

(JASRI 理事長ファンド採択研究課題)

斜入射 X 線を用いた薄膜フォノンの研究 ～フォノン測定から見る熱特性～

公益財団法人高輝度光科学研究センター

放射光利用研究基盤センター 精密分光推進室

内山 裕士

Abstract

デバイスの小型化・高性能化に伴い、その熱制御が重要となっている。デバイス中の熱は主にフォノンによって伝搬されることから、熱特性の微視的な起源を調べる手段としてフォノン測定や計算が活発に行われている。SPRING-8 の非弾性 X 線散乱法は、対象に単結晶試料を用いた場合、そのフォノン分散を測定することができる。この手法を元に、斜入射条件では X 線の侵入長が短い特性を利用し、よりデバイスの環境に近い薄膜 (> μm 厚) において効率的なフォノン分散測定を可能とした。本稿ではその研究成果を紹介する。

1. 熱とフォノン

近年、デバイス性能向上のために熱の制御が重要となっている。一例をあげると、デバイスの微細化・高集積化に伴い、デバイス内部に熱が蓄積しやすくなっている。このような熱はデバイス特性にとって障害となるため、排熱を効率的に行うことが必要となる。逆の例を挙げると、熱電材料開発においては、熱電効率を上げるため、排熱しにくい材料を用いることが重要となる。

巨視的に見た場合、熱の伝わり方は熱伝導率 κ で表現される。熱を速く伝えたい (排熱を速く進めたい) 場合には大きな κ を持つ素材を、逆に排熱を遅くしたい場合には小さな κ を持つ素材を、本来のデバイス特性に加味して選ぶことが重要となる。微視的に見た場合、固体内で熱を伝えるのはエネルギーを持った粒子 (電子やフォノン) である。デバイスは通常半導体や絶縁体で構成されており、フェルミ準位付近に熱を伝えるだけの十分な電子が存在しない。従って、主としてフォノンが熱を伝えることになる。フォノンが関与する熱伝導率を格子熱伝導率 κ_{lat} と言う。

格子熱伝導率 κ_{lat} は波数 \mathbf{q} 、モード j のフォノンを独立粒子とみなすと、線形ボルツマン方程式より、

$$\kappa_{\text{lat}} = \sum_{\mathbf{q}, j} C_{V\mathbf{q}, j} \mathbf{v}_{\mathbf{q}, j} \otimes \mathbf{v}_{\mathbf{q}, j} \tau_{\mathbf{q}, j}^0 \quad \dots (1)$$

と書ける¹⁾。ここで $\mathbf{v}_{\mathbf{q}, j}$ はフォノン速度 ($[\mathbf{v}_{\mathbf{q}, j}]_{\alpha} = \partial E_{\mathbf{q}, j} / \partial q_{\alpha}$)、 $C_{V\mathbf{q}, j}$ は定積比熱 (温度 T とフォノンエネルギー $E_{\mathbf{q}, j}$ の関数)、 $\tau_{\mathbf{q}, j}^0$ は独立粒子フォノンの寿命 (緩和時間) である。式(1)はフォノンのエネルギーと寿命が分かれば巨視的な熱伝導が求められることを示す。しかし、この式は 2000 年代頃まで厳密に計算されてこなかった。これは、式(1)から明らかなように全フォノンが計算に寄与すること、および (後述するように) フォノン寿命 $\tau_{\mathbf{q}, j}^0$ の計算が複雑であること、から以前の計算機にはこの式(1)を厳密に計算する能力がなかったことが大きい。従って 2000 年代以前ではフォノンの詳細はそれほど重視されず、フォノンを議論する際にはフォノン速度 $\mathbf{v}_{\mathbf{q}, j}$ の大きい音響フォノンを単純化したデバイモデルなどが用いられ、フォノンと熱の詳細な関わりについては十分な検討が行われてこなかった。

フォノンを説明する最も簡単な近似は調和振動子近似である。この近似下でフォノンは永遠に振動が続き、すなわちフォノン寿命は無有限大 ($\tau_{\mathbf{q}, j}^0 = \infty$) であり、式(1)から熱伝導 κ_{lat} は無有限大となる。しかし、実際の物質では熱伝導は有限で、フォノンには常に寿命がある。この有限のフォノン寿命は、フォノンが他のフォノンや電子・欠陥などで散乱する結果、生じる。フォノン散乱過程を図 1 にまとめた。フォノンは図 1(a)

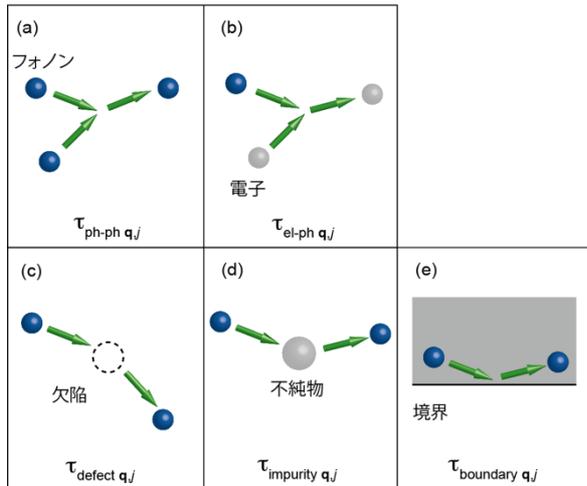


図1 フォノンの散乱機構。(a) フォノン-フォノン散乱、(b) 電子格子相互作用、(c) 欠陥によるフォノン散乱、(d) 不純物によるフォノン散乱、(e) 試料境界によるフォノン散乱。

にあるように他のフォノンと相互作用したり（フォノン-フォノン散乱）、図1(b)にあるように（ドーパされた半導体試料において）電子と相互作用して（電子格子相互作用。なお、一般にこの電子格子相互作用における熱輸送は電子単体における熱輸送よりも大きな寄与を持つ）寿命を持つ。同様に、図1(c-e)にあるように欠陥や不純物や試料境界でフォノンが散乱する結果、寿命を持つ場合もある。近似的にフォノンの寿命 $\tau_{q,j}^0$ はそれぞれの寿命の寄与の和として表すことができる（Matthiessen 則^[2]）。

$$\frac{1}{\tau_{q,j}^0} = \frac{1}{\tau_{ph-ph,q,j}} + \frac{1}{\tau_{el-ph,q,j}} + \frac{1}{\tau_{defect,q,j}} + \frac{1}{\tau_{impurity,q,j}} + \frac{1}{\tau_{boundary,q,j}} + \dots \quad \dots(2)$$

例えば、フォノン-フォノン散乱 ($\tau_{ph-ph,q,j}$) を計算で求める場合、図1(a)からも分かるように、ハミルトニアン³の3次の摂動が必要となる。（前述のように）この計算量は膨大で、以前の計算機では算出不能であった。しかし、現在では（任意の波数 \mathbf{q} 、フォノンモード j での） $\tau_{ph-ph,q,j}$ の算出は可能となっている。同様に他の散乱機構についても現在の計算機能力で算出可能となってきている。

なお、このようなフォノン寿命の議論は熱伝導率 κ_{lat} だけでなく、極性半導体において高電界中電子と光学フォノンとの相互作用を議論する際にも重要となる（詳細については文献[3,4]などを参照）。

2. フォノン測定

実験で得られるフォノン線幅 γ からは全寿命 $\tau_{q,j}^0 (= h/\gamma)$ を評価することができる。したがって、計算結果と実験結果を比較することにより、図1(a-e)のどのフォノン散乱機構が熱伝導に寄与しているかを調べることができる。そのような知見はデバイス開発にとって重要な指標を与える。

一般的にフォノン情報は、プローブを試料に当てて、出てきたプローブのエネルギーの変化分 ($E_f - E_i$) と運動量変化分 ($\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$) を測定することによって得られる（図2）。フォノンを測定するプローブとしては、光、中性子、電子などがある。このうち電子をプローブとする手法は一般的に侵入長が最も短く（ $\sim \text{\AA}$ オーダー）、主に表面フォノンの研究に用いられる（EELS; Electron Energy-Loss Spectroscopy）。中性子をプローブとする手法は侵入長が最も長く（通常 $\gg \text{mm}$ ）、フォノン分散を測定する手法としては長い歴史を有している（非弾性中性子散乱 (INS; Inelastic Neutron Scattering) 法）。

光をプローブとする場合、可視光では波長が長く、運動量変化分 ($\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$) が常に ~ 0 となる。これは逆格子空間上の Γ 点に対応する、言い換えると、可視光をプローブとした場合、 Γ 点のフォノンのみが測定可能であり、それ以外のフォノン分散を見ることは基本できない。これに対して、波長の短いX線を用いて、フォノン分散測定を行う手法がSPRING-8 BL35XU や BL43LXU に敷設された非弾性 X 線散乱 (IXS; Inelastic X-ray Scattering) 法である。SPRING-8 ではフォノンが測定できるような高いエネルギー分解能を生み出すために、Siの高次反射を利用しており、主としてエネルギー分解能 $\sim 1.5 \text{ meV}$ （入射エネルギー $h\nu = 21.7 \text{ keV}$ 、Si(11 11 11)反射）と 3 meV （同 17.8 keV 、Si(9 9 9)反射）の光を用いている^[5]。フォ

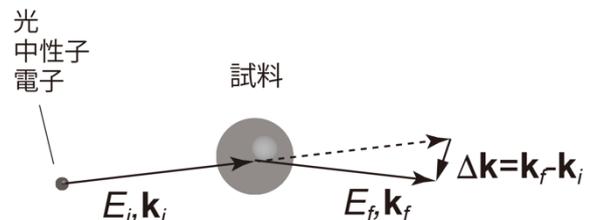


図2 フォノン測定の原理。プローブ（光、中性子など）を試料に当てて、エネルギー変化と運動量変化を測定する。

ノン分散が測定できるという意味では前述の INS や EELS と同じ手法であるが、INS と比較すると X 線は集光ができるので微小試料 (〜20 μm) の測定が可能である。また、電子線に比べて X 線はその侵入長が長いので (μm 〜 mm オーダー)、物質のバルクフォノン測定することができる。

フォノン寿命に注目すると、従来は Raman 散乱分光を用いた研究が多く行われてきた。Raman 散乱分光では通常可視光レーザーが用いられることから、 Γ 点にある光学フォノンの寿命しか情報が得られなかった (例えば、GaN 光学フォノンの寿命測定^[6,7])。しかし、2010 年代に入って、INS や IXS を用いてスペクトル線幅を測定することにより、フォノン寿命を評価し、熱伝導の微視的な起源を明らかにする研究が行われている (例えば、INS による PbTe の寿命測定^[8])。

3. 薄膜への応用

前述のように対象物に対する X 線の侵入長は、 μm 〜 mm オーダーであるが、斜入射 X 線回折法 (GIXRD; Grazing Incidence X-Ray Diffraction) に見られるように、試料表面に対する入射角 (α) を臨界角前後まで小さくすると (図 3(a))、侵入長を短くすることができる。この性質を利用することによって薄膜のフォノン計測を行うことが可能となる。本研究に先立つ先行研究として IXS でも薄膜を対象として、SPRING-8^[9,10] や ESRF^[11,12] ですでにいくつかの報告が行われている。本研究では、GIXRD の知識を元に、より効率的な薄膜フォノン測定の方法を確立することを目指した。

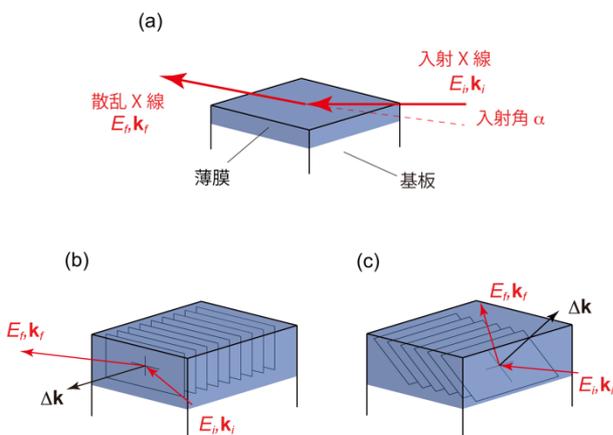


図3 (a) 斜入射条件 X 線散乱の一般的配置。(b,c) フォノン測定に適した 2 つの斜入射条件配置: in-plane 配置(b)および out-of-plane 配置(c)。

本研究は SPring-8 BL35XU にて行われた。

斜入射条件を維持するためには斜入射角度が精度よく測定できなければならない。20 keV 付近の X 線では通常臨界角は $0.1 \sim 0.2^\circ$ 程度であることから、入射角の制御精度として、 $< \pm 0.02^\circ$ 程度が必要となる。しかし、従来の BL35XU 標準のソフトおよびハードではこの精度を得ることはできなかった。ハードの面から言えば、通常の 4 軸回折系 ($2\theta, \omega, \chi, \phi$) では試料の面方位は求めることができても試料自身の表面の傾きを求めることができない。そのため、入射角に対して最大 0.5° 程度の誤差が生じる。この誤差は、試料 (基板/薄膜) の面方位が試料表面と必ずしも垂直でないことによる影響が大きいと考えられる。この問題を解決するために、通常の 4 軸回折系に 2 軸のゴニオメータ (χ_A, ϕ_A) を追加した (図 4(a,b))。装置の特性上、従来の 4 軸回折系のうち、 ω 軸回転には制約 ($\sim 20^\circ$) があるが、 ϕ 軸については 360° 回転が可能である。 ϕ 軸と追加した 2 軸 (χ_A, ϕ_A) を組み合わせると、 ϕ 軸回転に対して 90° 間隔で入射 X 線と試料表面が平行になる条件を容易に探し出すことができる。これは (試料が平坦な表面を持っているという仮定の下で)、任意の軸回転 ($\omega, \chi, \phi, \chi_A, \phi_A$) 操作に対して、

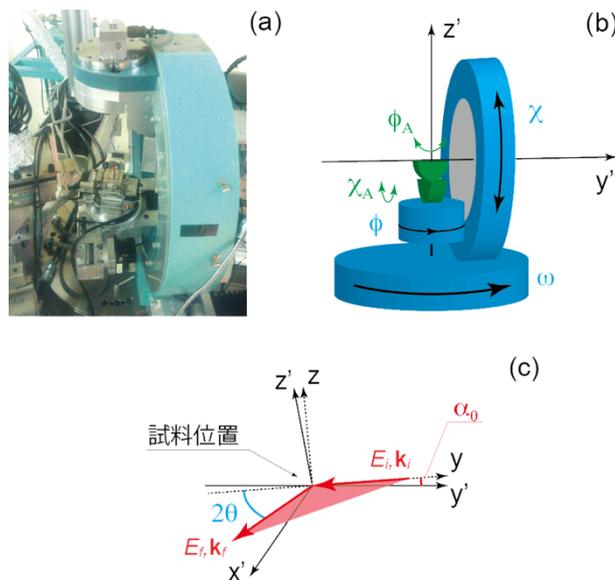


図4 (a,b) 2 軸ゴニオメータ (χ_A, ϕ_A) が追加された 4 軸回折系 ($2\theta, \omega, \chi, \phi$): 実際の装置写真(a)および回転方向の模式図(b)。従来の回転軸を青色で、追加の回転軸を緑色で示す。(c) 実験室上の空間 (x', y', z' 軸で構成される) とソフトウェア上の空間 (xy 平面 (図中赤色平面) と y, z 軸で構成される)。

試料表面の傾きを評価できることを意味する。次にソフト上の問題点であるが、BL35XU で制御に用いている CSS 社の spec はその定義で、「入射 X 線は y 軸を逆行し、散乱 X 線は xy 面内にある」としている。しかし、実際の装置では Si 高次反射を利用した背面反射分光器と集光ミラーが試料前の光学系に配置されているため、入射光は試料位置で通常 0.2° ほど (図 4(c)中、 α_0 水平面 (同、 $x'y'$ 平面) からずれている。さらに、検出する散乱光も水平面上にない。バルク試料測定では α_0 を無視し (y 軸と y' 軸を一致させ)、散乱 X 線が水平面上にあると近似して、本ソフトを使用しているが、この使用法では入射角を正確に評価することができない。この問題を解決するために、ソフトの定義するデカルト直交座標 (xyz) と実験室上の空間を示す直交座標 ($x'y'z'$) (図 4(c)) を相互に変換するような一次写像 f (およびその逆写像 f^{-1}) をソフト上に組み込むこととした。これらハード面・ソフト面の改良をすることによって、入射角度を $\pm 0.02^\circ$ 程度で制御することが可能となった。

GIXRD の場合、基板に X 線が到達して基板の Bragg ピークを検出したとしても、薄膜の Bragg ピークと基板の Bragg ピーク位置が逆格子空間上で異なる場合には、薄膜の Bragg ピークを評価することができる。しかし、フォノン測定の場合には Brillouin 域の全てにフォノンが存在するため、基板に X 線が到達してしまうと、基板のフォノンが検出されてしまう。薄膜のフォノンのみを測定するためには基板に X 線が入らない配置が必要となる。そのような配置は大きく分けて 2 つある (図 3(b,c))。1 つは基板すれすれに X 線を入射し面内の情報を得る in-plane 散乱 (図 3(b)) であり、もう 1 つは基板すれすれに X 線を入射し面内以外の情報を得る out-of-plane 配置 (図 3(c)) である。この 2 つの配置は実験の目的によって使い分けることができる。例えば、out-of-plane 配置では出射角が大きく、多くの散乱光を集めることができるという利点がある。しかし、この配置では基本的にフォノン振動の分極を分けることができず、縦分極 (longitudinal phonon mode) と横分極 (transverse phonon mode) が同時に観測されるため複雑なフォノン構造を持つ物質には適さない。

なお、斜入射 X 線を用いたフォノン測定の場合、臨

界角よりも入射角を小さくし、全反射条件になると、侵入長が短くなりすぎ、表面フォノンが観測されてしまう^[13]。そのため、実験条件は常に臨界角以上であることが求められる。この制約のため、測定可能な膜厚はおおよそ $0.5 \mu\text{m}$ 程度が下限となる。特に X 線が透過しやすい軽元素 (Si など) 薄膜試料の場合、この下限は大きく上昇する。

4. 設定例

実際の測定例として HPVE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法で作製された $40 \mu\text{m}$ 厚の ScN(110) 薄膜 (基板: サファイア m 面)^[14] を用いた研究を示す^[15]。ScN は NaCl 構造を持ち、窒化物半導体における熱電材料として期待されている物質である^[16-18]。

前述のように得られる IXS スペクトルに対して基板のフォノンを排除して、薄膜のフォノンだけを測定する必要がある。そこで、フォノン測定に先立ち BL35XU の装置を用い、GIXRD を行うことにした。入射光として 21.747 keV の X 線を用いた。

図 5 に薄膜 (ScN) および基板 (サファイア) の GIXRD を示す。測定した Bragg ピークは ScN が (400) (図 5(a))、サファイアが (220) (図 5(b)) であり、out-of-plane 配置 (図 3(c)) に対応する。結晶と回折の方向を図 5(c) に示す。図 5(b) より、入射角を 1.7° 以下にすれば基板サファイアの寄与を抑えることができることが分かる。そこで入射角 α を $1.1 \sim 1.7^\circ$ に制御して IXS 測定を行うこととした。

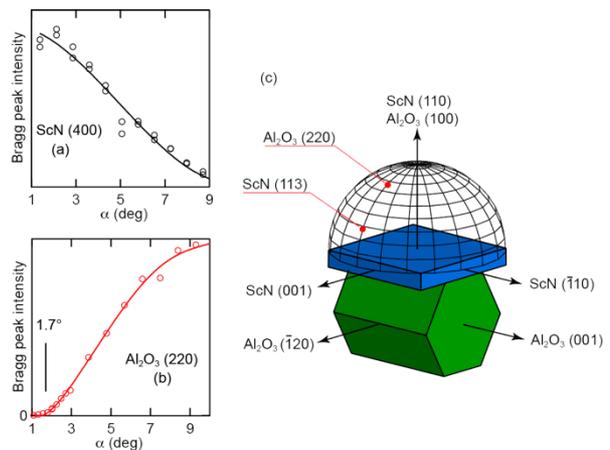


図 5 ScN/サファイア基板の GIXRD 入射角 (α) 依存性。(a) および (b) は ScN(400) およびサファイア(220) の入射角依存性をそれぞれ示す。(c) は結晶および測定した Bragg 回折の方位を示す。

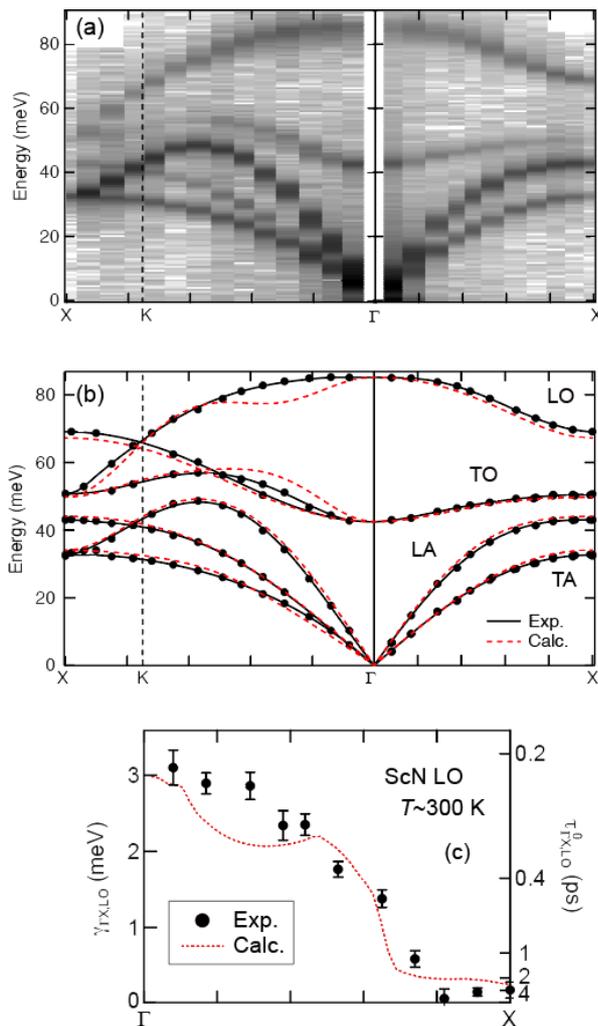


図6 (a) ScN 薄膜の IXS スペクトル^[15]。得られたスペクトルを対数表示している。(b) 実験結果と DFT 計算との比較。(c) Γ -X 方向 ((a,b)の右側)、縦光学フォノンにおけるフォノン線幅 (γ) の実験と計算の比較。

IXS 測定結果を図 6(a)に、実験的に得られたピーク位置と DFT (density functional theory) 計算結果の比較を図 6(b)に示す。実験では out-of-plane 配置 (図 3(c)) を用い、21.747 keV (エネルギー分解能 \sim 1.5 meV) の X 線を用いた。 Γ -X の方向 (図 6(a)右) については、 $\Delta\mathbf{k} = (1\ 1\ 3+q)$ の条件で測定を行い、 Γ -K-X の方向 (図 6(a)左) については、 $\Delta\mathbf{k} = (3+q\ -1\ -q\ -1)$ の条件で室温において測定を行っている。Out-of-plane 配置を用いたため、縦分極 (longitudinal acoustic phonon (LA) と longitudinal optical phonon (LO)) と横分極のフォノン (transverse acoustic phonon (TA) と transverse optical phonon (TO)) が同時に観測されている。前述のように、この IXS 実

験では GIXRD の結果 (図 5) と組み合わせることによって、高精度な入射角制御を行っている。このため、薄膜測定にも関わらず、従来のバルク結晶測定と同様、効率的な測定が可能となった (図 6 を得るのにおおよそ 3 日間を要している)。実験結果について詳細に見ると、得られたフォノンピークは全て ScN に帰属でき、基板の寄与がない ScN 膜のみのフォノン測定に成功したことが分かる (図 6(b))。さらに得られた実験結果と DFT 計算がよく一致していることは図 6(b) から明らかであり、フォノン分散計算が十分高い精度にあることを示している。

Γ -X 方向の縦光学フォノン (LO、図 6(a)右) のフォノン線幅に注目すると (図 6(c))、実験から求められた線幅 (γ 、図 6(c)中黒丸) は DFT 計算から求められたフォノン-フォノン散乱による寿命 ($\tau_{\text{ph-ph } \mathbf{q},j}$ 、図 6(c)中赤点線) によく一致しており、この試料のフォノン散乱機構がフォノン-フォノン散乱で説明できることが分かる。実際、この計算から得られる格子熱伝導率は、 $\kappa_{\text{lat}} = 43\text{ W/m/K}$ ($T = 300\text{ K}$) であり、実際に測定した同一サンプルの熱伝導とよく一致する ($\kappa = 36.4\text{ W/m/K}$ (室温))。従来の報告では ScN 薄膜は比較的熱伝導が低いとされてきた ($\kappa = 10\text{--}20\text{ W/m/K}$ ^[16-18])。しかし、本研究から、フォノン-フォノン散乱のみを考慮した熱伝導率はかなり大きく、今まで得られた低い熱伝導率は別の機構による散乱 (例えば、欠陥による散乱 (図 1(c)) や不純物による散乱 (図 1(d))) に起因することが明らかになった。

5. おわりに

このように X 線の特徴を生かすことで、よりデバイス環境に近い薄膜材料について、フォノン分散や寿命が評価できるようになった。実験結果を計算と比較することによって、熱特性の微視的な起源についても議論可能となっている。本研究は装置上の改造であることから、他の試料への展開が容易である。実際すでに、外部ユーザーを受け入れ、1 μm 厚の HfN や HfN/ScN 超格子構造 (基板: MgO) の薄膜フォノン分散測定に成功している^[19]。

しかしながら、本手法はまだ完成されたとは言いがたい。特に入射角を小さくした場合、X 線の照射領域 (foot print) が伸びることによる迷光の寄与や、室温

以上と室温以下での入射角測定の精度が大きく違うこと（冷凍機に適合したゴニオメータがないため）、など未解決の問題は多い。通常バルク単結晶測定並みの精度で実験が行えるよう、さらなる改善が望まれる。

謝辞

本研究は JASRI 理事長ファンド採択課題「斜入射 X 線を用いた薄膜フォノンの研究」の一環として行われた。プロジェクトの遂行にあたっては多くの方々に御助言いただいた。関係者の皆様に深く感謝する。実験は BL35XU (課題番号:2015A2030、2015B1980、2016B1495) で行われた。試料提供いただいた物質・材料研究機構の大島祐一氏および島村清史氏、フォノン寿命に関する議論をしていただいた New South Wales 大学の Robert Patterson 氏、熱伝導測定を行っていただいた東京大学の岩本壮太郎氏および塩見淳一郎氏にこの場を借りて深く御礼申し上げる。

内山 裕士 UCHIYAMA Hiroshi

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 精密分光推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802 ext 3856
e-mail : uchiyama@spring8.or.jp

参考文献

- [1] G. P. Srivastava: *The Physics of Phonons* (Taylor & Francis, 1990).
- [2] J. M. Ziman: *Electrons and Phonons* (Oxford, 1960).
- [3] H. Morkoç: *Nitride Semiconductor Devices* (Wiley-VCH, 2013).
- [4] G. Conibeer *et al.*: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **135** (2015) 124-129.
- [5] A. Q. R. Baron *et al.*: *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 461-465.
- [6] K. T. Tsen *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2132-2134.
- [7] D. Y. Song *et al.*: *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 113504.
- [8] O. Delaire *et al.*: *Nat. Mater.* **10** (2011) 614-619.
- [9] M. Hoesch *et al.*: *Phys. Rev. B* **75** (2007) 140508(R).
- [10] H. Xia *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017) 043102.
- [11] J. Serrano *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 205501.
- [12] F. Caruso *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **119** (2017) 017001.
- [13] B. M. Murphy *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 256104.
- [14] Y. Oshima *et al.*: *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 153508.
- [15] H. Uchiyama *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **120** (2018) 235901.
- [16] V. Rawat *et al.*: *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 024909.
- [17] P. V. Burmistrova *et al.*: *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 153704.
- [18] S. Kerdsonpanya *et al.*: *J. Appl. Phys.* **120** (2016) 215103.
- [19] S. Chakraborty *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **117** (2020) 111901.