フォノンエンジニアリングによる
ナノ加工シリコン薄膜熱電変換材料の開発

東京大学生産技術研究所　野村　政宏

エレクトロニクスとフォトニクスは，ナノテクノロジーを積極的に活用することにより，一量子操作すら可能なまでに高度な発展を遂げた．一方，熱は産業革命前後から蒸気機関などによるマクロな熱の取り扱いには長けているが，ナノの領域に踏み込んだのは 90 年代になってからである．熱は様々なフォノンモードの集合であり，非常に広域にわたる周波数と拡散性により輸送制御が極めて難しい．それにもかかわらず，熱利用の重要性は明らかであるため，高度な熱制御を目指す取り組みが多くなされている．その鍵となるのが，ナノ構造を積極的に利用することで格子振動の量子であるフォノンの輸送を制御する「フォノンエンジニアリング」である．本解説では，熱伝導をより正確に議論ために必要な基礎知識について述べた後，シリコンナノ構造を用いた研究例を紹介しながら，ナノ構造による熱伝導制御について述べる．最後に，フォノンエンジニアリングが巧みに活用される例として熱電変換材料開発にフォーカスし，ナノ構造化が性能向上を可能にするしくみと研究例を紹介した後，エネルギーハーベスティングへの展望を述べる．

1. シリコンナノ構造における熱伝導の物理

1.1 スケールに依存したフォノン及び熱輸送

熱伝導は，ミクロに見ると異なるモードを持つ膨大な種類と数のフォノンの集団輸送現象である．熱の正体は格子振動であるから，厳密には位相も考慮した描像で扱う熱フォノニクスが学理として根底にあり，フォノニック結晶を用いた研究が進んでいる[1,2]．しかし，マクロな系や室温では様々な散乱過程によってコヒーレンスが消失しており，その振動の伝搬を準粒子であるフォノンの輸送として取り扱って差し支えない．ある系における熱伝導を考える場合，熱伝導を担うフォノン（熱フォノン）の平均自由行程と系の特徴的長さの大小関係が重要になる．図 1 はその概要を示しており，平均自由行程よりもはるかに大きな寸法を持つバルク材料では，熱伝導はフーリエ則に従う拡散現象である．したがって，ある温度における熱伝導率は材料で決定される．一方，系を微小化して特徴的長さが平均自由行程程度になると，フォノンの弾道性が顕著になって構造界面における散乱が支配的となり，系の寸法と形状に大きく依存した熱伝導率を示す[3]．別の表現をすれば，ナノ構造化によって材料固有である熱伝導率を制御することが可能になる．

ここで，スケールに依存した熱伝導について解説する．図 2 は，拡散領域とバリスティック領域および，この 2 つの中間領域であり，ナノ構造で現実的に起こる準バリスティック領域での熱コンダクタンスと熱伝導率の概要である．フォノンの散乱要素が極めて少なく弾道的に構造を伝搬する領域をバリスティック領域とよび，熱コンダクタンスは系の長さによらず一定となり，熱伝導率は距離に比例する．ただし，フォノンは必ずしも構造界面に衝突なく輸送される必要はなく，界面でのフォノン散乱が鏡面的であり，熱輸送方向の運動量が消失しない場合も同様と考えてよい．現実的なナノ構造では，やはりフォノンは散乱される

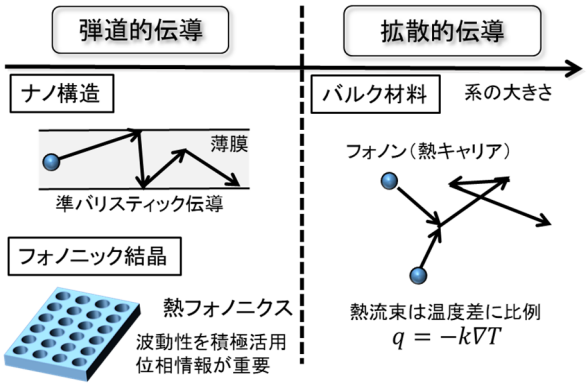

図１．スケールに依存するフォノンおよび熱伝導の概要．ナノ構造では，熱伝導率は系の寸法に依存する．

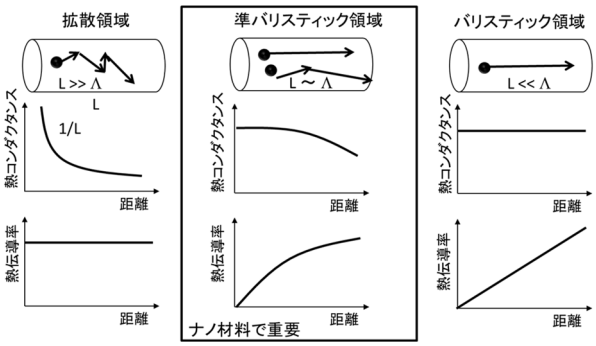

図２．異なる伝導領域における熱コンダクタンスと熱伝導率．バリスティック領域では，熱コンダクタンスは系のサイズに依存しない．

ために準バリスティック領域での議論になる．これらの領域の切り分けは明確ではなく，エネルギーの大きなフォノンほどフォノン - フォノン散乱レートが高く，構造界面で拡散的に散乱されるため拡散的な輸送特性となり，エネルギーの小さなフォノンほど弾道性の強い輸送特性となる．カーボンナノチューブやグラフェンなどの理想的な機械特性を有する系は，弾道的フォノン輸送特性による極めて高い熱伝導率を示すことが知られており [4]，Si や SiGe ナノワイヤーにおいても準バリスティックフォノン伝導による熱伝導率の距離依存性が報告されている [5,6]．

熱電変換材料の高性能化を図るため，ナノ構造を用いた熱伝導率の低減を目指した研究が多い．例えば，表面の粗いシリコンナノワイヤー[7,8]，ナノ結晶を内包した構造 [9-12]，多孔薄膜 [13]，フォノニック結晶 [14-17]など様々な形状について熱伝導率の大幅な低減が報告されており，これらの系で起こる熱伝導は全て準バリスティック領域でのフォノン輸送で議論がなされている．

1.2 フォノニック結晶による熱伝導制御

ナノ構造を用いて効果的な熱伝導制御を狙う場合，まずその材料における熱フォノンの平均自由行程に関する情報を得る必要がある．平均自由行程はフォノンのモードと波数ベクトルによって異なり，それぞれについて不純物や構造によるフォノン散乱とフォノン - フォノン散乱による散乱レートを計算し，緩和時間とその群速度を掛け合わせて得ることができる [3,18,19]．図 3 は，室温におけるバルク Si について計算した平均自由行程ごとのフォノンの密度と累積熱伝導率を示している．累積熱伝導率は，ある平均自由行程においてそれ以下の平均自由行程を持つフォノンによる熱伝導率への寄与率を足しあげた値で定義される．例えば，平均自由行程が 10 μm において累積熱伝導率は約 0.8 であるが，熱の 8 割は平均自由行程が 10 μm 以下のフォノンによって運ばれていることを意味する．そして，図中の下部に示す熱フォノン密度が多く，累積熱伝導率（実線）が急激に立ち上がる 100 nm から 10 μm の領域が熱フォノンの主な分布領域になっている．したがって，この領域の熱フォノンの平均自由行程と同程度の寸法を持つフォノン散乱構造を導入することで効率的な熱伝導率の低減が可能になる．

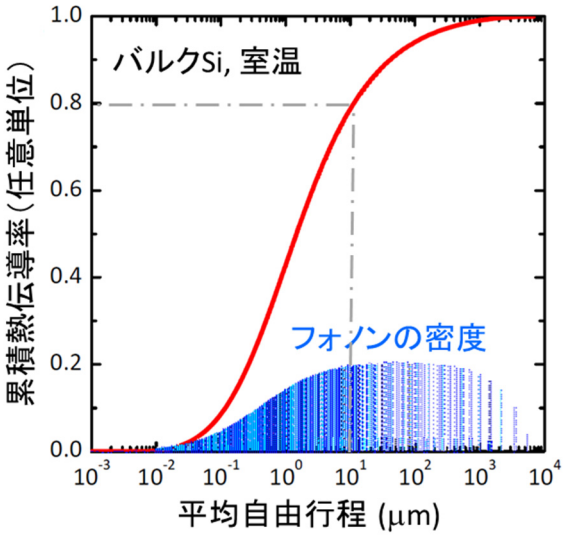

図 3．バルク Si における室温でのフォノン密度分布と累積熱伝導率．赤線が立ち上がる領域に熱フォノンが多く分布する．

ここで，ナノ構造の熱拡散率もしくは熱伝導率を測定する手法を紹介する．バルク材料の熱拡散率はレーザフラッシュ法が [20]，薄膜の面直方向の熱伝導率は，超短光パルスを用いた時間領域サーモリフレクタンス法（TDTR 法）による測定が広く用いられている [21]．一方で，基板上に面内方向に形成されるナノ構造や薄膜の面内熱伝導率については，基板の熱伝導の影響を排除するためエアブリッジ構造を形成する必要があり，MEMS 構造を利用した電気的計測手法が一般的である．近年，TDTR 法をナノ/マイクロ構造の熱伝導率測定に応用したμ-TDTR 法が開発され，多数の構造について短時間での測定を可能にした．試料構造と測定原理の概略について図 4 を用いて説明する．試料構造は SOI 基板にナノ構造をパターニングした後，SiO_2 層をフッ酸で除去したエアブリッジ構造になっており，パルスレーザで中央のアルミ薄膜を加熱した後の熱散逸チャネルは，測定対象となる構造に限定される．同軸でアルミ薄膜上に集光されたレーザ光は，アルミ薄膜の反射率の温度依存性を介して温度変化を読み取り，温度の時間発展を記録することで熱拡散率を得ることができる．系統的なデータが取得可能になったことで，シミュレーションと比較した解析により，ナノスケールの特徴的な熱伝導の理解が進んでいる．詳しい説明は文献 22 を参照されたい．

拡散領域では観測されない準バリスティック領域固有の熱伝導について紹介する．円孔を配列したシリコン薄膜の面内熱伝導率について考える．温度差が生じる方向に整列するよう正方格子状に円孔を配列した構造と，三角格子状に次の列が前の列と互い違いに配列した構造で熱伝導率が異なるかどうかを調べた研究がある [23]．周期 4 μm と 20 μm の構造を用いたが，実験温度範囲の 50～300 K の間で有意な差は観測されなかった．その後，シミュレーションによって Si における熱フォノンの平均自由行程が 1 μm 程度であることがわかり，この実験結果が妥当であると解釈された．その後，構造寸法が室温においても平均自由行程内に充分に入る周期 300 nm の構造について比較が行われた．図 5 に厚さ 145 nm の単結晶 Si に正方格子および三角格子状に円孔を配列したフォノニック結晶ナノ構造の走査型電子顕微鏡写真とそれらの構造の室温における熱伝導率の空隙率（円孔が占める割合）依存性を示す．熱流は図 5(a, b) の挿入図中の左から右に流れる状況である．円孔

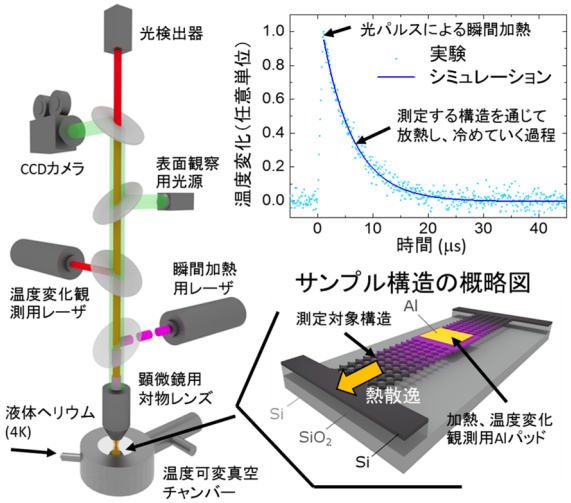

図 4．ナノ/マイクロ構造の面内熱伝導率を計測するマイクロサーモリフレクタンス法の測定系と概要．

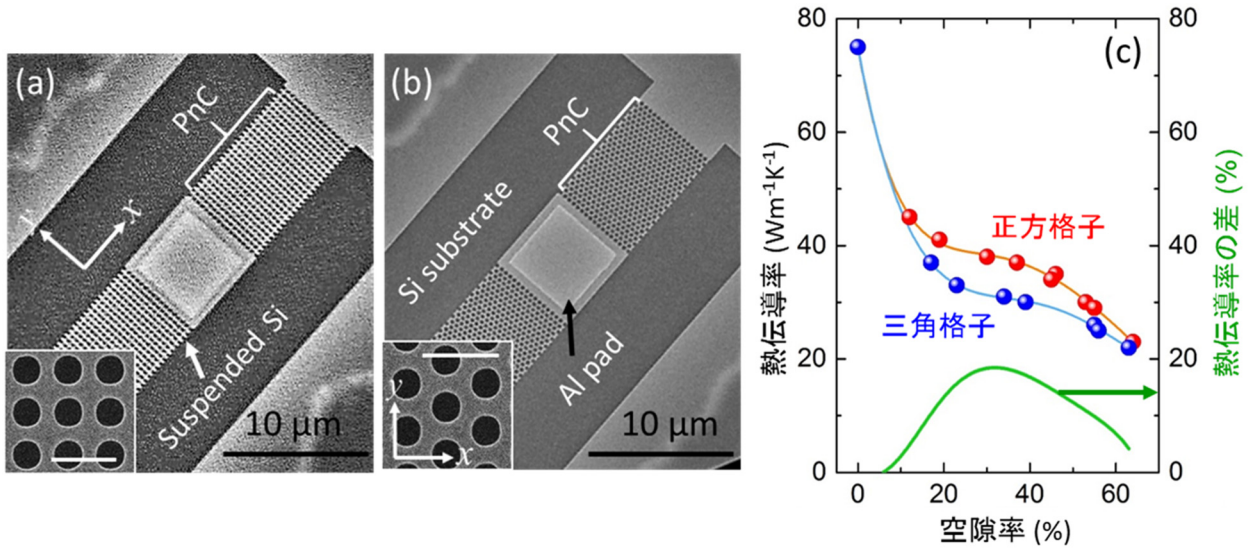

図 5．熱流方向に対して平行または互い違いに円孔を配列したときの熱伝導率の違い．（a, b）正方格子と三角格子フォノニック結晶ナノ構造の SEM 写真．(c) 各格子の熱伝導率の空隙率依存性．

の半径を大きくし，空隙率が大きくなるほど，フォノンが円孔側壁により頻繁に後方散乱を受けるため熱伝導率は下がってゆくが，空隙率が同じにもかかわらず，三角格子は円孔が互い違いに配列されているため，正方格子よりも最大 20 %程度低い熱伝導率を示す．この結果は当たり前のことではなく，フォノン輸送の弾道性が顕著になる寸法の構造のみで起こり得る．Si では平均自由行程が長いため，室温においてもトップダウン的手法で形成可能な寸法の構造でも準バリスティック領域でのフォノン輸送制御が可能である．この結果の重要な結論は，ナノ構造の配列を工夫することでより効果的な熱伝導率制御が可能になるということである [24]．

2. ナノ加工シリコン熱電変換材料の開発

熱電変換技術は，スマート社会および持続可能なエネルギー社会の実現に貢献する技術として期待されている．熱を電気に変える技術であるから，電気的特性および熱的特性の両者が矛盾なく高性能化されることによって初めて高効率な熱電材料が実現する．そして，社会に広く普及するためには，コスト，環境負荷，安定な供給など多様な面で優れた材料で実現することが重要である．ここでは，ナノ構造を使って電気を流しつつ熱を遮断するための構造設計指針について述べる．Si を例にとり，どの程度の性能向上が可能で，実用的な電力を獲得できるのか，何に使えるのかについて述べる．

2.1 熱電変換材料開発の構造設計指針

まず，より高性能な熱電変換デバイスの実現に何が重要かを検討する．変換効率ηは，高温熱源の温度 T_H と低温熱源の温度 T_C を用いて式(1)のように近似的に表現される．

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+{}^{T_C}/_{T_H}} \qquad (1)$$

右辺第一項はカルノー効率であり主に設置環境で決定されるが，デバイスの熱設計を誤ると熱電材料自体に温度差がかからないため，材料の両端が可能な限り高温，低温熱源に近い温度になるようにすることが重要である．第二項において重要になる熱電変換材料の性能指数 ZT は，ゼーベック係数 S，電気伝導率σ，熱伝導率κと温度 Tを用いて $ZT = S^2\sigma T/\kappa$のように表される[図 6(a)]．大きな

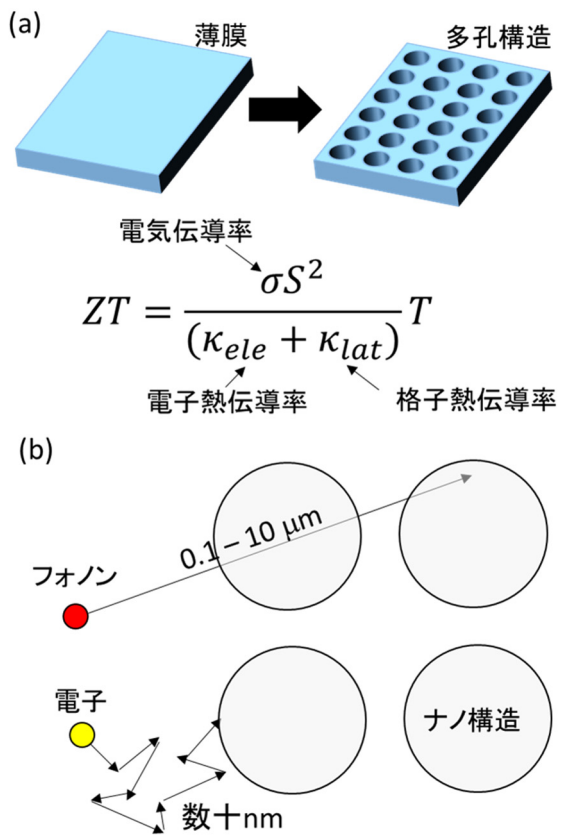

図 6．ナノ加工による熱電変換材料の性能指数増強のしくみ．(a) 多孔構造の一例の模式図と熱電変換材料の性能指数 ZT の表式．(b) フォノンと電子の MFP の差をうまく利用して ZT を増強させるナノ構造の例．

ZT を実現するアプローチとして分子構造やフェルミ面近傍の状態密度の検討によりパワーファクター$S^2\sigma$の増大を狙う電子論的なものと，フォノン輸送制御により格子熱伝導率の低減を狙う構造論的なものがあり，長年にわたって様々な材料系，構造を用いた取り組みがなされてきている [25]．材料の温度特性から，熱電変換材料は温度領域によって選択する材料が変わり，低温度領域では BiTe 系，中温度領域 PbTe 系，高温度領域では Si 系材料が高い性能をもつ．ここでは，安価で低環境負荷な Si に材料を絞り，ナノ加工による熱電変換の増強を議論する．

熱電変換技術は，温度差を電気エネルギーに変換する技術とも表現できるため，いかに温度差を保ちつつ電気エネルギーを取り出すかがポイントである．したがって，*ZT* の表式を見てもわかる通り，電気伝導率を高く維持しつつ熱伝導率のみを低減する必要がある．ヴィーデマン・フランツ則が示す通り，電気をよく流す材料は熱伝導もよいため，σ/κを大きく変化させることは容易ではないが，それを可能にするのがフォノンエンジニアリングである．図 6 は，ナノ加工によって *ZT* の増強を可能にするための設計指針を模式的に示した図である．σ/κを大きくするには，電子輸送を妨げずにフォノン輸送を大きく阻害する構造を導入すればよく，Si では熱フォノンが電子よりも一桁程度長い平均自由行程を持つことを利用する．図 6(b)に示すような，電子の平均自由行程より長く，熱フォノンの平均自由行程よりも短い特徴的な寸法を有する構造を導入すればよい．Si では室温において 1 μm 程度であるが，この戦略自体は Si に限らず普遍的に機能する．また，熱電変換デバイスはn型およびp型の材料を直列にして用いるが，それぞれにドープ濃度の最適化が重要である．ドープ濃度を上げるにつれ，電気伝導率は高くなるが，ゼーベック係数は小さくなり，熱伝導率も電子が熱を運び始めるため高くなってくる．したがって，単にドープ濃度を高くすればよいわけではなく，材料によって異なるが最適濃度が存在し，多くの場合 10^{19} cm^{-3} 程度である．

近年になって，熱をスペクトル的に扱うという意識が高まってきている．熱フォノンの平均自由行程は広く分布するため，効果的な熱伝導制御を行うためには，同一寸法のナノ構造を単に形成するだけでは不充分で，熱フォノンのスペクトル全域をカバーするマルチスケールでの対策が必要である [26]．このコンセプトを念頭において Si 薄膜の構造設計を行い，低熱伝導率化に取り組んだ研究を紹介する [16]．室温における Si 中の電子の平均自由行程は 20 nm 程度であり，熱フォノンの平均自由行程は 100 nm から 10 μm 程度に分布している [27]．電子線描画装置を用いて作製するフォノニ

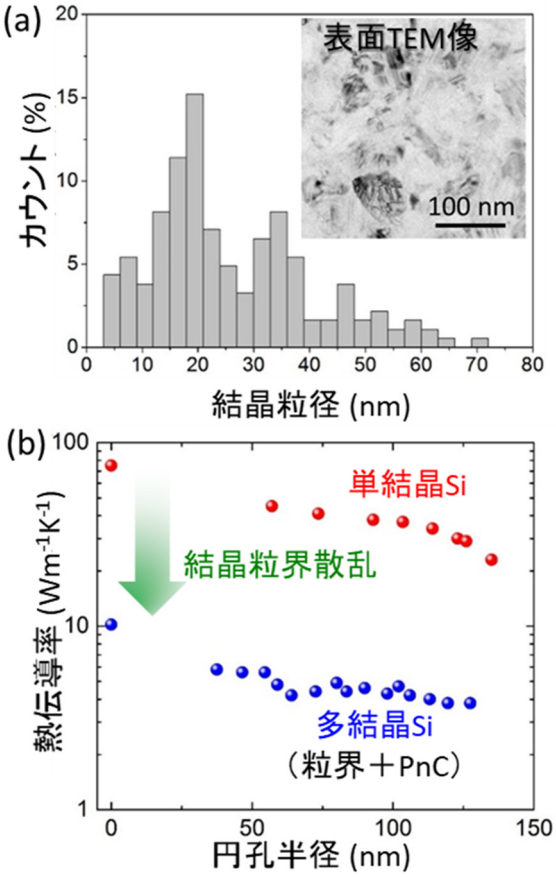

図 7．マルチスケールフォノン輸送制御による高効率熱伝導制御．(a) 多結晶 Si の表面 TEM 像とその粒径分布．(b) 単結晶および多結晶について測定した Si 薄膜と PnC ナノ構造の熱伝導率．

ック結晶ナノ構造は 100 nm 程度の寸法の構造になるため，バルク中では 100 nm 程度以上の平均自由行程をもつフォノンモードを散乱することができるが，平均自由行程が 100 nm 程度以下の熱フォノンの輸送は大きくは妨げない．そこで，単結晶ではなく数十 nm の結晶粒径を有する多結晶薄膜を用いれば，短い平均自由行程をもつ熱フォノンを効率的に散乱することが可能になる．本構造では，散乱スケールの異なる粒界散乱と構造による表面散乱によって広い平均自由行程領域に分布する熱フォノンをマルチスケールでカバーすると考えられる．

この設計指針に基づいてマルチスケール階層構造を作製した．ここでは，本構造の有効性を議論するため不純物散乱の影響がないノンドープ試料を用いた結果を述べる．図 7(a)は，LPCVD 法により成長したノンドープ Si 表面の透過電子線顕微鏡像とそれを解析した粒径のヒストグラムである．多結晶の粒径は成長温度などに依存し，結晶成長温度を 625 度とすることで狙い通り粒径 100 nm 以下に広く分布する多結晶薄膜を得た．フォノニック結晶ナノ構造の形成によって熱伝導率がどの程度薄膜の値から低減したかを単結晶と多結晶 Si で比べることにより，Si におけるマルチスケール構造が有効であるかどうかを知ることができる．図 7(b) に単結晶および多結晶シリコン薄膜およびそれらに様々な円孔半径を有するフォノニック結晶ナノ構造の熱伝導率を示す．図中で $r = 0$ nm のデータは円孔のない薄膜値である．熱伝導率は半径の増加とともに減少するが，これは隣り合う円孔側壁間の最短距離で定義されるネック幅が狭まるにつれてフォノンの表面散乱頻度が急激に増大するためでネック効果と呼ばれている [7]．フォノニック結晶の熱伝導率は，実際の形状を使って有限要素法によるシミュレーションで得た値である [17]．フォノニック結晶ナノ構造のパターニングが熱伝導率に及ぼす影響を $r = 100$ nm のところで薄膜値と比較すると，単結晶では 75 $Wm^{-1}K^{-1}$ から 38 $Wm^{-1}K^{-1}$ と 49%の減少を示し，多結晶では 10.5 $Wm^{-1}K^{-1}$ から 4.3 $Wm^{-1}K^{-1}$ と 59%の減少を示した．10%程度ではあるが熱フォノン分布を考慮して設計したマルチスケール構造が効果的な熱伝導制御を実現している．図 7 (b)において，薄膜値は $r = 50$-100 nm の領域の熱伝導率を $r = 0$ nm に外挿した値よりも明らかに大きな値をとっている．この不連続な熱伝導率の減少はフォノンの表面散乱の違いで理解できる．薄膜ではフォノン散乱を引き起こす表面が熱伝導の方向と平行であるが，フォノニック結晶ナノ構造は熱伝導の方向と垂直な円孔側壁を導入するため，フォノンの後方散乱を強く引き

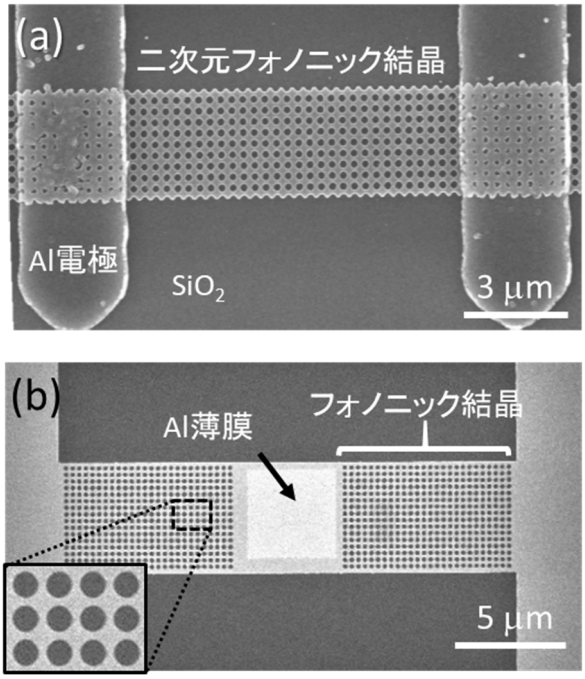

図 8．多結晶 Si フォノニック結晶の SEM 写真．(a) 電気測定用および(b) 熱伝導率測定用試料の SEM 写真．

起こすためであると考えられる．室温における表面散乱はほぼ拡散的過程であるが，熱流に平行な表面よりも垂直な表面を導入する方が同じ表面/体積比でも効果的な熱伝導率の低減が可能になる[22]．

2.2 ナノ加工による多結晶シリコンの高性能化

ドープした多結晶シリコン薄膜にフォノニック結晶ナノ構造を形成し，*ZT* の向上に取り組んだ研究を紹介する．図 8(a, b)は，それぞれ電気および熱伝導率を測定するために作製した二次元フォノニック結晶ナノ構造の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である．p 型および n 型のドーパントは各々B と P であり，キャリア濃度は約 2×10^{20} cm^{-3} と 8×10^{20} cm^{-3}，膜厚は 149 nm と 145 nm である．詳しい成長条件は文献 24 で述べられている．電気測定用の試料は SiO_2 上に 2D フォノニック結晶ナノ構造を形成し，四端子測定法に用いる Al 電極を蒸着した．熱伝導測定用試料は上記と同様の構造である．

図 9(a, b)に，p 型および n 型の多結晶シリコン 2D フォノニック結晶ナノ構造の四端子測定法およびマイクロサーモリフレクタンス法で測定された電気伝導率と熱伝導率を示す．電気伝導率も熱伝導率と同様に円孔半径の増大とともに減少する傾向にあるが，熱伝導率と比較して減少が緩やかであることと，薄膜値からの不連続な減少が見られないことわかる．これは，電荷の平均自由行程がフォノンのそれよりも一桁程度短く，フォノニック結晶ナノ構造による表面散乱の影響が少ないためである．p 型，n 型試料についてゼーベック係数を測定し，それぞれ 240 μV/K と-81 μV/K を得た[28]．これらの値を用いて計算した *ZT* の値を図 9 (c)に示す．円孔の増大にともなって *ZT* の値は増加しており，r = 110 nm の構造で，p 型は約 2 倍，n 型は約 4 倍の性能指数の増大がみられた[29]．これは，本構造が電気伝導率に比べて熱伝導率を著しく低下させた結果であり，電荷とフォノンの平均自由行程の違いを際立たせる構造寸法であることを示している．ネック幅を小さくすることで *ZT* の値はさらに上昇すると考えられるが，電荷の平均自由行程と同程度になる r>140 nm では電気抵抗の増大が生じると考えられ，マルチスケール構造のコンセプトが有効な範囲内で最適な円孔半径値が存在すると考えられる．構造設計に加えてドープ濃度の最適化も重要である．ドープ濃度を高くしすぎると電子熱伝導が格子熱伝導を超えてしまい，格子熱伝導率低減のための構造設計の工夫が活かされない．また，ゼーベック係数も小さくなるため，材料・構造に応じた最適なドープ濃度は実験的に探ることになる．

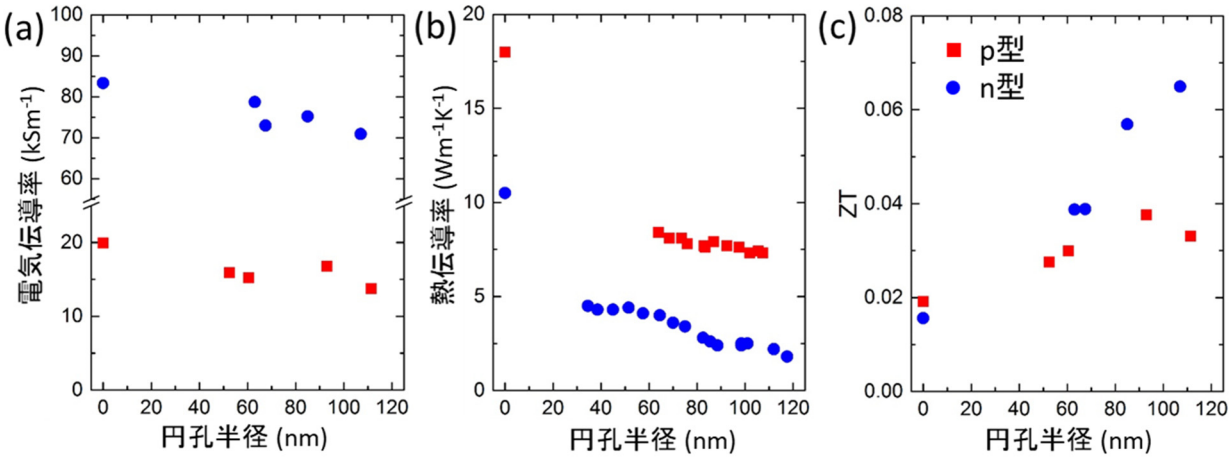

図 9．多結晶 Si フォノニック結晶の電気伝導率，熱伝導率，ZT の円孔半径依存性．電気伝導率を微減に留め，熱伝導率を大きく低減することで，ZT の大幅な増強が可能になる．

2.3 ウェハ型デバイスの設計

熱電変換デバイスは，外界と異なる温度の物体表面に貼り付けて使用することが多いため，面に垂直な方向に電流と熱流が生じるような構成が一般的である．しかし，紹介した構造では面内に電流と熱流が生じる構成となっているため，デバイスの作製には一工夫が必要である．これまでに，CMOS および MEMS 技術を使って Si ウェハを用いて熱電変換デバイスを作製し，数度の温度差で 1 μWcm^{-2} の発電が可能であることが報告されている [30-32]．しかし，これらのデバイスは作製行程が複雑なため，デバイス構造の単純化を行い，それによる性能低下をナノ加工でカバーするデバイス設計を紹介する．図 10(a)に，面内に温度勾配を生じさせるデバイス構造の一例としてその断面模式図を示す．熱電材料となる多結晶シリコンの下部のみにキャビティーを設け，p， n ドープ多結晶シリコンの一端はシリコン基板に，もう一方は外部環境に空気を介して接触している．例えばトンネル壁面に設置した場合を考えると，車の排気ガスによってトンネル内の空気は壁面よりも温度が高いため温度差が発生する．ブリッジ長は短すぎると材料両端に温度差が付かず，長すぎても 1 ユニットのフットプリントが大きく，単位面積当たりの発電量が低下する．したがって，ブリッジ長をシミュレーションによって最適に設計することが重要である．図 10(b)に幅を 7 μm に固定し，ブリッジ長をパラメータとして 1 cm^2 当たりの発電量を計算した結果を示す．材料の電気伝導率や熱伝導率，ゼーベック係数などは文献 29 の値を用いた．デバイス表面を 19 度の空気とし，基板の下部を 17 度に固定して計算した．パターニングを施さない多結晶薄膜は，片側ブリッジ長 13 μm のときに最大発電量 0.45 μW/cm^2 を示したが，ナノ加工によって 0.9 μW/cm^2 と倍増できることがわかる．また，ブリッジ長が半分になるため，機械強度が増すことでより実用的なデバイスになる．

2.4 エネルギーハーベスターとしての実用性評価

Si 系材料は高温域で最も性能を発揮する材料であり，室温ではその 10%程度の性能でしかないため，BiTe などの室温で最高性能を示す材料と比較した場合まだまだ物足りない．しかし，スマート社会化に貢献するワイヤレスセンサーネットワー

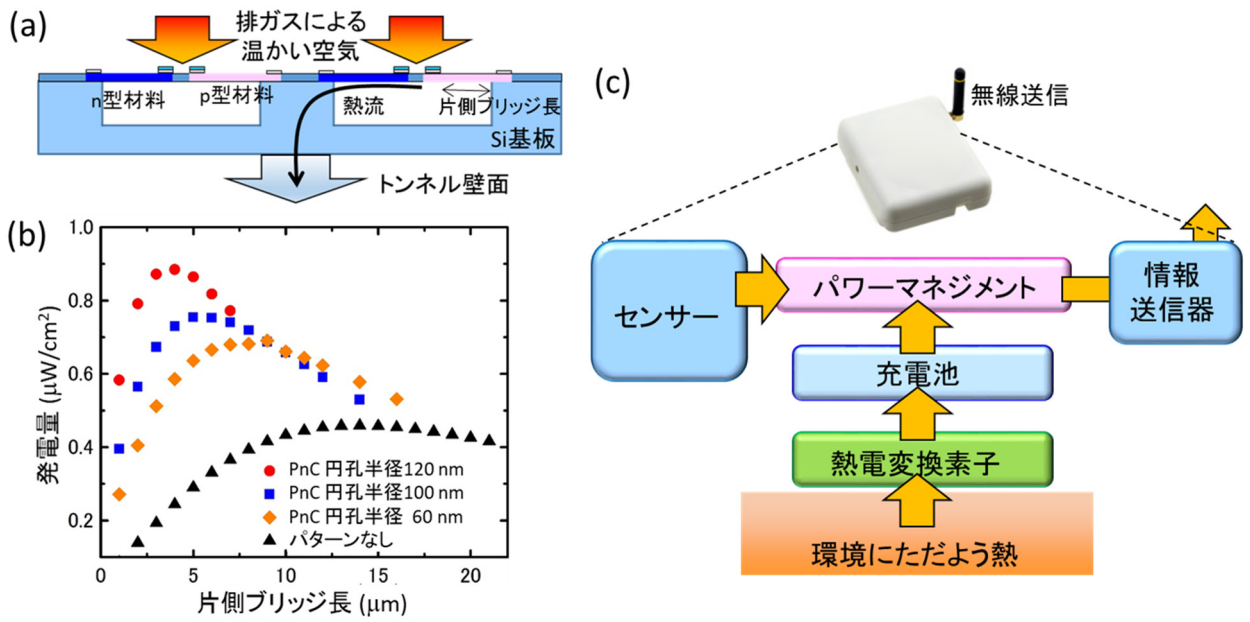

図 10．(a) ウェハ型熱電変換デバイスの概略図．(b) 構造設計シミュレーションによる発電量の見積もり．(c) ワイヤレスセンサーノードの構成例．

クの構築に必要なエネルギーハーベスターとしての応用を考えた場合，マイクロセンサーの駆動には充分であり，図 10(c)に示すように充電池などと組み合わせて用いることになる．例えば，室内環境や工場からの排水や排ガスのモニタリングなどは毎分一回程度，寿命の長い建物やインフラのモニタリングは一日に数回程度駆動および通信できれば充分であり，これらの用途は数多くある．エネルギーハーベスター用の低消費電力用回路の開発が進んでおり，1 μW/cm^2 程度の発電量をもつこのデバイスは，周辺技術を組み合わせることでその要請に応えることができる．熱電変換デバイスは，トンネル中や橋脚，建造物内部など多くの場所で活躍が期待され，既に普及している太陽電池が不得意とする環境で重要な役割を果たすだろう．本節では材料を Si に限定したが，材料や構造設計指針は幅広い材料に適用できるため，例えば SiGe などの熱電変換材料としてもともと高性能な材料をベースとして研究開発が進むと考えられる．

3. まとめ

今世紀は「光や電気のように熱を扱う」ことが科学の重要テーマのひとつであり，エレクトロニクス社会の更なる発展につながると考えている．光も電気もナノテクノロジーによって高度利用がなされたのと同様に，熱制御もフォノンエンジニアリングによって高度化され，熱マネジメントに新しい方向性もたらすだろう．ナノスケール熱伝導の理解を深めながら熱制御技術を高めることは，広い分野に波及効果がある．熱電変換によるスマート社会の構築や，光・電子デバイスが抱える放熱問題を緩和し，さらなる高性能化を可能にするなど様々な応用が考えられ，熱マネジメント技術は今世紀の重要なテクノロジーのひとつになると考える．

【参考文献】

1) N. Zen, T. a. Puurtinen, T. J. Isotalo, S. Chaudhuri, and I. J. Maasilta, “Engineering thermal conductance using a two-dimensional phononic crystal,” Nat. Commun., **5**, 1–9, (2014).
2) R. Anufriev and M. Nomura, “Reduction of thermal conductance in two-dimensional phononic crystals by coherent phonon scattering,” Phys. Rev. B Rev., **93**, 45410 (2016).
3) 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, **50**, 21 (2011).
4) 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.,” Nat. Commun., **5**, 3689 (2014).
5) 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 μm in SiGe nanowires.,” Nat. Nanotechnol., **8**, 534–538 (2013).
6) J. Maire, A. Roman, and M. Nomura, Scientific Reports, in press.
7) A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. a Goddard, and J. R. Heath, “Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials,” Nature, **451**, 168–171 (2008).
8) 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**, 163–168 (2008).
9) G. Pernot, M. Stoffel, I. Savic, F. Pezzoli, P. Chen, G. Savelli, A Jacquot, J. Schumann, U. Denker, I. Mönch, C. Deneke, O. G. Schmidt, J. M. Rampnoux, S. Wang, M. Plissonnier, A. Rastelli, S. Dilhaire, and N. Mingo, “Precise control of thermal conductivity at the nanoscale through individual phonon-scattering barriers.,” Nat. Mater., **9**, 491–495 (2010).
10) D. M. Rowe, V. S. Shukla, and N. Savvides, “Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon–germanium alloys,” Nature, **290**, 765–766 (1981).
11) Y. Ohishi, K. Kurosaki, T. Suzuki, H. Muta, S. Yamanaka, N. Uchida, T. Tada, and T. Kanayama, “Synthesis of silicon and molybdenum-silicide nanocrystal composite films having low thermal conductivity,” Thin Solid Films, **534**, 238–241 (2013).
12) Y. Nakamura, M. Isogawa, T. Ueda, S. Yamasaka, H. Matsui, J. Kikkawa, S. Ikeuchi, T. Oyake, T. Hori, J. Shiomi, and A. Sakai, “Anomalous reduction of thermal conductivity in coherent nanocrystal architecture for silicon thermoelectric material,” Nano Energy, **12**, 845–851 (2015).
13) J. Tang, H. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell, and P. Yang, “Supporting Information : Holey Silicon as efficient thermoelectric material,” Nano Lett., **10**, 4279-4283 (2010).
14) J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese, and J. R. Heath, “Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures,” Nat. Nanotechnol., **5**, 718–21 (2010).
15) P. E. Hopkins, C. M. Reinke, M. F. Su, R. H. Olsson, E. a Shaner, Z. C. Leseman, J. R. Serrano, L. M. Phinney, and I. El-Kady, “Reduction in the thermal conductivity of single crystalline silicon by phononic crystal patterning.,” Nano Lett., **11**, 107–112 (2011).
16) 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,” Phys. Rev. B, **91**, 205422 (2015).
17) R. Anufriev, J. Maire, and M. Nomura, “Reduction of thermal conductivity by surface scattering of phonons in periodic silicon nanostructures,” Phys. Rev. B, **93**, 45411 (2016).
18) K. Esfarjani, G. Chen, and H. T. Stokes, “Heat transport in silicon from first-principles calculations,” Phys. Rev. B, **84**, 85204 (2011).
19) M. Nomura, “Control of phonon transport by phononic crystals and application to thermoelectric materials,” Mater. Trans., **57**, 555–561 (2016).
20) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, “Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity,” J. Appl. Phys., **32**, 1679–1684 (1961).
21) G. A. Antonelli, B. Perrin, B. C. Daly, and D. G. Cahill, “Characterization of Mechanical and Thermal Properties Using Ultrafast Optical Metrology,” MRS Bull., **31**, 607–613 (2006).
22) 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,” Appl. Phys. Lett., **106**, 143102 (2015).
23) D. Song and G. Chen, “Thermal conductivity of periodic microporous silicon films,” Appl. Phys. Lett., **84**, 687–689 (2004).
24) J. Nakagawa, Y. Kage, T. Hori, J. Shiomi, and

M. Nomura, “Crystal structure dependent thermal conductivity in two-dimensional phononic crystal nanostructures,” Appl. Phys. Lett., **107**, 23104 (2015).
25) A. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, “Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects,” Energy Environ. Sci., **2**, 466 (2009).
26) K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, “High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures,” Nature, **489**, 7416, 414–418 (2012).
27) K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. H. McGaughey, and J. a Malen, “Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermoreflectance.,” Nat. Commun., **4**, 1640 (2013).
28) D. Moser, D. Ilkaya, D. Kopp, and O. Paul, “Determination of the thermoelectric figure of merit of doped polysilicon thin films by micromachined test structures,” IEEE Sens. Conf., p. 989 (2012).
29) M. Nomura, Y. Kage, D. Müller, D. Moser, and O. Paul, “Electrical and thermal properties of polycrystalline Si thin films with phononic crystal nanopatterning for thermoelectric applications,” Appl. Phys. Lett., **106**, 223106 (2015).
30) M. Strasser, R. Aigner, M. Franosch, and G. Wachutka, “Miniaturized thermoelectric generators based on poly-Si and poly-SiGe surface micromachining,” Sensors Actuators A, **98**, 535–542, (2002).
31) J. Xie, C. Lee, and H. Feng, “Design, Fabrication, and Characterization of CMOS MEMS-Based Thermoelectric Power Generators,” J. Microelectromechanical Syst., **19**, 317–324 (2010).
32) X. Yu, Y. Wang, Y. Liu, T. Li, H. Zhou, X. Gao, F. Feng, T. Roinila, and Y. Wang, “CMOS MEMS-based thermoelectric generator with an efficient heat dissipation path,” J. Micromechanics Microengineering, **22**, 105011 (2012).

※本内容の無断転載はご遠慮ください。