

## 「ナノスケール・フォノン輸送の電子顕微分光」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：吉川 純

### 1. 研究のねらい

いかに効率良く熱を放出・吸収するか、いかに効率良く熱を電気に変換するか、熱輸送をナノメートルのスケールで自在に制御することが重要な技術開発テーマとなっている。そのためには、熱を輸送するフォノンの物性をナノメートル(nm)のスケールで理解することが重要になる。ナノメートルといってもそのサイズ感は人により異なるが、10nm程度の超微細加工が可能になってきたこと、すなわち、そのレベルで熱輸送制御のための構造制御が可能であることを考慮すると、数nm以下のスケールでフォノン物性を理解する必要がある。フォノンは、運動量(波数ベクトル)とエネルギーの分散関係を持つため、その関係を実空間構造と対応づけて理解することが、フォノン輸送の制御につながる。しかし、結晶内部のフォノンの分散関係や輸送特性を、数nm以下の空間分解能で計測する手段はなく、数値計算シミュレーションに頼っているのが現状である。

本研究では、フォノンの分散関係や輸送特性を、数nm以下の空間分解能で計測・可視化するための基盤技術を確認して、その応用を目指す。計測手法として、走査型透過電子顕微鏡法(STEM)と電子エネルギー損失分光(EELS)を基軸とした電子顕微分光(STEM-EELS)に着目し、この計測・解析技術を進化させる。空間分解能(数nm以下)と波数分解能( $3\text{nm}^{-1}$ 以下)、エネルギー分解能( $15\text{meV}$ 以下)の3つを同時に両立することで、フォノンの分散関係や輸送特性のナノメートルレベルの計測を可能にする。

具体的には、下記3つの計測を数nm以下の空間分解能で実現させることを狙う。

- フォノンの可視化: 構造(内部と表面・端、格子欠陥、ヘテロ界面等)との関係を可視化
- フォノンの運動量(波数ベクトル)とエネルギーの分散関係
- フォノンの輸送を可視化: 平衡状態(温度の勾配・時間変化なし)、準平衡状態(温度勾配あり、時間変化なし)、非平衡状態(温度の時間変化あり)での、フォノン分布の可視化

材料としては、基盤技術を確認して実証する段階においては、ダイヤモンド(以下、diamond)と立方晶窒化ホウ素(以下、c-BN)を選ぶ。上記3点を確認しつつ、他材料への展開を狙う。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

共通の基盤技術として、空間分解能( $2\text{nm}$ 以下)と波数分解能( $4.5\text{nm}^{-1}$ 以下)、エネルギー分解能( $15\text{meV}$ 以下)の両立が早い段階で実現できた。波数分解能に関しては、特注アパチャーを作製・導入することで、目標であった $3\text{nm}^{-1}$ 以下を実現できた。この基盤技術を用いて、最初に「フォノンの分散関係を計測する技術の確認」を目指した。直径約 $2\text{nm}$ の電子線プローブを用いて、diamond(極性なし)とc-BN(極性あり)結晶において、室温でフォノン励起のEELSスペクトルを取得することに成功した。その際、非極性であるdiamondの場合は、「点計測には散乱角度の大きな電子を使う必要があることがわかった。また、フォノン

励起確率を考察するにあたり、高速電子によるフォノン励起の微分散乱断面積を計測評価した。波数分解を行うことで、直径約 2nm の電子線プローブを用いて、diamond と c-BN 結晶領域で、フォノン分散が計測できることを実証した。さらに、c-BN/diamond ヘテロ接合界面で、フォノン励起可視化を行い、界面に局在する固有の振動モードが存在することを明らかにした。以上の成果は、Physical Review B (Letter)として論文掲載された[論文 1]。また以上は、全て室温計測であるが、理想的なフォノン励起スペクトルが得られる低温計測の環境を整備し、低温計測における課題点などを明らかにした。次に、「フォノンの輸送を可視化する技術の確立」に向けた第一ステップとして、直径約 1nm の電子線プローブを用いて、diamond 結晶において 30℃～1200℃の範囲で局所温度計測ができることを実証した。この成果は、2報目の論文として執筆中である。全研究期間を通して、おおた当初目的と計画に沿って技術開発を進めることができ、着実に成果が実りつつある。また、未達成または今後の課題とするべき点に関しても明確になった部分があり、今後の進展へつなげることができる。

## (2) 詳細

### A. (数ナノメートル分解能で)フォノンの分散関係を計測する技術の確立

#### ① フォノン励起の検出と可視化(90%程度達成)

**【達成内容】** 直径約 2nm の電子線プローブを用いて、diamond(極性なし)と c-BN(極性あり)結晶において、室温でフォノン励起の EELS スペクトルを取得することに成功した。図 1 に、本計測の原理を示している。フォノン励起して散乱された電子を、アパチャーで角度指定して分光する。diamond と c-BN は結晶構造や物性が類似しているが、極性の有無は、第一ブリルアンゾーンの  $\Gamma$  点(0; 散乱角度  $\theta=0$ )でのフォノン励起強度(双極子遷移強度)に大きな差異を生じた。非極性の diamond 結晶では、大きな散乱角度(例えば、 $2g$  の  $\Gamma$  点)の電子を用いることで、弾性散乱電子のバックグラウンド強度を小さくして、初めて計測が可能になることがわかった。フォノン励起確率を考察するにあたり、高速電子によるフォノン励起の微分散乱断面積を計測評価した。その結果、diamond と c-BN

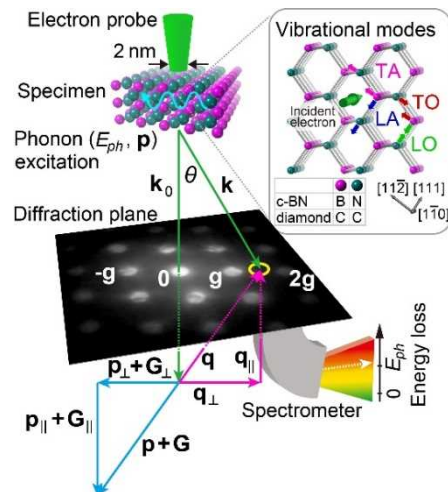


図 1. 電子線ナノプローブを用いた EELS によるフォノン分光の原理[1]

とともに、全フォノン(TA, LA, TO, TA)励起の微分散乱断面積は  $10^{-5} \text{ nm}^2$  のオーダーであることがわかった。この値は、今後他の物質を計測するうえで参考になる。

また、c-BN/diamond ヘテロ界面のフォノン励起可視化を行い、界面に局在する固有の振動モードが存在することを明らかにした。図 2(a)はヘテロ界面領域の STEM 像で、diamond 表面のラフネスを反映して、ヘテロ界面が界面(i)から界面(ii)に変化している領域である。白いコントラストが結晶の歪を反映している。この界面(i)(ii)を含む領域で取得した、L 点( $1.5g$ )に関するフォノンマップが図 2(b)(c)に相当する。図 2(b)は、音響フォノンベースの強度マップで、図 2(c)は光学フォノンベースの強度マップとなっている(図 2(d)(e)の各エネルギー領域で

強度評価)。図 2(c)の光学フォノンマップの方が、図 2(a)の c-BN/diamond 界面位置に類似していることがわかった。また、この L 点に関して、c-BN/diamond 界面のフォンスペクトルを詳細に調べたところ、図 2(f)の矢印で示すように、界面に局在した振動モードが存在することがわかった。この振動モードは、c-BN 結晶と diamond 結晶のフォンの単純な線形結合では説明できず、界面固有の振動モードである。界面構造が精密に評価できれば、理論計算から、解釈が進むといえる。

**【未達成内容、今後の課題】** 低温でのフォノン計測は、ある程度は実践できたが、試料への炭化水素系残留ガス付着、時間的制約と熱ドリフト、機械振動による影響から、予想以上に難しく、室温計測を優先したため成果に直結するデータは得られていない。しかし、今後の室温と低温での Gain 側のフォノン消失強度の差異の定量比較や、他の素励起(フォノン含む)計測・解析へつながる計測システムを構築できた点で、一歩前進したといえる。

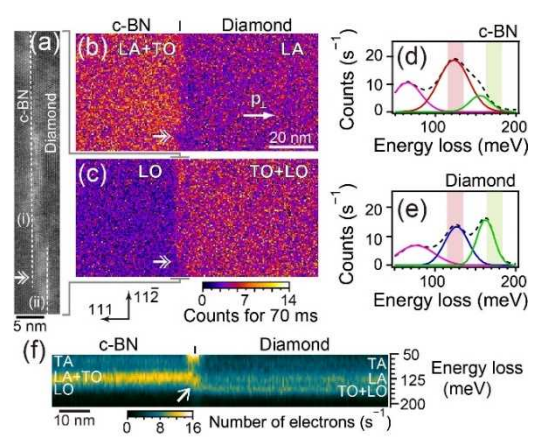


図 2. c-BN/diamond 界面のフォノン可視化と界面局在振動モード[1]

## ② フォノン分散関係の計測(80%程度達成)

**【達成内容】** 直径約 2nm の電子線プローブを用いて、diamond と c-BN のバルク結晶領域において、フォノン分散が計測できることを実証した。図 3(a)-(c)は、ダイヤモンドの(a)EELS スペクトル、(b)フォノン励起強度のガウシアンフィット、(c)分散関係プロットである。同様に、図 3(d)-(f)は、c-BN の(d)EELS スペクトル、(e)フォノン励起強度のガウシアンフィット、(f)分散関係プロットである。

高角度散乱電子(1.5g-2.0g)を用いて、Γ点(2.0g)~L点(1.5g)間の分散関係を実測した。図 3(c)(f)の実線は、理論計算による文献値であり、実験プロットはおおいた良い一致をした。図 3(c)(f)の横軸エラーバーは波数分解能 $\pm 4.5\text{nm}^{-1}$ を示し、実際はそれ以上の

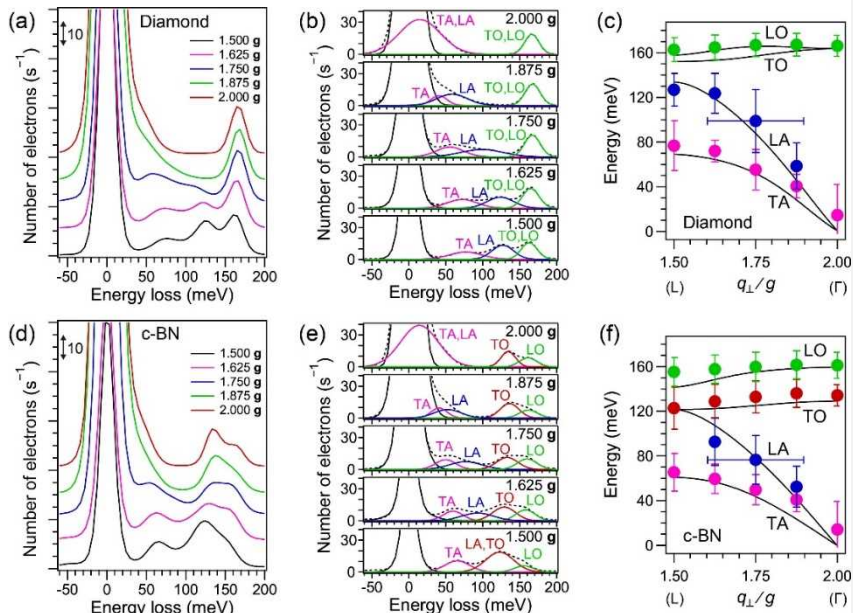


図 3. フォノン分散関係の計測: (a-c) diamond, (d-f) c-BN [1]

波数分解能があるように見えるが、改善の余地がある。波数分解能はアパチャー口径で決まり、より分解能を高めるため特注アパチャーを作製し取り付けました。これより波数分解能が向上し、音響フォノン成分もより良く分解できるようになった。

**【未達成内容、今後の課題】** (i)ある波数(L 点)でヘテロ界面位置に局在したフォノンモードがあることが計測からわかったが、他の波数域でも同様な解析を進め、界面位置に局在するフォノンの分散関係を明らかにする必要がある。(ii)また、上述のように口径の小さなアパチャーを用いて波数分解能を高める(=口径を小さくすると)と電流密度が小さくなるため、露光時間を長くしようとするとエネルギー分解能が悪くなる(30meV 以上)ことがわかった。波数分解能とエネルギー分解能を同時に上げるためには、装置の安定性(電子源エネルギー揺らぎ、装置自身の電磁場、機械振動)を向上することが、本質的な課題であることが明確になった。

## B. (数ナノメートル分解能で)フォノンの輸送を可視化する技術の確立

### ③ フォノン消失の検出と可視化の実現(40%程度達成)

**【達成内容】** 直径約 1nm の電子線プローブを用いて、diamond 結晶で局所温度計測ができることを実証した。電圧印加による加熱が可能な MEMS チップ上に計測用の diamond 結晶を取り付け、30°C~1200°Cの範囲で加熱(空間的かつ時間的な変化なし)しながら EELS スペクトルを「点(2g)で取得した。光学(TO+LO)フォノン励起強度  $I_{Loss}$  で規格化すると、Gain 側の光学(TO+LO)フォノン消失強度  $I_{Gain}$  が MEMS チップ公称温度の上昇とともに、大きくなった。250°Cから消失強度  $I_{Gain}$  が明確に現れた。量子統計によれば、 $I_{Gain}/I_{Loss}=\exp(-E_{ph}/k_B T)$ の関係が成り立ち、実測した強度比  $I_{Gain}/I_{Loss}$  と光学フォノンのエネルギー値  $E_{ph}$  から、計測温度を算出した。約  $10^4 \mu m^2$  で評価された MEMS チップの公称温度と約  $1nm^2$  計測した温度は、おおむね一致し、直径約 1nm の電子線プローブで局所温度を計測できることを実証できた。計測精度には、EELS スペクトルのエネルギー分解能、波数分解能、ノイズ/信号比が関係していることがわかった。

**【未達成内容、今後の課題】** (i)次のステップは、局所温度分布の可視化である。(ii)上記達成内容では、温度が光学フォノンを用いた局所温度計測には成功したが、音響フォノンを用いた局所温度計測も今後の課題である。

### ④ フォノン輸送の可視化(0%達成:今後の課題)

**【未達成内容、今後の課題】** 本研究最終項目を達成するために必要な技術要素は上述の①~③で大部分が揃ってきた。最後に、非平衡状態の(空間的にも時間的にも温度変化する)結晶系に対して、5次元( $x, y, k_x, k_y, E$ )フォノン計測を行い、フォノン輸送の計測・解析について何がどこまで可能か、把握する必要があり、今後の課題である。

## 3. 今後の展開

本件研究を通して計測技術の基盤は当初目標の 50%以上が確立できたが、同時に将来的な社会実装に繋げるために開発すべき要素技術の課題が明確になった。それは装置のハードウェア開発に関わることであり、企業連携が不可欠である。空間分解能 1nm、エネルギー分解能 1meV、エネルギーゆらぎ  $\pm 1meV/0.1s$  を両立する装置が開発できれば、局所フォノ

ン・温度計測装置として、新しく実用的な計測装置が生まれることになる。

#### 4. 自己評価

当初研究目的の 50%以上は達成できた。研究実施体制は、吉川純(全計測と解析担当)と研究補助員 1 名(さきがけ研究費雇用、計測試料作製担当)の 2 名であり、その他試料提供による協力者(谷口尚ノ物質・材料研究機構)とした。さきがけの趣旨に従い、最終目的に向けた自力での研究推進に努め、実践できた。研究費は、ほぼ予定どおり計画的に使うことができた。本研究を通して得た計測技術は、高空間分解能フォノン・熱解析を実現する新しい技術として学术界や産業界に貢献しうるものであり、科学技術イノベーションの源泉であるといえる。現時点では装置性能に改善の余地があるが、エネルギー分解能 1meV、エネルギーゆらぎ $\pm 1\text{meV}/0.1\text{s}$  が将来開発できれば、解析可能な材料種が飛躍的に増え、高空間分解能フォノン・熱解析において、科学技術や産業界への大きな波及効果が期待される。そのためには、企業連携と国家プロジェクトレベルでの研究開発が不可欠だと考える。本領域は「熱輸送のスペクトル学的理解と機能的制御」を目指すものであり、本研究成果では「(平衡状態下での)熱のナノメートル分解能フォノン計測」まで達成でき、ヘテロ界面に局在した振動モードの発見など、領域目標に合致した成果が得られた。計測で得たスペクトルの学術的理解に関しては、現在も継続している。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 1 件

1. Jun Kikkawa, Takashi Taniguchi and Koji Kimoto, Nanometric phonon spectroscopy for diamond and cubic boron nitride, Phys. Rev. B 104, L201402 (2021).

直径 2nm の電子線プローブを用いて、diamond と c-BN のフォノン分散関係を計測し、フォノン励起の散乱断面積を計測した。その際、非極性である diamond の場合、散乱角度の大きな電子を用いる必要があることがわかった。また、c-BN/diamond 界面で、光学フォノンと音響フォノンの振る舞いが異なること、界面に局在した振動モードが存在することがわかった。

##### (2) 特許出願

該当事項なし

##### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

###### 【学会発表(招待・依頼講演のみ)】

1. 吉川純、木本浩司、結晶材料におけるフォノン励起 EELS(依頼講演)、日本顕微鏡学会第 77 回学術講演会(2021 年 6 月 15 日、オンライン&つくば)。
2. 吉川純、ミリ eV 分解能 (S)TEM-EELS(招待講演)、NIMS 先端計測シンポジウム 2021(2021 年 3 月 5 日、オンライン)。
3. 吉川純、電子顕微鏡を用いたフォノン計測に向けて(招待講演)、第 4 回フォノンエンジニアリング研究部会(2020 年 12 月 11 日、オンライン)。

