

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630061

研究課題名(和文) プラズモン加熱を利用した熱伝導分光法の開発

研究課題名(英文) Development of thermal conductivity spectroscopy using plasmon heating

研究代表者

塩見 淳一郎 (Shiomi, Junichiro)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40451786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：熱伝導スペクトルを実験によって直接計測する手法を開発した。時間領域サーモリフレクタンス法を用いて、フォノン平均自由行程と同等のスケールで加熱・測温領域のサイズを変化させながら熱伝導率を計測し、そのサイズ依存性から熱伝導スペクトルを求めた。ただし、従来研究のようにレーザー光のスポット径を変えるのでは、分解能が光の回折限界( $\mu\text{m}$ )に制限されてしまうため、本研究では、試料表面に形成した金属のナノ構造の局在表面プラズモン共鳴を利用して、金属のナノ構造のみにレーザー光を吸収・反射させることで、数十nmの加熱・測温領域による測定を実現した。その結果、低熱伝導率材料の平均自由行程を同定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：A measurement technique of quasi-ballistic thermal transport in tens of nanometers has been developed by using time-domain thermoreflectance of gold nano-islands. The suppressed apparent thermal conductivity of transparent substrates (fused quartz, crystal quartz, and sapphire) due to quasiballistic thermal transport is obtained through the transient temperature change of the gold nanoislands formed on the substrate surface, and the size effect of thermal conductivity in the range of tens of nanometers is quantified by varying the gold nano-island sizes. Furthermore, characteristic phonon mean free paths of the substrates were obtained by fitting the measured size effect with a solution of a Boltzmann transport equation. The results identify that the size-effect of amorphous fused quartz at room temperature becomes significant when the size is reduced below 60 nm.

研究分野：分子熱工学

キーワード：熱伝導 フォノン輸送 サーモリフレクタンス プラズモン 分光 ナノ多結晶体

## 1. 研究開始当初の背景

ナノスケール特有の現象の理解は、材料やデバイスの微小化・高速化が進む工学において重要になって来ている。熱工学においては、集積回路や熱電変換モジュールなどで、主な熱キャリアであるフォノンの平均自由行程が構成要素のスケールを上回り、フォノンの非平衡性や界面散乱などがデバイス性能に強く影響する。従って、ナノスケールの視点からフォノンの振る舞いを詳細に理解することは、原理原則に基づいたデバイスの設計性に直結する。

ナノ構造による熱伝導制御が実践されている例として、熱電変換材料の開発が挙げられる。例えば、単結晶材料をボールミルで粉碎して焼結する方法を用いてナノ結晶により構成されるバルク材料を合成し、熱伝導率を低減することで、熱電変換性能が飛躍的に向上している。ここで、熱伝導率が低減するのはフォノンがナノ結晶粒界で散乱されるためであるが、散乱の熱伝導率へのインパクトはフォノンの平均自由行程に強く依存するため、ナノ構造の影響を理解するには、平均自由行程に依存した熱伝導率（熱伝導スペクトル）を知る必要がある。

幅広い熱伝導率および温度域での熱伝導分光が実現され、フォノンの特性（平均自由行程、周波数、波数など）ごとの熱伝導率が直接的に計測できれば、固体の熱輸送の徹底的な理解が急速に進むことに加えて、それを活かした材料開発の実践に繋がる。特にナノ構造化バルク材料の材料開発においては、これまでは手探りで予測していたナノ構造化の効果が直接的かつ定量的に評価できるようになることで、材料の設計性が大きく向上することが期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、熱伝導スペクトルを実験によって直接計測する手法を開発する。基本原理としては、時間領域サーモリフレクタンス (Time-domain Thermoreflectance, TDTR) 法を用いて、平均自由行程と同等のスケールで加熱・測温領域のサイズを変化させながら熱伝導率を計測し、そのサイズ依存性から熱伝導スペクトルを求める。ただし、従来研究のようにレーザー光のスポット径を変えるのでは、分解能が光の回折限界（マイクロメートル）に制限されてしまうため、本研究では、試料表面に形成した金属のナノ構造の局在表面プラズモン共鳴を利用して、金属のナノ構造のみでレーザー光を吸収・反射することによって、数十ナノメートルの加熱・測温領域による測定を実現する。これによって、これまで困難とされてきた低熱伝導材料や高温での「熱伝導分光」を実現し、熱電変換素子を例にその有用性を示す。

## 3. 研究の方法

本研究で用いる時間領域サーモリフレクタンス (TDTR) 法はフェムト秒パルスレーザー（ポンプ）によって金属薄膜をインパルス加熱し、その温度変化を同様のレーザー（プローブ）のサーモリフレクタンスによってピコ秒の分解能で測定するポンプ・プローブ手法である。ここで、ポンプ光・プローブ光の相対的な光路長を変化させることでパルスの到達タイミングを変化させ、高い時間分解能で温度緩和波形の取得する。なお、反射率と温度変化の比例定数は非常に小さいため、加熱光を変調させてロックインアンプで変調信号を抽出することで、S/N 比を向上させる。得られた温度緩和波形を、物理モデル（熱伝導方程式の解）でフィッティングすることで、未知数とした熱伝導率や界面熱コンダクタンスを求める。

TDTR 計測をする際に、フォノンの平均自由行程よりも加熱・測温領域を小さくすると、それよりも平均自由行程が大きいフォノンは測温領域内では運動量を失わない（温度勾配を持たない）ため、測定された熱伝導率に寄与しない。従って、加熱領域の径を小さくしながら熱伝導率を測定すると、熱伝導率は低下する。この微分値から平均自由行程に依存した熱伝導率（熱伝導率スペクトル）を求める。

加熱径を小さくする方法としては、レーザー径を絞る方法があるが、分解能がレーザー光の回折限界によって制限させるために、低温の単結晶シリコンなどの、平均自由行程が  $1\ \mu\text{m}$  を超える材料に測定対象が限られる。熱電変換材料をはじめとする多くの材料の平均自由行程が  $10\ \text{nm}\sim 100\ \text{nm}$  ナノメートル程度であるため、本研究では加熱・測温領域を大幅に縮小する。具体的には、大きさが  $10\ \text{nm}\sim 100\ \text{nm}$  の金ナノアイランド (GNI) 構造を試料表面に形成して、レーザー光との表面プラズモン共鳴を誘起することで、加熱・測温領域を縮小する。表面プラズモン共鳴とは、光と金属中の自由電子が相互作用を起こす現象であり、光の波長より小さな構造体であっても高い吸収率を示す。

GNI は部分球状の金ナノ粒子であり、金を数 nm 蒸着した後にアニール処理を行うことで高密度の GNI が容易に作成できる。GNI はスピンコート法で散布された金ナノ粒子と比べ、基板上に強固に固定化されているため、プラズモニック結晶によく用いられている。GNI のプラズモン吸収ピークはその中心角によって左右され、アニール温度を変化させることで任意の波長帯に合わせる事が可能である。本研究ではこの性質を利用し、金の蒸着膜厚とアニール温度を変化させて、GIN と基板の接地面積を数十 nm の範囲で変化させた。

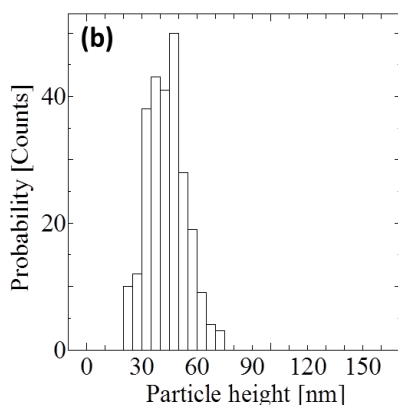
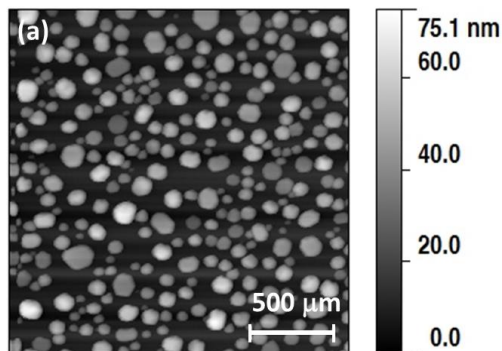


図 1(a) 基板上に形成した金ナノランドの (a)AFM 像および、(b)粒子高さのヒストグラム

基板としては、石英ガラス、水晶、基板、サファイアと熱伝導率の異なる基板を選択し、基板上に 5 nm もしくは 7 nm 厚の金薄膜を成膜して GNI を作成した。その後、吸収スペクトルと原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて粒子と基板の接触面積の直径を評価した。

#### 4. 研究成果

作成した GNI の AFM 像 (900 °C アニール、サファイア基板上) を図 1 (a) に、その粒子高さのヒストグラムを図 1 (b) に示す。GNI のサイズにばらつきはあるが、基板上に一樣な密度で分散していることがわかる。同様の AFM による高さ計測をすべてのサンプルに対して行い、また吸光度測定からプラズモン吸収ピークを測定した。そして高さと中心角、蒸着時に用いた水晶振動子の等価膜厚を用いて、GNI と基板との接地直径を見積もった。その結果、GNI と基板の接地面直径はおよそ 30 nm から 100 nm であり、数十ナノメートルサイズの接地面が作成可能であることを確認した。この値はレーザー直径だけでなく、これまで行われたリソグラフィーによる金属パターンよりも小さい。

TDTR の実験波形のフィッティングに用いた物理モデルの概要を図 2(a) に示す。基板上

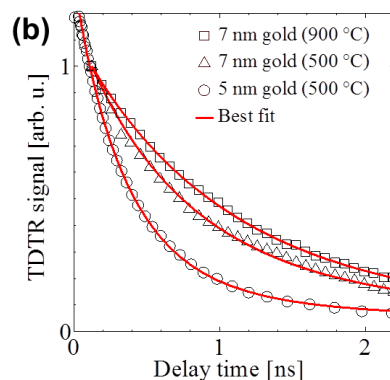
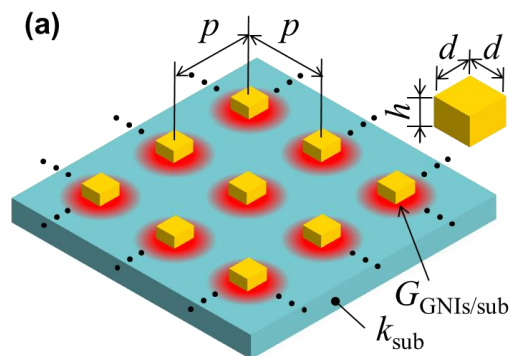


図 2 (a) フィッティングをする際に用いた物理モデル系および、(b) TDTR 法計測によって得られた温度緩和データとフィッティング曲線

にランダムに配置されている GNI が周期  $p$  で規則正しく並び、高さ  $h$ 、幅  $d$  の直方体であると仮定した。ここで幅  $d$  は AFM によって得られた高さ情報とプラズモン吸収のピークから求め、高さ  $h$  は成膜膜厚と体積が等価になるように決定した。TDTR 計測の結果、図 2(b) に示すような S/N 比の高い温度緩和曲線が得られた。これを、基板の熱伝導率および GNI と透明基板間の界面熱コンダクタンスを変数として、上記の物理モデルの解でフィッティングすることにより、熱伝導率のサイズ依存性を得た。その際、フィッティング変数に対して感度計算を行ない、それらが同定可能であることを確認した。

得られた熱伝導率をバルク材の熱伝導率で規格化した値と GNI の接地面直径の代表長さ ( $L$ ) の関係を図 3 に示す。既報の研究 (Siemens ら) で報告された熱伝導率のサイズ効果と比較すると (既報での平均自由行程の測定値は石英ガラス: 2 nm, サファイア: 120 nm)、既報で計測された  $L$  ( $> 60$  nm) の領域では値が良く一致しており、本手法の妥当性が確認された。同時に、図 3 は本研究によって、既報よりも代表長さ  $L$  が優位に小さい領域のデータが獲得できたことを示している。

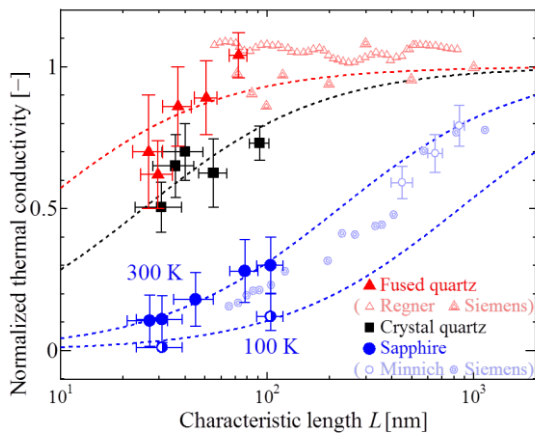


図3 各基板(石英ガラス, 水晶, サファイヤ)の熱伝導率の測定領域の長さ ( $L$ ) への依存性

図3の熱伝導率のサイズ効果から平均自由行程を求めるために, 単一の平均自由行程を持つ熱キャリアによって熱緩和が起こると仮定した場合のフォノン輸送のボルツマン輸送方程式を解き, 有効熱伝導率と代表長さ  $L$  の関係の解析解を求めた. 解析解を実験値にフィッティングさせて平均自由行程を求めた結果を図3に実線で示す. 本実験から得られた石英ガラス, 水晶, サファイヤの平均自由行程はそれぞれ 3.5 nm, 9.4 nm, 86 nm である. 水晶とサファイヤに関してはボルツマン輸送方程式の解と測定結果が良く一致した. 特にサファイアについては 300K と 100K で行った実験での温度依存性についても整合性の良い結果が得られ, 本計測法の高い信頼性が確認できた. 一方で石英ガラスについては, 測定値の熱伝導率のサイズ効果が解析解のそれより大きくなった. これは石英ガラスの熱伝導率のサイズ効果が, 単一の平均自由行程をもつ熱キャリアによって表現できないこととしており, アモルファス材料のフォノン輸送の奥深さを示唆している.

その後も, TDTR を用いた熱伝導分光をさらに汎用的にするために技術開発を進めた. ただし, 当初は, 前年度までに行ったランダムに分布したナノアイランドに代えて, 金属を試料表面に規則的にパターンニングする方法によって, 加熱光に対して透明でない材料にも適用できる計測法を開発する予定であったが, 同様の手法に基づく研究が他のグループによって発表されたため, さらに先を行くために, より実用的な材料の熱伝導率のモード依存性に関する知見を得るための研究を行った.

対象として, 環境親和型の熱電材料として注目されているシリコンナノ多結晶体を取り扱い, TDTR 法の変調周波数を通じて熱浸透深さを変えて, 熱伝導率のサイズ依存性や, 低温までの熱伝導率の温度依存性を評価し, フォノンの熱伝導率への寄与を検証した. その際, TDTR 法は試料表面の幾何学および化

学的状態に敏感であるため, 研磨プロセスの熱伝導率への影響も詳細に調べた. 室温での計測の結果, 熱浸透深さを 1~5 $\mu$ m と変えた程度では, 熱伝導率の違いは見られなかったため, 熱浸透深さをより小さくできる広周波数領域サーモフレクタンス法の適用を検討した. 一方で, 70~300K の範囲で熱伝導率の温度依存性を計測した結果, 単結晶, 高ドーブ単結晶, ナノ多結晶体では, フォノンモードの寄与の違いに起因して温度依存性が大きくことなる結果が得られた.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Takafumi Oyake, Masanori Sakata, Junichiro Shiomi “Nanoscale thermal conductivity spectroscopy by using gold nano-islands heat absorbers”, Applied Physics Letters Vol. 106, 073102 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4913311>
- ② Daisuke Aketo, Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, “Scaling laws of cumulative thermal conductivity for short and long phonon mean free paths”, Applied Physics Letters Vol. 105, 131901 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4896844>
- ③ Takuma Hori, Junichiro Shiomi, Chris Dames, “Effective phonon mean free path in polycrystalline nanostructures”, Applied Physics Letters Vol. 106, 171901 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4918703>
- ④ Sebastian Volz, Junichiro Shiomi, Masahiro Nomura, Koji Miyazaki, “Heat conduction in nanostructured materials”, Journal of Thermal Science and Technology, Vol. 11, 1-15 (2016).

[学会発表] (計 13 件)

- ① [招待講演]塩見淳一郎「ナノスケールにおける熱伝導」2015年真空・表面科学合同講演会, つくば国際会議場, 12月1日(2015).
- ② [招待講演]ナノ・界面構造を用いたフォノンエンジニアリング」応用物理学会・応用電子物性分科会研究例会, 東京, 11月25日(2015).
- ③ [招待講演]塩見淳一郎, 「表面・界面を利用したナノスケール熱工学」, 日本表面科学会関東支部 第2回関東支部セミナー, 11月13日(2015)
- ④ [招待講演]塩見淳一郎「フォノン輸送の科学と制御, およびその応用」, 日本化学会 R&D 懇話会 182 回定例会, 東京, 9月11日(2015).
- ⑤ [招待講演]塩見淳一郎, 「ナノスケールにおける熱エネルギーの輸送と変換」, 化学工学会第47回秋季大会, 北海道大学, 9月10日(2015).
- ⑥ [招待講演]塩見淳一郎, 「ナノスケール熱

輸送に関するシミュレーション」, 応用物理学会シリコンテクノロジー分科会研究集会, 7月10日(2015).

- ⑦ [招待講演] Junichiro Shiomi, "Exploring controllability of thermal conductivity for high performance bulk silicon thermoelectric", ICHMT International Symposium on Advances in Computational Heat Transfer, Rutgers University, Piscataway, USA, , May 25th (2015).
- ⑧ [招待講演] 塩見淳一郎, 「ナノ構造や界面によるフォノン輸送制御」, 応用物理学会, 東海大学, 東京, 3月14日(2015).
- ⑨ [招待講演] Junichiro Shiomi, Takuma Shiga, "Effect of phonon-blocking at sintered interfaces" American Physical Society March Meeting, San Antonio, USA, March 2 (2015).
- ⑩ [招待講演] 塩見淳一郎, 「フォノン輸送の視点からのナノ焼結体の熱伝導解析」, 第114回粉体粉末冶金協会秋季大会, 大阪大学, 大阪, 10月29日(2014).
- ⑪ [基調講演] Junichiro Shiomi, "Nanoscale thermal transport in thermoelectrics", The 15th International Heat Transfer Conference (IHTC-15), Kyoto, Japan August 12 (2014).
- ⑫ [招待講演] Junichiro Shiomi, "Phonon transport analysis of crystals with strong anharmonicity, disorders, interfaces, and nanostructures", 8th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena -Science and Engineering -, Santa Cruz, USA, July 14 (2014).
- ⑬ [招待講演] Junichiro Shiomi, "Anharmonic phonon dynamics in bulk crystals and their interfaces", 2nd International Conference on Phononics and Thermal Energy Science, Shanghai, China, May 28 (2014).

[図書] (計 5件)

- ① 塩見淳一郎, 「ナノスケールにおける半導体のフォノン熱伝導」, 伝熱, Vol. 55, 9-17 (2016).
- ② 志賀拓磨, 塩見淳一郎, 「第一原理熱伝導解析の現状と今後の展望」, 日本熱伝学会誌, Vol. 11, pp. 15-20 (2015).

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0件)
- 取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.phonon.t.u-tokyo.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

塩見 淳一郎 (SHIOMI, Junichiro)

東京大学・工学系研究科・准教授

研究者番号: 40451786