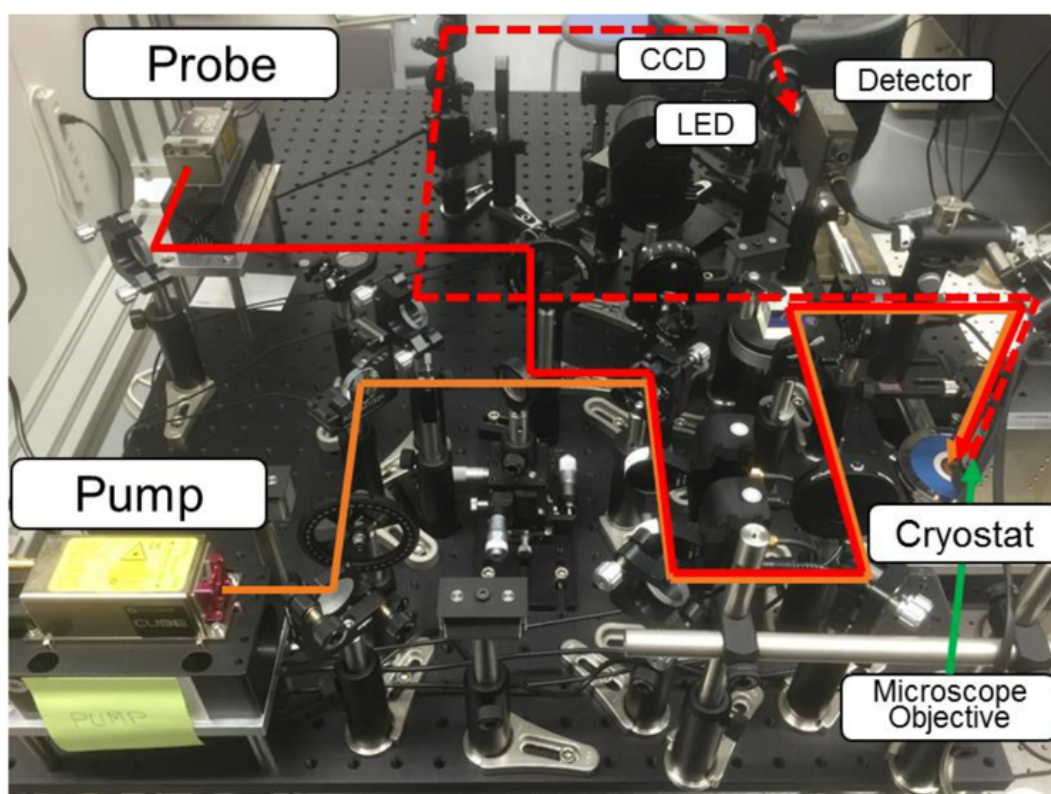


図 第3章.8.  $\mu$ -TDTR 法による熱伝導測定. (a) 測定系の光学系と、試料中の熱伝導の概略図. カメラはステージを動かしてサンプル中心に集光させるときに用いる [21]. (b) 実際に使用する装置. Pump 光と Probe 光の光路がそれぞれオレンジ色と赤色で示してある. プローブ光の反射光は、破線で示してある [76].

### 3.4 有限要素法を用いた熱伝導シミュレーション

ナノワイヤの熱伝導率を決定するために有限要素法シミュレーションを行う。固体中の熱伝導のシミュレータとしては、COMSOL AB 社（スウェーデン）製 COMSOL Multiphysics ver5.1 を使用した。図第 3 章.9 に実際のシミュレーションのモデルの様子を示す。シミュレーション上では、計算時間短縮のため、対称性を考慮して 1/4 サイズのモデルを用いた。ヒートシンク外縁と、下部の温度を  $T = T_0 (= T_{\text{全体}}|_{t=0})$  で一定とし、 $t = 0$  において、ガウス分布した強度を持つ熱流を、パッド部分のオブジェクトに与えた際、次の熱方程式を解くことで、系全体の温度分布の時間発展が得られる。

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\kappa \nabla T) = Q \quad (\text{第 3 章.1})$$

ここで、 $\rho$ ,  $C$ ,  $Q$  はそれぞれ密度、熱容量、ソース項（熱源）である。ここで、レーザの出力と、ポンプ光パルス一周期分のエネルギーを  $E_{\text{laser}}$  の関係は、

$$E_{\text{laser}} = \frac{ET_o(1-R)}{G} \iiint \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{2(rg)^2}\right) \text{Rec}(t) dx dy dt \quad (\text{第 3 章.2})$$

と表される。ここで、 $E$ ,  $T_o$ ,  $R$ ,  $G$ ,  $rg$  はそれぞれ、モデル内でのレーザの出力（Watt）、対物レンズの透過率、Al パッドの反射率、ガウシアンファクター、ガウス分布の分散である。関数  $\text{Rec}(t)$  はパルスレーザの矩形波の一周気分を表す矩形窓関数である。10  $\mu\text{s}$  のパルス幅である  $\text{Rec}(t)$  を用いるとき、実験で用いるフィルタとモデル内の  $E$  の関係は、パワーメータを用いて実測した値と比較した結果、図第 3 章.10 のようになる。フィルタの角度を変化させた場合、最上部の値（Angle）に基づいて、モデル内での  $E$  をあわせてやれば良い。特に、低温では、熱容量が急激に小さくなり、温度が上昇しすぎてしまう可能性があるため、シミュレーション結果における Probe point のピークの値には注意を払う必要がある。

実際のフィッティングは次のような手順で行われる。

1. Membrane 構造の TDTR 測定
2. Membrane 構造の熱伝導率を一様に掃引した COMSOL シミュレーション
3. フィッティングを行い Membrane の熱伝導率  $\kappa_{\text{Mem}}$  を決定
4. ナノワイヤ構造の TDTR 測定
5.  $\kappa_{\text{Mem}}$  を取り込みナノワイヤ構造の熱伝導率を掃引した COMSOL シミュレーション
6. ナノワイヤの熱伝導率  $\kappa_{\text{NW}}$  を決定

図第 3 章.11(a) に、Probe point における温度の減衰の、熱伝導率（ $\kappa_{\text{NW}}$ ）依存性を示す。さらに、各プロットにおける熱伝導率と減衰時間  $\tau$  の関係を図第 3 章.11(b) に示す。

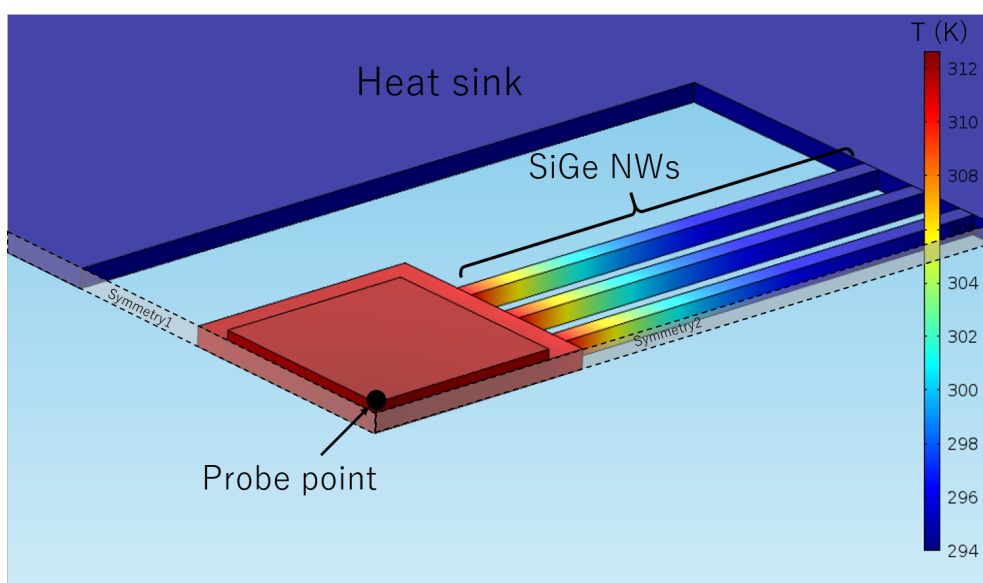
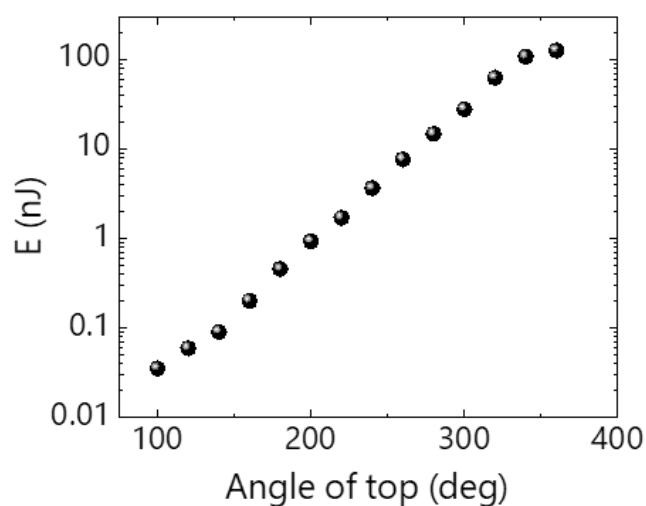


図 第 3 章.9. COMSOL 上のモデルの様子. ソフトウェア上で作製したナノワイヤ構造での熱伝導シミュレーションの一例. 対称面 1 と対称面 2 を設定し, 実際の試料の 1/4 部分での計算で済むようにしてある. カラーバーは温度を示し, 中心のアイランド部分から, ナノワイヤ中を通して熱が伝わっていく様子が見て取れる. 図中に示す Probe point において, 温度の時間推移をデータセットとして出力できる.

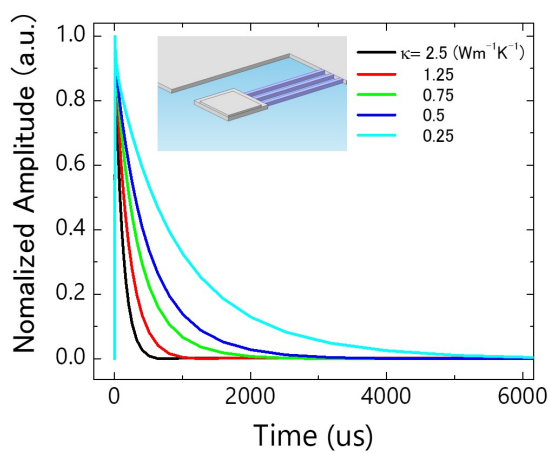


(a)

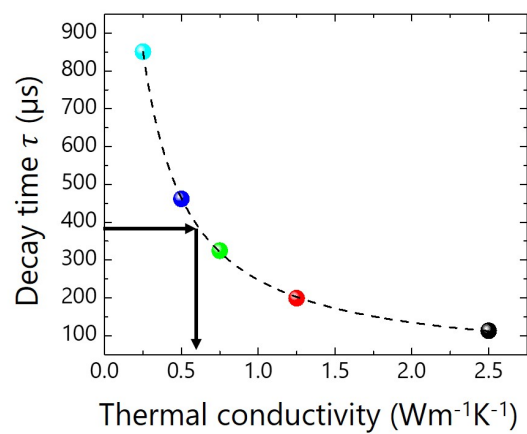


(b)

図 第 3 章.10. ポンプ光の強度を変化させるフィルタの角度と, モデル内でのパラメータ  $E$  の関係. (a) 図第 3 章.8 中のポンプレーザの横に取り付けられたフィルタ. (b) フィルタのトップアングルに対応する  $E$  のプロット.



(a)



(b)

図 第3章.11. シミュレーションによる熱伝導率の導出方法. (a) Probe point における温度の減衰の、熱伝導率 ( $\kappa_{NW}$ ) 依存性. 図中に示されたモデルのナノワイヤ部分の熱伝導率を変化させると、熱伝導率が高いほど、早く減衰していくことが分かる. (b) 各プロットにおける熱伝導率と減衰時間  $\tau$  の関係. フィッティングをすれば、矢印で示したように  $\tau$  の実験値から熱伝導率を算出することが出来る.

## 第4章 実験結果・考察

ここでは、前章の手順に従って作製した試料について、熱伝導測定を行った結果とそれに対する考察を行っていく。

### 4.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜の熱伝導測定結果

図第4章.1に、室温における  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜の熱伝導率を Ge 比率に対してプロットしたものを、先行研究における理論計算の結果 [30] と併せて示す。なお、理論計算については、緩和時間近似を用いて計算したものとなっている。Ge 組成比が 0.0 におけるプロットは、多結晶 Si の熱伝導率であることを示している。本研究では、厚さ 300 nm である  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜について測定を行ったが、いずれも先行研究よりも 20–40% ほど低い値を示している。これは、主に粒界によるフォノンの熱伝導が散乱されたことによる熱伝導率低下であると考えられる。

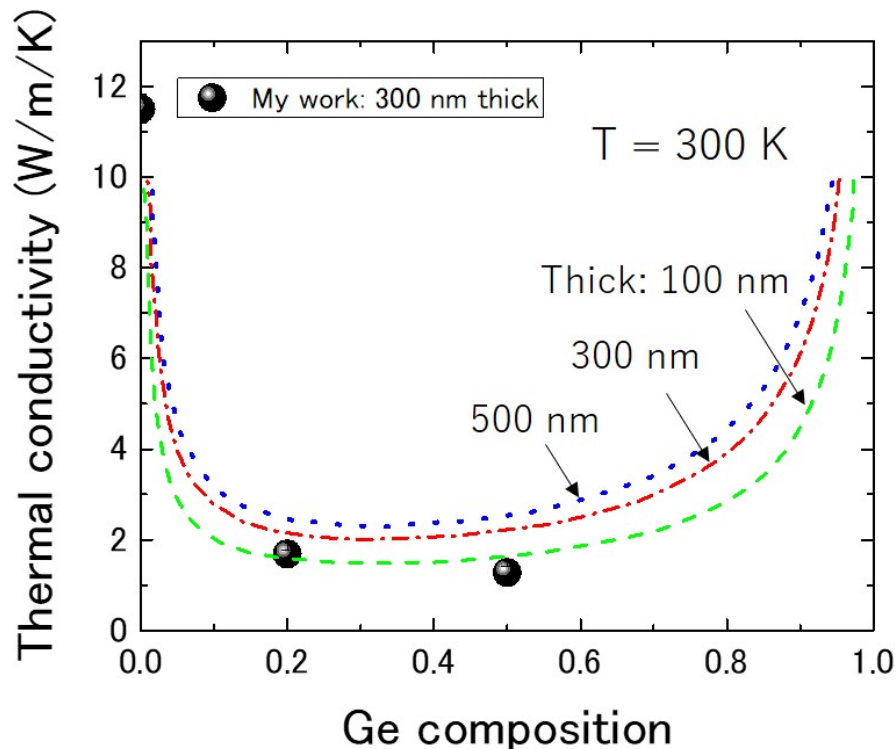


図 第4章.1. 室温における  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜の熱伝導率。破線は先行研究における理論値 [30]。

参考として、図第4章.2に、先行研究における多結晶 Si と多結晶  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  の TEM による観察像と、粒径の分布を表すヒストグラムを示す [69, 79]。なおこの図において用いられた



ウェハは、本研究で用いたものと同様のものである。

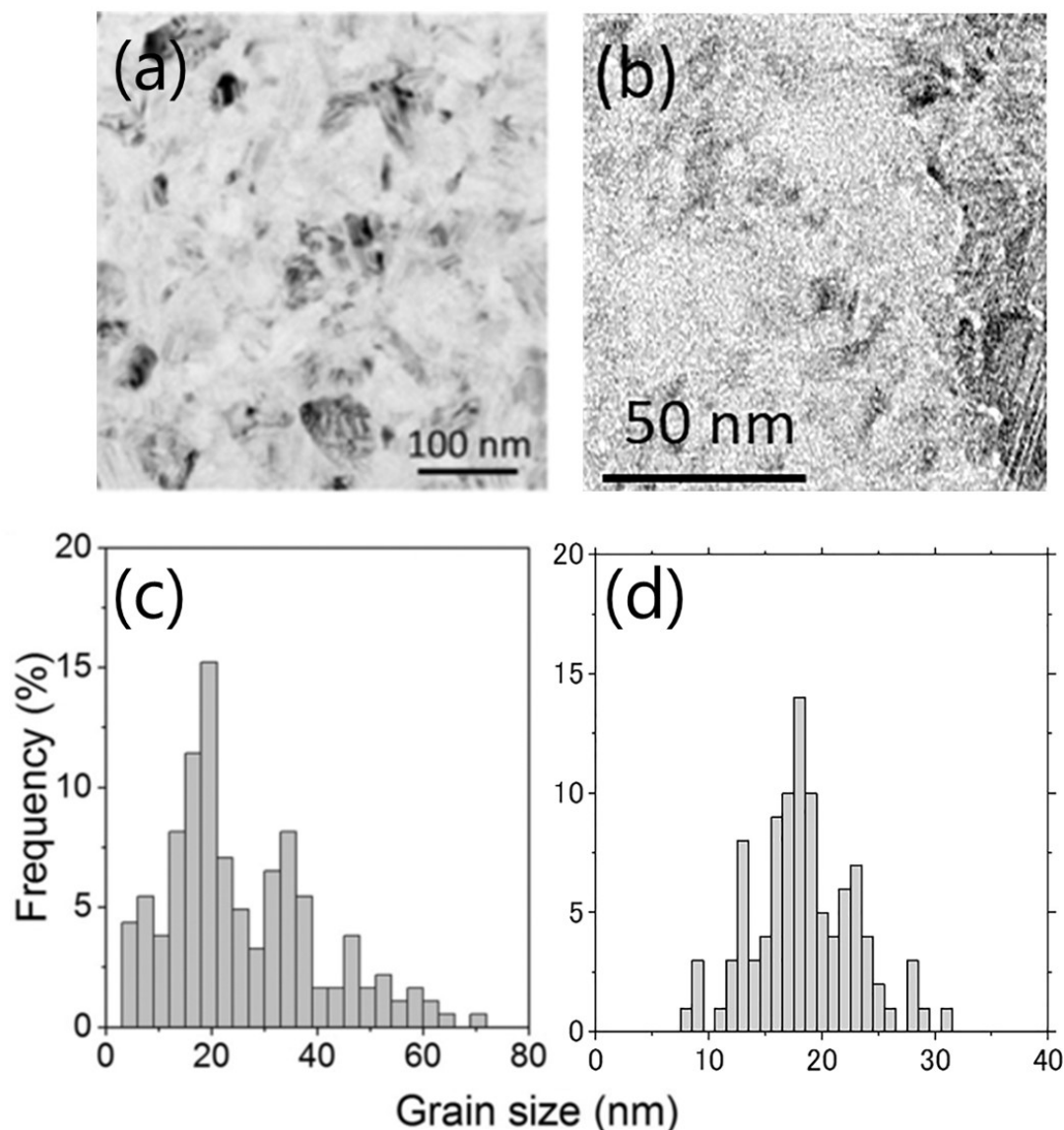


図 第 4 章.2. (a), (b) ウェハ上方からの TEM による多結晶 Si, Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> の粒界の観察像. (c), (d) それぞれの結晶に対する粒径の分布を表すヒストグラム. 100 nm 以下がほとんどであり, 特に 20 nm 付近に集中している [69, 79].

次に, 図第 4 章.3 に Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜の熱伝導率の温度依存性を示す. 図第 4 章.1 と同様に, 得られた値が妥当であるかを議論しやすいよう, 先行研究における理論値と実験値が示されている [30, 80, 81]. 本研究で得られた傾向としては, 低温になるにつれて, 緩やかに熱伝導率が低下していく様子が得られた. 理論値との違いは式 (第 1 章.2) から考えることが出来る. 単結晶であれば, 低温になるにつれて比熱  $C$  が小さくなると同時に平均自由行程  $\Lambda$  が伸びていき, 熱伝導率に対する影響が相殺されるのに対し, 多結晶であるが故に, 平均自由行程が長くなりづらく, 熱伝導率が下がっていくという結果に繋がっているというように解釈することが



出来る。

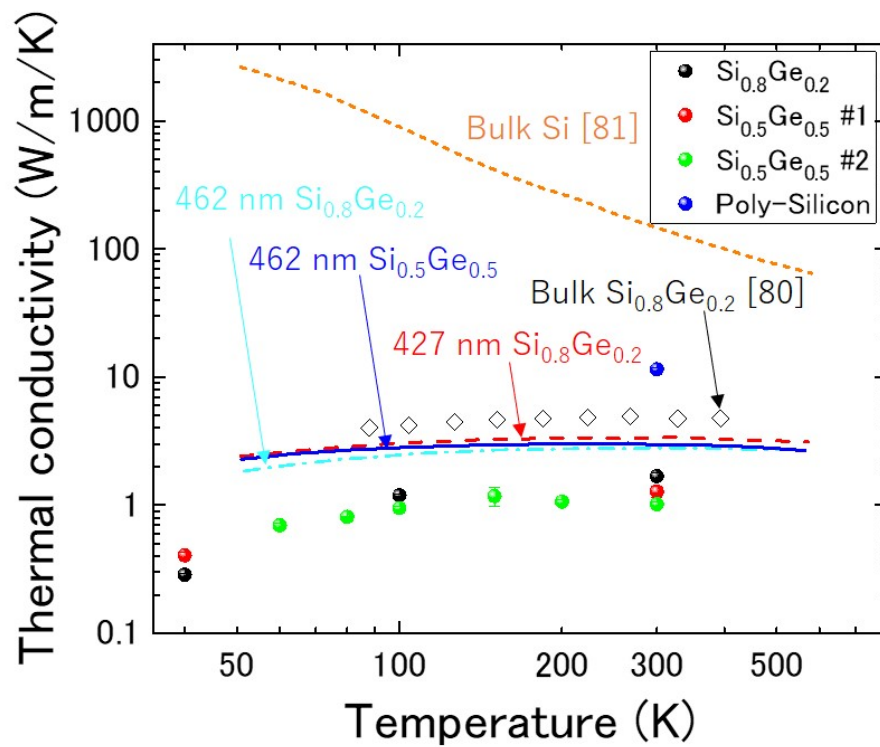


図 第 4 章.3.  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜の熱伝導率の温度依存性. SiGe 薄膜とバルク Si に関する破線はそれぞれ Cheaito *et al.* と Ho *et al.* による理論計算 [30,81]. 実験値のプロットは Lee *et al.* によるもの [80].

以上のような薄膜の熱伝導率の測定結果を得られたことによって、本研究で用いた測定手法の信頼性が担保され、未知の構造の熱伝導率を定量的に評価できるということが示された。

## 4.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ナノワイヤの熱伝導率の長さ依存性

### 4.2.1 熱減衰時間の長さ依存性

サーモリフレクタンス法はシミュレーションを介して熱伝導率を間接的に測定する手法であるため、モデルにおける誤差も含まれることとなる。したがって、まず熱減衰時間のみを図第4章.4に示す。図中には熱伝導が完全に拡散的であった場合の有限要素法シミュレーションによる計算結果を破線で示してある。低温であるほど、拡散的モデルからの乖離が見て取れる。長い減衰時間は、熱伝導率が低下していることを示しており、実際の実験において非拡散的な熱伝導が起こっていることが示唆されている。

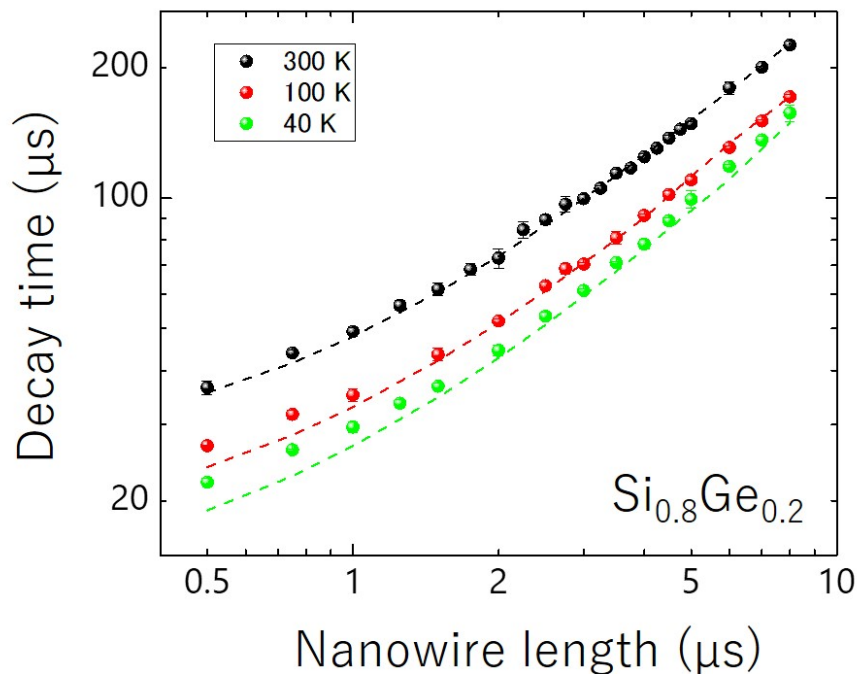


図 第4章.4.  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  ナノワイヤにおける熱減衰時間の長さ依存性。破線は、拡散的熱伝導モデルを用いて計算された減衰時間。

### 4.2.2 温度による影響

図第4章.5に、異なる温度における  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  ナノワイヤの長さに対する熱伝導率を示す。およそ  $4\mu\text{m}$  以下の長さにおいて、長さに依存する熱伝導率が見られ、温度が上昇するに従ってその変化率は小さくなっていくことが分かる。どの温度においても、 $4\mu\text{m}$  以上の長さにおいては、熱伝導率は変化せず、ほぼ一定となっている。系の形状やサイズとは無関係な熱伝導は、拡散的な熱輸送が起こっていることを示している。変化が見られる領域においては、長さ

$L$  に対して完全に線形な変化をしているわけではなく、これは弾道的熱輸送と拡散的熱輸送の中間的な状態、準弾道的熱輸送が観測されていることを示している。粒界がある多結晶においては、フォノンの平均自由行程は大きく低減されることが予想されており [82]、そのような系において、非拡散的な熱伝導が観測されたのは初めてである。

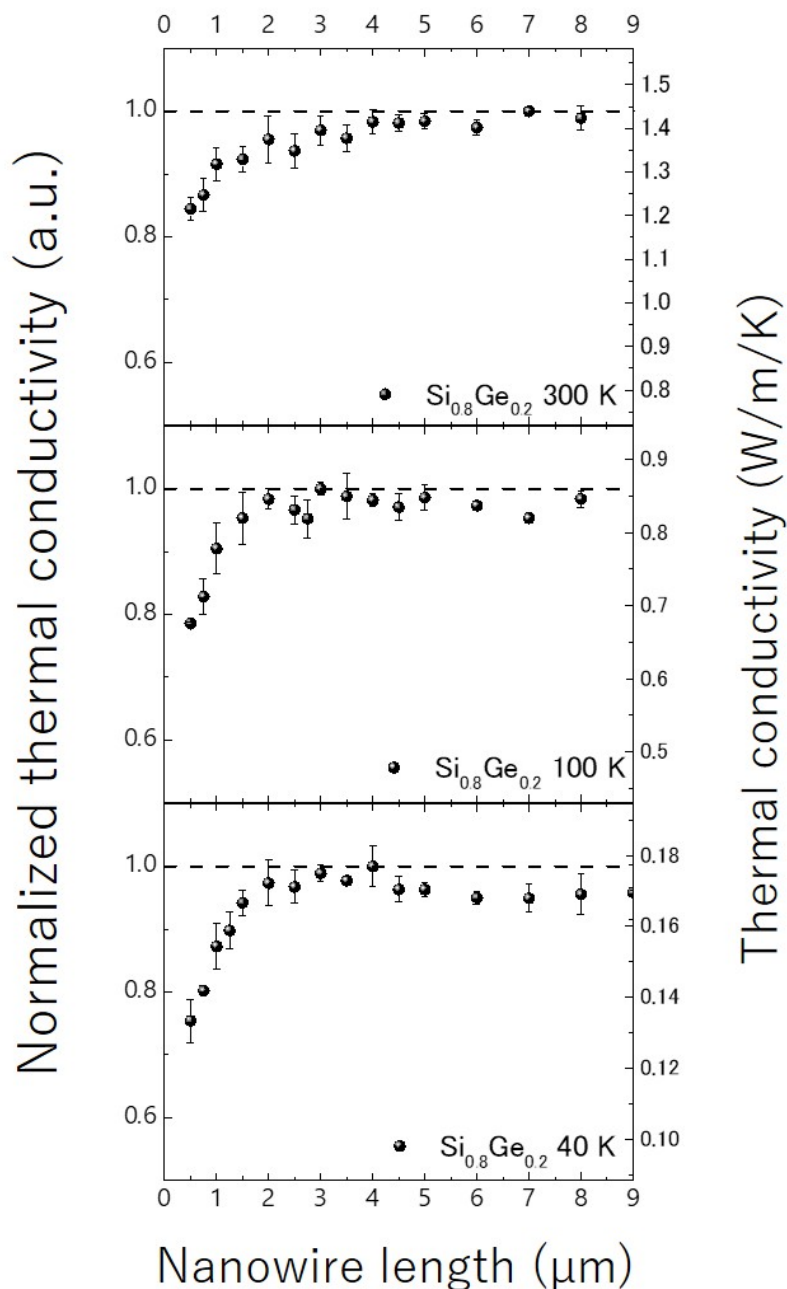


図 第 4 章.5.  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  ナノワイヤの長さ依存する熱伝導率. それぞれ上から 300 K, 100 K, 40 K における測定結果. グラフの左側軸はプロット中の最大値で正規化したもので, 右側軸が実際の値.

さらに詳細な議論のため, 図第 4 章.6 に拡散的な領域を除いた熱伝導率の変化を示す. 低温

であるほど、拡散的な領域に対する減少率が大きく、 $L^\alpha$  の指数によって表される弾道性が強くなっていることがわかる。Upadhyaya *et al.* による理論計算の結果において、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  ナノワイヤーは同程度の長さ依存性を持つことがわかっており [32]、本研究で得られた値は一致している。さらに、別の理論計算では、 $1\mu\text{m}$  以上の平均自由行程を持つフォノンによる熱伝導への寄与は、10% 程度であると報告されており [33, 83]、これは本実験で得られた  $300\text{ K}$  での  $L = 0.5\mu\text{m}$  における値と一致している。

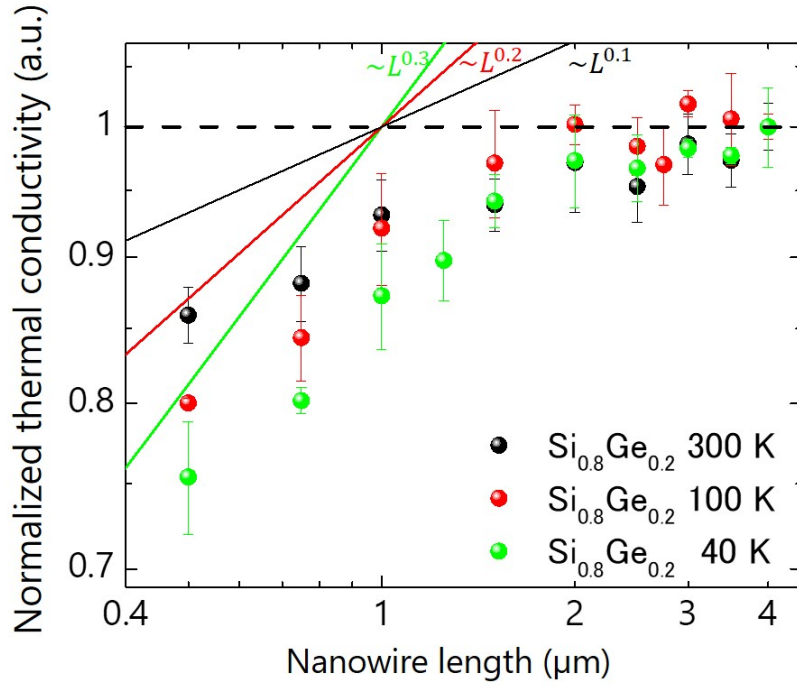


図 第 4 章.6.  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  ナノワイヤーの長さ依存する熱伝導率 (詳細)。縦軸横軸ともに対数軸となっており、直線は  $\kappa \sim L^\alpha$  の関係性を示している。

#### 4.2.3 Ge 組成の影響

次に、図第 4 章.7 に、異なる Ge 組成比  $x$  における  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ナノワイヤの長さに対する熱伝導率の変化を示す。Ge 比率が 0% のときを poly-Si として、3 種類の比率について実験を行った。多結晶 Si においては、短い領域においても長さ依存性は確認できなかった。一方、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  よりもさらに Ge の比率を上げた  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  において、より強い準弾道的熱輸送を確認することが出来た。結晶中の不純物である Ge が多くなるほど、フォノンは合金散乱によって強く散乱され、長い平均自由行程を持つフォノンによる熱伝導への寄与率が高まるということを示唆している。

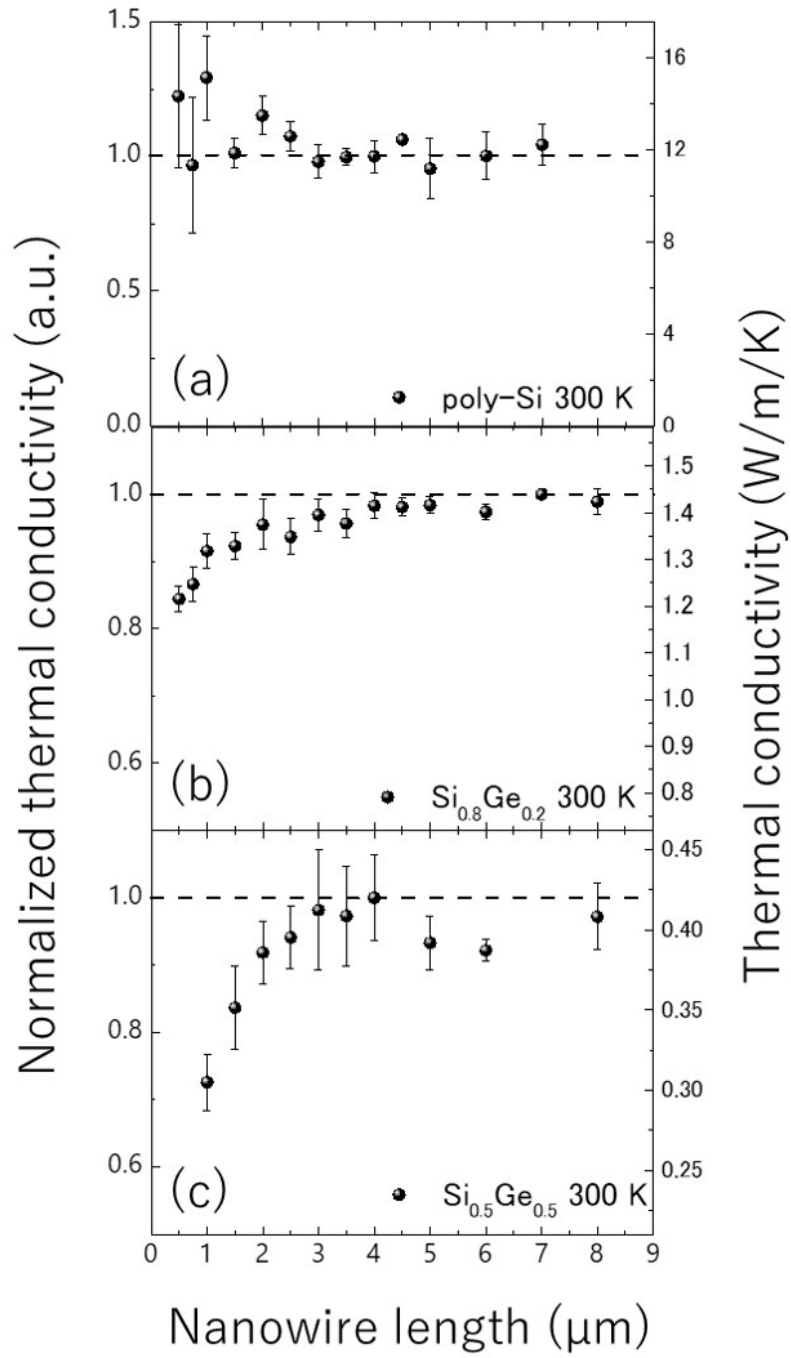


図 第 4 章.7. 室温における  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ナノワイヤの長さに依存する熱伝導率. それぞれ上から順に多結晶 Si (Ge 0%),  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ ,  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  の組成比率となっている. グラフの左側軸は十分長い領域における値で正規化したもので, 右側軸が実際の値.

### 4.3 フィッティング及び解析

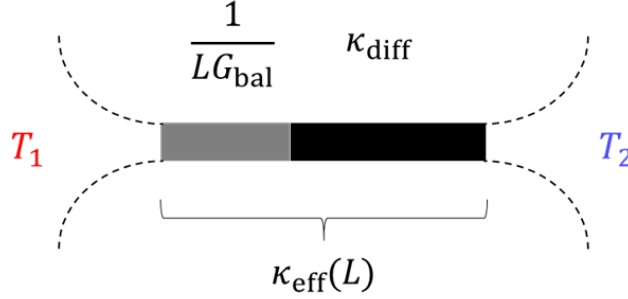


図 第 4 章.8. ナノワイヤの見かけの熱伝導率  $\kappa_{\text{eff}}$ 、レジスタンスを弾道的 ( $G_{\text{bal}}^{-1}$ ) なものと拡散的なもの ( $L/\kappa_{\text{diff}}$ ) の和と表している。

本節では、これまでに得られた実験結果について定量的な解析を行い、熱伝導がどのように遷移していくかについて記述する。ナノワイヤのトータルのレジスタンスを、弾道的 ( $G_{\text{bal}}^{-1}$ ) なものと拡散的なもの ( $L/\kappa_{\text{diff}}$ ) の和であるとする [16] (図第 4 章.8)。長さに依存する実質的な熱伝導率を、 $L$  の関数として  $\kappa_{\text{eff}}(L)$  と表すことにすると、その内訳は、

$$\kappa_{\text{eff}}(L) = \left( \frac{1}{LG_{\text{bal}}} + \frac{1}{\kappa_{\text{diff}}} \right)^{-1} \quad (\text{第 4 章.1})$$

となる。ここで、弾道的熱コンダクタンス  $G_{\text{bal}}$  は単位面積あたりの値であることに注意する。実験結果から、 $\kappa_{\text{diff}}$  は十分長いナノワイヤにおける熱伝導率として得ることができ、 $G_{\text{bal}}$  を独立変数としてレーベンバーグ・マーカート法を用いたフィッティングを行う。図第 4 章.9 に各サンプルの熱伝導率プロットに対するフィッティング結果を示す。なお、多結晶 Si に関しては、参考文献より、 $G_{\text{bal}}$  の値を  $1.0 \times 10^9 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  とした [17]。

次に、ある  $L$  において熱伝導がどれほど弾道的かということの評価するために、 $\alpha(L) = d \ln \kappa(L) / d \ln L$  で示される  $\alpha$  ファクターを導入する [32]。この  $\alpha$  は、 $\alpha = 1$  であるとき、熱輸送は完全な弾道的であり、 $\alpha = 0$  のとき、拡散的となる。図第 4 章.6 には  $\alpha(L) = 0.1, 0.2, 0.3$  の場合の破線が示してあるが、ナノワイヤ長に対して変化する  $\alpha$  を得るため、先程行ったフィッティングラインから  $\alpha(L)$  を計算する。図第 4 章.10 に、解析から得られた  $\alpha$  の遷移を示す。ナノワイヤの長さが短くなるほど、 $\alpha$  の値が大きくなり、弾道性が強く現れるようになっていくことが分かる。黒色で示された 300 K における曲線を見ると、本研究で得られた値が、先行研究の 2 つの線の間中間的な値をとっていることが分かる。本研究で作製したナノワイヤの幅は 240 nm であるため、このような結果は妥当と言える。温度依存性に注目すると、より低温であるほど  $\alpha$  が大きい。Ge 組成依存性に注目すると、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  (黒実線) と  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  (青実線) を比較した場合に、Ge 比率 50% の方がより高い弾道性 ( $\alpha$ ) を示していることが数値的にも理解出来る。

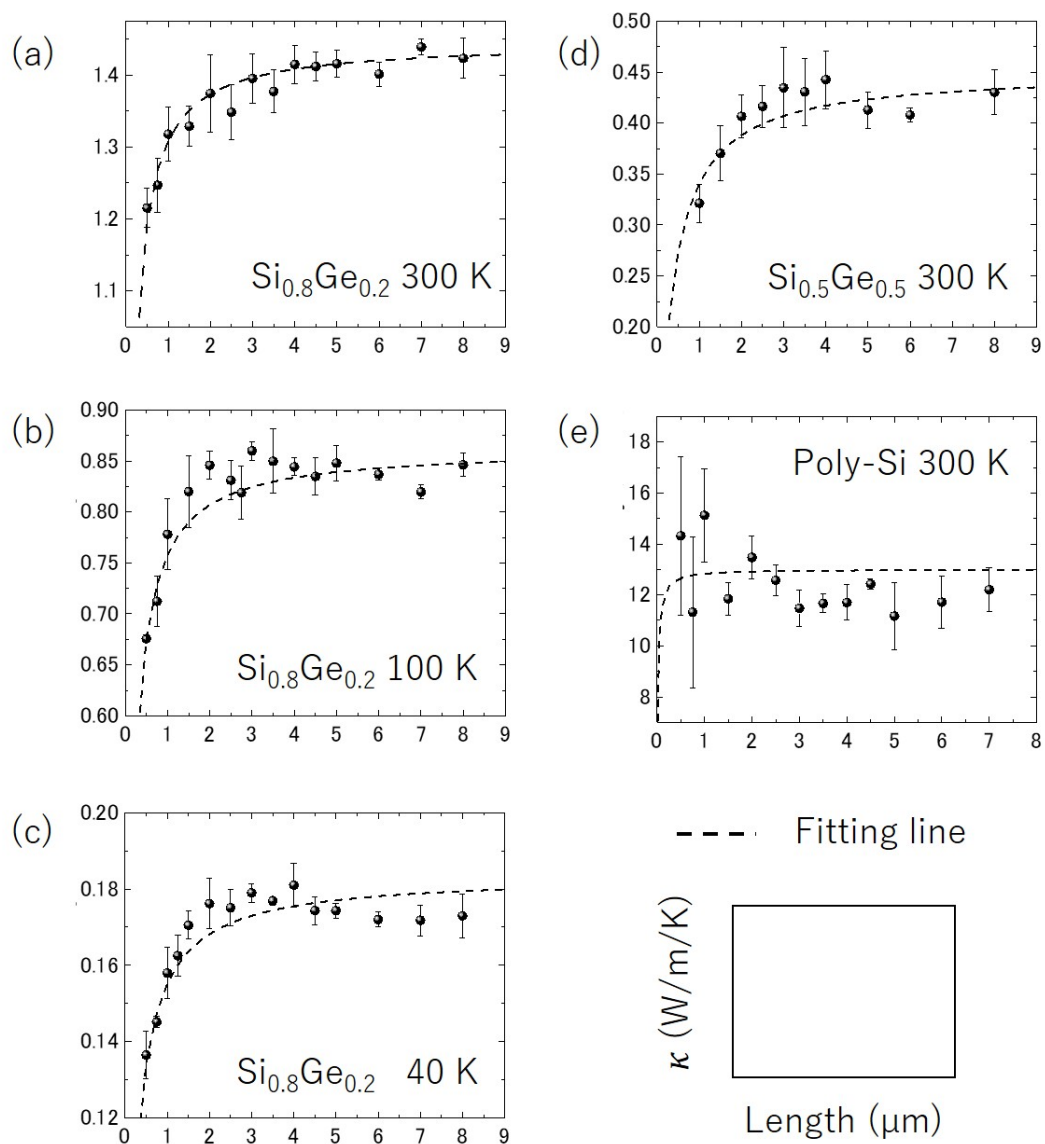


図 第 4 章.9. これまでに得られた図第 4 章.5, 第 4 章.7 の各プロットに対するフィッティング結果.



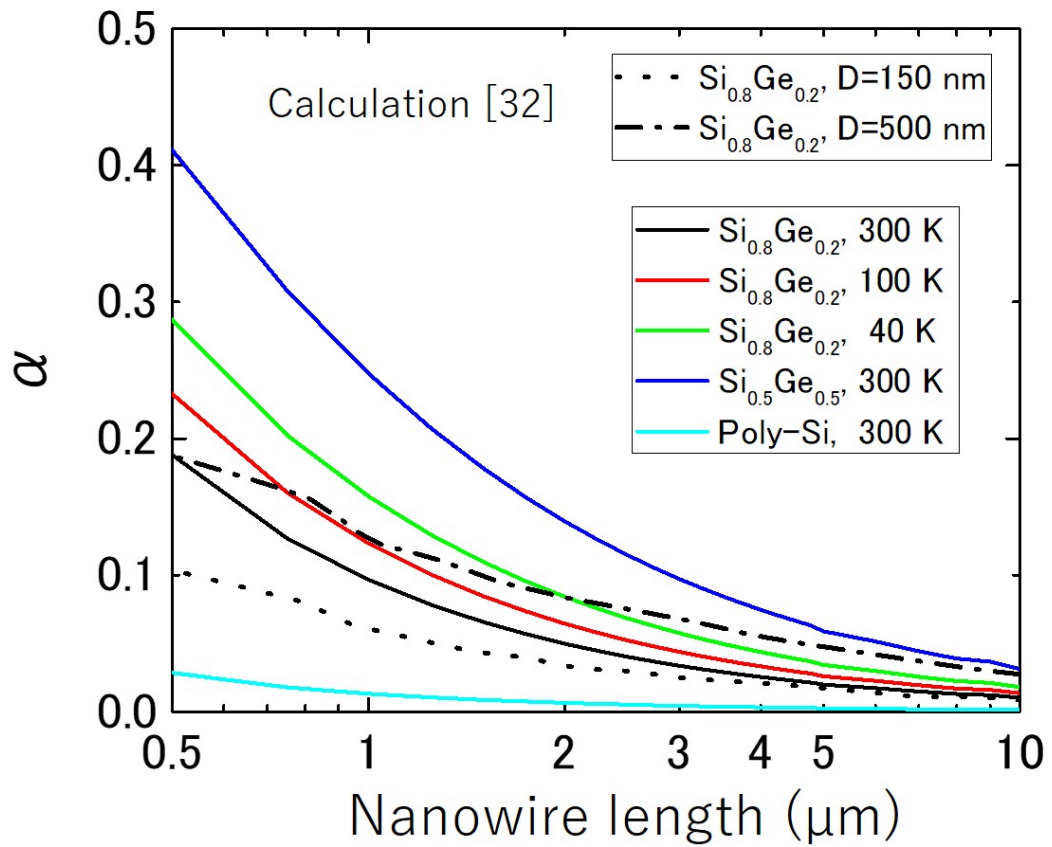


図 第 4 章.10. 長さ依存性を表す指数  $\alpha$  の遷移の様子. 先行研究による理論計算も併せて示してある (破線, 一点鎖線) [32].

## 第 5 章 結論

本研究では、今後のナノ構造を用いた熱制御において重要な現象である弾道的熱輸送に関する知見を深めるとともに、熱電変換材料としても注目を集めている SiGe に応用することも視野に入れて熱伝導現象に関する測定と解明を行った。実験としては、トップダウン加工によって多結晶 SiGe ナノワイヤ構造を作製し、熱伝導率の長さ依存性を、温度や Ge 組成比を変化させた条件のもと、サーモリフレクタンス法を用いて測定した。その結果、室温において長さに依存する熱伝導率を観測し、多結晶系での準弾道的熱輸送を初めて実験的に示した。この結果は、先行研究における理論計算とよく一致し、SiGe などの合金をベースとした系における熱輸送現象の解明に貢献するものと考えられる。また、本研究は理論計算が困難な複雑系においても、フォノンの平均自由行程に関する情報を実験的に得ることが出来るという一例であり、これによって応用上の最適なナノ構造の設計に対する知見だけでなく、熱輸送の根源的な理解が進むことが期待される。

## 参考文献

- [1] R. Chu, R. Simons, M. Ellsworth, R. Schmidt and V. Cozzolino: “Review of Cooling Technologies for Computer Products”, *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, **4**, 4, pp. 568–585 (2004).
- [2] P. Ball: “Feeling the heat”, *Nature Climate Change*, **492**, 7428, pp. 174–176 (2018).
- [3] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III and J. R. Heath: “Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials”, *Nature*, **451**, pp. 168–171 (2008).
- [4] G. Bulman, P. Barletta, J. Lewis, N. Baldasaro, M. Manno, A. Bar-Cohen and B. Yang: “Superlattice-based thin-film thermoelectric modules with high cooling fluxes”, *Nature Communications*, **7**, 10302 (2016).
- [5] E. K. Lee, L. Yin, Y. Lee, J. W. Lee, S. J. Lee, J. Lee, S. N. Cha, D. Whang, G. S. Hwang, K. Hippalgaonkar, A. Majumdar, C. Yu, B. L. Choi, J. M. Kim and K. Kim: “Large Thermoelectric Figure-of-Merits from SiGe Nanowires by Simultaneously Measuring Electrical and Thermal Transport Properties”, *Nano Letters*, **12**, 6, pp. 2918–2923 (2012).
- [6] 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 Letters*, **8**, 12, pp. 4670–4674 (2008).
- [7] K. Nan, S. D. Kang, K. Li, K. J. Yu, F. Zhu, J. Wang, A. C. Dunn, C. Zhou, Z. Xie, M. T. Agne, H. Wang, H. Luan, Y. Zhang, Y. Huang, G. J. Snyder and J. A. Rogers: “Compliant and stretchable thermoelectric coils for energy harvesting in miniature flexible devices”, *Science Advances*, **4**, 5849 (2018).
- [8] 独立行政法人 科学技術振興機構: “科学技術未来戦略ワークショップ報告書「フォノンエンジニアリング-ナノスケール熱制御によるデバイス革新-」” (2014).
- [9] G. Chen: “Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons”, Oxford Univ Pr on Demand (2005).
- [10] E. Pop, S. Sinha and K. Goodson: “Heat Generation and Transport in Nanometer-Scale Transistors”, *Proceedings of the IEEE*, **94**, 8, pp. 1587–1601 (2006).
- [11] P. G. Sverdrup, S. Sinha, M. Asheghi, S. Uma and K. E. Goodson: “Measurement of ballistic phonon conduction near hotspots in silicon”, *Applied Physics Letters*, **78**, 21, pp. 3331–3333 (2001).
- [12] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren and G. Chen: “Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects”, *Energy &*

- Environmental Science, **2**, pp. 466–479 (2009).
- [13] D. Angelescu, M. Cross and M. Roukes: “Heat transport in mesoscopic systems”, *Superlattices and Microstructures*, **23**, 3-4, pp. 673–689 (1998).
  - [14] K. Schwab, E. A. Henriksen, J. M. Worlock and M. L. Roukes: “Measurement of the quantum of thermal conductance”, *Nature*, **404**, pp. 974–977 (2000).
  - [15] A. Tavakoli, K. Lulla, T. Crozes, N. Mingo, E. Collin and O. Bourgeois: “Heat conduction measurements in ballistic 1D phonon waveguides indicate breakdown of the thermal conductance quantization”, *Nature Communications*, **9**, 4287 (2018).
  - [16] M.-H. Bae, Z. Li, Z. Aksamija, P. N. Martin, F. Xiong, Z.-Y. Ong, I. Knezevic and E. Pop: “Ballistic to diffusive crossover of heat flow in graphene ribbons”, *Nature Communications*, **4**, 1734 (2013).
  - [17] L. N. Maurer, Z. Aksamija, E. B. Ramayya, A. H. Davoody and I. Knezevic: “Universal features of phonon transport in nanowires with correlated surface roughness”, *Applied Physics Letters*, **106**, 133108 (2015).
  - [18] 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”, *Nature Materials*, **9**, pp. 26–30 (2010).
  - [19] J. Alvarez-Quintana, J. Rodríguez-Viejo, F. Alvarez and D. Jou: “Thermal conductivity of thin single-crystalline germanium-on-insulator structures”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **54**, 9-10, pp. 1959–1962 (2011).
  - [20] 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”, *Physical Review Letters*, **110**, p. 025901 (2013).
  - [21] J. Maire, R. Anufriev and M. Nomura: “Ballistic thermal transport in silicon nanowires”, *Scientific Reports*, **7**, 41794 (2017).
  - [22] R. Anufriev, S. Gluchko, S. Volz and M. Nomura: “Quasi-Ballistic Heat Conduction due to Lévy Phonon Flights in Silicon Nanowires”, *ACS Nano*, **12**, 12, pp. 11928–11935 (2018).
  - [23] T.-K. Hsiao, H.-K. Chang, S.-C. Liou, M.-W. Chu, S.-C. Lee and C.-W. Chang: “Observation of room-temperature ballistic thermal conduction persisting over 8.3  $\mu\text{m}$  in SiGe nanowires”, *Nature Nanotechnology*, **8**, pp. 534–538 (2013).
  - [24] T.-K. Hsiao, B.-W. Huang, H.-K. Chang, S.-C. Liou, M.-W. Chu, S.-C. Lee and C.-W. Chang: “Micron-scale ballistic thermal conduction and suppressed thermal conductivity in heterogeneously interfaced nanowires”, *Physical Review B*, **91**, p. 035406 (2015).

- [25] V. Lee, C.-H. Wu, Z.-X. Lou, W.-L. Lee and C.-W. Chang: “Divergent and Ultrahigh Thermal Conductivity in Millimeter-Long Nanotubes”, *Physical Review Letters*, **118**, p. 135901 (2017).
- [26] X. Xu, L. F. C. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. Tinh Bui, R. Xie, J. T. L. Thong, B. H. Hong, K. P. Loh, D. Donadio, B. Li and B. Özyilmaz: “Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene”, *Nature Communications*, **5**, 3689 (2014).
- [27] D. L. Nika, A. S. Askerov and A. A. Balandin: “Anomalous Size Dependence of the Thermal Conductivity of Graphene Ribbons”, *Nano Letters*, **12**, 6, pp. 3238–3244 (2012).
- [28] G. J. Snyder and E. S. Toberer: “Complex thermoelectric materials”, *Nature Materials*, **7**, pp. 105–114 (2008).
- [29] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. F. Ren: “Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy”, *Applied Physics Letters*, **93**, 193121 (2008).
- [30] R. Cheaito, J. C. Duda, T. E. Beechem, K. Hattar, J. F. Ihlefeld, D. L. Medlin, M. A. Rodriguez, M. J. Champion, E. S. Piekos and P. E. Hopkins: “Experimental Investigation of Size Effects on the Thermal Conductivity of Silicon-Germanium Alloy Thin Films”, *Physical Review Letters*, **109**, 195901 (2012).
- [31] M. Upadhyaya, S. N. Khatami and Z. Aksamija: “Engineering thermal transport in SiGe-based nanostructures for thermoelectric applications”, *Journal of Materials Research*, **30**, 17, pp. 2649–2662 (2015).
- [32] M. Upadhyaya and Z. Aksamija: “Nondiffusive lattice thermal transport in Si-Ge alloy nanowires”, *Physical Review B*, **94**, 174303 (2016).
- [33] H. Zhang, C. Hua, D. Ding and A. J. Minnich: “Length Dependent Thermal Conductivity Measurements Yield Phonon Mean Free Path Spectra in Nanostructures”, *Scientific Reports*, **5**, 09121 (2015).
- [34] C. Kittel: “Introduction to Solid State Physics”, Wiley (2004).
- [35] S. Wei and M. Y. Chou: “Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations”, *Physical Review B*, **50**, 4, pp. 2221–2226 (1994).
- [36] G. Nilsson and G. Nelin: “Study of the homology between silicon and germanium by thermal-neutron spectrometry”, *Physical Review B*, **6**, 10, pp. 3777–3786 (1972).
- [37] G. Dolling: “Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids Vol II”, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Vienna (1963).
- [38] D. A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo and D. A. Stewart: “Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles”, *Applied Physics*

Letters, **91**, 231922 (2007).

- [39] J. M. Ziman: “Electrons and Phonons”, Oxford classic text in the physical sciences (1960).
- [40] V. R. Peierls: “Zur kinetischen theorie der wärmeleitung in kristallen”, *Annalen der Physik*, **3**, (1929).
- [41] P. G. Klemens: “The thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures (Theoretical)”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **208**, pp. 108–133 (1951).
- [42] H. J. Maris: “Phonon propagation with isotope scattering and spontaneous anharmonic decay”, *Physical Review B*, **41**, 14, pp. 9736–9743 (1990).
- [43] S.-i. Tamura: “Isotope scattering of dispersive phonons in Ge”, *Physical Review B*, **27**, 2, pp. 858–866 (1983).
- [44] B. Abeles, D. S. Beers, G. D. Cody and J. P. Dismukes: “Thermal Conductivity of Ge-Si Alloys at High Temperatures”, *Physical Review*, **125**, 1, pp. 44–46 (1962).
- [45] B. R. Ortiz, H. Peng, A. Lopez, P. A. Parilla, S. Lany and E. S. Toberer: “Effect of extended strain fields on point defect phonon scattering in thermoelectric materials”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, pp. 19410–19423 (2015).
- [46] V. Palankouski, R. Schultheis and S. Selberherr: “Simulation of power heterojunction bipolar transistors on gallium arsenide”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **48**, 6, pp. 1264–1269 (2001).
- [47] J. Callaway: “Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures”, *Physical Review*, **113**, 4, pp. 1046–1051 (1959).
- [48] C. J. Glassbrenner and G. A. Slack: “Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3° K to the Melting Point”, *Physical Review*, **134**, 4A, pp. A1058–A1069 (1964).
- [49] G. Romano and J. C. Grossman: “Heat Conduction in Nanostructured Materials Predicted by Phonon Bulk Mean Free Path Distribution”, *Journal of Heat Transfer*, **137**, 071302 (2015).
- [50] C. Bera, N. Mingo and S. Volz: “Marked Effects of Alloying on the Thermal Conductivity of Nanoporous Materials”, *Physical Review Letters*, **104**, 115502 (2010).
- [51] H. Casimir: “Note on the conduction of heat in crystals”, *Physica*, **5**, 6, pp. 495–500 (1938).
- [52] Y. S. Ju and K. E. Goodson: “Phonon scattering in silicon films with thickness of order 100 nm”, *Applied Physics Letters*, **74**, 20, pp. 3005–3007 (1999).
- [53] W. Liu and M. Asheghi: “Thermal conductivity measurements of ultra-thin single crystal silicon layers”, *J. Heat Transfer*, **128**, pp. 75–83 (2005).
- [54] 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 Letters*, **11**, 6, pp. 2206–2213 (2011).
- [55] D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang and A. Majumdar: “Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires”, *Applied Physics Letters*, **83**, 15, pp. 3186–3188 (2003).
  - [56] 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*, **451**, pp. 163–167 (2008).
  - [57] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang and A. Majumdar: “Thermal conductivity of individual silicon nanowires”, *Applied Physics Letters*, **83**, 14, pp. 2934–2936 (2003).
  - [58] K. Hippalgaonkar, B. Huang, R. Chen, K. Sawyer, P. Ercius and A. Majumdar: “Fabrication of Microdevices with Integrated Nanowires for Investigating Low-Dimensional Phonon Transport”, *Nano Letters*, **10**, 11, pp. 4341–4348 (2010).
  - [59] M. Nomura, N. Kumagai, S. Iwamoto, Y. Ota and Y. Arakawa: “Laser oscillation in a strongly coupled single-quantum-dotnanocavity system”, *Nature Physics*, **6**, 4, pp. 279–283 (2010).
  - [60] M. Nomura and Y. Arakawa: “Shaking quantum dots”, *Nature Photonics*, **6**, pp. 9–10 (2012).
  - [61] M. Maldovan: “Phonon wave interference and thermal bandgap materials”, *Nature Materials*, **14**, pp. 667–674 (2015).
  - [62] N. Zen, T. A. Puurtinen, T. J. Isotalo, S. Chaudhuri and I. J. Maasilta: “Engineering thermal conductance using a two-dimensional phononic crystal”, *Nature Communications*, **5**, p. 3435 (2014).
  - [63] T. Yagi, K. Ohta, K. Kobayashi, N. Taketoshi, K. Hirose and T. Baba: “Thermal diffusivity measurement in a diamond anvil cell using a light pulse thermoreflectance technique”, *Measurement Science and Technology*, **22**, 2024011 (2011).
  - [64] R. Cheaito, A. Sood, L. Yates, T. L. Bougher, Z. Cheng, M. Asheghi, S. Graham and K. Goodson: “Thermal conductivity measurements on suspended diamond membranes using picosecond and femtosecond time-domain thermoreflectance”, 2017 16th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm), IEEE, pp. 706–710 (2017).
  - [65] A. Sood, J. Cho, K. D. Hobart, T. I. Feygelson, B. B. Pate, M. Asheghi, D. G. Cahill and K. E. Goodson: “Anisotropic and inhomogeneous thermal conduction in suspended thin-film polycrystalline diamond”, *Journal of Applied Physics*, **119**, 175103 (2016).
  - [66] K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. McGaughey and J. A. Malen: “Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermoreflectance”, *Nature Communications*, **4**, 1640 (2013).

- [67] M. Nomura, J. Nakagawa, Y. Kage, J. Maire, D. Moser and O. Paul: “Thermal phonon transport in silicon nanowires and two-dimensional phononic crystal nanostructures”, *Applied Physics Letters*, **106**, 143102 (2015).
- [68] J. Lee, Z. Li, J. P. Reifenberg, S. Lee, R. Sinclair, M. Asheghi and K. E. Goodson: “Thermal conductivity anisotropy and grain structure in  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films”, *Journal of Applied Physics*, **109**, 084902 (2011).
- [69] M. Nomura, J. Nakagawa, K. Sawano, J. Maire and S. Volz: “Thermal conduction in Si and SiGe phononic crystals explained by phonon mean free path spectrum”, *Applied Physics Letters*, **109**, 173104 (2016).
- [70] 中川： “単結晶 Si とアモルファス SiGe フォノンニック結晶ナノ構造における熱伝導”, Master’s thesis, 東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻 (2016).
- [71] 佐々木： “レジストプロセスの基本”, *電学論 E*, **131**, (2011).
- [72] Y. Wu, D. Olynick, A. Goodyear, C. Peroz, S. Dhuey, X. Liang and S. Cabrini: “Cryogenic etching of nano-scale silicon trenches with resist masks”, *Microelectronic Engineering*, **88**, 8, pp. 2785–2789 (2011).
- [73] M. Tilli, T. Morooka, V.-M. Airaksinen, S. Franssila, M. Paulasto-Krockel and V. Lindroos: “Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies II”, Elsevier Inc. (2015).
- [74] T. Bakke, J. Schmidt, M. Friedrichs and B. Völker: “Etch stop materials for release by vapor HF etching”, *ResearchGate* (2015).
- [75] A. Witvrouw, B. Du Bois, P. De Moor, A. Verbist, C. A. Van Hoof, H. Bender and C. Baert: “Comparison between wet HF etching and vapor HF etching for sacrificial oxide removal”, *Micromachining and Microfabrication Process Technology VI* (Eds. by J. M. Karam and J. A. Yasaitis), Vol. 4174, pp. 130–141 (2000).
- [76] 柳澤： “シリコンフォノンニック結晶ナノ構造中の熱伝導の物理と熱電変換応用に向けた構造の検討”, Master’s thesis, 東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻 (2017).
- [77] R. Rosei and D. W. Lynch: “Thermomodulation spectra of Al, Au, and Cu”, *Phys. Rev. B*, **5**, 10, pp. 3883–3894 (1972).
- [78] P. E. Raad: “Thermo-Reflectance Thermography for submicron temperature measurements”, *Electronics Cooling*, **14**, (2008).
- [79] M. Nomura, Y. Kage, J. Nakagawa, T. Hori, J. Maire, J. Shiomi, R. Anufriev, D. Moser and O. Paul: “Impeded thermal transport in Si multiscale hierarchical architectures with phononic crystal nanostructures”, *Physical Review B*, **91**, 205422 (2015).
- [80] S.-M. Lee, D. G. Cahill and R. Venkatasubramanian: “Thermal conductivity of SiGe superlattices”, *Applied Physics Letters*, **70**, 22, pp. 2957–2959 (1997).
- [81] C. Y. Ho, R. W. Powell and P. E. Liley: “Thermal Conductivity of the Elements”,



Journal of Physical and Chemical Reference Data, **1**, pp. 279–421 (1972).

- [82] L. Yang and A. J. Minnich: “Thermal transport in nanocrystalline Si and SiGe by ab initio based Monte Carlo simulation”, Scientific Reports, **7**, 44254 (2017).
- [83] A. Malhotra and M. Maldovan: “Impact of Phonon Surface Scattering on Thermal Energy Distribution of Si and SiGe Nanowires”, Scientific Reports, **6**, 25818 (2016).

## 本研究に関する発表

### 国内学会

- 岡本 昂, 柳澤 亮人, アラム マハフーズ, 澤野 憲太郎, 野村 政宏, “SiGe ナノワイヤーにおける弾道的熱輸送”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 20p-C304-8, 早稲田大学, 東京 (2018) .
- 岡本 昂, 柳澤 亮人, アラム マハフーズ, 澤野 憲太郎, 野村 政宏, “低温における SiGe ナノワイヤー中の熱輸送に関する考察”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-234B-6, 名古屋国際会議場, 愛知 (2018) .
- 岡本 昂, 柳澤 亮人, アラム マハフーズ, 澤野 憲太郎, 黒澤 昌志, 野村 政宏, “温度と組成に依存する  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ナノワイヤ中の準弾道的熱輸送”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 9p-W371-3 東京工業大学, 東京 (2019) (予定) .

### 国際学会

- (口頭発表) 岡本 昂, 柳澤 亮人, アラム マハフーズ, 澤野 憲太郎, 黒澤 昌志, 野村 政宏, Compound Semiconductor Week 2019, 5 月 19–23 日, 春日野国際フォーラム, 奈良 (2019) (予定).

## 謝辞

本研究を進めるにあたって様々な方のお世話になりましたことに心より感謝申し上げます。

初めに、指導教員である野村政宏准教授には、修士二年間を通して大変お世話になりました。人間的にも未熟だった私を最後まで温かく見守り、適切な指導を賜ってくださいました。日々の議論やミーティングでのきめ細かな指導を通して、サイエンスの端を識ることができ、人生の大きな糧となりました。深く感謝を申し上げます。

平川一彦教授には、ジョイントミーティングという貴重な機会を下さったおかげで、他分野への見聞が深まると同時に、成果発表に対しては鋭い指摘をいただいたおかげで一層研究活動が磨かれたと感じております。重ね重ね感謝申し上げます。

荒川泰彦教授、岩本敏准教授には、本研究を遂行するにあたって必要不可欠であった、クリーンルームの様々な装置や薬品を使用させていただいたこと深く感謝申し上げます。また、荒川・岩本研究室の装置使用にあたり、直接指導してくださった有田宗貴特任准教授にも改めて謝意を述べさせていただきます。

加えて、東京都市大学・澤野憲太郎教授、名古屋大学・黒澤昌志講師は、本研究で用いたウェアを作製をしていただきました。共同研究にご協力いただき、大変ありがとうございました。

博士課程の柳澤亮人さんには、研究生活の全てを支えていただいたと言っても過言ではありません。研究だけでなく、日々の交友関係を通じてとても楽しい時間を過ごさせていただきました。ただただ感謝に堪えません。来年度は、博論審査やキャリア取得という大変に忙しい年になると思いますが、心よりの応援をさせていただきます。

Roman Anufriev 博士は、研究テーマが近いこともあり、様々な面でお世話になりました。修士課程の後半では、特に深い議論が必要になった際に、Roman 博士のアドバイスが大変助けになりました。誠にありがとうございます。

平川研・吉田健治（元）助教には日々喝を入れていただくと同時に研究に対する哲学をしっかりと示していただいたこと、誠に感謝を申し上げたいと思います。また、恐れ多くも趣味が近いこともあり、良き話に付き合っていたいただいたことも大変ありがとうございました。

また、修士2年目から加わった博士課程の立川冴子さんにも、私の研究生活は大きく助けられました。年吉研の佐野智華子氏と共に、ふさぎ込みがちな私を元気づけていただきありがとうございます。柳澤さんと同様に、博士課程は非常に大変だと思いますが、応援しております。

誠に残念ながら、全員については書ききれませんが、秘書の坪野さん（元）、大河内さん（現）、Volz 博士、Jala 博士、Sergei 博士、Xin さん、Yunhui さんといった野村研のメンバーたち、終盤才能が開花した同期中津川氏、平川研のメンバーたち、友人たち、その他この二年間で関わった全ての方に感謝を申し上げます。

最後に、私の25年間を今の今まで支えてくれた両親と家族に最大の感謝を述べたいと思います。ありがとうございました。