

# フォノン熱輸送計測の理論と手法に関する調査研究

志賀拓磨\*

(2023年1月31日受理)

## Survey on the theory and approach for phonon thermal transport measurement

SHIGA Takuma

### Abstract

Advanced thermal management for semiconducting industries, such as power electronics and energy harvesting, strongly needs heat conduction control that enables high thermal dissipation or thermal insulation. Understanding the transports of phonons, being quanta of lattice vibrations and responsible for heat conduction, is essential to establish such heat conduction control. While first-principles-based numerical approaches have become accessible for material engineering, the measurement technique of phonon thermal transport is still in the development phase. Here, diffusive and ballistic properties of phonon transport, manifest themselves when the characteristic length scale of measurement is comparable to or less than phonon mean free path, are substantial for phonon thermal transport measurement. This survey introduces a theoretical background of phonon transport, and subsequently describes how recent experimental techniques measure apparent thermal conductivity utilizing phonon transport nature and reconstruct the phonon transport spectrum from the experiments.

### 1. 背景

パワーエレクトロニクス用途の放熱ではダイヤモンド級の高い熱伝導率を持つ材料が、一方で熱電変換を用いた排熱利用ではアモルファス材やポリマー材に匹敵する低い熱伝導率を持つ材料の開発が必要である<sup>1)-3)</sup>。熱伝導率は基礎物性値の一つであるが、熱は拡散性が強く一般に制御が難しい。ここでフーリエ則に戻り、熱伝導率の定義を確認する：対象とする固体試料の $x$ 軸方向に温度差 $\Delta T$  (単位：K) が定常的に与えられている場合、距離 $\Delta x$  (単位：m) 離れた低温側の面に流れる正味の熱流束 $j_x$  (単位：W m<sup>-2</sup>) は式 (1) で表される。

$$j_x = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (1)$$

これより熱伝導率 $\kappa$  (単位：W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) は、熱流束と温度差、及び距離の3つで決まることがわかる。しかし、式 (1) から熱伝導率が材料に依存する理由の説明や、

\* 物質計測標準研究部門 材料構造・物性研究グループ

母材を変えずに高(低)熱伝導率化を実現する方法を見出すことは難しい。応用先に適した熱伝導率を持つ材料を開発するためには、熱担体の輸送の理解が必要である。

物質の温度とは原子の振動そのものに他ならず、熱担体は金属中では自由電子、半導体や絶縁体中では格子振動の量子であるフォノン (phonon) であることが知られている<sup>4),5)</sup>。固体中では波長と偏向(縦波や横波)が異なるフォノンが多数存在する。また、フォノンは互いに衝突し、エネルギーを交換しながら熱を輸送する。一度、衝突し、次に衝突するまでの平均的な距離を平均自由行程と呼ぶ。固体試料のサイズが平均自由行程に比べ十分長い場合、フォノンの熱輸送はフーリエ則で説明できる。一方、試料サイズが平均自由行程と同程度以下であると、試料表面での散乱が無視できず、寸法や形状など構造の情報、いわゆるサイズ効果が熱伝導率に現れる(図1)<sup>6)-8)</sup>。

サイズ効果による熱伝導率低減の予測は配線構造が微細化されたトランジスタの放熱設計で不可欠であるため、サイズ効果が顕在化する長さスケールを知ることは重要である。また、排熱を電気に直接変換する熱電変換

でもフォノンの平均自由行程は重要である。熱電変換性能は電気特性と熱特性で決まり、一般に電気伝導率が高く熱伝導率が低い材料が高い変換効率を示す。近年、ナノ構造化技術を利用し熱伝導率のみを低減する試みが行われている<sup>9)</sup>。熱伝導率低減に有効な構造体の長さスケールを見積るためにはフォノンの平均自由行程が必要となる。このように物質・材料中のフォノンの熱輸送特性の解析や計測はナノエレクトロニクス産業やエネルギー・ハーベスティングで必要不可欠である。

理論・数値解析について、近年、第一原理に基づいた熱伝導特性の解析技術が発展した。一方、計測では、フォノンのバンド構造を計測する非弾性中性子散乱<sup>10)</sup>とは別に、サーモリフレクタンスを利用したフォノン熱輸送計測法の開発が進められている。本調査研究ではフォノン熱輸送の理論的背景と提案されている計測手法を概観し、フォノン熱輸送計測法の現状を説明する。

本論文は以下で構成されている。第2節では、フォノン熱伝導の理論を説明し、フォノン熱輸送特性評価で有用な累積熱伝導率を導入する。第3節では、フォノン熱輸送計測で重要となるフォノン輸送形態の違いを述べた後、提案されている計測アプローチを説明する。第4節では、提案されている3つのフォノン熱輸送計測法及び測定結果を紹介し、各手法の課題を議論する。以上をふまえて、第5節では、今後のフォノン熱輸送計測法を総括する。

## 2. フォノン熱輸送特性と累積熱伝導率

### 2.1 フォノン熱伝導

フォノンは格子振動の量子であるから波の性質を有す

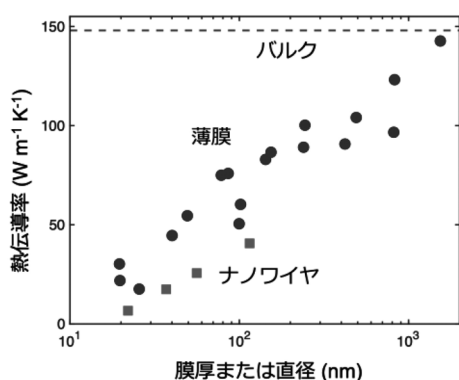


図1 シリコン薄膜及びシリコンナノワイヤの熱伝導率の膜厚または直径依存性 (室温)<sup>6-8)</sup>。点線はバルクシリコンの熱伝導率 (室温)。

るが、散乱により位相情報が失われる場合、フォノン粒子として見なしてよい<sup>11),12)</sup>。フォノン粒子の輸送はボルツマン輸送方程式でモデル化できる。波数ベクトルと偏向の情報を含むモード  $q$  のフォノンの非平衡分布関数を  $n_q$  とする。  $x$  軸方向に温度勾配が与えられている場合、緩和時間近似のもとで、  $n_q$  に対するボルツマン輸送方程式は以下で表される。

$$\frac{\partial n_q}{\partial t} + v_{q,x} \frac{\partial n_q}{\partial x} = -\frac{n_q - n_q^0}{\tau_q}. \quad (2)$$

$n_q^0$  と  $v_{q,x}$  はそれぞれモード  $q$  のフォノンの平衡分布関数 (ボーズ・アインシュタイン分布) と  $x$  軸方向の群速度である。  $\tau_q$  は緩和時間であり、フォノン同士の散乱の他、表面や界面、不純物や欠陥による散乱で決まる<sup>5),12)</sup>。

$x$  軸方向にフォノンが運ぶ正味の熱流束は

$$j_x = \frac{1}{V} \sum_q \hbar \omega_q v_{q,x} (n_q - n_q^0), \quad (3)$$

と書ける。  $V$  は系の体積、  $\hbar$  ( $= \frac{h}{2\pi}$ ) はディラック定数 ( $h$  はプランク定数) である。式 (2) と式 (3) に対して局所平衡近似 (式 (4)) を適用しフーリエ則と比較すると、フォノンによる熱伝導率は式 (5) のように表せる。

$$\frac{\partial n_q}{\partial x} \approx \frac{\partial n_q^0}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (4)$$

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_q c_q v_q^2 \tau_q, \quad c_q = \frac{1}{V} \left( \hbar \omega_q \frac{\partial n_q^0}{\partial T} \right). \quad (5)$$

なお、式 (5) では材料が等方的であると仮定し、  $v_{q,x}^2 = v_q^2/3$  を用いた。

群速度と緩和時間の積である平均自由行程 ( $A_q = v_q \tau_q$ ) について、縦波や横波など偏向の違いを均一化する近似を用いると、バルクシリコンのフォノンの平均自由行程はおよそ 40 nm と見積もられる。しかし、第一原理熱伝導解析<sup>13),14)</sup> を用いてフォノンの平均自由行程を計算すると、図2に示す通り、1 nm から 10  $\mu$ m の幅広い平均自由行程を持つフォノンが熱伝導に寄与しており、単一の平均自由行程スケールではフォノン熱輸送を説明できない。

### 2.2 累積熱伝導率

フォノン熱輸送評価では、ある平均自由行程 ( $A_c$ ) 未満の平均自由行程を持つフォノンの熱伝導への寄与を累積した累積熱伝導率は有用である<sup>15)</sup>。

$$K(A_c) = \frac{1}{3} \sum_q^{A_q < A_c} c_q v_q A_q. \quad (6)$$

室温のバルクシリコン、及び、薄膜熱伝導理論<sup>16),17)</sup>を用いて計算した厚さ 100 nm の薄膜シリコンの累積熱伝導率を図 3 に示す。薄膜化によりバルクの平均自由行程が膜厚と同程度以上になると、表面散乱が支配的になるため、長い平均自由行程を持つフォノンの熱伝導が強く抑制される。

累積熱伝導率のプロファイルが得られれば、サイズ効果による熱伝導率低減の予測や、低熱伝導率化に有効なナノ構造体の長さスケールの同定が可能となる。このように累積熱伝導率は工学的また産業的に有用であるが、第一原理熱伝導解析の計算コストは高く、任意の単結晶材料の累積熱伝導率を得ることは容易でない。これまでにスケーリング則<sup>18)</sup>やフォノン散乱理論に基づいた累積熱伝導率のモデリング<sup>19)</sup>が試みられたが、短または長平

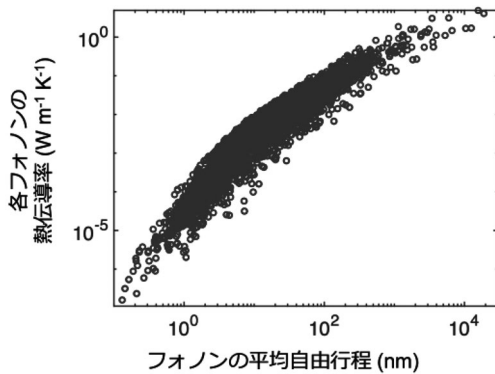


図 2 第一原理熱伝導解析法を用いて計算した室温における単結晶シリコン中の各フォノンの熱伝導率と平均自由行程の分布

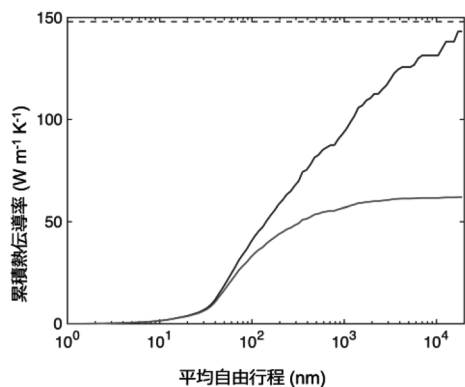


図 3 第一原理熱伝導解析法を用いて計算した単結晶シリコン (青実線) と、薄膜熱伝導理論<sup>16),17)</sup>を用いて計算した厚さ 100 nm の薄膜シリコンの室温における累積熱伝導率 (赤実線)。黒破線は  $\Lambda_c$  が無限大の場合の単結晶シリコンの累積熱伝導率 (バルクの熱伝導率) を示す。

均自由行程極限など、限定的な平均自由行程領域の累積熱伝導率の取得に留まる。また、異種材料界面のフォノン透過・反射<sup>20),21)</sup>を取り込んだボルツマン輸送シミュレーション<sup>22),23)</sup>を用いた二層材料などの単純系の累積熱伝導率計算が行われているが、複合材への適用には限界がある。理論・数値解析で取り扱うことが難しい実材料や実構造の累積熱伝導率を取得するためには、フォノン熱輸送計測技術の開発が必要不可欠である。

### 3. フォノン熱輸送計測のストラテジ

#### 3.1 フォノン輸送の拡散性と弾道性

フォノン熱輸送計測ではフォノンの輸送形態の違いを利用する。具体的な計測アプローチを述べる前に、拡散と弾道の 2 つの輸送形態を説明する<sup>24)</sup>。定性的な議論のため、以下では波長と偏向に依らずフォノンは同じ群速度と緩和時間を持つと仮定する。

$x$  軸方向に温度差が与えられた一次元熱伝導を考える。試料長さ  $L$  に対するフォノンの平均自由行程  $\Lambda$  の比であるクヌッセン数が十分小さい場合 ( $\Lambda/L \ll 1$ )、温度  $T_H$  の高温熱浴または温度  $T_C$  の低温熱浴から流入したフォノンは内部ですぐさま散乱され、 $\Delta x \sim \Lambda$  の微小空間内で局所平衡に達する。したがって、試料内部の温度は線形的に変化し、熱伝導はフーリエ則で説明できる (図 4 (a) 左)。このような輸送を拡散と呼び、拡散的なフォノンを拡散フォノン (diffusive phonon) と呼ぶ。

一方、クヌッセン数が十分大きい場合 ( $\Lambda/L \gg 1$ )、両側の熱浴から流入したフォノンは内部で散乱されず、非平衡である。微小検査空間において、高温側から低温側に移動するフォノンと、その逆方向に移動するフォノンのエネルギー密度の差から実効的な温度  $\tilde{T}$  を求めると、熱浴との接触部を除き、 $\tilde{T}(x) = (T_H + T_C)/2$  となる (図 4 (a) 右)。このような輸送を弾道といい、弾道的なフォノンを弾道フォノン (ballistic phonon) と呼ぶ。例として、 $Kn = \Lambda/L = 0.1, 1, 10$  の 3 種類のクヌッセン数について、ボルツマン輸送方程式を数値的に解いたフォノン・エネルギーの空間分布を図 4 (b) に示す。

#### 3.2 フォノンの弾道性とみかけの熱伝導率

フォノン熱輸送測定では、弾道輸送が生じる長さスケールでの計測が必要である。弾道フォノン輸送を顕在化させる手段として、加熱場を平均自由行程以下に制限するアプローチが提案されている。以下では、Koh と Cahill<sup>25)</sup>の加熱領域を制限した時間領域サーモフレクタンス (time-domain thermoreflectance, TDTR) 法を

用いたフォノン熱輸送計測法を説明する。

ここで、TDTR法<sup>26),27)</sup>とは、ポンプ・プローブ法を用いて、トランスデューサ膜（金属膜）が蒸着された試料表面を一方のパルス光で加熱し、他方のパルス光で試料表面の温度応答の時間変化を離散的に測温する手法である。測定した温度応答の経時変化を、熱拡散方程式に基づく解析モデルでフィッティングすることで、測定試料の比熱や熱伝導率、界面熱抵抗などを求める。トランスデューサが必要であるが、高い時間分解能を基に、薄膜や多層膜の熱物性を測定する手法として、広く用いられている。

一般的なTDTR法の計測系の概図を図5に示す。測温では、トランスデューサ膜の温度上昇による反射率変化（サーモフレクタンス）を利用する（式（7））。

$$\Delta R = \beta \Delta T. \tag{7}$$

$\Delta R$ は反射率変化、 $\Delta T$ は温度変化（単位：K）、 $\beta$ はサーモフレクタンス係数（単位： $K^{-1}$ ）である。温度変化が数K以下であれば、式（7）はよい近似である。一般的な金属のサーモフレクタンス係数は $10^{-5} K^{-1}$ から $10^{-4} K^{-1}$ <sup>28)</sup>と反射率変化は小さいため、加熱パルス光を変調器で変調し、測温パルス信号をロックインアンプで復調することで高いS/N比を確保している。トランスデューサとしてアルミニウムや金、モリブデンなどが用いられ、膜厚は一般に数10nmから100nm程度である。

加熱パルス光の変調周波数を $f$ とすると、加熱領域はパルスレーザのスポット径（本論文では、パルスレーザの強度分布をガウス型で仮定し、半径方向に対してレーザ強度が $1/e^2$ となる径をスポット径と定義する）と、試料厚み方向の熱の浸透を表す熱拡散長（式（8）<sup>29)</sup>）で決まる。

$$L_p = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}. \tag{8}$$

ここで $\alpha$ は試料の熱拡散率 $m^2 s^{-1}$ である。

スポット径や熱拡散長などの特性長（ $L$ ）より短い平均自由行程（ $\lambda$ ）を持つ拡散フォノンは、加熱領域内ですぐさま散乱されるが、 $\lambda > L$ である弾道フォノンは加熱領域内で散乱されにくいいため、速やかに加熱領域外に出る（図6）。したがって、局所平衡状態にある拡散フォノンのみが測温に関わり、弾道フォノンは測温に寄与しないことが期待される。

非平衡性が強くフーリエ則に従わない弾道フォノンが存在する場合の表面温度の経過時間を“フーリエ則に基づいた熱拡散方程式”で解析すると、温度応答の緩和は緩やかになる（図6（b））。緩和時間は熱伝導率の逆数に比例するから、緩和が緩やかになることは抽出した熱伝導率が小さくなることを示唆している。輸送形態が異なるフォノンの表面温度応答への寄与の違いが熱伝導率に

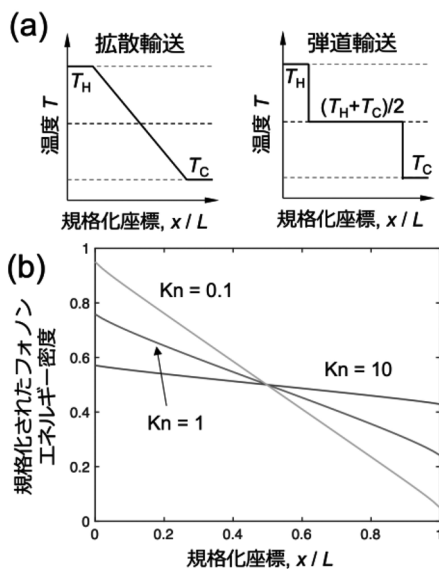


図4 (a) 拡散及び弾道極限の模式的な温度空間分布。(b) 各クヌッセン数 ( $Kn$ ) に対するフォノンエネルギー密度の空間分布。

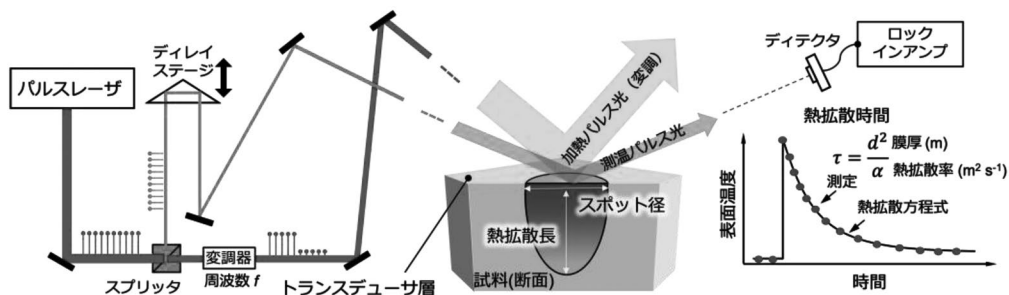


図5 時間領域サーモフレクタンス法の計測系と表面温度の経時変化の概念図

現れたと考えるべきであるから、弾道フォノンが存在する場合の熱伝導率を、“みかけの”熱伝導率と呼ぶことにする。仮に、バルクシリコンに対して特性長を 400 nm に設定すると、バルクのおよそ 50 % の熱伝導を担う拡散フォノン (図 3 参照) が表面温度変化に寄与するため、理想的にみかけの熱伝導率はバルクの半分になる。

加熱では拡散フォノンのみを励起しないため、上述し

た説明が受け入れられない可能性がある。別の観点でみかけの熱伝導率が下がる理由を説明すると次のようになる：弾道フォノンの熱伝導への寄与を熱拡散方程式で評価することは、散乱されないものを散乱が十分に生じるものとして評価することに等しい。つまり、平均自由行程を過小評価するため、みかけの熱伝導率が下がる<sup>23)</sup>。

このように加熱領域を制限し、みかけの熱伝導率低減を測定することがフォノン熱輸送計測で重要となる。以上のストラテジのもと、サーモフレクタンス法と (1) スポット径制御、(2) 熱拡散長制御、(3) 回折格子構造による周期的な温度摂動を組み合わせた計測手法が提案された (図 7)。次節以降で各アプローチの詳細を説明する。

#### 4. サーモフレクタンス法を用いたフォノン熱輸送計測法の概要と課題

##### 4.1 スポット径制御

Minnich ら<sup>30)</sup>は 15  $\mu\text{m}$ 、30  $\mu\text{m}$ 、60  $\mu\text{m}$  の異なる 3 つの加熱パルス光のスポット径と一般的な TDTR の計測系 (図 5) を用いて、バルクシリコンの熱伝導率の温度依存性を測定した (図 8 (a))。室温付近ではスポット径に対するみかけの熱伝導率の差は小さいが、フォノン平均自由行程が長くなる低温では、弾道フォノンの輸送が顕在化し、スポット径に応じてみかけの熱伝導率が変化する。測定結果は第一原理的に得られた累積熱伝導率と概ねよく一致するが (図 8 (b))、幅広い平均自由行程領域の累積熱伝導率を測定するためには、複数のスポット径による多点計測が必要となる。しかし、スポット径を変えることは容易ではなく、さらにスポット径の下限は回折限界で制限されるため、高熱伝導率材料や低温など平均自由行程が長い場合以外の物質・材料への適用は

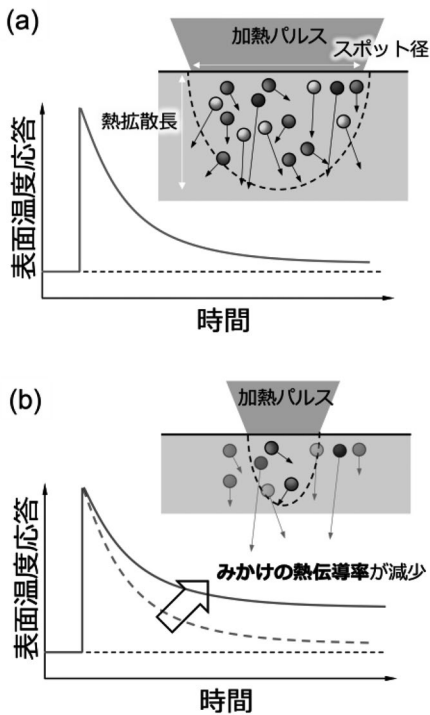


図 6 フォノン輸送形態と表面温度応答の定性的な関係。(a) すべて拡散フォノンである場合。(b) 弾道フォノンと拡散フォノンが存在する場合。

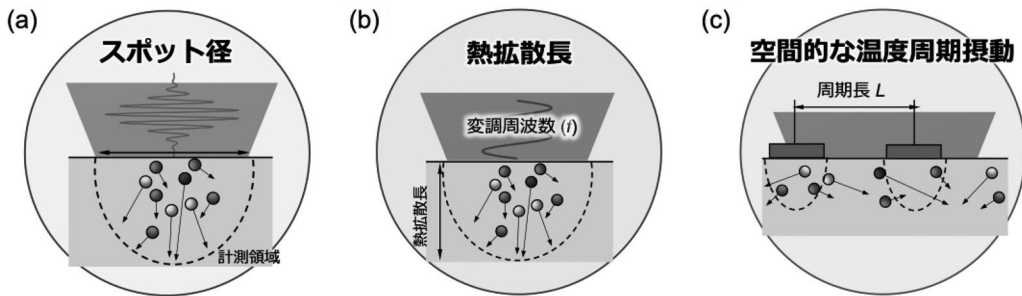


図 7 加熱領域制限によるフォノン熱輸送計測の概念図。

(a) スポット径制御、(b) 熱拡散長制御、(c) 回折格子構造による周期的な温度摂動。

限定的である。

Oyake ら<sup>31)</sup>は厚さ 10 nm 未満の金薄膜を高温でアニールすることで測定試料表面に直径 30 nm から 100 nm のサイズの金ナノアイランドを作製し、これを加熱源とした TDTR 法（計測系は図 5 と同様）で石英ガラス、水晶、及びサファイアの 3 つの試料のみかけの熱伝導率を測定した。金ナノアイランドのみを加熱するため、基板試料は加熱パルス光の中心波長に対して透明である必要がある。さらに、金ナノアイランドのサイズの制御範囲が狭いことが課題である。しかし、スポット径制御よりも短い平均自由行程領域のフォノン特性を得ることができる。

#### 4.2 熱拡散長制御

Regner ら<sup>32)</sup>は周波数領域サーモリフレクタンス (frequency-domain thermoreflectance, FDTR) 法<sup>33)</sup>を

拡張し、加熱用の連続波レーザーを周波数 ( $f_1$ ) を 100 MHz オーダーで高速周期変調し熱拡散長を制御する Broad-band FDTR (BB-FDTR) 法を開発した。本手法では、ヘテロダイン電気光学変調器を用いて测温用の連続波レーザーを周波数  $f_2$  で変調し、差周波数 ( $f_1 - f_2$ ) の絶対位相差からみかけの熱伝導率を測定する (図 9 (a))。

BB-FDTR 法で測定したアモルファス SiO<sub>2</sub>、アモルファスシリコン、及びバルクシリコンの室温におけるみかけの熱伝導率の熱拡散長依存性を図 9 (b) に示す。熱担体の平均自由行程が数 nm であるアモルファス SiO<sub>2</sub>のみかけの熱伝導率はほぼ変化しないのに対し、非ドープのバルクシリコン、そしてアモルファスシリコンのみかけの熱伝導率は熱拡散長の低減に応じて単調的に減少する。

本手法の特徴は加熱パルス光の高速周期変調により、短い熱拡散長領域のみかけの熱伝導率を測定できる点で

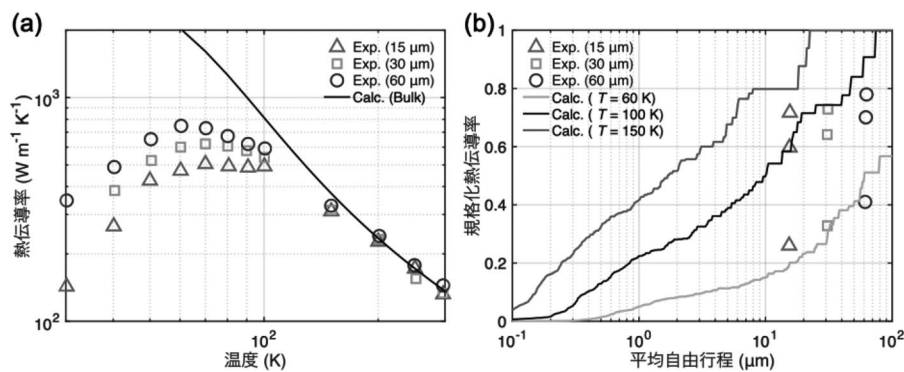


図 8 (a,b) 3つの異なるスポット径を用いた TDTR 法で測定したバルクシリコンのみかけの熱伝導率の温度依存性と累積熱伝導率との比較<sup>30)</sup>。図中の実線は第一原理熱伝導解析結果。

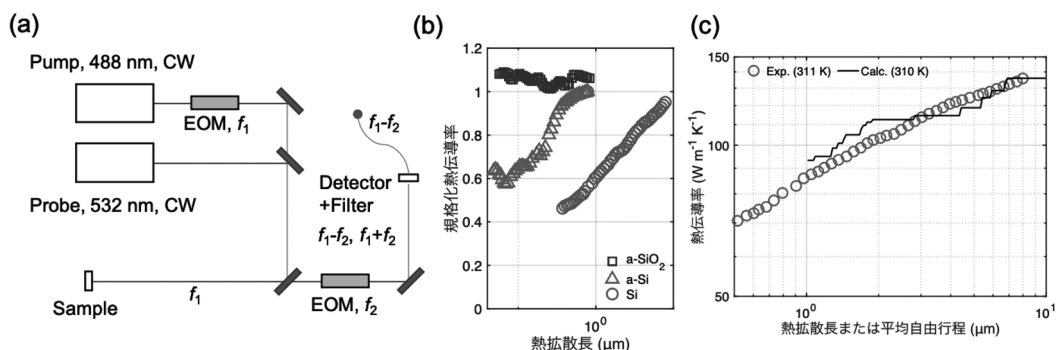


図 9 (a) Broad-band FDTR (BB-FDTR) 法の装置図 (文献 32 をもとに作成)。 (b) BB-FDTR 法で計測したアモルファス SiO<sub>2</sub>、アモルファスシリコン、及び非ドープのバルクシリコンのみかけの熱伝導率の熱拡散長依存性 (室温)<sup>32)</sup>、 (c) 非ドープのバルクシリコンのみかけの熱伝導率の熱拡散長依存性<sup>32)</sup>。図 (c) 中の実線は第一原理熱伝導解析法で求めたバルクシリコンの累積熱伝導率。

ある。非ドーパのバルクシリコンでは、スポット径制御の場合と比べて一桁以上特性長が短く、室温でも明確なみかけの熱伝導率変化が見られる。さらに変調周波数の掃引により、広い熱拡散長領域の滑らかなみかけの熱伝導率変化が得ている。しかし、本手法では、光路長や回路特性など計測系固有の位相差を排除しつつ、100 MHzオーダーの絶対位相差測定を行うなど、多くの技術的課題がある。

ところで、第一原理的に計算した累積熱伝導率と測定したみかけの熱伝導率は、室温ではおおむね一致するが(図9(c))、低温では有意な差があることが知られている。この課題について次項で議論する。

### 4.3 回折格子構造による周期的な温度摂動

これまでのみかけの熱伝導率変化の議論では、特性長を基準に拡散と弾道の2つに分けてフォノン熱輸送を考えた。一度、図4(b)に戻り、試料サイズと内部における散乱が同程度となるクヌッセン数1.0のフォノンのエネルギー空間分布をみると、このフォノンの輸送形態は弾道とも拡散とも言えない。このようなフォノンを準弾道フォノン(quasi-ballistic)という。準弾道フォノンの取り扱い方が、スポット径や熱拡散長制御で見られたみかけの熱伝導率と累積熱伝導率の差に現れた可能性がある。TDTR法やFDTR法が試料表面の温度応答から熱伝導率を測定することをふまえると、計測と解析が同じ境界条件であることが望ましい。以下では図7(c)に示す、回折格子構造による周期的な温度摂動によるみかけの熱伝導率と累積熱伝導率の関係を説明する。

計測における特性長を  $L$  とおくと、スポット径や熱拡散長制御では、みかけの熱伝導率 ( $\kappa_A$ ) は累積熱伝導率(式(6))と一致すると仮定したが ( $\kappa_A(L) = K(L)$ )、特性長  $L$  の加熱方法により材料内部のフォノン熱輸送スペクトルが変調された結果がみかけの熱伝導率に現れると考える。つまり、

$$\kappa_A(L) = \int_0^\infty S(\Lambda_\omega/L) \left[ \frac{1}{3} c_\omega v_\omega \Lambda_\omega \right] d\Lambda_\omega, \quad (9)$$

ここで  $S$  は加熱領域制限に関する補正関数であり、抑制関数(suppression function)と呼ばれる。式(9)から、フォノン熱輸送計測は、既知のみかけの熱伝導率から未知のフォノン熱輸送特性分布を求める逆問題と解釈できる。したがって、抑制関数が求まる境界条件のもとで、みかけの熱伝導率を測定することが重要である。

理論・数値的に取り扱いやすい境界条件として、図7(c)に示すような表面と平行な  $x$  方向に余弦波型の表面温度

摂動を考える。Maznevら<sup>34)</sup>は拡散と準弾道の2種類のフォノンの輸送理論<sup>35)</sup>に基づき、この摂動に対する抑制関数の解析解を次のように求めた。

$$S(q\Lambda_\omega) = \frac{3}{(q\Lambda_\omega)^2} \left[ 1 - \frac{\arctan(q\Lambda_\omega)}{q\Lambda_\omega} \right], \quad (10)$$

ここで  $q=2\pi/L$  であり、 $L$  は周期である。周期的に配置された金属膜と試料表面との界面熱抵抗などの影響を取り除き、式(10)が仮定している境界条件を実験的に再現するため、Johnsonら<sup>36)</sup>は2つのパルスレーザの干渉を利用し、試料表面に余弦波型の温度場を生成する熱的過渡回折格子を用いたTDTR法により、薄膜シリコンのみかけの熱伝導率を測定した(図10(a))。さらに、回折格子周期に対するみかけの熱伝導率が式(10)でよく説明できることを示した。

式(9)を変形すると、第1種の非均質なFredholm型の積分方程式(式(11))が得られるから、抑制関数が既知であればみかけの熱伝導率から累積熱伝導率を求めることが可能である。しかし、式(11)は非線形の最適化問題であり容易に逆問題を解くことができない。

$$\kappa_A(L) = \int_0^\infty q \left( -\frac{dS}{d(q\Lambda_\omega)} \right) K(\Lambda_\omega) d\Lambda_\omega. \quad (11)$$

Minnich<sup>37)</sup>は(1)累積熱伝導率が単調増加関数であること、また(2)累積熱伝導率の上限と下限が有限であることを利用し、凸関数最適化を用いて累積熱伝導率を推定する手法を開発した。さらに、本手法を、モンテカルロ法を用いた数値実験とJohnsonら<sup>36)</sup>の測定に適用し、みかけの熱伝導率からバルク及び薄膜シリコンの累積熱伝導率をそれぞれ得ることに成功した(図10(b))。

Minnichの累積熱伝導率の再構成法は一次元的な温度摂動(式(9))以外にも応用可能である。Huら<sup>38)</sup>はナノリソグラフィ技術を用いて試料表面に二次元的にアルミニウムドットを周期配置した構造を作製し、TDTR法でアルミニウムドットを加熱することで、みかけの熱伝導率を測定した。ドットサイズは30 nmから60  $\mu\text{m}$ である。また、ドット領域でのみ加熱と測温が可能になるように、ドット間を低熱拡散率材料と低サーモリフレクタンス係数材料で充填した(図10(c))。

式(9)からもわかる通り、抑制関数は加熱方法で決まり、材料中のフォノン平均自由行程分布に依存しないことから、Huらはシリコンに対する二次元的な温度摂動で得られた抑制関数を用いて、測定したみかけの熱伝導率から他の材料の累積熱伝導率を再構築した。その結果、第一原理熱伝導解析とよく一致する累積熱伝導率を

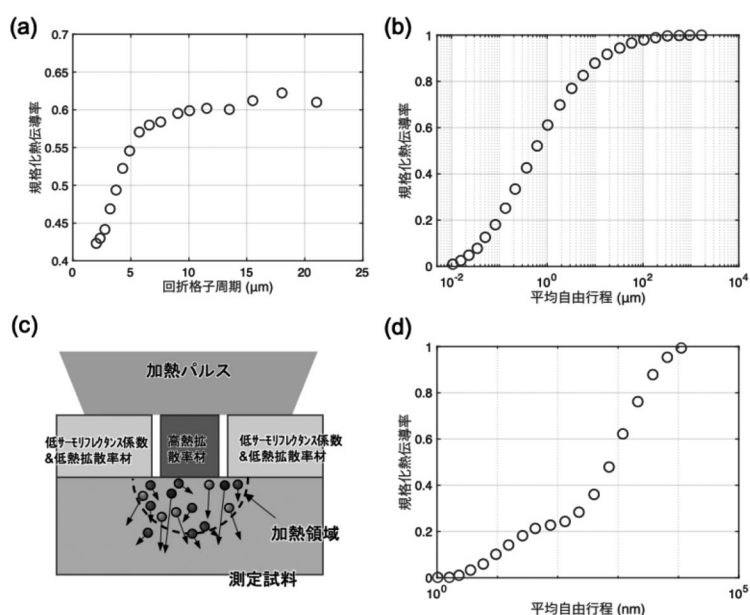


図 10 (a) 熱的過渡回折格子と TDTR 法で測定した厚さ 400 nm のシリコン薄膜のみかけの熱伝導率の回折格子周期依存性 (室温)<sup>36)</sup>. (b) 数値実験結果をもとに、凸最適化を用いて推定したシリコンのみかけの熱伝導率<sup>37)</sup>. (c) 二次元的な温度摂動の模式図<sup>38)</sup>. 試料表面に二次元的に配置されたアルミニウムドットでのみ加熱・測温を行うため、ドット間は低サーモフレクタンス係数材料と低熱拡散率材料で充填されている. (d) 二次元温度摂動と TDTR 法により得られたみかけの熱伝導率から推定したシリコン・ゲルマニウム合金 (Si<sub>0.992</sub>Ge<sub>0.008</sub>) の累積熱伝導率<sup>38)</sup>.

実験的に得ることに成功した (図 10 (d)).

## 5. まとめ

本論文では時間領域または周波数領域サーモフレクタンス法を用いたフォノン熱輸送特性の計測技術と関連する解析手法を紹介した. フォノン熱輸送計測法では、加熱領域制限によるみかけの熱伝導率測定と、みかけの熱伝導率から累積熱伝導率を再構成することが重要である. 本論文で挙げた3つアプローチの優位性を以下にまとめる.

- ・スポット径制御：従来のサーモフレクタンス計測法の延長で実施可能であるが、回折限界によりスポット径の下限が制限されるため、平均自由行程が長い低温域や高熱伝導率材料への適用に限られる.
- ・熱拡散長制御：高速周期変調により、フォノンの平均自由行程と同程度の数 100 nm の熱拡散長で測定が可能である. しかし、計測器固有の位相差を排除し 100 MHz を超える高周波域で絶対位相差を測定する必要があるため、極めて高い計測技術を要する.
- ・回折格子構造による周期的な温度摂動：ナノリソグラフィ技術を利用することで、加熱領域を数 10 nm まで

低減することが可能であり、一般的な結晶材料中のフォノン平均自由行程の範囲全体を測定できる. しかし対象試料ごとに表面構造の設計と作製、さらには測定が必要であり、汎用性に課題が残る.

累積熱伝導率、つまり材料中のフォノン熱輸送スペクトルの再構成に関して、スポット径制御と熱拡散長制御ではみかけの熱伝導率と累積熱伝導率の間に有意な差があった. 一方、温度摂動では抑制関数を利用することで、第一原理熱伝導解析と概ね一致する累積熱伝導率の再構成に成功した. このことから、温度摂動のアプローチは他のフォノン熱輸送計測法の中で優勢であるといえる.

サーモフレクタンスを用いたフォノン熱輸送計測では試料表面の温度応答のみから材料内部のフォノン熱輸送情報を抽出するため、測定技術だけではなく解析技術の高度化が重要である. 一部の測定に関してフォノン熱輸送シミュレーションが実施されているが、定量的な累積熱伝導率測定を実現するためには、第一原理的に得られたフォノン熱輸送特性をパラメータとした三次元非定常のボルツマン輸送シミュレーションを実施し、3節で述べた計測のストラテジの妥当性の検証や、測定信号の解析手法の確立が必要である.

フォノン熱輸送計測技術は熱伝導の素過程解明や熱機



能材料の開発など基礎から応用にかけて幅広い研究分野の発展に役立ち、不可逆性の象徴である熱を制御する技術の確立に貢献することが期待される。

## 謝辞

本調査研究を行うにあたり、熱心なご指導・ご意見を賜りました材料構造・物性研究グループの八木貴志グループ長に深く感謝の意を表すとともに厚く御礼申し上げます。本調査研究報告書の発表資料及び執筆において有益なご意見を賜りました伊藤賢志総括研究主幹、権太聡研究部門長に深く感謝いたします。最後に様々な面から支援くださった物質計測標準研究部門 材料構造・物性研究グループの皆様にも深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen, D. R. Clarke, S. Fan, K. E. Goodson, P. Koblinski, W. P. King, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, S. R. Phillpot, E. Pop, and L. Shi. *Appl. Phys. Rev.*, 1, 011305 (2014).
- 2) Q. Zheng, M. Hao, R. Miao, J. Schaadt, and C. Dames. *Prog. Ener.*, 3, 012002 (2021).
- 3) X. Qian, J. Zhou, and G. Chen. *Nat Mater.*, 20, 1188-1202 (2021).
- 4) C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons (1953).
- 5) J. Ziman. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. Oxford University Press (1960).
- 6) M. Asheghi, Y. K. Leung, S. S. Wong, and K. E. Goodson. *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1798-1800 (1997).
- 7) W. Liu, and M. Asheghi. *J. Heat Transf.*, 128, 75-83 (2005).
- 8) D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar. *Appl. Phys. Lett.*, 83, 2934 (2003).
- 9) 志賀 拓磨, 塩見 淳一郎. 日本熱電学会誌, 11, 15 (2017).
- 10) G. L. Squires. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press (1956).
- 11) R. Peierls, *Ann. Phys.*, 395, 1055 (1929).
- 12) R. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press (1955).
- 13) D. A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo, and D. A. Stewart. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 231922 (2007).
- 14) K. Esfarjani, G. Chen, and H. T. Stokes. *Phys. Rev. B*, 84, 085204 (2011).
- 15) C. Dames and G. Chen, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. CRC Press (2005).
- 16) K. Fuchs. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, 34, 100, (1938).
- 17) E. H. Sondheimer. *Adv. Phys.*, 50, 499 (1952).
- 18) D. Aketo, T. Shiga, and J. Shiomi. *Appl. Phys. Lett.*, 105, 131901 (2014).
- 19) T. Shiga, D. Aketo, L. Feng, and J. Shiomi. *Appl. Phys. Lett.*, 108, 201903 (2016).
- 20) E. T. Swartz, and R. O. Pohl. *Rev. Mod. Phys.*, 61, 605-668 (1989).
- 21) N. Mingo. *Green's Function Methods for Phonon Transport Through Nano-Contacts*. In S. Volz (Ed.), *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*. Springer Berlin Heidelberg (2009).
- 22) J. M. Péraud and N. G. Hadjiconstantinou. *Phys. Rev. B*, 84, 205331 (2011).
- 23) A. J. Minnich, G. Chen, S. Mansoor, and B. S. Yilbas. *Phys. Rev. B*, 84, 235207 (2011).
- 24) G. Chen. *Nanoscale Energy Transport and Conversion*. Oxford University Press (2005).
- 25) Y. K. Koh, and D. G. Cahill. *Phys. Rev. B*, 76, 075207 (2007).
- 26) N. Taketoshi, T. Baba, and A. Ono. *Jpn. J. Applied. Phys.*, 38, L1268-L1271 (1999).
- 27) D. G. Cahill. *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 5119-5122 (2004).
- 28) Y. Wang, J. Y. Park, Y. K. Koh, and D. G. Cahill. *J. Appl. Phys.*, 108, 043507 (2010).
- 29) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford Univ. Press (1959).
- 30) A. J. Minnich, J. A. Johnson, A. J. Schmidt, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, K. A. Nelson, and G. Chen. *Phys. Rev. Lett.*, 107, 095901 (2011).
- 31) T. Oyake, M. Sakata, and J. Shiomi. *Appl. Phys. Lett.*, 106, 073102 (2015).
- 32) K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. H. McGaughey, and J. A. Malen. *Nat. Commun.*, 4, 1640 (2013).
- 33) A. J. Schmidt, R. Cheaito, and M. Chiesa. *Rev. Sci. Instrum.*, 80, 094901 (2009).
- 34) A. A. Maznev, J. A. Johnson, and K. A. Nelson. *Phys. Rev. B*, 84, 195206 (2011).
- 35) B. H. Armstrong. *Phys. Rev. B*, 23, 883 (1981).

- 36) 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. *Phys. Rev. Lett.*, 110, 025901 (2013).
- 37) A. J. Minnich. *Phys. Rev. Lett.*, 109, 205901 (2012).
- 38) Y. Hu, L. Zheng, A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, and G. Chen. *Nat. Nanotechnol.*, 10, 701 (2015).