

Title	ラマン散乱分光法による熱電材料中のマイクロ領域におけるフォノンの物性評価に関する研究
Author(s)	劉, 銳安
Citation	
Issue Date	2025-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19946
Rights	
Description	Supervisor: 小矢野 幹夫, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

ラマン散乱分光法による熱電材料中の
マイクロ領域におけるフォノンの物性評価に関する研究

LIU Ruian

主任研究指導教員 小矢野 幹夫

北陸先端科学技術大学院大学 金沢大学

融合科学共同専攻

博士(理学)

令和7年3月

Study on characterization of phonons in micro-regions on thermoelectric materials using Raman spectroscopy

Ruian Liu

Division of Transdisciplinary Sciences
Japan Advanced Institute of Science and Technology

Thermoelectric has emerged as a promising power source for IoT (Internet of Things) sensors. However, challenges persist in reducing thermal conductivity and further enhancing the performance of thermoelectric materials. While significant advancements have been made in producing low thermal conductivity materials and measuring the macroscopic thermoelectric properties of them, the microscopic understanding of phonon properties and scattering processes responsible for low thermal conductivity remains limited. Recent researches suggest that optical phonons, previously considered irrelevant to thermal conduction in solids, can influence thermal conduction through optical phonon-acoustic phonon scattering processes. They may even contribute directly to heat transport in low-dimensional materials. Consequently, experimental evaluation of phonon properties at the microscopic scale in semiconductors has become critically important. This study aims to investigate the phonon temperature and phonon anharmonicity in micro-regions via Raman spectroscopy. By introducing a non-contact and non-destructive approach for evaluating phonons in thermoelectric materials, we expect to make a clear understanding for the origin of low thermal conductivity.

First, the optical phonon temperature, which is determined from the intensity ratio of anti-Stokes and Stokes peaks, were measured for van der Waals layered crystals, providing experimental insights into the energy relaxation processes from optical phonons to the lattice system. The result reveals that in the optical phonon temperature in MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) single crystals becomes lower than the lattice temperature under the laser irradiation, suggesting that a local thermal non-equilibrium occurs, owing to the decay in the phonon distribution caused by the mismatch between the generation and decay rates of optical phonons. This mismatch may be originated from the high order phonon-phonon scattering process.

Building on these results, the phonon behavior and phonon anharmonicity of commercial thermoelectric materials Sb_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ was investigated. By analyzing the full width at half maximum (FWHM) and Raman shifts of the Raman peaks, the phonon anharmonicity in $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-3$) has been fully evaluated quantitatively as a function of Se substitution. The results revealed that, despite crystal strain and variations in Se substitution, the third-order anharmonicity predominantly contribute to the phonon scattering processes in all samples. In contrast, higher-order nonlinear anharmonic terms (fourth-order and beyond) showed minimal contribution. This experiment emphasizes the importance of third-order anharmonicity when analyzing phonon-phonon scattering and thermal conductivity properties in this system.

Additionally, the Raman spectra of the new thermoelectric materials Ag_3SnP_7 , which exhibits extremely low lattice thermal conductivity, were measured. The assignment of Raman peaks was confirmed using Quantum ESPRESSO, and the anharmonic effects of phonons were experimentally investigated. The result shows that the peaks below 100 cm^{-1} correspond to vibrational modes associated with Ag or Sn atoms. The low-frequency peaks are attributed to vibrational modes of the Ag 4f site, exhibiting strong higher-order anharmonic vibrations, which suggests a link to the anharmonic vibrations of Ag atoms. This observation is consistent with first-principles calculations explaining the origin of the material's low thermal conductivity.

KEYWORDS: thermoelectric materials, phonons, Raman spectroscopy, anharmonic lattice dynamics, micro-regions measurement, temperature measurement

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 Society 5.0 を支えるエネルギーハーベスティング技術	1
1.2 熱電変換技術	3
1.3 高性能熱電材料の設計指針	5
1.4 熱電材料マイクロ計測の現状	8
1.5 本研究の目的と位置づけ	10
1.6 本論文の構成	11
参考文献	12
第 2 章 フォノンの理論とフォノン評価技術	14
2.1 フォノンの理論	14
2.1.1 格子振動と調和近似	14
2.1.2 1 原子系 1 次元格子モデル	15
2.1.3 2 原子系 1 次元格子モデル	16
2.1.4 格子振動の量子化	18
2.1.5 フォノンの非調和効果	19
2.1.6 フォノン物性の調査手法	23
2.2 ラマン散乱分光法	25
2.2.1 ラマン散乱の理論	25
2.2.2 ラマン選択則	27
2.2.3 固体物性におけるラマン散乱分光法の応用	28
2.2.4 ラマン分光装置の概要	32
2.3 第一原理フォノン計算	35
2.3.1 密度汎関数理論	35
2.3.2 Quantum Espresso	36
参考文献	37
第 3 章 ラマン散乱分光法によるファンデルワールス層状結晶のエネルギー緩和過程の考察	39
3.1 光学フォノン温度の測定目的	39
3.2 代表的な vdW 結晶とその特性	41
3.3 MoX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) の光学フォノン温度測定	44
3.3.1 試料準備	44
3.3.2 MoS_2	45
3.3.3 MoSe_2	55
3.4 多層グラフェン	60
3.4.1 ラマンスペクトルの温度依存性	60
3.4.2 G バンドの光学フォノン温度	62
3.4.3 G バンドの半値幅の温度依存性	65
3.5 第 3 章のまとめ	66

参考文献	67
第 4 章 テルライド系実用熱電材料の非調和振動の評価	69
4.1 テルライド系熱電材料概要	69
4.2 試料合成と構造解析	72
4.2.1 試料の作製	72
4.2.2 粉末 X 線回折	74
4.3 N 型と P 型実用熱電材料の非調和性の調査	76
4.3.1 Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 のラマンスペクトル	76
4.3.2 レーザーによる試料過熱の防止	80
4.3.3 フォノン非調和項の評価	81
4.4 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のラマンモードのエネルギーと半値幅に対する Se 置換の影響 ...	85
4.5 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の非調和振動の評価	89
4.5.1 ラマンスペクトルの圧力依存性とグリュナイゼンパラメータ	89
4.5.2 ラマンシフトの温度依存性	93
4.5.3 フォノン非調和項の評価	95
4.6 第 4 章のまとめ	104
参考文献	106
第 5 章 鎖状構造を有するリン化物 Ag_3SnP_7 のラマン分光測定	109
5.1 新規熱電材料 Ag_3SnP_7 のフォノン物性	109
5.2 Ag_3SnP_7 のラマンスペクトル	111
5.2.1 室温下のラマンスペクトル	111
5.2.2 ラマン散乱の計算	112
5.3 ラマン散乱分光法による Ag_3SnP_7 の非調和性の評価	115
5.3.1 Ag_3SnP_7 のラマンシフトの温度依存性	115
5.3.2 光学フォノンモードの非調和性の評価	117
5.4 第 5 章のまとめ	119
参考文献	120
第 6 章 結論と今後の展望	121
6.1 結論	121
6.2 今後の展望	123
参考文献	125
謝辞	126
研究業績	128

目次

第 1 章

Fig. 1.1 世界の IoT デバイス数の推移及び予測(令和 4 年).....	2
Fig. 1.2 (a) 熱電発電モジュールと (b) 熱電冷却モジュールの模式図.....	3
Fig. 1.3 熱電発電モジュールの変換効率と無次元性能指数の関係.....	4
Fig. 1.4 ゼーベック係数, 電気伝導率と電子熱伝導率の関係.....	5
Fig. 1.5 ジントル相をベースにした熱電材料の開発進捗.....	6
Fig. 1.6 3 ω 法による薄膜試料の熱伝導率測定のセットアップ.....	9

第 2 章

Fig. 2.1 1 原子 1 次元格子モデル.....	15
Fig. 2.2 $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ におけるフォノン分散関係.....	16
Fig. 2.3 2 原子 1 次元格子モデル.....	17
Fig. 2.4 2 個異なる原子の場合のフォノン分散関係.....	18
Fig. 2.5 フォノン-フォノン散乱過程.....	22
Fig. 2.6 レイリー散乱とラマン散乱過程のダイアグラム.....	27
Fig. 2.7 (a) 325 nm レーザー照射による MoS ₂ のラマンスペクトル. (b) 325 nm, 488 nm および 532 nm レーザーによる MoS ₂ のラマンピークの層数依存性.....	29
Fig. 2.8 3 フォノン過程.....	30
Fig. 2.9 4 フォノン過程.....	31
Fig. 2.10 ラマン散乱測定システムの概略図.....	33
Fig. 2.11 (a) 温度可変ステージ (b) 高圧ラマン用ダイヤモンドアンビルセル.....	34
Fig. 2.12 Quantum Espresso を用いたフォノン計算の流れ.....	36

第 3 章

Fig. 3.1 固体中の熱流モデル.....	39
Fig. 3.2 MoS ₂ の結晶構造.....	41
Fig. 3.3 2H-MoX ₂ (X=S, Se) のラマン活性の振動モード.....	42
Fig. 3.4 化学気相輸送法.....	44
Fig. 3.5 300 – 650 K における MoS ₂ のストークス散乱スペクトルの温度依存性.....	46
Fig. 3.6 300 – 650 K における MoS ₂ のアンチストークス散乱スペクトルの温度依存性.....	47
Fig. 3.7 (a) E _{2g} ¹ と (b) A _{1g} モードのラマンシフトの温度依存性.....	48
Fig. 3.8 (a)A _{1g} と(b)E _{2g} ¹ モードモードの光学フォノン温度 $T_{AS/S}$ の温度依存性.....	50
Fig. 3.9 (a) サーモグラフィ (b) サーモカメラによる測定温度.....	51
Fig. 3.10 MoS ₂ の(a)ストークス散乱と(b)アンチストークス散乱の積分強度の温度依存性.....	53
Fig. 3.11 300 K における MoSe ₂ のラマンスペクトル.....	56
Fig. 3.12 MoSe ₂ のストークス散乱の温度依存性.....	57

Fig. 3.13 MoSe ₂ の光学フォノン温度 $T_{AS/S}$ の温度依存性.....	58
Fig. 3.14 MoSe ₂ のストークス散乱とアンチストークス散乱の積分強度の温度依存性.....	59
Fig. 3.15 300 K での多層グラフェンのラマンスペクトル.....	60
Fig. 3.16 多層グラフェンの(a)ストークス散乱と(b)アンチストークス散乱の温度依存性.....	61
Fig. 3.17 300 K でのアンチストークス散乱とフィッティングピーク.....	62
Fig. 3.18 多層グラフェンの(a)ストークス散乱と(b)アンチストークス散乱の積分強度の温度依存性.....	63
Fig. 3.19 G バンドの光学フォノン温度 $T_{AS/S}$ の温度依存性.....	64
Fig. 3.20 G バンドの半値幅の温度依存性.....	65

第 4 章

Fig. 4.1 n 型と p 型の(Bi,Sb) ₂ (Te,Se) ₃ と他の注目すべき熱電材料の比較.....	69
Fig. 4.2 (a) Bi ₂ Te ₃ の結晶構造, (b)単位胞と(c)光学活性振動モード.....	71
Fig. 4.3 Bi ₂ Te _{3-x} Se _x の合成プロセス.....	72
Fig. 4.4 (a) Bi ₂ Te _{3-x} Se _x (x=0-3) 結晶の粉末 X 線回折パターン. (b) a と c の格子定数と Se 含有量の関係.....	75
Fig. 4.5 303 K における Bi ₂ Te ₃ のラマンスペクトル.....	77
Fig. 4.6 303 K における Sb ₂ Te ₃ のラマンスペクトル.....	77
Fig. 4.7 123-363 K における Bi ₂ Te ₃ の(a)Z(XX) $\bar{Z}$ 偏光と(b) 散乱光無偏光ラマンスペクトル.....	78
Fig. 4.8 123-363 K における Sb ₂ Te ₃ のラマンスペクトル.....	79
Fig. 4.9 (a) 室温で異なるレーザーパワーによる Bi ₂ Te ₃ のラマンスペクトル (b) E _g ² モードラマンシフトレーザーパワー依存性.....	80
Fig. 4.10 Bi ₂ Te ₃ の FWHM の温度依存性とフォノンの非調和項の評価.....	82
Fig. 4.11 Sb ₂ Te ₃ の FWHM の温度依存性とフォノンの非調和項の評価.....	84
Fig. 4.12 Se 含有量の変化と Bi ₂ Te _{3-x} Se _x のラマンスペクトルの関係.....	86
Fig. 4.13 (a) 室温で異なるレーザーパワーによる Bi ₂ TeSe ₂ の (a)Z(XX) $\bar{Z}$ 偏光 (b) 散乱光無偏光ラマンスペクトル (c) E _g ² モードラマンシフトレーザーパワー依存性.....	87
Fig. 4.14 Bi ₂ Te _{3-x} Se _x のラマンシフトと半値幅の Se 含有量依存性.....	88
Fig. 4.15 (a)ルビー蛍光スペクトル (b) ルビー蛍光から求めた圧力.....	89
Fig. 4.16 ルビー蛍光スペクトルと圧力の関係.....	90
Fig. 4.17 Bi ₂ Te ₃ のラマンスペクトルの圧力依存性.....	91
Fig. 4.18 A _{1g} ¹ , E _g ² とA _{1g} ² モードの圧力依存性.....	91
Fig. 4.19 Bi ₂ Te _{3-x} Se _x のグリュナイゼンパラメータ.....	92
Fig. 4.20 123-363 K における Bi ₂ Te _{3-x} Se _x のラマンスペクトル.....	96-102
Fig. 4.21 各振動モードの散乱パラメータ A と B.....	103

第 5 章

Fig. 5.1 Ag ₃ SnP ₇ の結晶構造.....	109
--	-----

Fig. 5.2 (a) Ag ₂ (4f サイト) の原子変位に対して全エネルギー $U - U_0$ の変化 (b) MSD の温度変化.....	110
Fig. 5.3 300 K における Ag ₃ SnP ₇ のラマンスペクトル.....	111
Fig. 5.4 Γ 点フォノンモード周波数の計算結果.....	112
Fig. 5.5 100 cm ⁻¹ 以下の振動モードの変位ベクトル.....	113
Fig. 5.6 133 cm ⁻¹ と 300 cm ⁻¹ 以上の振動モードの変位ベクトル.....	114
Fig. 5.7 Ag ₃ SnP ₇ のラマンスペクトルの温度依存性.....	115
Fig. 5.8 各振動モードのラマンシフトの温度変化率.....	116
Fig. 5.9 100 cm ⁻¹ 以下の振動モードの FWHM の温度依存性.....	117
Fig. 5.10 300 cm ⁻¹ 以上の振動モードの FWHM の温度依存性.....	118

第 6 章

Fig. 6.1 CARS の原理図.....	122
-------------------------	-----

表目次

Table I	INS, IXS とラマン分光法の比較.....	24
Table II	ラマン散乱の測定条件.....	34
Table III	使用原料と純度.....	44
Table IV	昇温過程と降温過程における A_{1g} と E_{2g}^1 モードのラマンシフト近似直線の傾き	46
Table V	使用原料と純度.....	72
Table VI	$Bi_2Te_{3-x}Se_x$ の仕込み比と合成条件.....	73
Table VII	Bi_2Te_3 の散乱パラメータ.....	82
Table VIII	Sb_2Te_3 の散乱パラメータ.....	84
Table IX	Bi_2Te_3 のラマンシフトの温度変化率.....	94
Table X	Ag_3SnP_7 の振動モードと散乱パラメータ.....	123

第1章 序論

1.1 Society 5.0 を支えるエネルギーハーベスティング技術

Society 5.0 は、日本政府が提唱する未来型の社会ビジョンであり、最新のデジタル技術を活用し、仮想空間と現実空間の高度な融合により、豊かで持続可能な人間中心の社会を実現することを目指している [1]。これまでの「狩猟社会」「農耕社会」「工業社会」「情報社会」に続き、次世代型の社会モデルとして位置づけられる。Society 5.0 では、IoT (Internet of things)、AI (Artificial Intelligence)、ビッグデータ、ロボティクスなどの技術を駆使して、経済成長と社会的課題の解決を同時に進め、誰もが快適で自分らしい生活を送れる環境を整備する。Society 5.0 は、テクノロジーと人間の共存を可能にし、持続可能な未来に向けた社会の在り方を再定義するものでもある。

Society 5.0 の実現に向けて、IoT 技術は不可欠な要素である。IoT は、センサーやデバイスから膨大なデータを収集し、そのデータを活用することで、社会全体の効率化や最適化に貢献できる。例えば、IoT により工場内のすべての機械がつながり、機械の稼働状況をリアルタイムで把握して自動的に調整というスマートファクトリーが考えられる [2]。令和 4 年版の情報通信白書により、Fig. 1.1 に示すように IoT デバイスが急速な成長を見せており、今後も増加し続けると予測されている [3]。一方、IoT センサーは膨大な電源供給が必要であるほか、頻繁にバッテリー交換が必要になると運用コストやメンテナンス負荷が増加するという問題点も想定されている。そのため、IoT センサーは長期稼働可能および低消費電力化が求められる。現実的な解決策として、IoT デバイスを太陽光や熱などの環境エネルギーから電力を生成できるようにすること、いわゆるエネルギーハーベスティング技術の活用により、持続可能な IoT 環境が構築できる。

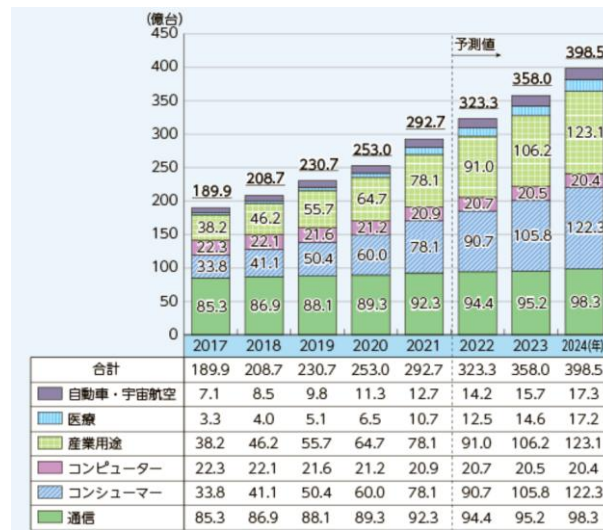


Fig. 1.1 世界のIoTデバイス数の推移及び予測(令和4年) [3]

他方、持続可能で省エネルギーな社会を創出するための、エネルギーの安定的な確保とエネルギー利用の効率化からも、エネルギーハーベスティング技術の導入が期待されている。近年では、産業や日常生活において未利用エネルギー、いわゆる廃熱利用技術が注目されている。資源エネルギー庁・令和2年度のエネルギー需給実績によると、国内の一次エネルギー約 1.9×10^{19} J) に対して、最終的に活用されたのは 7×10^{18} J)にとどまらず、6割以上が熱として失われていた [4]。このような廃熱の有効利用は、持続可能な社会を目指す中でエネルギー効率を改善し、環境負荷を減らす重要な取り組みである。

実際に、「未来社会創造事業」の一環として、「センサー用独立電源として活用可能な革新的熱電変換技術」の課題が令和2年より開始された [5]。Society5.0ではIoT技術を活用することで、効率的かつ高度な社会を実現できる。この未来社会を支えるのが、IoTセンサーネットワークを駆動する電源の確保で、環境中の熱から電力を取り出す熱電変換技術が注目されている。熱電変換技術の高性能化と広範囲での実用化が進むことで、あらゆる熱がIoT機器の電源となり、社会に新たな価値をもたらす。

1.2 熱電変換技術

低品位な熱エネルギーを直接高品位な電気エネルギーに変換することが可能な熱電変換技術は、エネルギーハーベスティング技術の一つとして注目を集めている。熱電変換技術とは、ゼーベック効果とペルチェ効果を利用し、電気エネルギーと熱エネルギーを直接的に相互に交換する技術である。伝統的な熱電モジュールは n 型と p 型の熱電材料を π 型に接合し、その模式図を Fig. 1.2 に示している。熱電発電は、モジュールの上下方向に温度差をつけるにより、電位差が生じ、電気を取り出すことが可能である。発生する電位差 V は、材料両端につけた温度差 ΔT を用いて $V = S\Delta T$ で表される。 S はゼーベック係数であり、物質の固有値である。それに対して、モジュールに電流を流すと、モジュール上下に温度差を生じることもできる。

熱電材料の性能評価は、無次元性能指数 ZT を用いて記述する。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{(\kappa_{\text{lat}} + \kappa_e)} T \quad (1.1)$$

ここで、 σ は電気伝導率であり、 κ_{lat} と κ_e はそれぞれ格子と電子（または正孔）の熱伝導率である。高 ZT を得るためには、高い S や σ が求められる一方、 $(\kappa_{\text{lat}} + \kappa_e)$ を小さくしなければならない。ところが、次節に述べるように、 S 、 σ と κ_e は互いに相関性があり、独立に制御することが困難である。

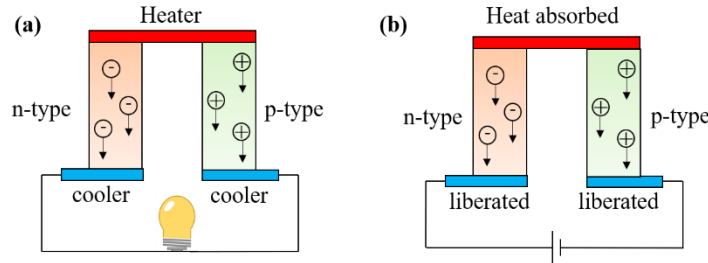


Fig. 1.2 (a) 熱電発電モジュールと (b) 熱電冷却モジュールの模式図

熱電変換モジュールのエネルギー変換効率、は、次の式で表される [6].

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T} + \frac{T_L}{T_H}}} \quad (1.2)$$

ここで、 $\bar{T}$ 、 T_H 、 T_L はそれぞれ平均温度、高温側の温度と低温側の温度である。分数 $(T_H - T_L)/T_H$ はカルノー効率を示しており、理想的な熱機関の最大エネルギー変換効率を表す。その後ろの部分は、 $Z\bar{T}$ の増加とともに単調増加である。Fig. 1.3 に低温側の温度が 300 K に固定し、高温側の温度を 500 K から 1000 K まで変化させるときの $Z\bar{T}$ と η の関係を示す。実用化の観

点から、産業界では $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の排ガス温度は半分以上占めており [7], 特に IoT センサーを駆動するために熱電発電デバイスでは 100°C 以下の熱回収も求められている. 変換効率を 0.1 以上であると考え、 $Z\bar{T} > 1.0$ が必要である. ゆえに、現存熱電材料の性能向上や新規高性能熱電材料の開発が急務となっている.

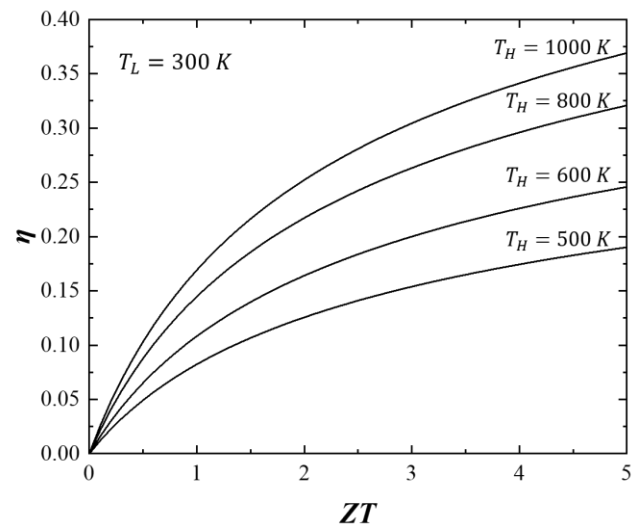


Fig. 1.3 熱電発電モジュールの変換効率と無次元性能指数の関係

1.3 高性能熱電材料の設計指針

式(1.1)によると、高 ZT 熱電材料では高い S と σ および低熱伝導率 $\kappa_{\text{lat}} + \kappa_e$ を同時に実現する必要がある。しかし、これらの物性パラメータ間では図 1.4 に示すように相互に制約している。 S と σ は材料のキャリア濃度の関数で表され、互いにトレードオフの関係を有する。また、 σ と κ_e との間では、ウィーデマン・フランツの法則が成立し、正相関がある。したがって、 κ_{lat} は唯一独立に制御可能なパラメータであり、 κ_{lat} の低減は高性能熱電材料の創製の基本的な設計指針の一つである。

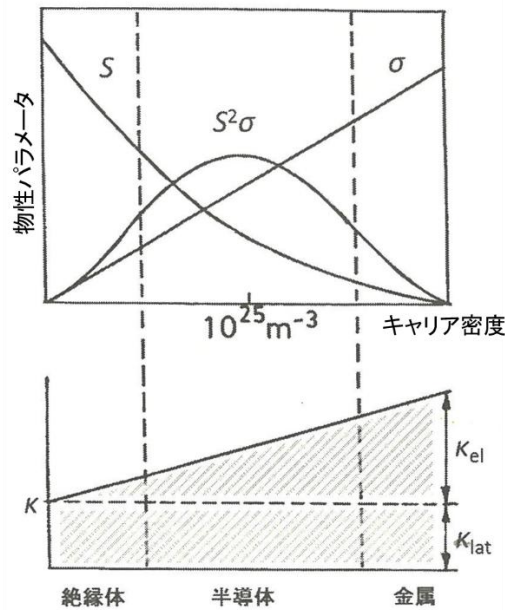


Fig. 1.4 ゼーベック係数、電気伝導率と電子熱伝導率の関係 [8]

等方的な格子熱伝導率 κ_{lat} は、緩和時間近似を用いて、次式で表される。

$$\kappa_{\text{lat}} = \frac{1}{3} C_v v l = \frac{1}{3} C_v v^2 \tau \quad (1.3)$$

C_v は格子定積比熱、 v はフォノンの平均群速度、 l はフォノンの平均自由行程、 τ は緩和時間である。これらの因子のうち、 C_v は熱電材料の応用温度領域では、約 $3nk_B$ に固定される。ゆえに κ_{lat} を低減させるためには、平均群速度を小さくするか、緩和時間を短くする必要がある。

κ_{lat} を低減させるために二つの材料設計指針がある。一つは、材料の固有 κ_{lat} が小さいものを探ること；もう一つは、材料中のフォノンを効率的に散乱させることである。前者では、結晶対称性が高いもの、もしくは重元素から構成され、単位格子内の原子数が多いことが考えられる。高い結晶対称性から、フェルミ準位近傍のバンドの縮退数が大きくなり、より高い出力因子(Power

factor, $PF = S^2\sigma$)が期待できる [9]. また, フォノン分散曲線が全体的に低エネルギー側にあることで, 低エネルギー側にも光学フォノンが分布する. それにより, 低い群速度を持つ音響フォノンが期待できる [10]. 例えば, 複雑な結晶構造を有するジントル相化合物は極めて低い κ_{lat} を示すため, 新規熱電材料として多く研究されている [11-17]. Yb ベースのジントル相化合物 $\text{Yb}_9\text{Mn}_{4.2}\text{Sb}_9$ は, 温度に依存せず, 極めて低い格子熱伝導率($\kappa_{\text{lat}} < 0.4 \text{ W/mK}$)を有するため, 高温で有望な無次元性能指数($ZT = 0.7 @ 950 \text{ K}$)が示され, 新規熱電材料として期待されている. この試料の低い κ_{lat} を示す理由として, プリミティブセルに 44 個の原子があることだけでなく, Mn サイトの大きな無秩序性も考えられる.

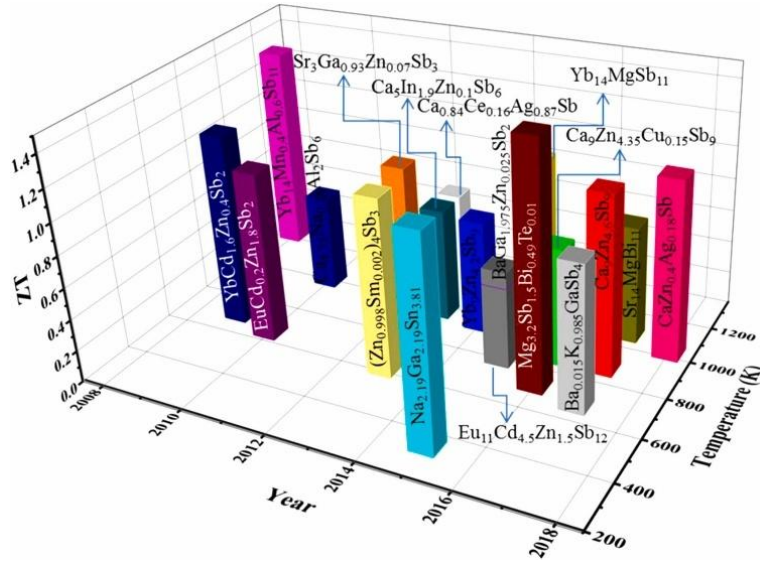


Fig. 1.5 ジントル相をベースにした熱電材料の開発進捗 [18]

一方, 材料中のフォノンを効率的に散乱させるためには, 現存熱電材料の合金化やナノ構造の導入などがよく行われている. 合金散乱の場合, フォノンの緩和時間 τ_{alloy} は振動数の 4 乗に比例し, 原子質量にも関係がある [19-20]. いわゆる

$$\tau_{\text{alloy}} \propto \Gamma \omega^4, \Gamma \equiv \sum_i c_i \left(\frac{M_i - \bar{M}}{\bar{M}} \right), \bar{M} \equiv \sum_i c_i M_i \quad (1.4)$$

である. ここで, $\bar{M}$ は平均質量であり, c_i は質量 M_i の原子濃度である. つまり, 母体中に質量数の差が大きい原子が置換されることにより, フォノン緩和時間の短縮, そして格子熱伝導率の低減効果が期待できる. 一方, 粒界散乱の場合, フォノンの緩和時間 τ_{boundary} を粒径 L とフォノンの群速度 v_s で表すと,

$$\tau_{\text{boundary}} = L/v_s \quad (1.5)$$

が得られる。つまり、粒径を小さくすることで、格子熱伝導率の減少も可能である。

典型的な熱電材料 Bi_2Te_3 では、合金化など点欠陥を作り、フォノンを有効に散乱させること、または低次元化にすることによって性能向上を図る [21-22]。Kim ら[23]は、液相圧縮によって低エネルギー粒界に形成された高密度転位配列は、中周波数フォノンを効果的に散乱させることにより、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ の熱伝導率を大幅に低減し、最終的に 320 K において $ZT \approx 1.86 \pm 0.15$ が得られた。一方で、バルク材料にナノ構造を導入することで、フォノンの散乱確率が増大し、熱伝導率の低減が期待できる[24]。Balandin ら[25]は、2 つのポリマーの間に挟まれた Bi_2Te_3 に対してシミュレーションを行った結果、フォノンの閉じ込めに伴い、フォノン群速度の低下と分散の変化によって格子熱伝導率が大幅に低下し、 ZT がバルク試料より 2 倍以上大きくなった (量子井戸 $W = 90 \sim 300 \text{ \AA}$)。

1.4 熱電材料マイクロ計測の現状

1.3 に述べたように、熱電材料にナノ構造を導入することにより、試料の格子熱伝導率が飛躍的に低減している一方、マイクロ領域における熱輸送現象、特に熱電材料中のフォノン散乱機構がより複雑となる。ゆえに微小領域における熱散逸過程を正しく理解する必要があり、マイクロ領域またはナノスケールにおいて高度な専門計測技術が求められている。本節では、最近の熱電材料の計測技術をまとめて説明し、マイクロ領域におけるフォノン物性の調査の重要性を示す。

1. パルス光加熱サーモフレクタンス法

パルス光加熱サーモフレクタンス法 (Light Pulse Heating Thermoreflectance Method) とは、数 nm の極薄膜から数 μm の積層まで、幅広い試料に対してパルスレーザーで瞬間的に加熱し、パルス光の反射強度を測定し、その表面/裏面の温度変化率を得ることにより、膜厚方向の熱拡散率や界面熱抵抗などの熱物性を測定する手法である。Eesley [26] と Paddock [27] が初めてパルス光加熱サーモフレクタンス法を用い、100~400 nm のニッケル薄膜や鉄薄膜の熱拡散率の測定に成功した。金属薄膜だけでなく、透光性のあるセラミックスや有機物質の薄膜に対しても測定ができ、薄膜材料の熱物性評価に強力な手法である。

2. 3ω 法

Fig. 1.6 に示すように、薄膜試料の上に金属細線を貼り付けて、細線に交流電流を印加し、周波数を変化させながら電圧を測定することで、試料の熱伝導率を測定することができる [28]。試料上の金属細線は真空蒸着法などによって作製でき、それが温度センサーとヒータの役割を同時に担うことから、基板上の薄膜熱電材料の熱伝導率を測定できる。「 3ω 」とは、入力端の交流電流の角周波数 ω に対して、出力端の電圧の 3ω 振動成分を表す。薄膜試料の熱伝導率 κ は、次式で得られる [29]。

$$\kappa = \frac{P}{l} \frac{d_F}{2b(\Delta T_S - \Delta T_R)}$$

ここで、 P/l は細線の単位長さにおけるジュール熱、 d_F は薄膜試料の膜厚、 $2b$ は金属細線の幅である。 ΔT_S と ΔT_R はそれぞれ基板上薄膜試料がある場合と基板のみの場合の温度上昇である。この手法を用いて、 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 熱電微粒子凝集体 [30] や MnSi_2 系リボン状試料 [31] の熱伝導率の測定に成功し、マイクロオーダーでの熱計測に有力な手法であることを示された。

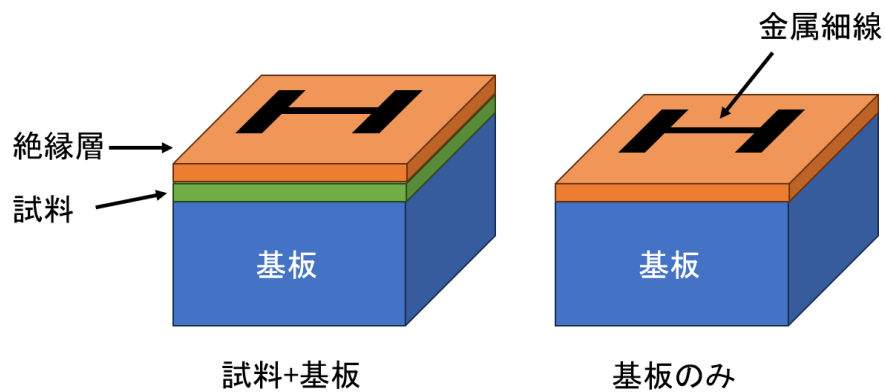


Fig. 1.6 3ω 法による薄膜試料の熱伝導率測定のセットアップ

現状では、熱電材料に対して、熱拡散率、熱浸透率や界面熱抵抗など巨視的な熱輸送特性に関する研究が盛んに行われているが、直接フォノンの物性や散乱過程の調査については、第一原理格子動力学計算などの理論的な研究が大部分を占めており、マイクロ領域のフォノン計測による研究は希少である。そこで本研究では、マイクロ領域におけるフォノンを直接測定できるラマン散乱分光法に着目し、ファンデルワールス層状結晶をはじめ、多くの熱電材料中のフォノン熱分布や散乱過程などの物性を評価することを試みた。

1.5 本研究の目的と位置づけ

IoT センサーの電源として熱電発電技術が提唱されているが、現在では熱伝導率低減の実現、そして熱電材料のさらなる性能向上が課題となっている。また、実用化熱電材料のマクロな熱電物性の計測技術が飛躍的に進歩している一方、低熱伝導率の要因であるフォノンの物性や散乱過程の調査については、第一原理格子動力学計算などの理論的な研究が大部分を占めており、実験により直接に測定した研究は少なく、不明瞭なことが多い。最近では、従来は固体中熱伝導に貢献しないと考えられていた光学フォノン¹は、光学フォノン-音響フォノン散乱過程を介して熱伝導に影響を与える、もしくは低次元材料では熱伝導率に直接的に寄与することも主張されている[32-34]。したがって、マイクロオーダーにおける半導体中のフォノン物性を実験的に評価することが非常に重要であり、新たなフォノン計測技術の開発への期待が高まっている。

上記のような背景に鑑み、本研究はラマン散乱分光法を駆使し、フォノン散乱過程における光学フォノンの寿命、フォノンの非調和性を測定し、新たな熱電材料に対するフォノンの評価手法を確立し、第一原理計算の結果を検証することに位置づける。本研究で用いた手法は、固体中エネルギーの緩和やフォノンの非調和振動についての調査手法を構築し、それを通じて半導体中の熱輸送を制御することで、低い熱伝導率を持つ熱電材料の開発に貢献することを目的とする。

本研究は、ラマン散乱分光法によるマイクロオーダーにおける光学フォノンの挙動に着目し、以下の各項を検討した。

1. ファンデルワールス層状結晶におけるエネルギー緩和過程の考察
2. 典型的な熱電材料 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の非調和振動の評価
3. 新規熱電材料鎖状リン化物 Ag_3SnP_7 のラマン分光測定

まず、ファンデルワールス層状結晶に対して格子温度(ラマンシフトから求めた温度)と光学フォノン温度(ラマンピークの強度比から求めた温度)を独立に測定し、光学フォノンから格子系へのエネルギー緩和過程を実験的に考察する。次に、上述の結果に基づき、実用化されている熱電材料である Sb_2Te_3 と $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のフォノンの挙動を調査し、非調和振動の評価を行う。そして、低熱伝導率を有する新規熱電材料 Ag_3SnP_7 のラマンスペクトルを測定し、低エネルギー側の格子振動モードについて高次の非調和振動を実験的に明らかにする。

1.6 本論文の構成

本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章では、エネルギーハーベスティング技術の必要性を述べ、熱電変換技術と高性能熱電材料の創製について紹介した。そして、熱電材料の性能向上に伴いフォノンの挙動を正確に把握することが重要であることを示し、本研究の目的と位置づけを述べた。

第 2 章では、格子振動の調和近似モデルをはじめ、非調和効果などについてのフォノンの理論の概要をまとめた。また、本研究の主な研究手法となるラマン散乱分光法の原理を述べ、さらに第一原理計算によるラマンスペクトルの計算原理も含めて説明した。

第 3 章では、典型的なファンデルワールス層状結晶に対して、ストークス散乱とアンチストークス散乱の強度比から光学フォノン温度を求め、高温での測定温度の異常について議論した。第 3.1 と 3.2 章の結果および考察は刊行論文「Characterization of local nonequilibrium phonons in bulk MoS₂ probed by temperature-dependent Raman scattering」において発表済である。

第 4 章では、テルライド系熱電材料のラマンスペクトルを測定し、フォノン非調和項の評価を中心に評価した。第 4.2, 4.4 と 4.5 章の内容は刊行論文「Investigation of lattice anharmonicity in Se-doped Bi₂Te₃ via temperature-dependent Raman spectroscopy」に基づいている。

第 5 章では、低熱伝導率を有する新規熱電材料 Ag₃SnP₇ のラマンスペクトルの測定結果を報告して、Quantum Espresso による第一原理計算結果と比較することにより、当該材料のラマン活性の振動モードを説明する。その後、低熱伝導率の要因であるフォノンの非調和振動についてラマン分光法を用いて実験的に明らかにする。

第 6 章では、本研究の結果の総括を示し、フォノン物性やフォノン非調和振動の評価に関する今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] 文部科学省 科学技術・学術政策局研究開発戦略課, 科学技術・イノベーション白書, pp.2 (2021).
- [2] 総務省, 製造現場におけるローカル5G等の導入ガイドライン(2021),
https://www.soumu.go.jp/main_content/000760634.pdf
- [3] 総務省, 情報通信白書 第3章関連データ, pp.111 (2022).
- [4] 経済産業省 資源エネルギー庁, エネルギー需給実績速報(2020).
- [5] JST 未来社会創造事業, B2C PROJECT(2021), <https://b2c-project.jp/project>.
- [6] 梶川武信, 佐野精二郎, 守本 純 監修, 熱電変換システム技術総覧, 東京, リアライズ理工センター, p9 (2004).
- [7] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), 産業分野の排熱実態調査報告書 (2019). <https://www.nedo.go.jp/content/100957934.pdf>
- [8] 黒崎健 等, 熱電変換材料 実用・活用を目指した設計と開発, 東京, 情報機構, p6 (2014).
- [9] F. J. DiSalvo, Science **285**, 703 (1999).
- [10] M. V. Simkin, G. D. Mahan, Phys. Rev. Lett. **84**, 927(2000).
- [11] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, and G. J. Snyder, Dalton Trans. **2007**, 2099 (2007).
- [12] S. M. Kauzlarich, Chem. Mater. **35**, 7355 (2023).
- [13] C. Chen, W. Xue, S. Li, Z. Zhang, X. Li, X. Wang, Y. Liu, J. Sui, X. Liu, F. Cao, Z. Ren, C. Chu, Y. Wang, Q. Zhang, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **116**, 2831 (2019).
- [14] S. K. Bux, A. Zevakink, O. Janka, D. Uhl, S. Kauzlarich, J. G. Snyder, and J. Fleurial, J. Mater. Chem. A, **2**, 215(2014).
- [15] J. Shuai, H. Geng, Y. Lan, Z. Zhu, C. Wang, Z. Liu, J. Bao, C. Chu, J. Sui, and Z. Ren, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **113**, 4125 (2016).
- [16] E. S. Toberer, A. F. May, G.J. Snyder, Chem. Mater. **22**, 624 (2010).
- [17] J. Shuai, J. Mao, S. Song, Q. Zhang, G. Chen, and Z. Ren, Mater. Today Phys. **1**,74 (2017).
- [18] K. Liu, S. Xia, J. Solid State Chem. **270**, 252 (2019).
- [19] 文献[6], p12.
- [20] P. G. Klemens, Proc. Phys. Soc. A **68**, 1113 (1955).

- [21] H. J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity, Berlin, Springer (2016).
- [22] M. M. Rojo, B. Abad, C. V. Manzano, P. Torres, X. Cartoixà, F. X. Alvarezb and M. M. Gonzalez, *Nanoscale* **9**, 6741 (2017).
- [23] S. I. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, G. J. Snyder and S. W. Kim, *Science* **348**, 109 (2015).
- [24] H. Alam, S. Ramakrishna, *Nano Energy* **2**, 190 (2013).
- [25] A. Balandin, K. L. Wang, *J. Appl. Phys.* **84**, 6149(1998).
- [26] G. L. Eesley, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2140 (1983).
- [27] C. A. Paddock, and G. L. Eesley, *J. Appl. Phys.* **60**, 285 (1986).
- [28] D. G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 802 (1990).
- [29] 西野 俊佑, 北陸先端科学技術大学院大学博士論文 (2016).
- [30] S. Nishino, M. Koyano, K. Suekuni, and K. Ohdaira, *J. Electron. Mater.* **43**, 2151 (2014).
- [31] S. Nishino, K. Ohdaira, M. Miyata, M. Koyano, and T. Takeuchi, *J. Electron. Mater.* **45**, 1821 (2016).
- [32] Z. Cao, and X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 052102 (2019).
- [33] T. Feng, L. Lindsay, and X. Ruan, *Phys. Rev. B* **96**, 161201(R) (2017).
- [34] O. Hellman, and D. A. Broido, *Phys. Rev. B* **90**, 134309 (2015).

第2章 フォノンの理論とフォノン評価技術

2.1 フォノンの理論

2.1.1 格子振動と調和近似

結晶中の原子は、平衡位置の周りに熱振動をしている。原子の平衡位置をブラベー格子点 $\mathbf{R}$ とし、原子間距離に比べてはるかに小さいと仮定すると、任意の瞬間で原子実際位置は

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad (2.1)$$

と表される。ただし、 $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ は原子が平衡位置からのずれである。原子が平衡位置に固定される場合、結晶の全ポテンシャルは原子と原子との間のポテンシャルの総和と考えられることから、

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \quad (2.2)$$

である。実際、格子点 $\mathbf{R}_n$ と $\mathbf{R}_m$ にそれぞれ $\mathbf{u}(\mathbf{R}_n)$ と $\mathbf{u}(\mathbf{R}_m)$ の変位があるため、 U を平衡値の周りにテーラー展開を行う。式(2.2)により、

$$\begin{aligned} U = & \frac{1}{2} \sum_{n,m} \Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) + \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\mathbf{u}(\mathbf{R}_n) - \mathbf{u}(\mathbf{R}_m)) \cdot \nabla \Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{n,m} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}_n) - \mathbf{u}(\mathbf{R}_m)) \cdot \nabla]^2 \Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) + O(u^3) \end{aligned} \quad (2.3)$$

と書くことができる [1]。 $O(u^3)$ は展開の3次や4次などの高次項であり、微小量と考える。平衡状態において原子に働く正味の力がゼロの要請から、式(2.3)の右辺の第二項では

$$\frac{1}{2} \sum_{n,m} \nabla \Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = 0 \quad (2.4)$$

である。また、3次以上の高次項を無視して、2次の項までとると、「調和近似」と呼び、調和振動子モデルとして取扱うことが可能である。したがって、エネルギーは

$$U = U^{eq} + U^{harm} \quad (2.5)$$

だけ残る。 U^{eq} は単に定数で、多くの場合は無視されている。 U^{harm} はより一般的な形で

$$\begin{aligned} U^{harm} = & \frac{1}{4} \sum_{n,m} \sum_{i,\sigma=x,y,z} \Phi_{i\sigma}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \mathbf{u}_i(\mathbf{R}_n) \mathbf{u}_\sigma(\mathbf{R}_m) \\ \Phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = & \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_\sigma} \end{aligned} \quad (2.6)$$

と書ける。 $\Phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ は結合係数である。一方、調和近似の U について3次と4次の補正は非調和項として知られており、固体の熱膨張や熱伝導などの非調和効果に非常に重要である。これについて

ては 2.1.5 で説明する.

2.1.2 1 原子系 1 次元格子モデル

格子振動は調和振動子と考えるのが良いため, 各原子はバネで連成され, 全体的に波動となるような古典的モデルを用いる [2]. まず, N 個の質量が m の原子が一直線につながっているモデルを考える (Fig. 2.1). n 番目の原子の運動方程式は

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u(x_n, t)}{dt^2} &= -K[u(x_n, t) - u(x_{n-1}, t)] + K[u(x_{n+1}, t) - u(x_n, t)] \\ &= K[u(x_{n+1}, t) + u(x_{n-1}, t) - 2u(x_n, t)] \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる. ここで, K は原子間の力定数である. 式(2.7)の一般解は,

$$u(x_n, t) = u_0 \exp[i(qna - \omega t)] \quad (2.8)$$

と与えられる. u_0 は振幅, ω は角周波数, q は波数である. 式(2.8)を式(2.7)に代入し, 角周波数と波数の関係は以下となり,

$$\omega = \sqrt{\frac{4K}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|, \quad (2.9)$$

この関係を格子振動 (いわゆるフォノン) の分散関係という. Fig. 1.2 に 1 原子 1 次元振動モデルのフォノン分散関係を示し, このような $\omega - k$ 関係を表す曲線は分枝またはブランチという. 短波長側に対応する波数 $q = 2\pi/2a = \pi/a$ では, フォノン角周波数 ω は $\sqrt{K/m}$ に決まる. 一方, 長波長側 ($q \rightarrow 0$) において, $\sin x \sim x$ の近似を用いると, 式(2.9)は

$$\omega = \sqrt{\frac{4K}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \sim a \sqrt{\frac{K}{m}} |q| = v|q| \quad (2.10)$$

となり, ω と q は近似的に直線関係を示す. これに基づいて, 群速度を $v_g = d\omega/dq$ で定義される.

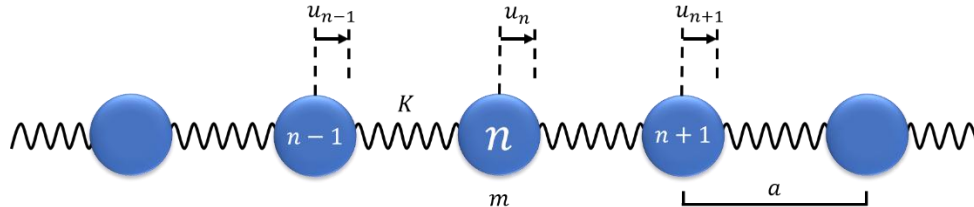


Fig. 2.1 1 原子 1 次元格子モデル

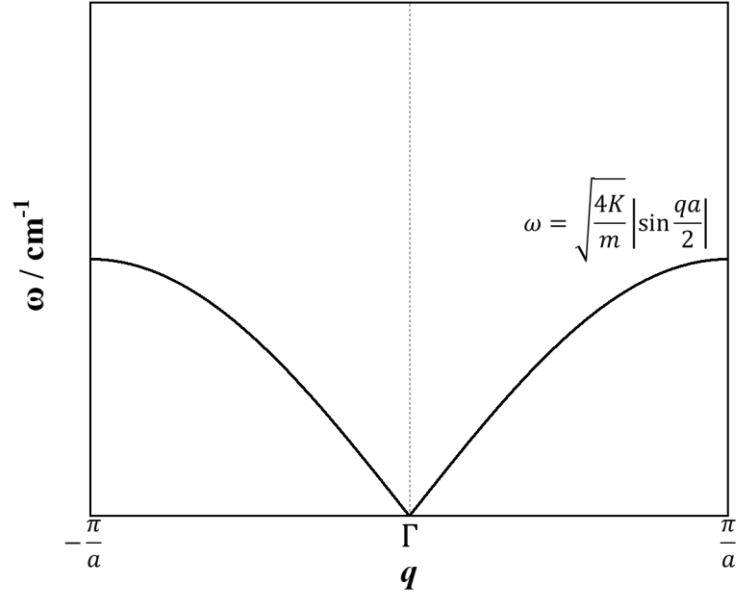


Fig. 2.2 $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ におけるフォノン分散関係

2.1.3 2 原子系 1 次元格子モデル

次に、結晶に含まれる原子が複数種類である場合は、簡単のため、質量 m と M を有する 2 原子 1 次元モデルを考える (Fig. 2.3) [3]. 原子 1, 原子 2 の変位をそれぞれ $u_1(x_n)$, $u_2(x_n)$ とし、原子の運動方程式は、式(2.7)と同様に、

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_1(x_n)}{dt^2} &= K[u_2(x_n) + u_2(x_{n-1}) - 2u_1(x_n)] \\ M \frac{d^2 u_2(x_n)}{dt^2} &= K[u_1(x_{n+1}) + u_1(x_n) - 2u_2(x_n)] \end{aligned} \quad (2.11)$$

となる。ここも調和振動の一般解を考える。

$$\begin{aligned} u_1(x_n) &= u_{10} \exp[i(qna - \omega t)] \\ u_2(x_n) &= u_{20} \exp[i(qna - \omega t)] \end{aligned} \quad (2.12)$$

これを式(2.11)に代入すると、 u_{10} と u_{20} に関する連立方程式は以下になる。

$$\begin{aligned} -\omega^2 m u_{10} &= K(1 + \exp(-iqa))u_{20} - 2Ku_{10} \\ -\omega^2 M u_{20} &= K(1 + \exp(iqa))u_{10} - 2Ku_{20} \end{aligned} \quad (2.13)$$

分散関係を得るために、係数の行列式は

$$\begin{vmatrix} 2K - m\omega^2 & -K(1 + \exp(-iqa)) \\ -K(1 + \exp(iqa)) & 2K - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.14)$$

と書く. u_{10} と u_{20} は0でないかつ有意な解を得るため, $\text{Det}=0$ である. 式(2.14)を解くと,

$$\omega^2 = K \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm K \left(\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2 \frac{qa}{2} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

が得られる. 式(2.15)のフォノン分散関係を Fig. 2.4 に示しており, 2本の曲線が現れる. 波数 $q = 0$ において, $\omega = 0$ を通る曲線は音波のような振動姿態に相当するため音響モード(Acoustic mode), もう一本の曲線は電磁波と相互作用することができるため光学モード(Optical mode)と呼ばれる.

3次元結晶へ拡張する場合, 格子振動は鎖の長さ方向に沿った縦波(Longitudinal wave)だけでなく, それと垂直方向の2個の横波(Transverse wave)が加わる. それぞれの頭文字を使用し, TO, LO, TA, LA で略称する. このように三つの方向に原子変位が存在するため, ユニットセル内に N 個の原子から構成されるときに $3N$ 個の振動モードがある. そのうち, 3 個が音響モードで, 残り $3(N-1)$ 個が光学モードである.

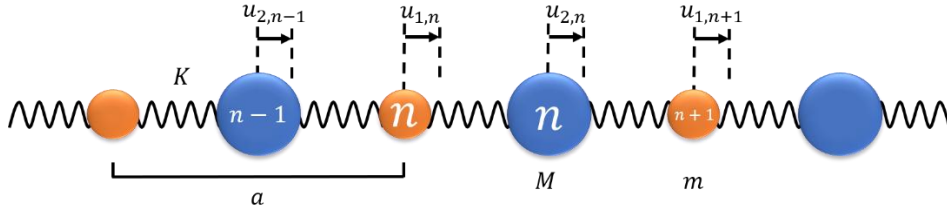


Fig. 2.3 2 原子 1 次元格子モデル

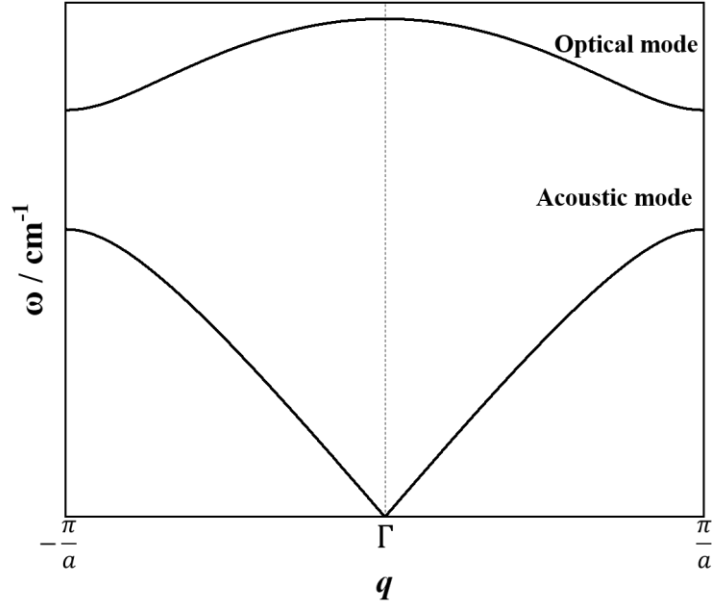


Fig. 2.4 2 個異なる原子の場合のフォノン分散関係

2.1.4 格子振動の量子化

格子振動のエネルギーは量子化されることで、固体の比熱を説明するのに妥当である。波数 k 、周波数 ω を持つ分枝 s の基準振動のエネルギー総和は

$$E = \sum_{ks} \left(n_{ks} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \quad (2.16)$$

で表される [4]。ここで n_{ks} は基準振動の量子数で、整数をとる。すなわち、波数 k を持つ分枝 s の n_{ks} 個フォノンが結晶中に存在する。 $n_{ks} = 0$ の場合、エネルギーは $\hbar \omega_s/2$ が残り、零点振動と呼ばれる。

調和近似における結晶では、式(2.16)を用いるのが有効であるが、フォノンと外部電磁場との相互作用またはフォノン間の相互作用を考える場合、量子数 n_{ks} が変化するため、生成消滅演算子を用いた原子変位 $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ を議論するのがよい。まず調和振動子の量子論では、消滅演算子 a や生成演算子 $a^\dagger$ を以下のように定義する：

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{ip}{m\omega} \right) \\ a^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{ip}{m\omega} \right) \end{aligned} \quad (2.17)$$

調和結晶の場合、式(2.17)に類似して、基準振動モードの量子数を 1 だけ減らすフォノン消滅演算子を

$$b_{ks} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \left[\sqrt{\frac{m\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right]; \quad (2.18)$$

量子数を 1 だけ増すフォノン生成演算子を

$$b_{ks}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \left[\sqrt{\frac{m\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right] \quad (2.19)$$

と定義する [5]. ただし、 $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$ は分枝 s の単位ベクトルである. 上記式から、原子変位を表す $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ も、演算子 b_{ks} と $b_{ks}^\dagger$ を用いて書ける:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{ks} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_s(\mathbf{k})}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) (b_{ks} + b_{-ks}^\dagger). \quad (2.20)$$

結晶の非調和効果を考慮し、式(2.3)にポテンシャルにおける高次項を繰り込むとき、各高次項に $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ を含むから(式(2.6)に参照)、生成消滅演算子を用いて式(2.20)で表すことができる. その項は例えば m 個の b_{ks} と $n-m$ 個の $b_{ks}^\dagger$ を含む積の 1 次結合からなる. 各積はフォノン占有数の一定の組によって、 $\mathbf{k}_1 s_1, \dots, \mathbf{k}_m s_m$ のときは一つ減少し、 $\mathbf{k}_{m+1} s_{m+1}, \dots, \mathbf{k}_n s_n$ のとき一つ増加する以外すべてのほかの n_{ks} は不変である. したがって、 n 次の非調和項はまさに n 個のフォノンの生成・消滅である [6].

2.1.5 フォノンの非調和効果

完全調和な結晶ではフォノンの振動数は体積変化によって影響されず、フォノン状態も定常状態である. したがって、式(2.3)のポテンシャルの展開式では 3 次または 4 次とそれ以上の非調和項を取り入れなければならない. 本節では、結晶の熱膨張やフォノン-フォノン散乱の 2 つ重要な非調和効果について記述する.

(1) 熱膨張とグリユナイゼンパラメータ

現実的結晶は一定の圧力で温度とともに体積が変化する. 試料の長さを l とし、線膨張係数 α を

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_P \quad (2.21)$$

で定義する. 等方的な物質に対しては体積膨張係数 $\alpha_V = 3\alpha$ であるが、異方性のある結晶、例え

ば六方晶(Hexagonal)では

$$\alpha_V = 2\alpha_a + \alpha_c \quad (2.22)$$

となる. α_a と α_c はそれぞれ a 軸方向や c 軸方向の線膨張係数である. 圧力 $P = -(\partial F/\partial V)_T$ から α を導出することも可能である. まず, 調和振動子の自由エネルギー F は分配関数 Z と式(2.16)を用いて,

$$F = \Phi_0 + \frac{1}{2}\hbar\omega + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \quad (2.23)$$

となる. この式から, 調和振動子では体積変化によって自由エネルギーに影響しないことがわかる. 次に, 非調和項の影響も入れて考える. 平衡位置を a_0 , 振動子の位置の時間平均を a にする. 非調和項の補正を入れて, 平衡位置のまわりに展開すると

$$\Phi_0 = \Phi_0(a_0) + \frac{1}{2}k(a - a_0)^2 \quad (2.24)$$

$$F = F(a_0) + \left. \frac{\partial F}{\partial a} \right|_{a=a_0} (a - a_0)$$

を書ける. ここで, k はばね定数である. 式(2.23)および圧力と自由エネルギーの関係式から,

$$k(a - a_0) + \frac{1}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial a} \varepsilon(\omega, T) = 0 \quad (2.25)$$

となる. 式(2.26)から, 平均変位と振動子のエネルギーの間は比例関係であることがわかる. すなわち,

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \left(\frac{da}{dT} \right)_P = - \frac{1}{a_0^2 k} \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln a} \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon(\omega, T) \quad (2.26)$$

が得られる. 上記式を 3 次元へ拡張し, すべてのフォノン分枝($\mathbf{k}, s$)について和をとると,

$$\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = \frac{1}{BV} \sum_{\mathbf{k}, s} - \frac{\partial \ln \omega(\mathbf{k}, s)}{\partial \ln V} \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon(\omega, T) \quad (2.27)$$

となる. ここで, $a_0^2 k$ の代わりに BV を用いた. B は体積弾性率(Bulk modulus)であり, $B = -V(\partial P/\partial V)_T$ と定義した. 波数 $\mathbf{k}$ を持つフォノン分枝 s のグリュナイゼンパラメータを次のように定義する.

$$\gamma_{ks} = - \frac{\partial \ln \omega(\mathbf{k}, s)}{\partial \ln V} \quad (2.28)$$

これは, 格子振動が調和振動からのずれを表す数であり, 典型的な平均値は約 2 である. グリュナイゼンパラメータを用いて, 体積膨張係数と比熱の関係は, 以下のように書ける.

$$\alpha_V = \frac{\gamma}{BV} C_V \quad (2.29)$$

この比例関係は、等方的な結晶に対しては問題なく使用できるが、異方性が強い結晶では困難である。例えば、テルルやグラフェンなどのある六方晶では、c 軸に平行となる方向や垂直方向の線膨張係数が異なり、符号反転する場合もある [7,8]。

(2)フォノン-フォノン散乱

完全な調和結晶において、フォノンは定常状態となり、いわゆるフォノンの分布は時間変化に依存しないため、フォノンに担う熱は永遠に流れ続ける。つまり、調和結晶では熱伝導率は無限大である。しかしながら、現実の結晶では、以下の理由で有限の熱伝導率を持つ：

1. 周期性の不完全性。格子欠陥、不純物や同位元素など、結晶構造の周期性を乱れ、それらはフォノンの散乱中心として存在する。
2. あらゆる試料では表面がある。
3. フォノンの非調和性。仮に無限大で完全周期性を持つ結晶が存在しても、結晶の全ポテンシャルにおいては高次の非調和項が無視できず、本質的にフォノンの分布は時間の経過とともに変化するはずである。

上記のこと、特に 3.フォノンの非調和性が客観的に存在することから、原理的に熱伝導率無限大の結晶を作るのが不可能である。2.1.4 節に論じた通り、フォノンの高次の非調和項を議論するとき、フォノンの生成・消滅が起こるものと見なし、結晶の全ポテンシャルについて n 次の非調和項は調和的ハミルトニアンの中の固有状態の間にフォノンの占有数がちょうど n 個変化するような遷移を引き起こすが示される。具体的にいうと、3 次の非調和項を考える場合、次のような遷移が挙げられる (Fig. 2.5(a))。

・フォノン占有数は $n_{ks} \rightarrow n_{ks} - 1$, $n_{k's'} \rightarrow n_{k's'} - 1$, $n_{k''s''} \rightarrow n_{k''s''} + 1$ の過程。つまり、波数 k , k' を持つブランチ s , s' のフォノンが融合し、新たな $k''s''$ のフォノンが生成する過程である。

・フォノン占有数は $n_{ks} \rightarrow n_{ks} - 1$, $n_{k's'} \rightarrow n_{k's'} + 1$, $n_{k''s''} \rightarrow n_{k''s''} + 1$ の過程。つまり、波数 k , k' を持つブランチ s のフォノンが $k's'$, $k''s''$ の二つのフォノンに崩壊する過程である。

そのほか、3 フォノンを同時に生成または崩壊する過程はエネルギー保存則によって禁じられる。同様に、4 フォノン過程は、Fig. 2.5 の(b)と(c)に示すように、1 つのフォノンを 3 つに崩壊する過程、3 つのフォノンによって 1 つのフォノンが生成する過程または 2 つのフォノンが別の 2 つのフォノン

に置換する過程が考えられる.

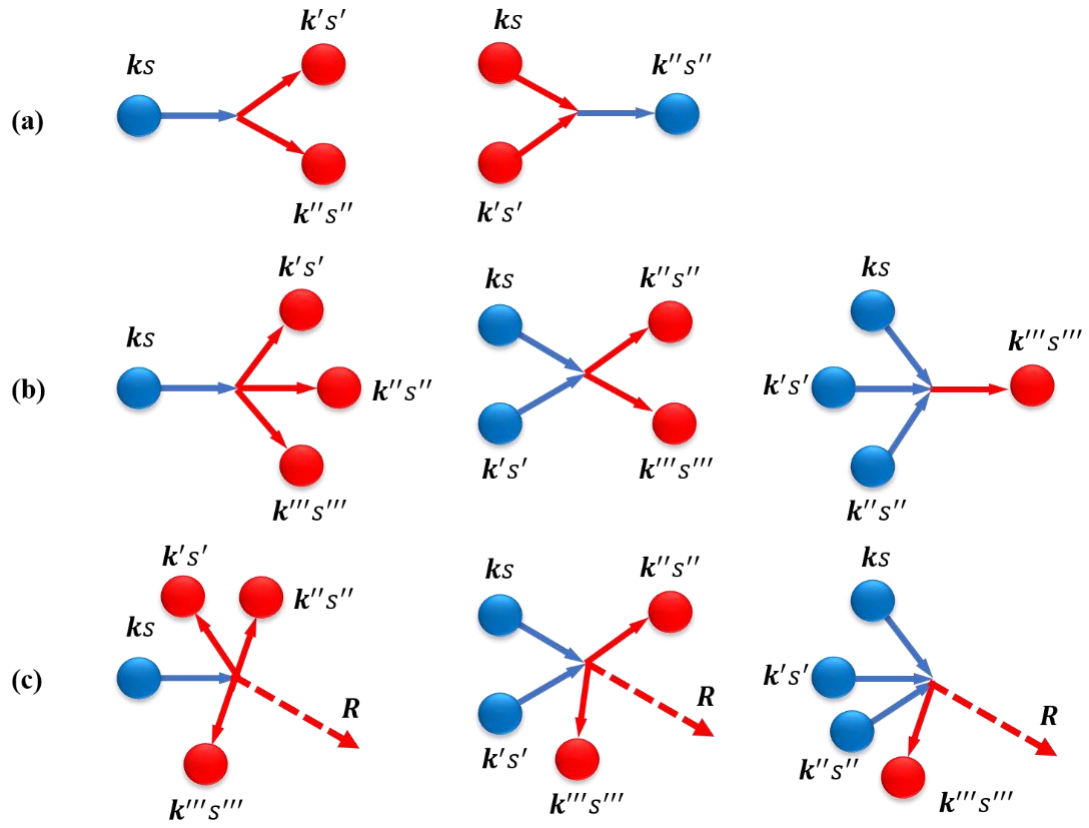


Fig. 2.5 フォノン-フォノン散乱過程 (a) 3 フォノン散乱 (b) 4フォノン散乱の N 過程($R = 0$) (c) 4フォノン散乱の U 過程($R \neq 0$)

このようなフォノン間相互作用過程においては、運動量とエネルギー保存則が成り立つので、

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' + \mathbf{k}''' + \mathbf{R} \\ \hbar\omega_1 &= \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3 + \hbar\omega_4 \end{aligned} \quad (2.30)$$

が得られる。ここで、 $\mathbf{R}$ は逆格子ベクトルである。 $\mathbf{R} = 0$ のとき、フォノン間相互作用過程ではフォノンの全運動量が保存するので、熱流はこの過程によって乱されず、結局熱抵抗への寄与が 0 である。これは、いわゆる N 過程 (Normal process) である。一方、 $\mathbf{R} \neq 0$ の場合、相互作用前後のフォノンの運動量はちょうど逆格子ベクトルだけ違っており、熱流の逆流が生じる。これは、ウムクラップ散乱 (Umklapp process) または U 過程と呼ばれる。したがって、U 過程によって熱流が妨げられて、試料が有限の熱伝導率を持つ。

2.1.6 フォノン物性の調査手法

本節では、フォノン物性を調査するのによく使われている三つの手法を説明し、それらの手法の比較を行う。

1. 中性子非弾性散乱法

ブリュアンゾーン全領域のフォノン物性を調査する重要な手法として、中性子非弾性散乱法 (Inelastic Neutron Scattering, INS) があげられる。固体中の原子核が中性子を散乱させ、散乱された中性子のエネルギーや運動量の変化を測定することで、広い波数領域でのフォノンの分散関係を得ることが可能である。しかしながら、中性子を用いたフォノン物性の測定には、大型施設でしか実験できないことや 100 mm³ 程度の大きな単結晶試料が必要であることなど、いくつかの困難が存在する。

2. X 線非弾性散乱法

中性子の代わりに X 線を線源にすると、より高エネルギー分解能の測定が可能となる。それが X 線非弾性散乱法 (Inelastic X-ray Scattering, IXS) である。中性子非弾性散乱と比較して、X 線非弾性散乱法は非常に小さな試料 (10² μm) でも測定できる一方、エネルギー分解能が 1 meV (=8.0 cm⁻¹) 以上であり、線幅からフォノンの緩和時間を正確に測定することが困難である。

3. ラマン散乱分光法

ラマン散乱分光法 (Raman spectroscopy) は物質に光 (紫外～可視光) を照射し、散乱された非弾性散乱光のエネルギーを測定することで、固体中のフォノンなどの素励起エネルギーを測定することが可能である。ラマン散乱分光法は高空間分解能 (1 μm) や高エネルギー分解能 (<1 cm⁻¹) を

持つことで、マイクロ領域でフォノン物性の高精度測定には最適な計測技術だと考えられる。しかしながら、後述の 2.2.2 節に示すように、測定できるフォノンは Γ 点のみであり、フォノン分散関係を測定することが原理的に不可能である。

4. 上述方法の比較

Table I に各フォノン物性の測定手法の特徴をまとめる。本研究の対象は、マイクロ領域でのフォノン物性であり、本研究で調査するフォノンの非調和効果は、高エネルギー分解能が必要であるため、ラマン散乱分光法を用いた。

Table I. INS, IXS とラマン分光法の比較

	INS	IXS	Raman
線源	中性子	X 線	レーザー
空間分解能	100 mm ³	20-100 μ m	1 μ m
エネルギー分解能	数 meV	数 meV	<1 cm ⁻¹
測定時間	長い	長い	in-situ 可能
測定目標フォノン	すべて	すべて	Γ 点のみ

2.2 ラマン散乱分光法

2.2.1 ラマン散乱の理論

前述したように、本研究で注目するラマン散乱分光法は、高精度かつ非破壊で固体中の種々の素励起に関する情報を得る手法として、フォノン、マグノンやプラズモンなどの分析に非常に有用である。ラマン散乱は、物質に光を照射することで、入射光の波長と異なる散乱光が現れることであり、光の非弾性散乱に当てはまる。以下では、古典論に基づきラマン散乱の原理を述べる。

入射光の電場 $\mathbf{E}_{i\sigma}$ は、散乱体である結晶との相互作用により、双極子モーメント $\mathbf{P}_\rho$ を誘起する。

$$\mathbf{P}_\rho = \sum_{\sigma} \alpha_{\rho\sigma} \mathbf{E}_{i\sigma} \quad (\rho, \sigma = x, y, z) \quad (2.31)$$

$$\alpha_{\rho\sigma} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

と書く。 $\alpha_{\rho\sigma}$ は分極率テンソルであり、ラマン散乱テンソルともいう。入射光の電場ベクトルは以下のように表す。

$$\mathbf{E}_i = E_o \mathbf{e}_i e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i \mathbf{r})}$$

$$\mathbf{e}_i = \begin{pmatrix} e_{ix} \\ e_{iy} \\ e_{iz} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

ここで、 E_o 、 ω と $\mathbf{k}_i$ はそれぞれ入射光の電場の振幅、角振動数と波数である。 $\mathbf{e}_i$ は偏光の単位ベクトルである。

次に、振幅 Q_0 、角振動数 Ω を持つ原子の基準振動 u を考える。

$$\mathbf{Q}_u = Q_0 \mathbf{e}_u e^{i(\Omega t - \mathbf{q} \mathbf{r})} \quad (u = 1, 2, \dots) \quad (2.33)$$

分極率テンソル α は格子振動とともに振動するため、 α は原子の変位についてマクローリン展開を行い、1次項まで残すと次式となる。

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_u \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_u} \right)_0 \mathbf{Q}_u \quad (2.34)$$

$\alpha_{\rho\sigma}^0$ は原子の平衡位置における分極率である。上式を(2.31)と(2.33)に代入すると、次式になる。

$$\mathbf{P}_\rho = \sum_{\sigma} \left\{ \alpha_{\rho\sigma}^0 E_o \mathbf{e}_{i\sigma} e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i \mathbf{r})} + \sum_u \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_u} \right)_0 E_o \mathbf{e}_{i\sigma} Q_0 \mathbf{e}_u e^{i[(\omega \pm \Omega)t - (\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}) \mathbf{r}]} \right\} \quad (2.35)$$

式(2.35)を見ると、双極子モーメント $\mathbf{P}_\rho$ では、3種類の角振動数成分を持つ。第1項では入射光と同じ角振動数 ω を持つ成分があり、これは光の弾性散乱、いわゆるレイリー散乱過程に対応する。右辺の第2項は、 $\omega \pm \Omega$ の非弾性散乱の成分があり、入射光に1個のフォノンの吸収または放出に対応し、それぞれストークス散乱過程とアンチストークス散乱過程を呼ぶ。

続いて、双極子モーメント $\mathbf{P}_\rho$ から放射される電磁場のエネルギーPoynting vector は

$$\mathbf{S} = \frac{c\mathbf{R}}{4\pi R} |\mathbf{E}_s|^2 = \frac{c}{4\pi} \left\{ \frac{1}{c^2 R^3} \mathbf{R} \times (\mathbf{R} \times \ddot{\mathbf{P}}) \right\}^2 \quad (2.35)$$

となる。単位時間に単位立体角内に流れる散乱光エネルギーから全空間にわたって積分を行うと、散乱光の強度は次式となる。

$$I_s = R^2 \bar{S} = \sum_{\rho\sigma} \left[\omega^4 (\alpha_{\rho\sigma}^0)^2 E_0^2 + \sum_{u=1}^{3N} (\omega \pm \Omega)^4 \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_u} \right)_0^2 (e_{i\sigma} Q_0 e_u E_0)^2 \right] \quad (2.36)$$

すなわち、

$$I_s \propto (e_s \alpha_{\rho\sigma} e_i)^2 I_i \quad (2.37)$$

となる。 e_s, e_i はそれぞれ散乱光と入射光の偏光ベクトルである。

以上まとめると、散乱光の強度は入射光の強度 I_i 、ラマンテンソル $\alpha_{\rho\sigma}$ の二乗および散乱光の角振動数 $(\omega \pm \Omega)$ の四乗に比例することがわかる。また、原子振動の角振動数に対して、入射光の角振動数がはるかに大きい $(\omega \gg \Omega)$ であるため、散乱光の強度は入射光の角振動数に決まる。したがって、入射光の波長が短いほど散乱光の強度が強くなる。

量子力学的にラマン散乱を取り扱う。ラマン散乱は、結晶中のキャリアは励起光を作用したのち、格子との相互作用により、フォノンを生成または消滅する過程を考える。図 2.5 にレイリー散乱とラマン散乱過程のダイアグラムを示す。系全体の始状態 $|g\rangle$ と終状態 $|a\rangle$ は

$$\begin{aligned} |g\rangle &= |m\rangle | \dots, n_{\mathbf{k}_i, e_i}, n_{\mathbf{k}_s, e_s}, \dots \rangle \\ |a\rangle &= |n\rangle | \dots, n_{\mathbf{k}_i, e_i} - 1, n_{\mathbf{k}_s, e_s} + 1, \dots \rangle \end{aligned} \quad (2.38)$$

であり、さらに2つの中間状態 $|i_1\rangle$ と $|i_2\rangle$ を導入する。

$$\begin{aligned} |i_1\rangle &= |e\rangle | \dots, n_{\mathbf{k}_i, e_i} - 1, n_{\mathbf{k}_s, e_s}, \dots \rangle \\ |i_2\rangle &= |e\rangle | \dots, n_{\mathbf{k}_i, e_i}, n_{\mathbf{k}_s, e_s} + 1, \dots \rangle \end{aligned} \quad (2.39)$$

$|e\rangle$ は仮想準位であり、非共鳴の場合、分子がこの準位に実際に分布するわけではない。散乱を起こす前に結晶内のキャリアは基底状態 $|g\rangle$ にある。入射光との相互作用により、1個の電子(または正孔)が仮の準位 $|i\rangle$ に励起され、そこで格子との相互作用をしてフォノンを一つ生成(または消滅)する。その後、電子(または正孔)は再び基底状態の $|a\rangle$ に戻る。ゆえに Fig. 2.6 に示すようなストークス散乱の場合、エネルギー $\hbar(\omega - \Omega)$ を持つフォトンが放出される。これで入射光より振動数の低い散乱光が観測される。一方、アンチストークス散乱では、エネルギー $\hbar(\omega + \Omega)$ を持つフォトンが放出されるため、振動数の高い散乱光が観測される。試料が熱平衡状態では、ストーク

ス散乱とアンチストークス散乱の強度比は以下のように書ける.

$$\frac{I_{AS}}{I_S} \propto \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) \quad (2.40)$$

ここで, $\hbar$ は換算プランク定数, k_B はボルツマン定数である. 室温付近でフォノンはボーズ・アインシュタイン分布に従い, 低エネルギー準位に占有数が大きいことを考えると, この式から, アンチストークス散乱の強度はストークス散乱よりはるかに弱いことがわかる.

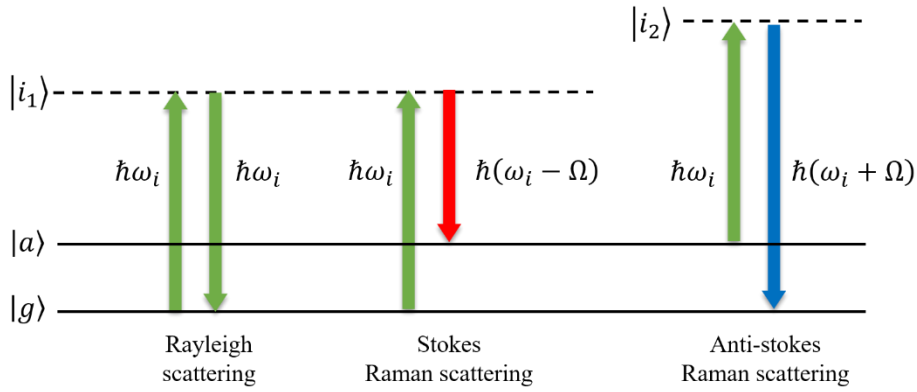


Fig. 2.6 レイリー散乱とラマン散乱過程のダイアグラム

エネルギー保存則や波数ベクトルの保存則の要請から,

$$\begin{aligned} \hbar\omega_0 &= \hbar\omega \pm \hbar\Omega(\mathbf{q}) \\ \hbar\mathbf{k}_0 + \hbar\mathbf{G} &= \hbar\mathbf{k} \pm \hbar\mathbf{q} \end{aligned} \quad (2.41)$$

が得られる. ここで, ω_0 , $\mathbf{k}_0$ は入射光の角周波数や波数ベクトルであり, ω と $\mathbf{k}$ は散乱光の角周波数や波数ベクトルである. $\Omega(\mathbf{q})$ と $\mathbf{q}$ はフォノンの角周波数や波数ベクトルである. 式の右辺第二項の符号において, 正と負はそれぞれアンチストークス散乱とストークス散乱を表す.

2.2.2 ラマン選択則

2.2.1 節でラマン散乱の強度を導出した. 式(2.36)を見ると, 第二項がラマン散乱光に対応するので, ラマン散乱を生じるためには

$$\left(\frac{\partial\alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_u}\right)_0 \neq 0 \quad (2.42)$$

が必要である. すなわち, 結晶振動によって, 電子分極率が変化しない限り, ラマン散乱が観測されない. これはラマン選択則という. また, 対称中心を持つ結晶では, ラマン活性のモードは赤外

不活性なモードであるという相互排他律が成立し、ラマン分光と赤外分光は相補的な関係を持つ。

一般に、ラマン散乱分光法は近赤外から紫外領域の波長をもつ励起光源を用いる。この領域で光の波数変化は、およそ

$$2k_i = \frac{4\pi}{\lambda} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \quad (2.43)$$

である。この値は、逆格子ベクトルの $1/1000$ 位であり、結晶の第一ブリュアンゾーンの大きさに比較するとはるかに小さい。したがって、ラマン散乱で観測できるフォノンは、ブリュアンゾーンの中心 (Γ 点, $q \sim 0$) 付近に限られ、ラマンスペクトル上ではシャープなピークが現れる。

しかし、格子欠陥が多い結晶では元々赤外活性のモードがラマン活性になることもある [9]。He ら [10] は、 SiO_2 基板上に成長させたナノシート熱電材料 Bi_2Te_3 に 93 cm^{-1} と 113 cm^{-1} に 2 つの IR 活性振動モードが観測できた。これは、ナノプレートと基板の相互作用によるものだと考えられた。

2.2.3 固体物性におけるラマン散乱分光法の応用

ラマン散乱分光法は非接触・非破壊などの特徴を持つことで、長期間にわたり、有力なフォノン測定手法とみられてきた。以下では、ラマン分光法に基づいた固体物性の先行研究を述べる。

(1) 温度測定 [11–13]

既に 2.2.1 節に述べたように、アンチストークス散乱とストークス散乱の強度比は、ボルツマン分布によって決める。ゆえに、光学フォノンモードの温度 $T_{\text{AS/S}}$ は、ラマン散乱過程における始状態と終状態の光学フォノンの占有率から次の式を用いて求められる。

$$\frac{I_{\text{AS}}}{I_{\text{S}}} = C \left(\frac{\nu_0 + \nu_R}{\nu_0 - \nu_R} \right)^4 \exp \left(-\frac{ch\nu_R}{k_{\text{B}}T_{\text{AS/S}}} \right) \quad (2.44)$$

ここで、 k_{B} , c , h はそれぞれボルツマン因子、光速とプランク定数であり、 ν_0 はレーザーの波数で、 $\nu_R (= \Omega/2\pi)$ は光学フォノンモードのラマンシフトである。 C は光学定数と定義し、材料が $(\nu_0 \pm \nu_R)$ における吸収係数や散乱断面積に関連する。Sugiyama ら [14] は、多重薄膜試料の各層の温度をアンチストークス散乱とストークス散乱の強度比によって測定できた。

一方、格子の熱膨張に関連する格子系温度は、温度が上昇すると、固体の熱膨張により、フォノンのエネルギーが低下するため、ラマンピークの温度変化率は、

$$\frac{\partial \nu_R}{\partial T_{\text{Shift}}} = -\alpha \gamma \nu_R \quad (2.45)$$

と記述される。ここで、 α は体膨張係数、 γ はグリュナイゼンパラメータである。試料の熱膨張係数やグリュナイゼンパラメータが分かれば、ラマンシフトから温度を見積もることも可能である。

(2)膜厚測定

ファンデルワールス層状結晶に対して、ラマン分光法は結晶の層数を決めるのに重要な評価手法である。Liら [15]は、 MoS_2 の2つラマンピーク(E_{2g}^2 と A_{1g} モード)の角周波数の差が層数の減少につれて減少することが示された(Fig. 2.7)。これは、長距離クーロン項に起因するものとしたが、層数の増加とともに誘電テンソルが大幅に増加するため、数層では大幅に減少するだと考えられる。ほかの遷移金属ダイカルコゲナイドでも同じようなことが報告された [16]。したがって、ラマン分光法は極薄 TMD の層数を識別するのに信頼性の高い手法であることが分かった。

また、ファンデルワールス層状結晶である数層グラフェンでも層数の識別が可能である。

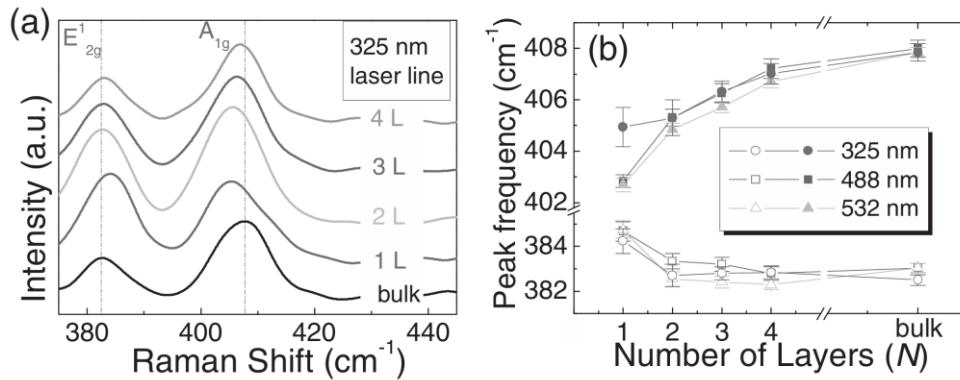


Fig. 2.7 (a) 325 nm レーザー照射による MoS_2 のラマンスペクトル。 (b) 325 nm, 488 nm および 532 nm レーザーによる MoS_2 のラマンピークの層数依存性 [15]。

(3)熱伝導率の計測

グラフェン、1L- MoS_2 などの単層二次元材料に対して、ラマン散乱分光法を用いて試料の面内方向の熱伝導率を測定することが可能である [17-21]。Balandin ら[18]は、レーザーを吊り下げられたグラフェン中心に照射し、ラマンスペクトルでの G バンドのレーザーパワー依存性を測定することで、グラフェンの面内方向の熱伝導率を計算できる。このとき、熱伝導率は次式で表される。

$$\kappa = \frac{d}{2A} \frac{\Delta P}{\Delta T} \quad (2.46)$$

ここで、 d はグラフェン中心から縁側までの距離、 A は照射断面積で、グラフェンの厚さ h と幅 W を

用いて $A = hW$ と定義される. $\Delta P / \Delta T$ は, パワー増大に対する温度の上昇であり, G バンドのラマンシフト ν_G の温度変化率 χ_T を用いて書き換えると, 次の式となる.

$$\kappa = \chi_T \frac{d}{2A} \left(\frac{\partial \nu_G}{\partial P} \right)^{-1} \quad (2.47)$$

したがって, G バンドのラマンシフトの温度変化率とレーザーパワー依存性さえ測定できれば, グラフェンの熱伝導率を測定することが可能である. 同様に, 単層遷移金属ダイカルコゲナイドに対しても測定可能である. 以上のことから, ラマン散乱分光法は, 非接触・非破壊的に高精度で快速測定できるが, 熱伝導モデルから考えるとこの方法は単層試料に限られていることがわかる.

(4) フォノン-フォノン散乱の調査

Hart ら[22]は, はじめてラマン散乱分光法を用いて, シリコンに対して半値幅とラマンシフトの温度変化から, フォノン-フォノン散乱の調査を行った. Klemens の摂動論計算モデル[23]に基づいて, 1 つの光学フォノンが 2 つエネルギー等しい音響フォノンへ崩壊する過程を仮定することで, ラマンスペクトルの半値幅(Full Width at Half Maximum, FWHM)との関係を明らかにした. Fig. 2.8 には上述の 3 フォノン過程のファイマンダイアグラムを示す.

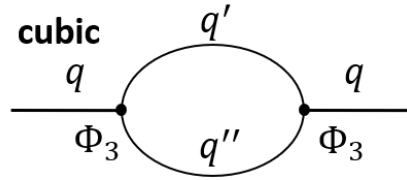


Fig. 2.8 3 フォノン過程

光学フォノンモード q の分布 N_q^0 に対する小さな摂動 n の遷移確率は, 系の初状態と終状態によって決まる. つまり

$$\frac{dn}{dt} \propto [N_q(N_{q'} + 1)(N_{q''} + 1) - (N_q + 1)N_{q'}N_{q''}] \quad (2.48)$$

ここで, $N_q = N_q^0 + n$ であり, $N_{q'}$ と $N_{q''}$ は音響フォノンフォノンの占有数である. 上式を変形すると,

$$\frac{dn}{dt} \propto n(1 + N_{q'} + N_{q''}) + [N_q^0(N_{q'} + 1)(N_{q''} + 1) - (N_q^0 + 1)N_{q'}N_{q''}] \quad (2.49)$$

となる. 第二項は, 光学フォノンの崩壊速度と 2 つの音響フォノンが融合し新しい光学フォノンを生成する速度が等しい, いわゆる熱平衡状態の場合は 0 となる. さらに, 2 つの音響フォノンのエネルギーが等しいと仮定すると, 式(2.49)は

$$(2.50)$$

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + A \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right]$$

となる。ここで、 $\Gamma(0)$ は 0 K におけるラマンピークの半値幅であり、 A は cm^{-1} 次元を持つ係数である。 $x = \hbar\omega_0/2k_B T$ 、 $\hbar$ と k_B はそれぞれ換算プランク定数とボルツマン定数である。式(2.49)を用いてプロットした理論曲線は、20-770 K でのシリコン半値幅の温度依存性とよく一致している。

しかし、シリコンの温度をさらに上げて、ラマンスペクトルを測定すると、実験で得られた半値幅と式(2.49)で得られた結果と大きくずれている。これを説明するため、Balkanski ら[24]は Hart のモデルに基づいて、4 フォノン散乱過程を提唱した。Fig. 2.9 に 4 フォノン散乱過程のファイマンダイアグラムを示す。前述のことに類似して、4 フォノン散乱過程では、1 つの光学フォノンが 3 つのエネルギー等しい音響フォノンに崩壊する過程を考えた。

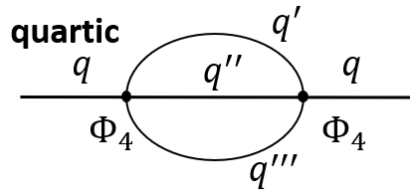


Fig. 2.9 4 フォノン過程

その結果、4 フォノン散乱過程の遷移確率は、

$$\Gamma_q(\omega) \propto [(N_q + 1)N_{q'}N_{q''}N_{q'''} - N_q(N_{q'} + 1)(N_{q''} + 1)(N_{q'''} + 1)] \quad (2.51)$$

と表す。整理すると、次式となる。

$$\Gamma_q(\omega) \propto [1 + N_{q'} + N_{q''} + N_{q'''} + N_{q'}N_{q''} + N_{q'}N_{q'''} + N_{q''}N_{q'''}] \quad (2.52)$$

したがって、3 フォノンと 4 フォノンを同時に考える場合、以下の式を用いて説明する。

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + A \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (2.53)$$

以上、ラマン散乱分光法による固体物性の測定の現状について紹介したが、現在熱電材料に対してフォノンの計測の手法が少なく、ラマン散乱分光法の応用例も偏りがあるのが現状である。

2.2.4 ラマン分光装置の概要

本研究で用いたラマン散乱分析装置は HORIBA 社製 RAMANOR T64000 である。装置の概略図は Fig. 2.10 に示され、トリプルモノクロメータ構成となっている。カメラから入射光を試料に照射し、後方散乱光を測定する。散乱光は偏光板と波長板を通して、1段目の分光器に入る。初めに、グレーティング G1 によって散乱光が分散される。それをスリット S2 に通過させ、レイリー散乱光を除去する。次に、2段目のモノクロメータ(G2)で光を逆分散し、スリット S3 を経由して迷光をカットする。そして、散乱光を3段目のモノクロメータ(G3)で再び分散させて、CCD(Charge Coupled Device)ディテクターで検出し、光を電気信号に変換する。本研究では $Z(X\bar{X})Z$ 偏光条件の下で測定するとき、 $1/2$ 波長板と組み合わせて使用する。ラマン散乱の測定条件は Table II に示す。

装置のセットアップを Fig. 2.11 に示す。試料の温度を制御するため、本研究では、顕微鏡用試料冷却加熱ステージ(ジャパンハイテック社製 10083L)を用いた。液体窒素を注入することとヒーター制御により、チャンバーの温度は 123 K~650 K の温度領域でコントロールできる。ヒーターの上にアルミ基板(厚さ 4 mm)を載せて、サンプルをその上に置く。また、実験中の試料やアルミ基板の温度を測定するため、側面から熱電対を接続した。

ラマンスペクトルの圧力依存性実験にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた。詳細は 4.5.1 節で説明する。

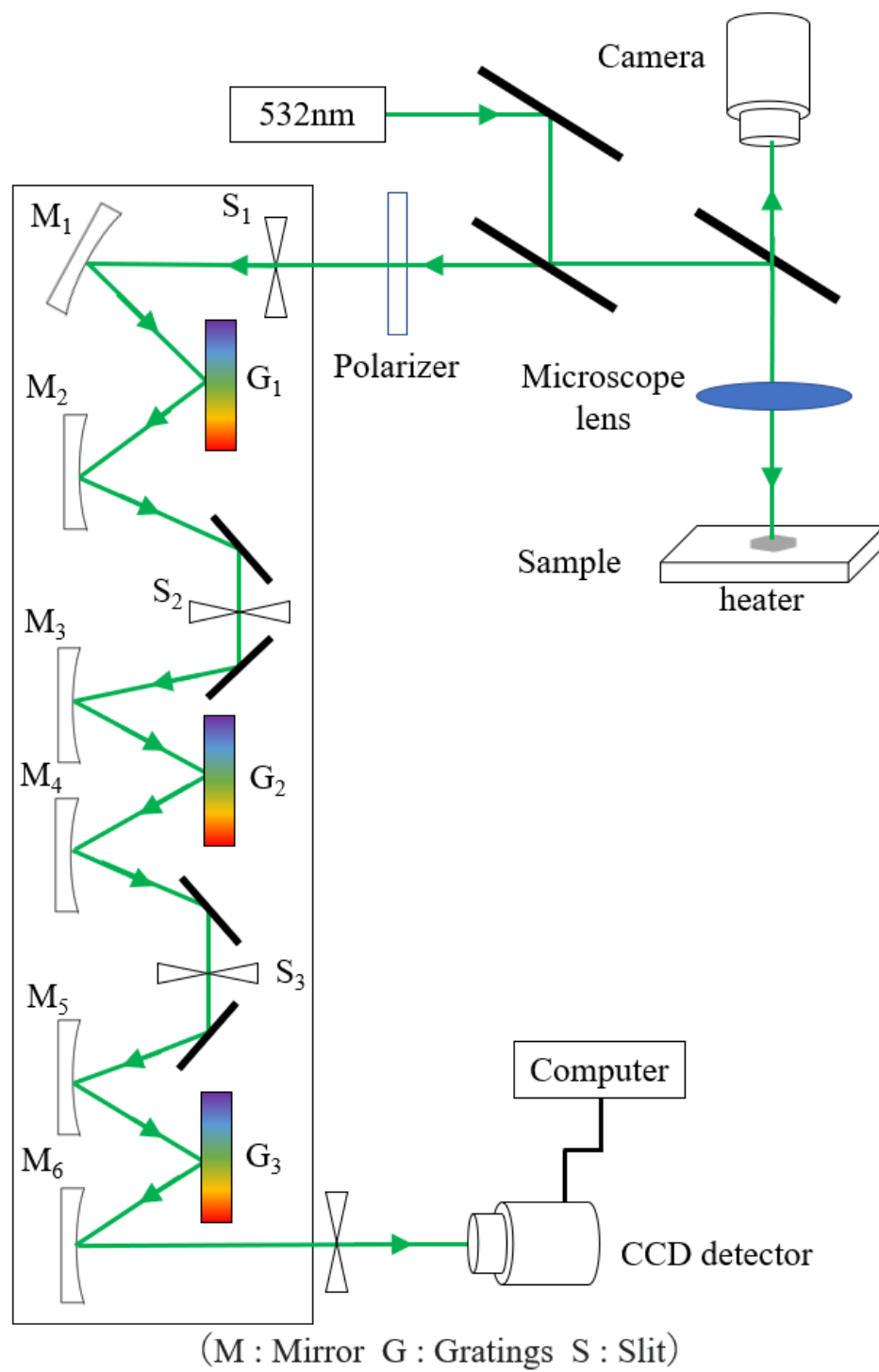


Fig. 2.10 ラマン散乱測定システムの概略図

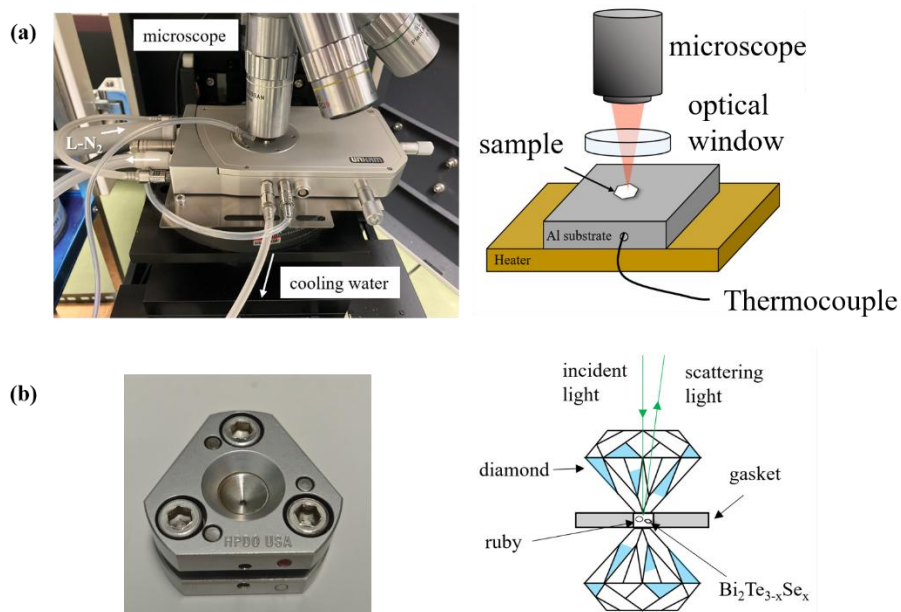


Fig. 2.11 (a) 温度可変ステージ (b) 高圧ラマン用ダイヤモンドアンビルセル

Table II ラマン散乱の測定条件

光源	CW ダイオード励起レーザー
レーザー波長	532 nm, 660 nm
レーザーパワー	10~100 mW
スポット径	1 μm
露光時間	30s $\times$ 3回
分解能	0.58 $\sim$ 0.60 cm^{-1}

2.3 第一原理フォノン計算

2.3.1 密度汎関数理論

密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) は、量子力学に基づいて物質の電子構造を計算するための理論であり、物理学や材料科学において広く用いられている。1950 年代に Hohenberg と Kohn によって理論的な基礎が確立され、その後 Kohn と Sham による形式化で実用的な方法へと発展した。

DFT の基本的な考え方として、多電子系の波動関数を直接求めるのではなく、電子密度に基づいて問題を簡単化した。DFT の基礎となる Hohenberg-Kohn の定理は、以下のことを主張する：

1. 任意の外部ポテンシャルに対して、基底状態の電子密度は一意に決定される。
2. 系の基底状態エネルギーは、電子密度の汎関数として表される。基底状態エネルギーを与える電子密度は、この汎関数を最小化する密度である。

この 2 つの定理に基づき、さらに Kohn-Sham 方程式は擬似的な単電子方程式として導入され、実際の計算が行われる。

DFT は計算コストが軽く、多くの固体構造を扱うことが可能である一方で、独特な試料系に対しては計算精度が不足しているところもある。例えば、ファンデルワールス結晶において、層と層の間にある vdW ギャップを正確に記述するのが難しい点である。

2.3.2 Quantum Espresso

「Quantum Espresso」(Quantum opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization)とは、イタリアの SISSA の研究グループによって開発された密度汎関数理論に基づいた第一原理計算パッケージである。平面波基底・擬ポテンシャル法を採用し、高精度な第一原理計算ができる。現時点(2024 年 7 月)の最新バージョンは v.7.3.1 である。Quantum Espresso は電子構造のみならず、フォノン計算や材料特性解析などにも幅広く利用されている。本研究では、Quantum Espresso を駆使して、フォノンの計算や分光学的な計算を行う[25-27]。Fig 2.12 にフォノン計算の流れとメインに利用するコードを示している。

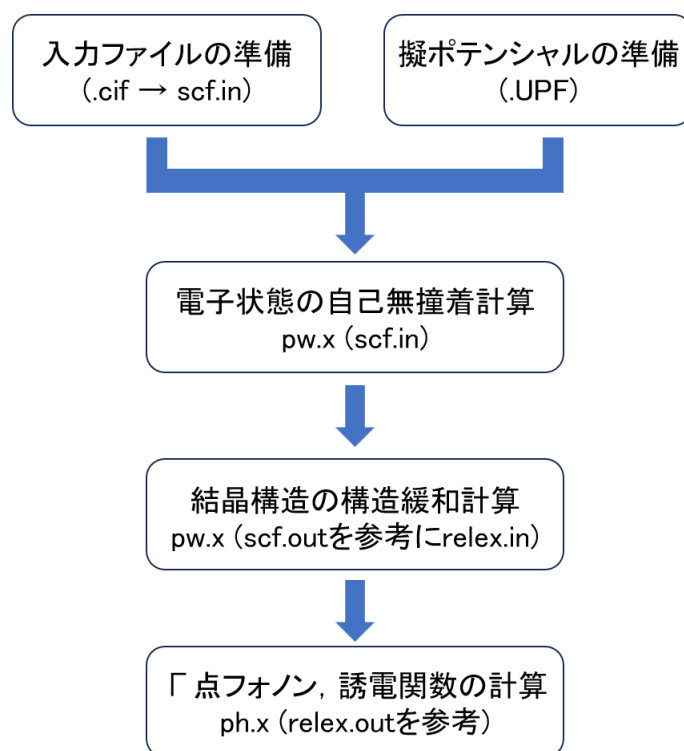


Fig 2.12 Quantum Espresso を用いたフォノン計算の流れ

参考文献

- [1] アシュクロフト, マーミン著, 松原武生, 町田一成訳, 固体物理の基礎(下・I), 東京, 吉岡書店, p585 (1996).
- [2] キッテル著, 固体物理学入門(上)第 8 版, 東京, 丸善株式会社, p97 (2005).
- [3] H. イバツハ, H. リュート著, 石井力, 木村忠正訳, 固体物理学・21 世紀物質科学の基礎, 東京, 丸善出版株式会社, p86 (2012).
- [4] 工藤恵栄著, 光物性基礎, 東京, オーム社, p253 (1996).
- [5] 文献[1], p768.
- [6] 文献[1], p788.
- [7] V. T. Deshpande, R. Pawar, *Physica* **31**, 671 (1965).
- [8] L. Zhao, J. Tang, M. Zhou, K. Shen, *New Carbon Mater.* **37**, 544 (2022).
- [9] D. Sharma, M. M. Sharma, R. S. Meena, V. P. S. Awana, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **600**, 412492 (2021).
- [10] R. He, Z. Wang, R. L. J. Qiu, C. Delaney, B. Beck, T. E. Kidd, C. C. Chancey, and X. P. A. Gao, *Nanotechnology* **23**, 455703 (2012).
- [11] S. Xu, A. Fan, H. Wang, X. Zhang, and X. Wang, *Int. J. Heat Mass Transf.* **154**, 119751 (2020).
- [12] T. E. Beechem and J. R. Serrano, *Spectroscopy* **26**, 36 (2011).
- [13] J. B. Cui, K. Amtmann, J. Ristein, and L. Ley, *J. of Appl. Phys.* **83**, 7929 (1998).
- [14] T. Sugiyama, H. Tsuji, Y. Furukawa, *chem. Phys. Lett.* **453**, 4 (2008).
- [15] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, and D. Baillargeat, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1385 (2012).
- [16] A. Berkdemir, H. R. Gutiérrez, A. R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A. L. Elías, C. Chia, B. Wang, V. H. Crespi, F. López-Urías, J. Charlier, H. Terrones, and M. Terrones, *Sci. Rep.* **3**, 1755 (2013).
- [17] Z. Dong, H. Xu, F. Liang, C. Luo, C. Wang, Z. Cao, X. Chen, J. Zhang, and X. Wu, *Molecules*, **24**, 88(2019).
- [18] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).

- [19] H. Zhou, J. Zhu, Z. Liu, Z. Yan, X. Fan, J. Lin, G. Wang, Q. Yan, T. Yu, P.M. Ajayan, *Nano Res.* **7**, 1232 (2014).
- [20] Z. Luo, J. Maassen, Y. Deng, Y. Du, R. P. Garrelts, M. S. Lundstrom, P. D. Ye, X. Xu, *Nat. Commun.* **6**, 8572 (2015).
- [21] R. Yan, J. R. Simpson, S. Bertolazzi, J. Brivio, M. Watson, X. Wu, A. Kis, T. Luo, *ACS Nano* **8**, 986 (2014).
- [22] T. R. Hart, R. L. Aggarwal, and B. Lax, *Phys. Rev. B* **1**, 638 (1970).
- [23] P. G. Klemens, *Phys. Rev.* **148**, 845 (1966).
- [24] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
- [25] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [26] P. Giannozzi et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- [27] P. Giannozzi et al., *J. Chem. Phys.* **152**, 154105 (2020).

第3章 ラマン散乱分光法によるファンデルワールス 層状結晶のエネルギー緩和過程の考察

3.1 光学フォノン温度の測定目的

ラマン散乱分光法によるエネルギー緩和過程の考察の原理について、ラマンスペクトルのアンチストークスとストークスの散乱光の積分強度比から求められた温度と、ラマンシフトの温度変化率から求められた温度を格子振動モードごとに解析し、非接触で光学フォノンの温度および格子温度(主に音響フォノン)を独立に計測し、それらの温度を比較することにより、固体内部でエネルギーの輸送現象を考察する。浅井ら[1]は、Fig. 3.1 に示すように、固体中の熱は主に格子系および電子系を介して輸送されるモデルを提案した。レーザーで固体の一部を加熱すると、レーザー光の照射により、光学フォノンが励起される。その後、熱は全格子系に運ばれ、熱浴へ緩和する。

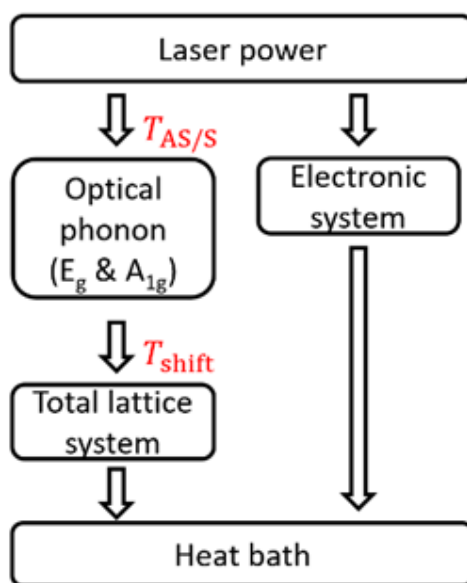


Fig. 3.1 固体中の熱流モデル

本章では、Fig. 3.1 に示したモデルを確かめるため、層状構造を持つ遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition Metal Dichalcogenides, TMD) MoX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) および多層グラフェンをモデル物質として使用し、ストークス散乱とアンチストークス散乱の積分強度比から光学フォノンの温度と格子温度を測定することを目的とした。測定温度範囲では、ラマン散乱過程の始状態と終状態の占有率

はボルツマン分布に従うため、アンチストークス散乱とストークス散乱の積分強度比は

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = C \left(\frac{\nu_0 + \nu_R}{\nu_0 - \nu_R} \right)^4 \exp \left(- \frac{ch\nu_R}{k_B T_{AS/S}} \right) \quad (3.1)$$

と表すことができる。ここで、 ν_0 はレーザーの振動数で、 ν_R は材料のラマンシフトである。 C は光学定数で、アンチストークスとストークス線における波長の吸収係数やラマン散乱断面積に関連する。一般に、アンチストークスとストークス線の波長差が小さく、試料の吸収係数が明らかに変化しない場合、 $C = 1$ と考えてもよい。この温度 $T_{AS/S}$ は光学フォノンの温度に対応する。光学フォノンの温度 $T_{AS/S}$ とラマンシフトから求める格子温度 T_{shift} を比較することにより、熱が固体中における緩和過程を実験的に明らかにすることが可能である。系が熱定常状態である場合、 $T_{AS/S}$ が T_{shift} より高くなり、レーザーからの熱が光学フォノン系から全格子系へ緩和することが予想される。

3.2 代表的な vdW 結晶とその特性

本節では、代表的なファンデルワールス層状結晶として、遷移金属ダイカルコゲナイドやグラフェンの結晶構造とそれらの特性を述べる。

(1) 遷移金属ダイカルコゲナイド

層状構造を持ち遷移金属ダイカルコゲナイドは、カルコゲン原子と遷移金属原子が組み合わさってできている(組成式 TX_2 : $\text{T}=\text{Mo}, \text{Nb}, \text{W}, \text{Ti}$ 等, $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)化合物である。典型的な TX_2 の結晶構造として、Fig. 3.2 に 2H の二硫化モリブデン (MoS_2) の単位胞を示す。各層はモリブデンの両面を硫黄で挟んだサンドイッチ構造で、層間にファンデルワールスギャップが存在する層状構造になっている。そのため、単位層に沿って単層または少数層の状態に剥離しやすく、2次元材料として利用することが可能である [2-4]。単層材料はバルク材料と異なって独特な性質を持つ。例えば、 MoS_2 では、バルク材料なら間接遷移のバンドギャップを持つことに対して、単層材料は直接遷移型半導体になる [5]。近年では、単層 2H- MoS_2 は高いオン/オフ電流比と高い移動度を示すことが報告されており、単層 2H- MoS_2 は超小型電子デバイスまたは光電子デバイスに最適だと考えられる [6-10]。一方、今後の応用上においては、このようなデバイスは nm または μm スケールで製造されるため、局所的なジュール熱現象に対処する必要がある問題があり、その結果、デバイスの寿命が短くなる恐れがある。したがって、2H- MoS_2 の熱輸送とフォノンの挙動を理解することは非常に重要である。

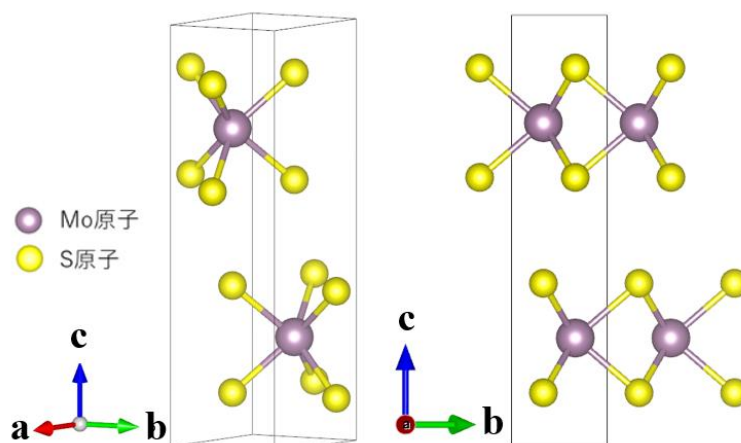


Fig. 3.2 MoS_2 の結晶構造

バルク 2H-MoX₂ は点群D_{6h}に属し, Γ 点の振動モードの既約表現は

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + E_{1g} + 2E_{1u} + E_{2u} + B_{1u} + 2E_{2g}$$

で表される [11]. これらのモードの中で, 光学的活性なモードは, 赤外活性のA_{2u}とE_{1u}, およびラマン活性のA_{1g}, E_{1g}と 2E_{2g}計 6 本である. ラマン活性モードのラマン散乱テンソルは

$$\begin{aligned} A_{1g} &\sim \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix} \\ E_{1g} &\sim \begin{pmatrix} & & c \\ & c & \\ & & d \end{pmatrix} \quad \text{および} \quad E_{1g} \sim \begin{pmatrix} & & -c \\ & -c & \\ & & d \end{pmatrix} \\ E_{2g} &\sim \begin{pmatrix} d & & \\ & d & \\ & & -d \end{pmatrix} \quad \text{および} \quad E_{2g} \sim \begin{pmatrix} & & d \\ & d & \\ & & -d \end{pmatrix} \end{aligned}$$

で与えられる [12]. 後方散乱の場合, 入射光と散乱光の偏光の単位ベクトルはそれぞれ $e_i = (1,0,0)$, $e_s = (\cos\theta, \sin\theta, 0)$ とする. ここで, θ は e_i と e_s となす角度であり, 0(XX偏光)から $\pi/2$ (XY偏光)の値を取る. したがって, A_{1g}, E_{1g}と E_{2g}のラマン散乱の強度は

$$I_s(A_{1g}) = |e_s \alpha e_i|^2 = a^2 \cos^2 \theta$$

$$I_s(E_{1g}) = |e_s \alpha_1 e_i|^2 + |e_s \alpha_2 e_i|^2 = 0$$

$$I_s(E_{2g}) = |e_s \alpha_1 e_i|^2 + |e_s \alpha_2 e_i|^2 = d^2$$

となる. つまり, A_{1g}モードは XX 偏光条件($\theta = 0$)でピーク強度の最大値を取り, XY 偏光($\theta = \pi/2$)ではピークを観測できなくなる. 一方, E_{2g}モードの強度は, 偏光によらないことが分かった. また, E_{1g}モードは観測することができない. ラマン活性の振動モードに対応する基本並進ベクトルを Fig 3.3 に示す. A_{1g}モードは層間振動で, E_{2g}モードは層内振動である.

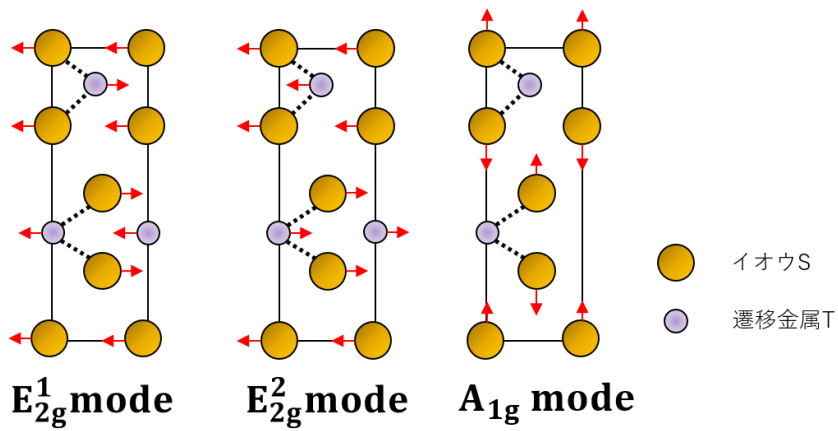


Fig. 3.3 2H-MoX₂ (X=S, Se) のラマン活性の振動モード

(2) グラフェン

2004 年に Novoselov ら[13]は単層グラフェンの作製が初めて成功した以来、非常に高い電子移動度を有するため、次世代電子デバイスの材料として注目を浴びている。グラフェンは炭素原子が平面上に sp^2 結合をし、六角形のハニカム状構造を形成する単原子層の物質である。

グラフェンは特異な電子構造を持つ。グラフェンはバンドギャップがゼロであるが、フェルミエネルギーのところで電子群速度がゼロでなく、エネルギー分散が線形となる。これにより、フェルミエネルギー付近でのバンドは円錐形の形をとり、ディラックコーンと呼ばれる。このディラックコーン構造はグラフェンに質量のないフェルミオンを与え、特徴的な振る舞いを示す量子ホール効果[14-15]、超高キャリア移動度[16]など多くの新しい現象と特性をもたらしている。

3.3 MoX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) の光学フォノン温度測定

3.3.1 試料準備

バルクの 2H-MoX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 単結晶は化学気相輸送 (Chemical Vapor Transport method, CVT) 法を使用して合成した。Fig. 3.4 に CVT 法の原理を示す。原材料粉末は高温側から低温側へ輸送剤 I_2 によって、低温側に単結晶として成長する。化学量論比 1:2 の Mo (99.99%) および硫黄 (99.99%) / セレン (99.9%) 粉末の出発原料を 15 cm の長さの石英アンブルに真空封入をしたのち、電気炉にセットし、1 週間に反応させた。原材料の詳細を Table III にまとめた。高温側と低温側の温度は、それぞれ 1090°C と 1050°C に設定した。その後、粉末 X 線回折の測定により、合成された試料は 2H-MoX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 構造を持っていることが確認された。ラマン分光測定には、通常サイズが $100 \times 100 \mu\text{m}$ 、厚さが約 $2 \mu\text{m}$ の MoS_2 結晶、および $50 \times 50 \mu\text{m}$ 、厚さが約 $10 \mu\text{m}$ の MoSe_2 結晶を使用した。



Fig. 3.4 化学気相輸送法

Table III 使用原料と純度

原料	製造会社	純度	形状
Mo	高純度化学	4N	powder (ϕ 0.6 – 0.99 μm)
Se	高純度化学	99.9%	powder (ϕ 10 μm)
S	高純度化学	4N	powder (ϕ 75 μm)
I_2	和光純薬工業	3N	powder

3.3.2 MoS₂

はじめに、典型的な遷移金属ダイカルコゲナイド MoX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$) に対して、ストークス散乱とアンチストークス散乱をそれぞれ測定し、2.2.3 節に述べた測定法を用いて光学フォノンの温度を求めた。入射光源について、532 nm のレーザーを用い、設定出力パワーを 10 mW にし、露光時間を 60 sec $\times$ 3 回にした。試料に到達するレーザーパワーは、光パワー・メータ(Advantest optical sensor TQ82017)を用いて測定した結果、0.9 mW であった。また、偏光板なしの場合、 A_{1g} モードの強度が小さいため、 $Z(XX)\bar{Z}$ の偏光条件と 1/2 波長板を用いて測定を行った。

Fig. 3.5 と Fig. 3.6 は、それぞれ 300~650 K の温度範囲におけるバルク 2H-MoS₂ のストークス散乱とアンチストークス散乱を示す。すべてのスペクトルは、バックグラウンドを差し引いた後のものを示している。300 K において、ストークス散乱では 2 つのピークが現れ、383.1 cm^{-1} に E_{2g}^1 モードと 408.2 cm^{-1} に A_{1g} モードである。また、 E_{2g}^1 と A_{1g} モードの半値幅は、それぞれ 2.4 cm^{-1} と 1.9 cm^{-1} であり、サンプルの結晶度が高いことが示されている。

Fig. 3.5 と Fig. 3.6 に示すように E_{2g}^1 と A_{1g} モードのラマンシフトが顕著な温度依存性を持つことが分かった。得られた結果は、Fig. 3.7 (a)と(b)に温度の関数としてプロットされている。赤と青の点は、それぞれ加熱および冷却プロセス中にフィッティングされたピークから得られたラマンシフトを表している。各測定点のエラーバーは、5 つの測定結果の標準偏差から計算されたものである。また、黒線は、加熱プロセスにおいて各温度で得られたラマンシフトの近似直線を表している。近似直線の傾きは Table IV にまとめられており、先行研究で得られた結果とよく一致している [17,18]。同じ温度で測定したラマンシフトは、昇温過程か降温過程かにもかかわらず、実験誤差の範囲内で一致していることがわかった。この結果から、サンプルが高温で酸化および分解によって劣化しなかったことを示している。 E_{2g}^1 と A_{1g} モードは温度の上昇とともに直線的に低周波数側へシフトすることを明らかにした。試料のラマンシフトのレッドシフトは温度上昇のとき、格子熱膨張により、原子間距離が大きくなり、力定数の減少に起因する。また、直線近似によって決定係数 $R^2 > 0.998$ であることから、 E_{2g}^1 と A_{1g} モードのラマンシフトは温度と比例関係を示している。つまり、ラマンシフトから測定された試料温度は、ステージ温度とともに直線的に増加する。

Table IV 昇温過程と降温過程における A_{1g} と E_{2g}^1 モードのラマンシフト近似直線の傾き

χ_i	A_{1g} (cm^{-1}/K)	E_{2g}^1 (cm^{-1}/K)
heating	-0.0147(2)	-0.0176(1)
cooling	-0.0152(2)	-0.0180(3)

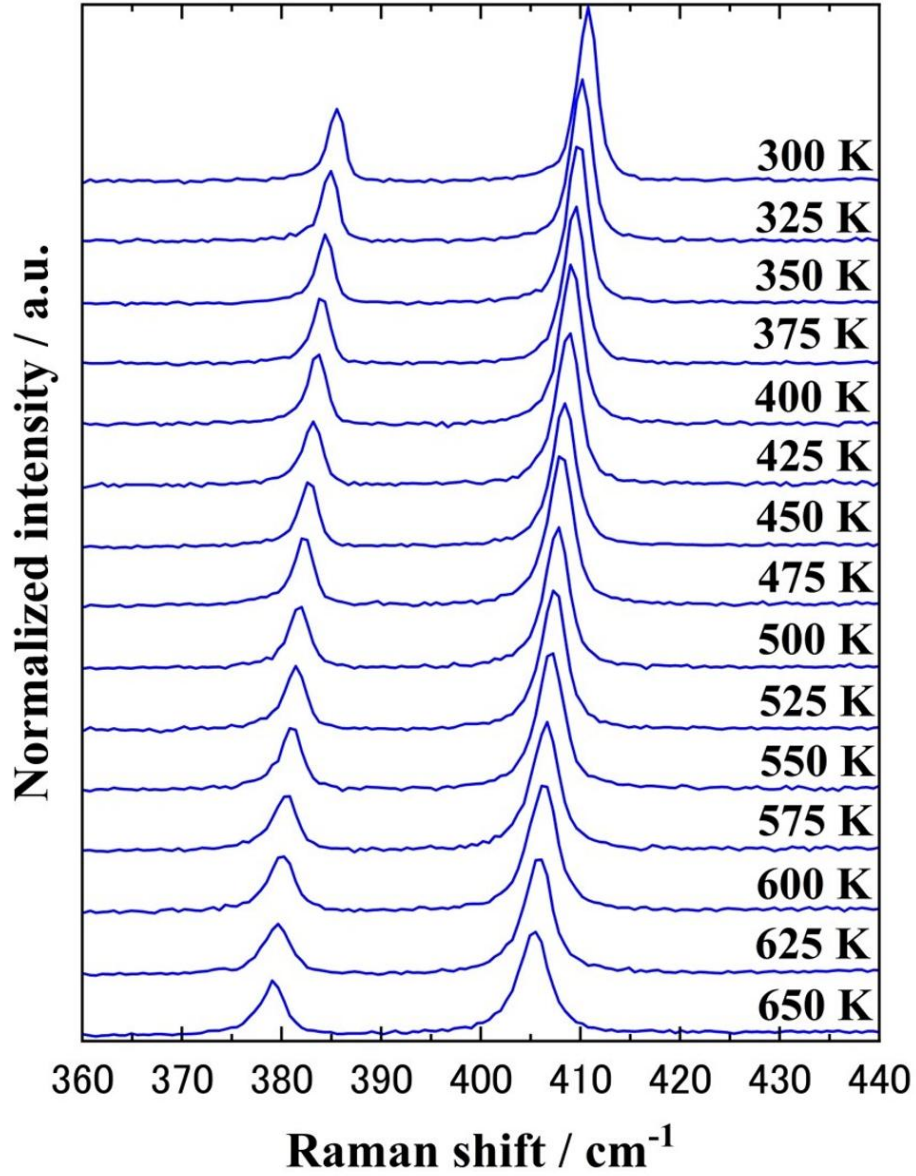


Fig. 3.5 300 – 650 K における MoS_2 のストークス散乱スペクトルの温度依存性

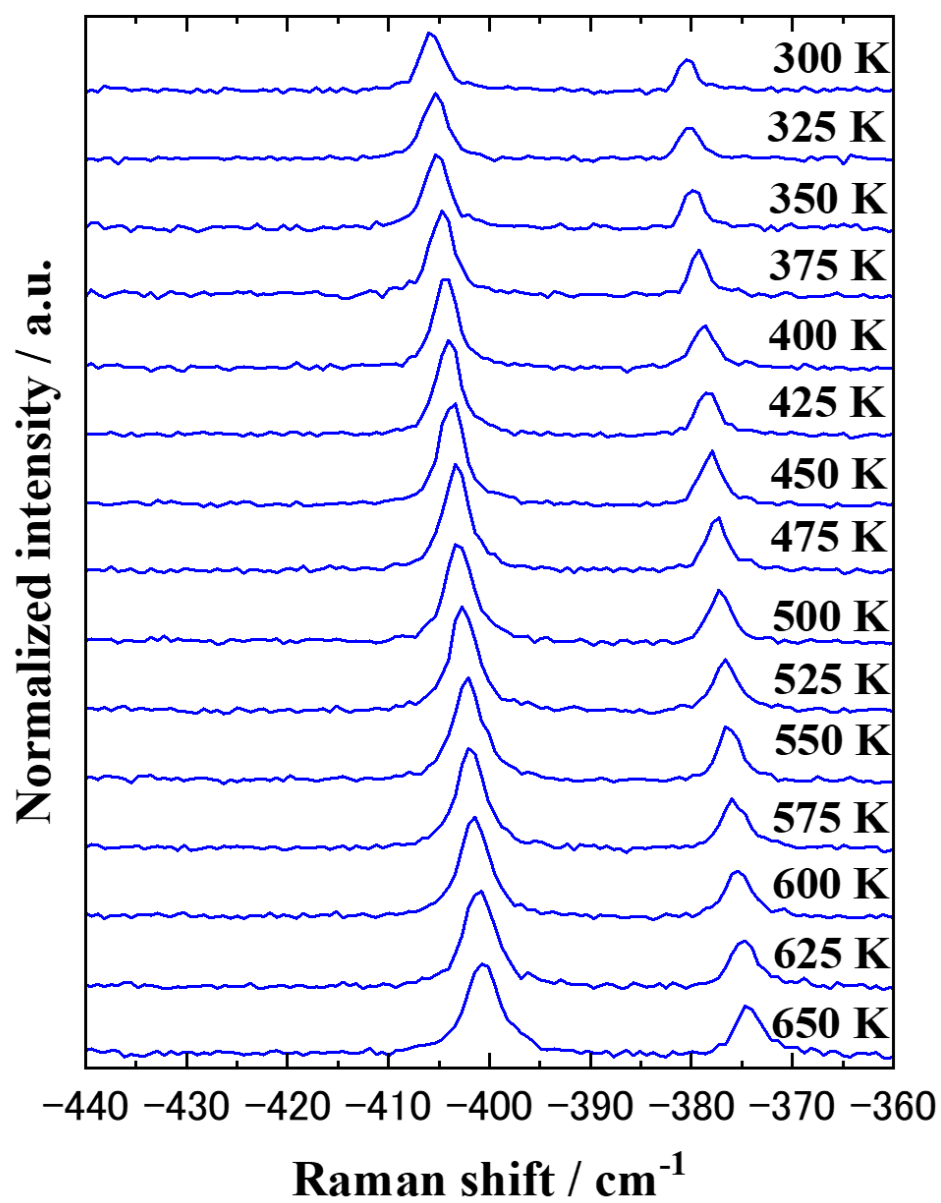


Fig. 3.6 300 – 650 K における MoS₂ のアンチストークス散乱スペクトルの温度依存性

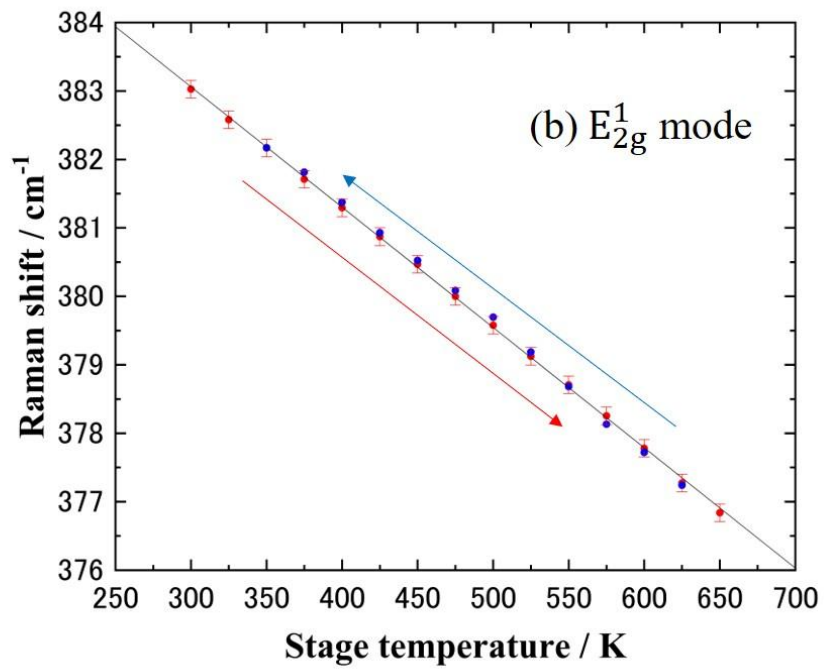
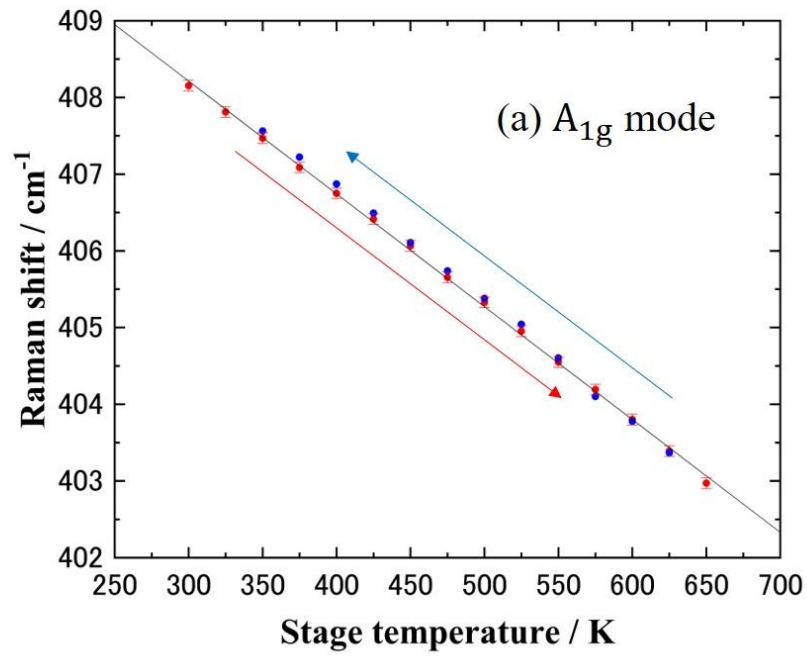


Fig. 3.7 (a) E_{2g}^1 と (b) A_{1g} モードのラマンシフトの温度依存性

続いて, MoS_2 に対して, 式(3.1)を用いてアンチストークス散乱とストークス散乱の強度比から, E_{2g}^1 と A_{1g} 光学フォノンモードの温度 $T_{AS/S}$ を求めた. ただし, 光学定数 $C = 1$ とした. その結果を Fig. 3.8 に示す. 黒線は, 傾きが1の直線で, $T_{AS/S}$ とステージ温度が等しいことを表している. 室温(300 K)において, 測定された MoS_2 の光学フォノンの温度 $T_{AS/S}$ は 309 ± 8 Kであり, $T_{AS/S}$ とステージ温度はエラーバー範囲で一致することがわかった. 温度上昇に伴い, $T_{AS/S}$ は黒線に沿ってほぼ直線的に上昇する. しかしながら, 500 K 以上において, 測定した光学フォノンの温度 $T_{AS/S}$ は直線から外れ, ステージ温度より低下することを示している. さらに, ステージ温度が高いほど, $T_{AS/S}$ の偏差も大きくなる. この結果は, ラマンシフトの温度依存性と明らかに異なり, 強度比 I_{AS}/I_S から求めた温度は飽和曲線となり, 一定値に近づくことがわかった. また, 格子温度 T_{shift} はステージ温度と一致すると考えたため, 500 K 以上で $T_{AS/S} < T_{\text{shift}}$ となり, Fig. 3.1 に示す熱流モデルが成立しなくなり, 今までの測定結果と乖離した現象が現れた. したがって, 新しいモデルを考え, 上述の現象を説明する必要がある.

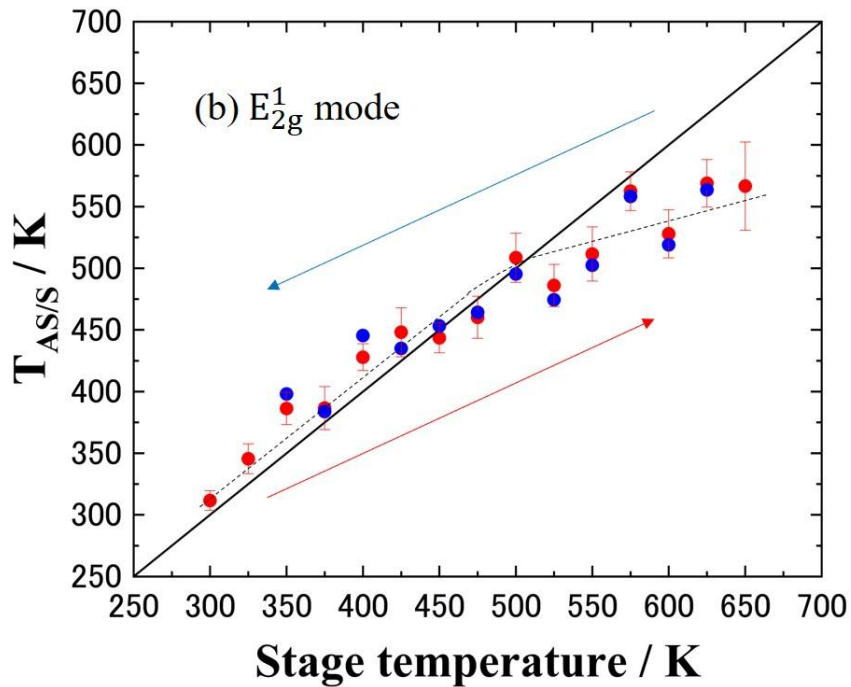
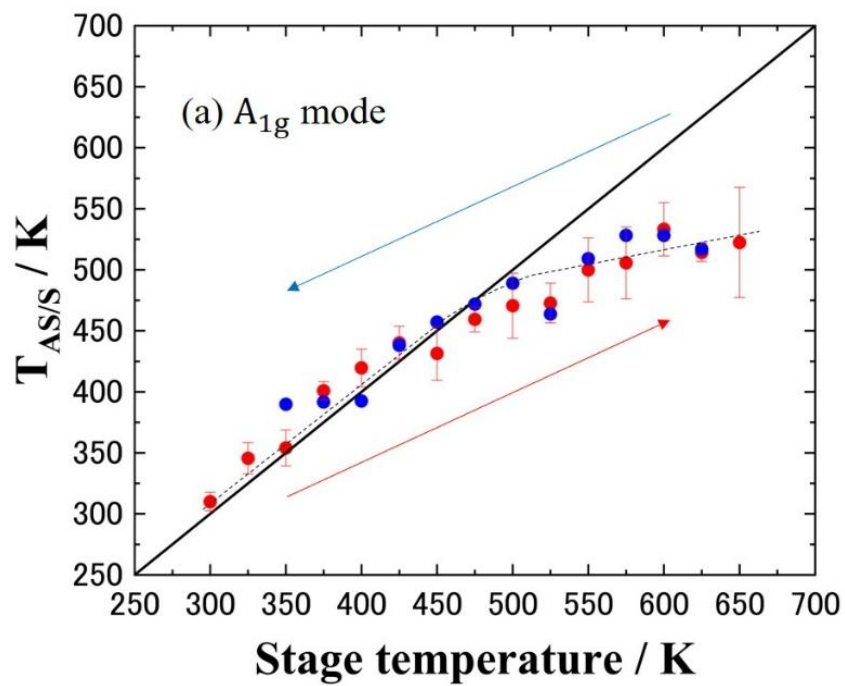


Fig. 3.8 (a) A_{1g} と(b) E_{2g}^1 モードモードの光学フォノン温度 $T_{AS/S}$ の温度依存性

そこで, Fig. 3.8 のような結果を説明するため, 以下に示すモデルが考えた: (1)試料と基板の熱接触の悪化 (2)光学定数が温度とともに変化; (3)共鳴ラマンによる強度比の変化; (4)局所的熱非平衡.

まず, 試料と基板の熱接触に関しては, サーモカメラを用いて高温での試料表面温度を確かめた. MoS₂ 試料に対して測定したサーモグラフィーは Fig. 3.9 (a)に示す. 見かけ上, 試料表面に温度分布が均一ではなく, 縁側には温度が高く見えて, 中心部が低温領域である. これは, 試料表面に凹凸によるものである. そこで, 試料表面に比較的平坦な部分を測定して, 試料温度を求めた. また, アルミニウム基板であるため, 放射率を 0.18 に設定し, サーモカメラによる測定温度の補正を行った. その結果は Fig. 3.9 (b)に示す. サーモカメラで得られた MoS₂ 試料温度はステージ温度とよく一致している. したがって, 300-650 K の温度範囲において, MoS₂ とアルミ基板との熱接触が比較的に良好であると考えられる.

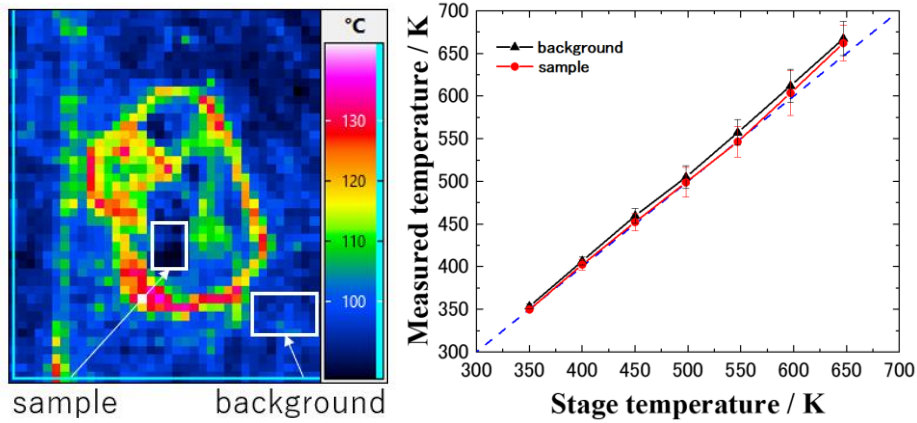


Fig. 3.9(a) サーモグラフィー (b) サーモカメラによる測定温度

次に, 光学定数 C は温度依存性について議論する. 先行研究によると, 光学定数は, 試料の吸収係数や散乱断面積に関連し, 以下の式で表される [19].

$$C = \frac{(\alpha_0 + \alpha_S)}{(\alpha_0 + \alpha_{AS})} \cdot \frac{\sigma(\omega_0, \omega_{AS})}{\sigma(\omega_0, \omega_S)} \quad (3.2)$$

ここで, α_0 , α_S , α_{AS} はそれぞれレイリー散乱、ストークス散乱とアンチストークス散乱の周波数における吸収定数 (absorption constants) である. $\sigma(\omega_0, \omega_{AS})$ と $\sigma(\omega_0, \omega_S)$ はそれぞれアンチストークス散乱とストークス散乱のラマン散乱断面積 (Raman cross section) である. 第一項の $(\alpha_0 + \alpha_S)/(\alpha_0 + \alpha_{AS})$ は, 単層 MoS₂ の実験データに基づいて計算した [20]. 298-573 K において, 入射光源である 2.33 ± 0.1 eV 付近では, $(\alpha_0 + \alpha_S)/(\alpha_0 + \alpha_{AS}) = 0.9$ であり, 常に同じ値を示

している。第二項 $\sigma(\omega_0, \omega_{AS})/\sigma(\omega_0, \omega_S)$ は、共鳴ラマン効果が発生した場合のみ変化する。Caoら [21]は、2.2 K から 1000 K の広い温度範囲でバルク MoS₂ のラマンスペクトルを測定したが、共鳴ラマン効果は発見されなかった。今回の実験データでは、ラマンピークの積分強度と高さは全温度領域において緩やかに変化したため、300-650 K の温度範囲では共鳴ラマン過程は発生せず、第 2 項は顕著に変化しないことが確認できた。したがって、532nm レーザーを用いたラマン測定の間波数範囲では、光学定数 C は温度依存性がなく、 $T_{AS/S}$ の測定結果に影響を与えないことを明らかにした。

そして、共鳴ラマンによる強度比の変化の可能性については、前述のとおり、今回の測定中では共鳴ラマン過程は発生しないことを確認した。

以上の考察を踏まえ、本研究で観察された MoS₂ の非線形 $T_{AS/S}$ 温度変化は、光学フォノンの局所的な熱非平衡に起因するものと考えられる。式(3.1)が使用できる条件として、系が熱平衡状態でなければならない。一方で、Fig. 3.8 で示された計測結果から、式(3.1)が成立せず、局所的な熱平衡状態が現れたことが可能である。局所的熱非平衡は E_{2g}^1 と A_{1g} モードのストークス散乱とアンチストークス散乱の積分強度の温度依存性から評価できる。ステージ温度が上昇すると、ストークス散乱とアンチストークス散乱の積分強度が増加するが、500 K を超えると、ストークス線の強度は減少の傾向を示し、アンチストークス曲線の強度は飽和する傾向がある。光学フォノンのラマン強度は、始状態と終状態間の遷移に関連すると考慮すると、ストークス散乱 I_S とアンチストークス散乱 I_{AS} の強度と温度の関係は、ボーズ・アインシュタイン分布を用いて次式に表される。

$$\begin{aligned} I_S &\propto [\exp(chv_R/k_B T) + 1]^{-1} \\ I_{AS} &\propto [\exp(chv_R/k_B T)]^{-1} \end{aligned} \quad (3.3)$$

v_R はフォノンモードのラマンシフトである。Fig. 3.10 に測定したストークス散乱とアンチストークス散乱の積分強度の温度依存性を示す。式(3.3)を用いて、サンプル温度が 500 K 未満のデータを最小二乗法に基づいてフィッティングした。2H-MoS₂ のフィッティング曲線を Fig. 3.10 (a)と(b)に示す。得られた実験データは、温度が 500 K 未満の理論計算と一致することが確認されている。しかし、500 K を超えると、データはフィッティング曲線から大きく外れ、データが減少傾向を示している。これは、レーザー照射下でシステムが局所的に熱非平衡状態にある可能性がある。

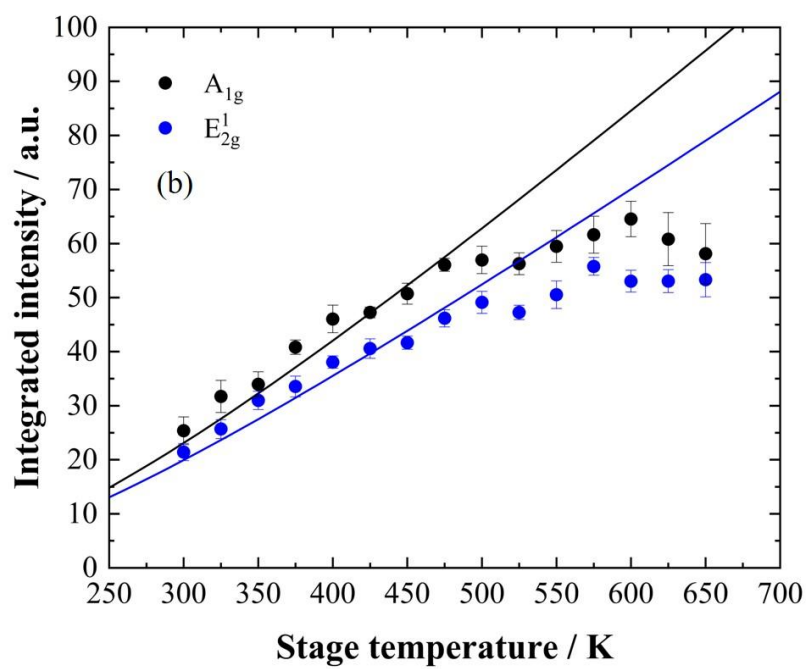
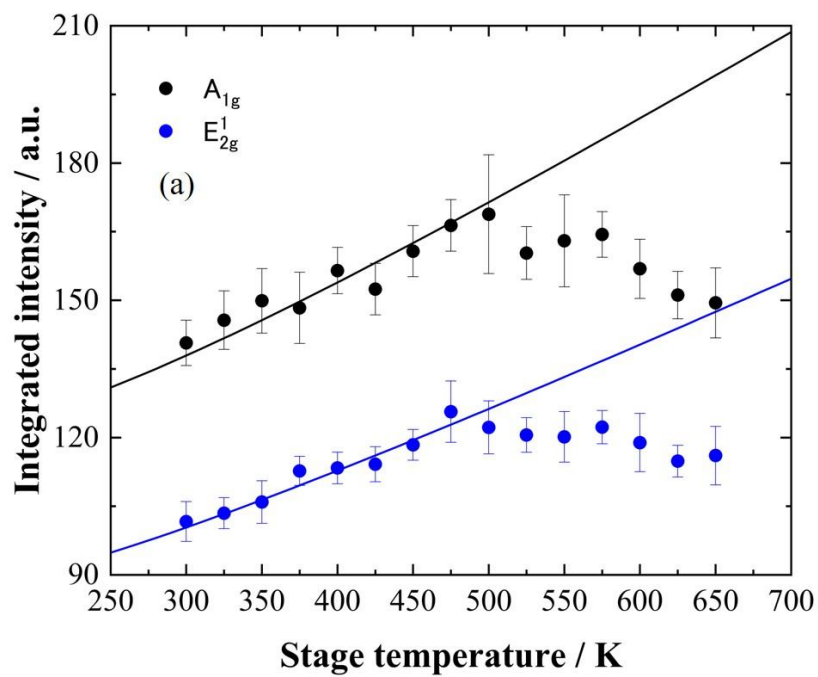


Fig. 3.10 MoS₂ の(a)ストークス散乱と(b)アンチストークス散乱の積分強度の温度依存性

レーザー照射下での局所的な熱非平衡は、振動状態から基底状態へのフォノンの急速な遷移に起因すると考える。第 2 章に示す Fig. 2.6 のストークス過程ように、基底状態 $|g\rangle$ のフォノンは中間状態 $|i\rangle$ に励起され、その後振動状態 $|a\rangle$ に緩和する。結果として、ストークス線の強度は $n + 1$ に比例する。ここで、 n は光学フォノンの分布関数である。 $|a\rangle$ のフォノンがフォノン間相互作用によって急速に音響フォノンに崩壊し、ラマン散乱よりも速いと考えている。そのため、フォノン占有率の分布が変化し、 I_{AS}/I_S が熱平衡状態におけるボーズ・アインシュタイン分布に対応しなくなる。その結果、Fig. 3.8 に示すようにレーザー照射の局所的な部分では光学フォノンの温度 $T_{AS/S}$ はステージ温度から外れる。また、ストークス線と反ストークス線の強度はフォノン分布に比例するため、Fig. 3.10 に示す曲線からはずれず。測定したラマンスペクトルから、温度上昇とともに FWHM が広がることが示されており、フォノンの緩和時間が短くなっていることがわかる。しかし、ラマンピークの有限幅の起源は複雑であるため、フォノンの減衰時間に起因する自然な幅の寄与を正確に評価することは難しい場合がある。このモデルをさらに明確にするには、4 フォトン混合分光法の測定が必要であり、これらによって、 $|0\rangle$ と $|1\rangle$ の 2 つのエネルギーレベルの実際のフォノン分布を検出できると考える。前述の結果は、高温では熱平衡状態が乱れることを示唆している。したがって、熱平衡状態におけるフォノンの分布に基づく温度測定は正確的に実行できない場合もあるので、アンチストークス散乱とストークス散乱の強度比から試料温度を求めるときには要注意である。

3.3.3 MoSe₂

3.2.2 節に異常な $T_{AS/S}$ が示すことに鑑み、同じ遷移金属ダイカルコゲナイド試料では似たような現象が起こるのかを確かめたい。そこで、のカチオンサイトにほかの原子を入れ替え、二硫化タングステン(WS₂)、硫化ニオブ(NbS₂)のラマンスペクトルを測定していた。しかしながら、WS₂では共鳴ラマン効果があり、計算した $T_{AS/S}$ はステージ温度から大きく外れた。NbS₂は金属性を示すため、アンチストークス散乱強度が非常に弱かった。それによって SN 比(Signal Noise Ratio)が小さく、 $T_{AS/S}$ が大きいエラーバーを持ち、光学フォノンの温度を正確に測定するのが困難であった。本節では、アニオンサイトに硫黄原子をセレンに入れ替え、ステージ温度と光学フォノンの温度が一致するかどうかを確かめる。また、MoSe₂と MoS₂の測定結果と比較し、構成原子の質量差により、フォノン系の変化が固体中の熱緩和に対する影響を考察する。

Fig. 3.11 に室温 (300 K) での MoSe₂にのラマンスペクトルを示す。挿入図に長さは 50 μm で、厚さは 10 μm の MoSe₂ 試料を示している。上から下のスペクトルは、それぞれ XX 偏光と散乱光無偏光条件で得られたスペクトルである。参照として、MoS₂ のラマンスペクトルも同じ図に示した。MoSe₂では、242 cm^{-1} に面外振動モードの A_{1g} モードが現れ、280 cm^{-1} に面内振動に対応する E_{2g}^1 モードのピークも見られる。しかし、この E_{2g}^1 ピークの強度は非常に小さいため、解析が困難である。次に、MoS₂ のラマンスペクトルに比較すると、両者で E_{2g}^1 と E_{2g}^1 モードが見えるが、MoSe₂ のピークはより低周波数側に現れる。これは、次の式に示すような、調和振動子の角振動数 ω と質量 m の関係で説明できる。

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.4)$$

k は結合力定数であり、MoSe₂と MoS₂の結晶構造が同じなのでほぼ一定であると仮定する。したがって、同じ振動モードにおいて、重い原子(Se)の方が、角振動数が低く、ラマンピークは低周波数側に現れることがわかる。厳密な計算は、すでに Ref. [22]に議論されていた。

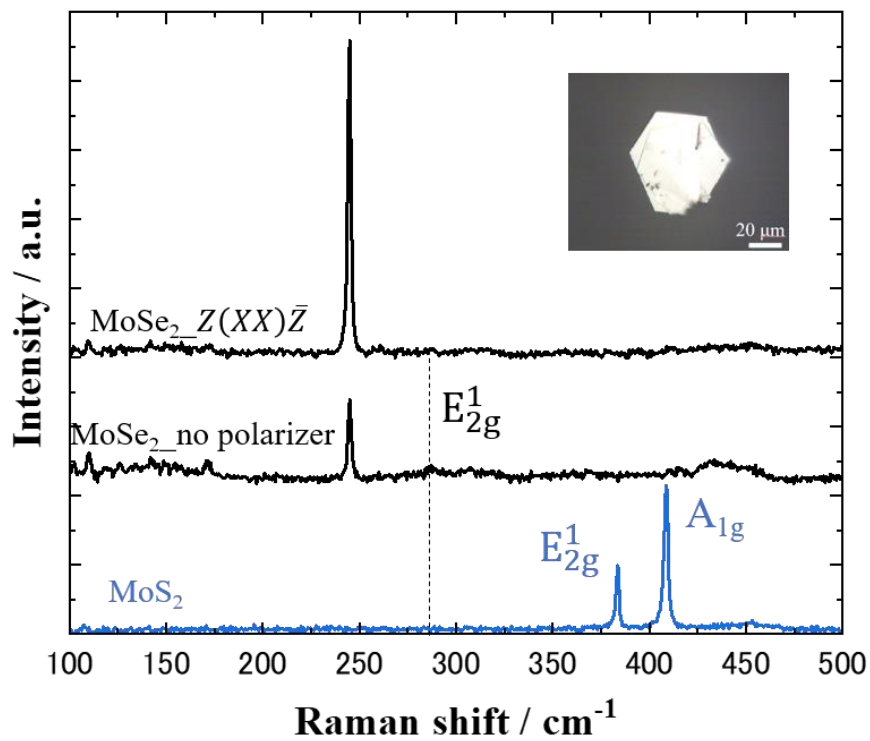


Fig. 3.11 300 K における MoSe_2 のラマンスペクトル

Fig. 3.12 に 300-650 K における MoSe_2 のラマンスペクトルを示す. 温度上昇に伴い, A_{1g} モードのストークス線の積分強度が減少し, ピーク位置も低周波数側へシフトする.

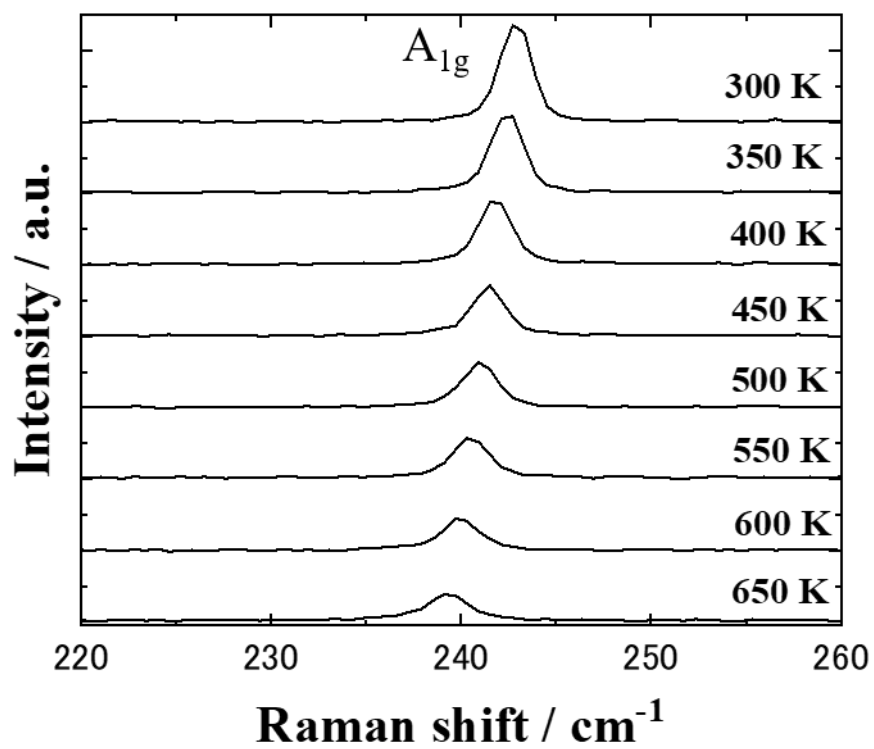


Fig. 3.12 MoSe_2 のストークス散乱の温度依存性

続いて、光学フォノンの温度を測定するため、アンチストークス散乱とストークス散乱のピークの積分強度比を計算し、式(3.1)を用いて A_{1g} 光学フォノンモードの温度 $T_{AS/S}$ を求めた。300 K において、光学定数を1と仮定したとき、 $T_{AS/S} = 217 \pm 11$ Kとなり、ステージ温度と一致しないことがわかった。ゆえに、光学定数 $C = 1.38$ とし、測定した光学フォノンの温度の補正を行った。その結果は Fig. 3.13 に示されている。赤丸は、ステージ温度上昇に伴って測定した $T_{AS/S}$ に対して、青丸は、ステージ温度低下とともに $T_{AS/S}$ の測定値である。図示のエラーバーは、5 点測定の実測値の標準偏差を表す。450 K 以下では、 $MoSe_2$ の $T_{AS/S}$ はステージ温度と一致して上昇しているが、450 K 以上においてステージ温度から外れ、飽和の傾向を示していることを明らかにした。これは、3.2.2 節に示す MoS_2 の結果と類似することがわかった。つまり、 MoS_2 と同じく、レーザー照射による局所的な非平衡状態になっていると示唆される。また、昇温過程と降温過程の測定結果は誤差範囲内でほぼ一致していることから、実験データの再現性が取れていると考えられる。

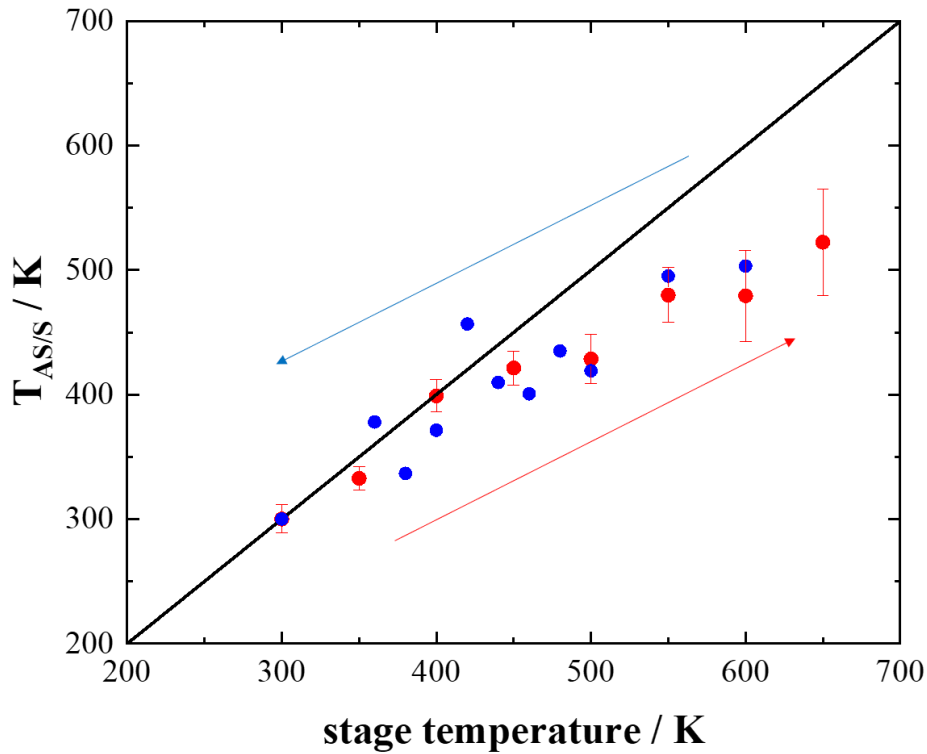


Fig. 3.13 $MoSe_2$ の光学フォノン温度 $T_{AS/S}$ の温度依存性

Fig. 3.13 の結果を明らかにするため、ストークス散乱とアンチストークス散乱の積分強度の温度依存性を調べた。その結果は Fig. 3.14 に示す。温度上昇につれ、アンチストークス散乱の積分強度はわずかに減少するに対して、ストークス散乱の積分強度は大幅に減少することを示している。また、450 K を境に、450 K 以上のストークス散乱の積分強度の温度変化率が 3 倍小さくなった。このような温度変化は単調減少であるため、式(3.3)でフィットできなかった。ラマンスペクトルの強度の温度依存性は、フォノンのボーズ・アインシュタイン分布によって大きく左右されるが、実験結果と理論式の合わない原因については究明されていない。一つ考えられるモデルとして、 MoSe_2 では測定温度範囲より低い温度で局所的な熱非平衡状態に達したことである。実際、光学定数を 1 としたとき、300 K で測定された $T_{\text{AS/S}}$ はすでにステージ温度より低下しており、Fig. 3.13 の結果は単なる光学定数の補正結果に過ぎない。3.2.2 節で説明したモデルを用いると、いわゆる Fig. 3.10 に示すように、500 K 以上の散乱強度の減少と同じことである。

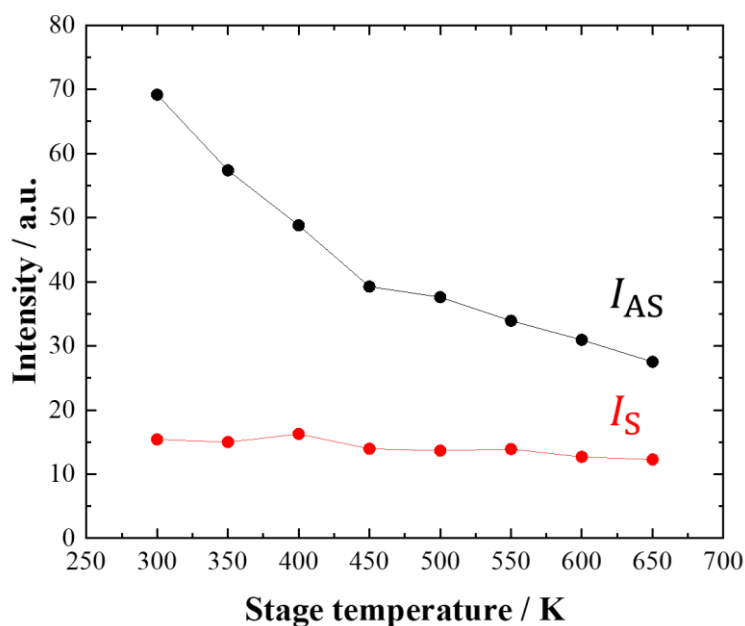


Fig. 3.14 MoSe_2 のストークス散乱とアンチストークス散乱の積分強度の温度依存性

3.4 多層グラフェン

3.4.1 ラマンスペクトルの温度依存性

本研究で用いた多層グラフェンは、市販のグラファイトから機械剝離法によって作られた薄片である。入射光源について、532 nm のレーザーを用い、出力パワーを 100 mW に設定した。また、露光時間を 60 sec × 3 回にした。

Fig. 3. 15 に多層グラフェンのラマンスペクトルを示す。グラフェンのメインピークは、 1583 cm^{-1} に G バンド、 2700 cm^{-1} 付近に 2D バンドがある。先行研究では、 1350 cm^{-1} 付近に欠陥由来のピーク D バンドがあると報告されていたが[23,24], Fig. 3. 15 では現れていない。つまり、D バンドと G バンドの強度比 I_D/I_G は 0 に近いことから、本研究で用いた多層グラフェン試料は構造の乱れや欠陥が少ないと考えられる [25]。G バンドは、グラフェン平面上の sp^2 結合を反映するピークであり、共鳴効果があるため強度が強い。2D バンドは、2 フォノン過程による D バンドの倍音モードであり、グラフェンの層数判別によく使われている [25]。この 2D バンドに対してマルチピークフィッティングを行い、その結果を Fig. 3. 15 の挿入図に示している。その結果、ダブルピークでフィッティングできることがわかった。このことから、試料は数十層のマルチレイヤであることを確かめた。

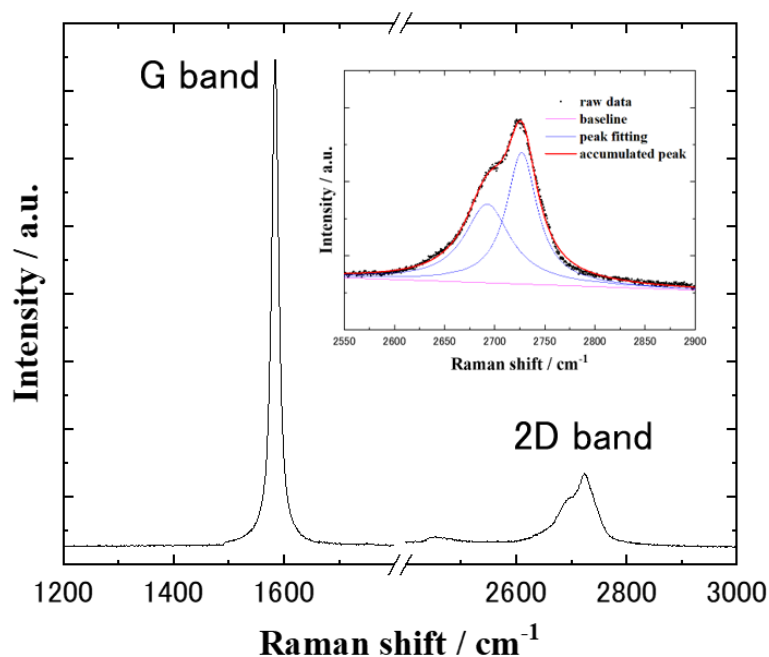


Fig. 3.15 300 K での多層グラフェンのラマンスペクトル

Fig. 3.16 に 300–650 K における多層グラフェンの G バンドのストークス散乱とアンチストークス散乱をまとめている。300 K では、Fig. 3.17 に示すようにアンチストークスの SN 比が 2 にも達さず、ピーク強度を精確に計測するのが困難である。それによって、後述のように光学フォノン温度の計算精度に影響を及ぼす。温度上昇に伴い、G バンドはレッドシフトを示している。ストークス散乱の強度はわずかに増大している一方、アンチストークス散乱は 300 K でほとんど現れていないが、温度上昇につれて明らかに増大している。また、ストークス散乱とアンチストークス散乱の G バンドの半値幅はほとんど変化しないと観測された。

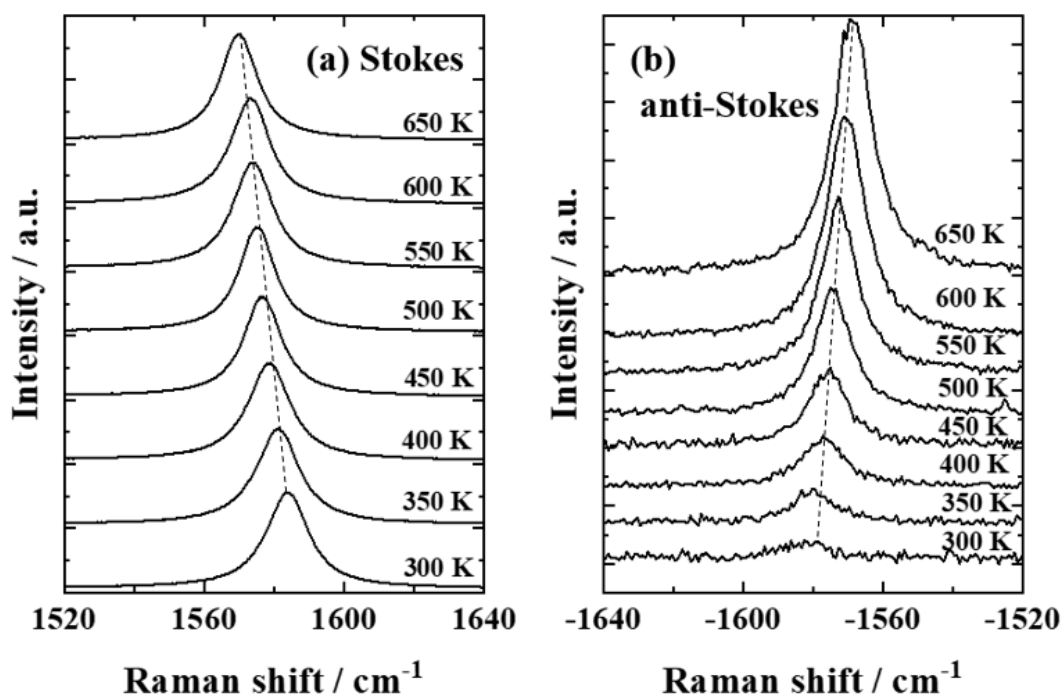


Fig. 3.16 多層グラフェンの(a)ストークス散乱と(b)アンチストークス散乱の温度依存性

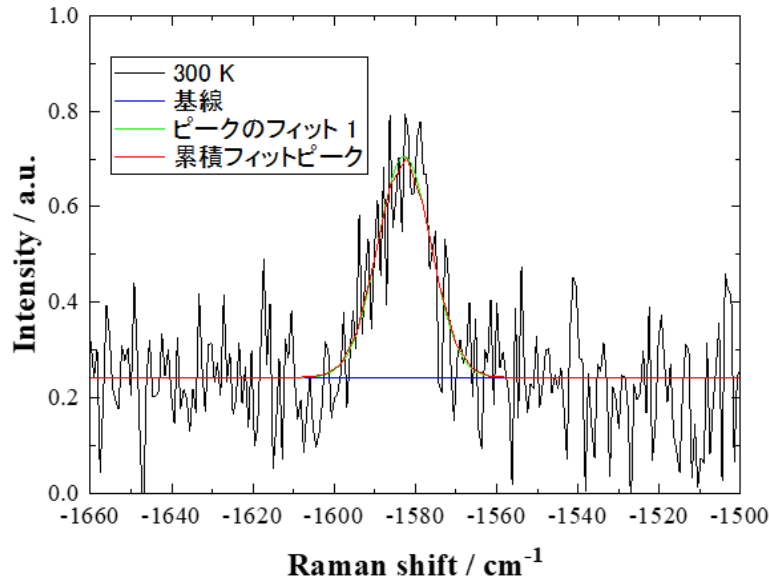


Fig. 3.17 300 K でのアンチストークス散乱とフィッティングピーク

3.4.2 G バンドの光学フォノン温度

次に、アンチストークス散乱とストークス散乱の積分強度を求めた。その結果は Fig. 3.18 の黒丸に表される。温度上昇すると、アンチストークス散乱の強度は大きく増加するが、ストークス散乱の強度はわずかに増大している。この結果に対して次の式を用いて定数を C_1 、 C_2 をフィッティングパラメータにしてフィッティングを行った。

$$\begin{aligned} I_S &= C_1 [\exp(\hbar\omega_R/k_B T) + 1]^{-1} \\ I_{AS} &= C_2 [\exp(\hbar\omega_R/k_B T)]^{-1} \end{aligned} \quad (3.5)$$

ストークス散乱とアンチストークス散乱の強度はそれぞれ $n+1$ と n に比例する。 n はボーズ・アインシュタイン分布である。フィッティング曲線は Fig. 3.18 の赤線で表す。その結果、実験データと理論曲線はほぼ一致していることがわかった。また、2 つのフィッティングパラメータの比 $C_2/C_1 = 0.93$ であり、式(3.1)において G バンドの $((\nu_0 + \nu_R)/(\nu_0 - \nu_R))^4 = 0.51$ を考えると、光学定数は $C = 1.8$ が得られた。共鳴ラマンの場合では、光学定数が 1 より大きいことが考えられる。ここでもう一点注意すべきなのは、すでに Fig. 3.17 に示したように、室温でアンチストークス散乱の強度が非常に弱く、ピークフィットの精度が低いので、実験データは理論曲線から少し外れた。

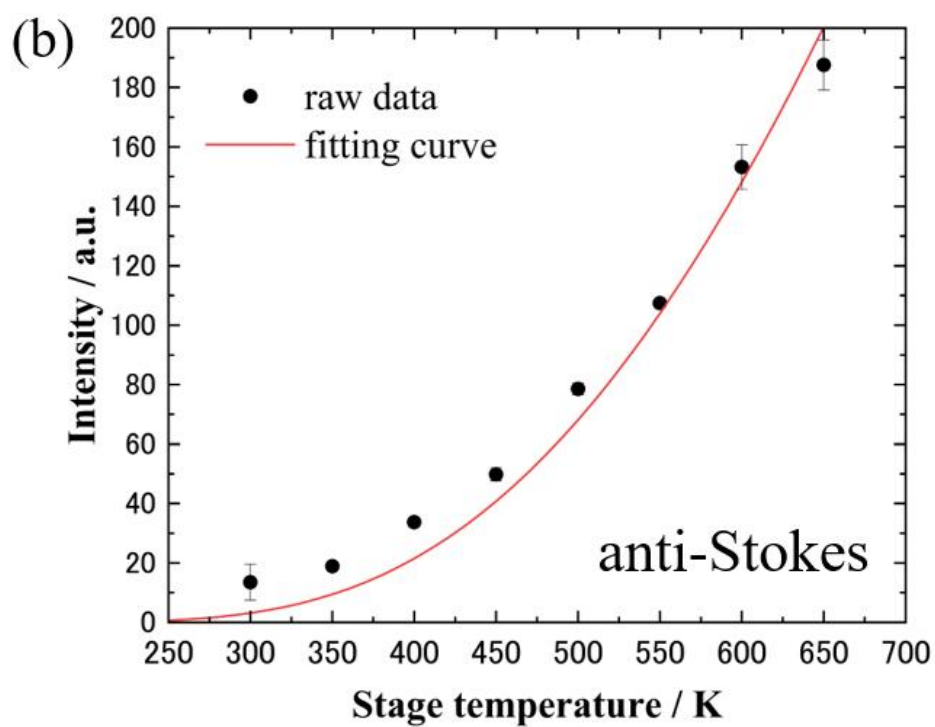
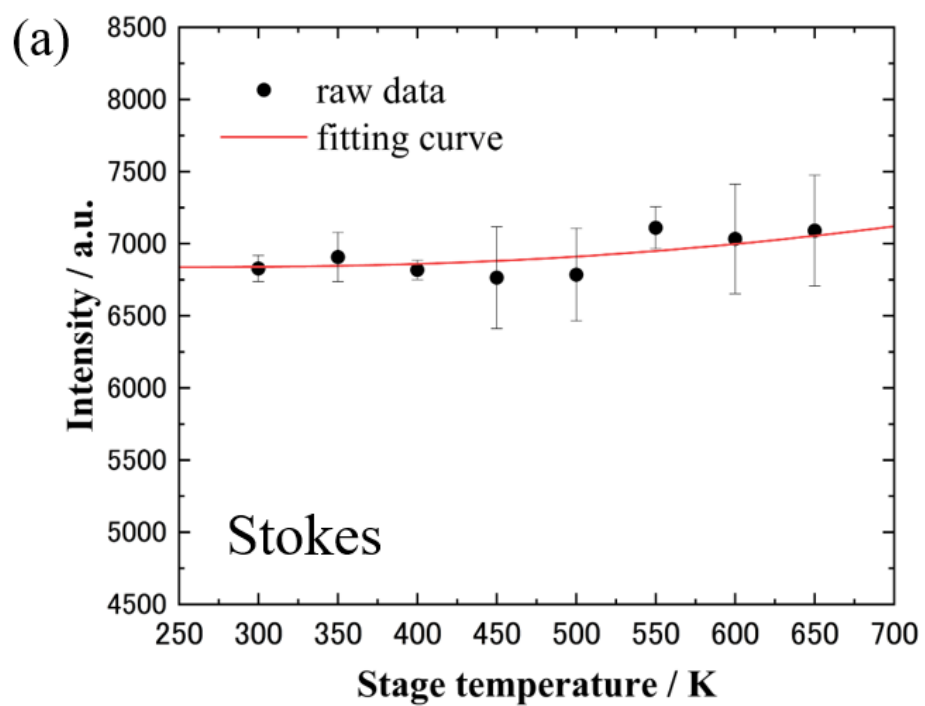


Fig. 3.18 多層グラフェンの(a)ストークス散乱と(b)アンチストークス散乱の積分強度の温度依存性

式(3.5)から求めた 2 つの近似曲線の比を取って、光学フォノンの温度を見積もった。その結果は Fig. 3.19 に青色の点で示している。青色の点は、ちょうど傾きが 1 の直線に乗る。これは、上述のフィッティング解析が正確で、測定した光学フォノンの温度はステージ温度と一致している。一方、ストークス散乱とアンチストークス散乱の積分強度の実測値を用いて、各温度でのアンチストークス散乱とストークス散乱の強度比を取って光学フォノンの温度 $T_{AS/S}$ を求めた。実測値の結果を Fig. 3.19 に赤丸で表しており、ステージ温度とほぼ一致していることを明らかにした。室温付近で測定温度のずれがあるが、これは、アンチストークス散乱の SN 比は非常に小さいことから、バックグラウンドが過小評価されたと、ピークフィッティングうまくいかなかったからだと考えられる。

Fig 3.19 の結果は、 MoX_2 試料の結果と一致しない。これは、共鳴ラマン効果により、光学定数が 1 より大きく外れた結果、アンチストークス散乱とストークス散乱の強度比がちょうど熱平衡状態におけるフォノン分布に対応し、それによって測定した温度 $T_{AS/S}$ がステージ温度と一致しているのである。

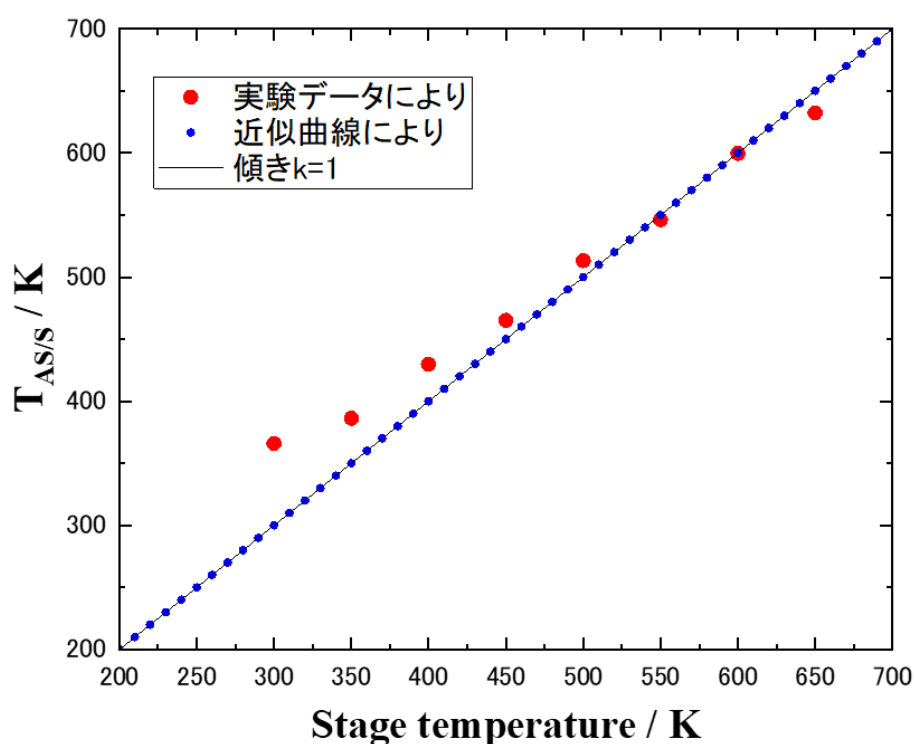


Fig. 3.19 G バンドの光学フォノン温度 $T_{AS/S}$ の温度依存性

3.4.3 G バンドの半値幅の温度依存性

続いて、G バンドの半値幅の温度依存性を Fig. 3.20 に示す。測定温度領域では半値幅がほとんど変化しないように見える。一般的に、温度上昇に伴い、ウムクラップ散乱が強くなり、フォノンの緩和時間が短くなるので、スペクトル上のエネルギーの揺らぎが広がり、半値幅が増大するはずである。一方で、多層グラフェンは、電子-フォノンカップリング効果が強い材料系であり、なおかつ G バンドは共鳴ラマンのピークであるため、FWHM はウムクラップ散乱の効果だけでなく、電子-フォノンカップリング効果も考慮すべきである。先行研究の第一原理計算により、試料温度が上昇すると、電子-フォノンカップリングが強くなる [26]。それによって、半値幅は次の式に表すように減少する傾向が示されている。

$$\Gamma^{e-ph}(T) = \Gamma^{e-ph}(0) \left[f\left(-\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right) - f\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right) \right] \quad (3.6)$$

ここで、 $\Gamma^{e-ph}(T)$ は電子-フォノンカップリングによる線幅の温度変化、 $\Gamma^{e-ph}(0) = 11.01 \text{ cm}^{-1}$ は 0 K における線幅である。この式から、線幅はフェルミエネルギー上下の電子占有数の差に比例するから、温度上昇するとその差が小さくなり、結果として $\Gamma^{e-ph}(T)$ は温度上昇とともに減少する。したがって、フォノンフォノン散乱と電子-フォノンカップリングによる半値幅への影響は互いにキャンセルしたため、多層グラフェンの半値幅は温度依存性がなくなると考える。この結果から、測定温度領域で強い電子-フォノンカップリングが重要であることがわかった。

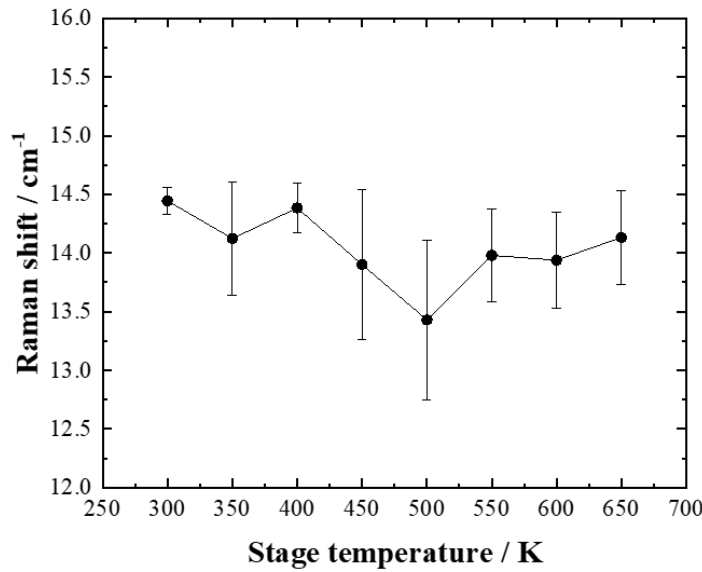


Fig. 3.20 G バンドの半値幅の温度依存性

3.5 第 3 章のまとめ

第 3 章では、ラマン散乱分光法を用いて、フォノン温度を測定することで、試料中のエネルギー緩和過程を考察することを目的とし、典型的なファンデルワールス層状結晶である MoX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) や多層グラフェンに対して、光学フォノンの温度の測定に試みた。

結果として、 MoX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 結晶では高温で光学フォノンの温度は格子温度より低くなるという新しい現象を明らかにし、系が熱非平衡状態、いわゆる熱定常状態となることが示唆される。この測定結果を説明するため、固体内部の熱拡散モデルを考えた。高温で光学フォノンの生成-減衰速度の不一致によるフォノンエネルギー占有率の低下のため、ボーズ-アインシュタイン分布から求めた光学フォノン温度 $T_{\text{AS/S}}$ は格子温度より低くなる。さらに、 MoSe_2 の方が、 MoS_2 に比べて高温で光学フォノン温度と格子系温度の差が大きく、より大きな非平衡状態となる。これは、 MoSe_2 では測定温度範囲より低い温度で局所的な熱非平衡状態に達した可能性がある。

この測定結果から、熱平衡状態におけるフォノンの分布に基づいてラマンスpekトルの積分強度比から温度を測定するのは正確的に実行できない場合があり、エネルギー散逸過程が材料の種類によって大きく異なることを示唆している。

続いて、同じ vdW 層状結晶である多層グラフェンの光学フォノン温度を測定し、上述のような非平衡状態があるかどうかを確かめた。測定した光学フォノンの温度は格子温度と一致していることを確認した。これは、共鳴ラマン効果により、光学定数が 1 より大きく外れた結果、アンチストークス散乱とストークス散乱の強度比がちょうど熱平衡状態におけるフォノン分布に対応し、それによって測定した温度 $T_{\text{AS/S}}$ がステージ温度と一致しているのである。また、測定温度領域では G バンドの半値幅がほとんど変化しないように見える。フォノンフォノン散乱と電子-フォノンカップリングによる半値幅への影響は互いにキャンセルしたため、多層グラフェンの半値幅は温度依存性がなくなると考える。この結果から、測定温度領域で強い電子-フォノンカップリングが重要であることがわかった。

参考文献

- [1] 浅井涉, 北陸先端科学技術大学院大学修士論文 (2018).
- [2] R. F. Frindt, J. Appl. Phys. **37**,1928 (1966).
- [3] H. Li, J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, Chem. Res. **47**, 1067 (2014).
- [4] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, *et al.*, Science **331**, 568 (2011).
- [5] T. Li and G. Galli, J. Phys. Chem. C **111**, 16192 (2007).
- [6] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, Nat. Nanotech. **6**, 147 (2011).
- [7] Q. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, Nature Nanotech. **7**, 699 (2012).
- [8] W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, and Y. H. Lee, Mater. Today **20**,116 (2017).
- [9] D. Lembke, S. Bertolazzi, and A. Kis, Acc. Chem. Res. **48**, 100 (2015).
- [10] W. X. Ran, S. Yi, and Z. Rong, Chin. Phys. B **22**, 098505 (2013).
- [11] J. L. Verble, and T. J. Wieting, Phys. Rev. Lett. **25**, 362 (1970).
- [12] R. Loudon, Adv. Phys. **13**, p441(1964).
- [13] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**,666(2004).
- [14] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005).
- [15] K. I. Bolotin, F. Ghahari, M. D. Shulman, H. L. Stormer, and P. Kim, Nature **462**, 196 (2009).
- [16] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, Solid State Commun. **146**, 351 (2008).
- [17] S. Xu, A. Fan, H. Wang, X. Zhang, and X. Wang, Int. J. Heat Mass Transf. **154**, 119751 (2020).
- [18] N. A. Lanzillo, A. Glen Birdwell, M. Amani, F. J. Crowne, P. B. Shah, S. Najmaei, Z. Liu, P. M. Ajayan, J. Lou, M. Dubey, S. K. Nayak, apos and T. P. Regan, Appl. Phys. Lett. **103**, 093102 (2013).
- [19] H. W. Lo and A. Compaan, Phys. Rev. Lett. **44**, 1604 (1980).

- [20] E. Yalon, B. Aslan, K. K. H. Smithe, Connor J. McClellan, S. V. Suryavanshi, F. Xiong, A. Sood, C. M. Neumann, X. Xu, K. E. Goodson, T. F. Heinz, and E. Pop, ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 43013 (2017).
- [21] Z. Cao, and X. Chen, Appl. Phys. Lett. **114**, 052102 (2019).
- [22] T. Sekine, M. Izumi, T. Nakashizu, K. Uchinokura, and E. Matuura, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1069 (1980).
- [23] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, and A. Jorio, Phys. Rev. Lett. **93**, 247401(2004).
- [24] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rep. **473**, 51 (2009).
- [25] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, Nano Lett. **10**, 751 (2010).
- [26] N. Bonini, M. Lazzeri, N. Marzari, and F. Mauri, Phys. Rev. Lett. **99**, 176802 (2007).

第4章 テルライド系実用熱電材料の非調和振動の評価

4.1 テルライド系熱電材料概要

テルライド系熱電材料は, Goldsmid ら[1]により熱電冷却材料として使われて以来, 数十年にわたり, 室温で最も優れた熱電材料として広く実用化されている. 熱電材料の性能評価は, 式(4.1)によって無次元性能指数で評価されるが, ドーパントがある熱電材料では下記の式で定義した熱電品質因子(thermoelectric quality factor)を用いて表す [2].

$$B = 4.33 \cdot 10^{-10} \frac{\mu_w T^{5/2}}{\kappa_{lat}} \quad (4.1)$$

ここで, μ_w は加重平均したキャリア移動度であり, 電気伝導率とゼーベック係数の関係の特徴づけて, ドーパントによる出力因子の変化を評価するために用いる. κ_{lat} は格子熱伝導率である. Fig. 4.1 はテルライド系と他の熱電材料の熱電品質因子を温度に対してプロットしたものである. 母体の Bi_2Te_3 に比べ, ドープした試料の熱電品質因子が 2 倍以上高くなることが分かった. したがって, テルライド系材料は, n-, p-型ともに室温付近で最も優れている熱電材料であることがわかる.

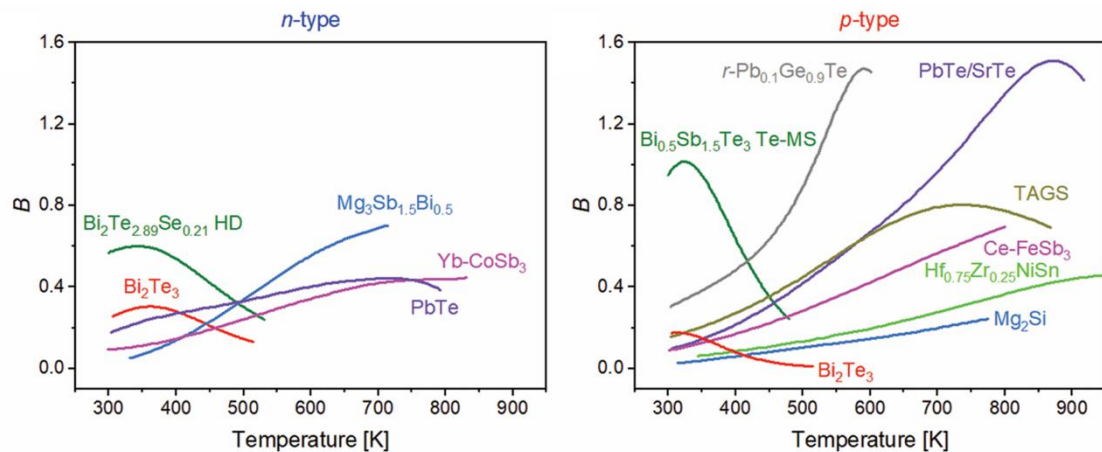


Fig. 4.1 n 型と p 型の $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ と他の注目すべき熱電材料の比較 [3]

テルライド系合金では, 高周波フォノン散乱を強化することで κ_{lat} を大幅に低減することができ, 構成原子質量と結合ひずみの最適な差の恩恵を受けることができる [4,5]. しかし, n 型 Se ドープ Bi_2Te_3 の κ_{lat} が低い原因は十分に解明されていない [6].

これを解明するために、理論的研究では、材料中の κ_{lat} を決定する重要なフォノン-フォノン相互作用、具体的には 3 フォノンおよび 4 フォノン散乱プロセスに焦点を当ててきた[7,8]. これらの散乱プロセスは、すでに 2.2.5 節に説明した通り、固有のフォノン非調和性から発生し、 n 次非調和項は n フォノン散乱プロセスに対応する。近年、第一原理計算を駆使し、4 次非調和項が熱伝導率の低下に大きく寄与することが実証されており、特に特定な材料の熱伝導率を計算する際には、4 次以上のフォノン散乱を考慮する必要があることを示唆されている [9-12]. これらの先行研究を踏まえ、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料でも強い非調和効果が現れ、 κ_{lat} の低減に寄与するのではないかと考え、フォノンの非調和性の調査が重要である。この点については、フォノンの挙動、特に高次フォノンの非調和項を研究するための高精度なアプローチが必要である。

そこで、本研究ではラマン散乱分光法に注目した。ラマン分光法は、フォノン温度 [13,14]、フォノンモードグリューナイゼンパラメータ [15-17]などのフォノンダイナミクスを特徴付けるために使用される高解像度のマイクロメートルスケールの検出ツールである。テルライド系材料については、ラマン分光法を使用して光学フォノンの挙動の研究はいくつされてきたが [18-26]、これらの研究は室温で行われたか、特定の化学組成の $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ に焦点を当てていた。Se 含有量の変化によって $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のフォノン非調和性の変化について系統的な調査が必要である。本章では、 Bi_2Te_3 の Se 含有量を系統的に増加させ、当該材料システムの全体でのフォノン非調和性の変化を理解することを目的とする。また、ラマン分光法を使用してフォノン輸送中の合金散乱とフォノン-フォノン散乱の複合効果を区別することも目指している。

Fig. 4.2 (a) と (b) はそれぞれ Bi_2Te_3 の結晶構造と単位格子を示しており, Te1-Bi-Te2-Bi-Te1 の順序で配置された 5 層であり, 層と層の間にファンデルワールスギャップがあるのが特徴である. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ では, Bi-Te1 結合長は共有結合に近い一方, Bi-Te2 結合はより長く, イオン結合に似ている [27,28]. その結果, 結合角ひずみの減少と Te2 側のより高いカチオン配位により, $x \leq 1$ の場合に Se 原子が Te2 サイトを優先的に置換する傾向がある [29,30]. 続いて, $1 < x < 3$ の場合, $(x - 1)$ 個の Se 原子は Te1 サイトをランダムに占有する.

群論により, Bi_2Te_3 系材料のブリルアンゾーン中心(Γ 点)には 12 の光学フォノンモードが分類され, 次の既約表現で表される[31]:

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + 2A_{1u} + 2E_u \quad (4.2)$$

これらの振動モードうち, A_{1g}^1 と A_{1g}^2 は面外ラマン活性モードであり, E_g^1 と E_g^2 は面内ラマン活性モードである. 残りの A_{1u} と E_u は赤外分光(IR)活性モードである. Fig. 4.2(c)はこれらのモードを振動方向とともに示している.

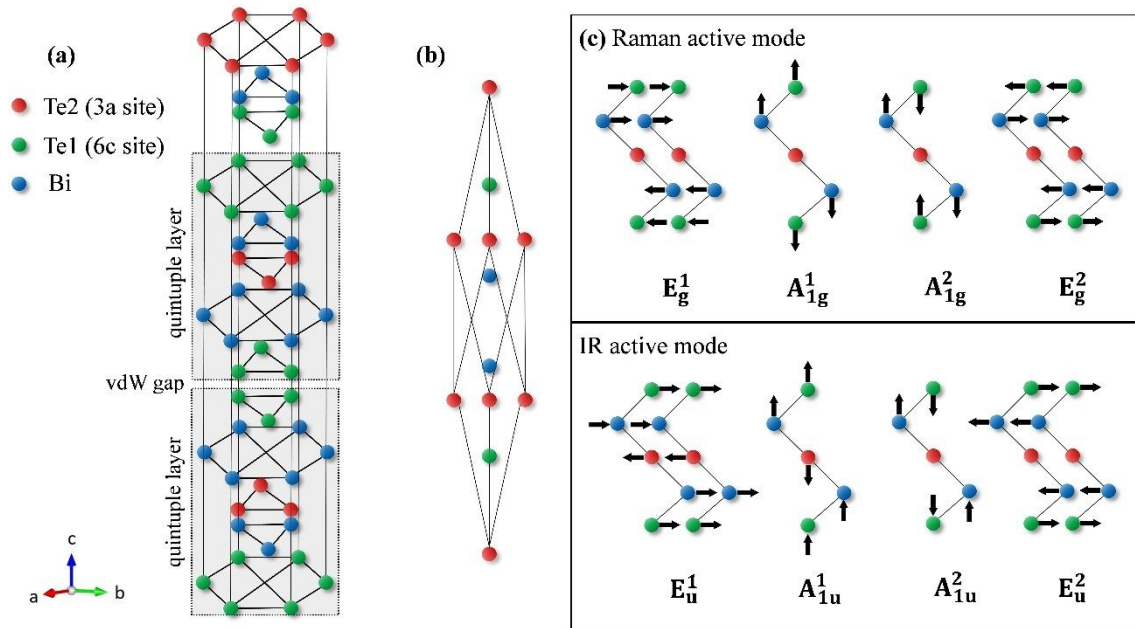


Fig. 4.2 (a) Bi_2Te_3 結晶構造, (b)単位胞と(c)光学活性振動モード

4.2 試料合成と構造解析

4.2.1 試料の作製

固相溶融法で $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 試料の合成を行った。Fig. 4.3 に合成プロセスを示す。まず、化学量論比に従い原材料をアンプルに投入し、 2×10^{-5} Torr までアンプル内に真空を引き、封入を行った。次に、アンプルをマッフル炉内にセットし、 $660^\circ\text{C}/3$ hrs.の反応条件で合成を行った。その後、24 時間にマッフル炉に温度を下げていき、結晶成長を緩やかにさせた。そして、合成したインゴットを直径方向に沿って劈開し、機械剥離法で試料を約 200 nm まで薄くした。得られた試料をシリコンウェハーの上に転写し、ラマン散乱分光測定を行った。

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 試料に使用した原料を Table V に、仕込み比を Table VI にまとめた。

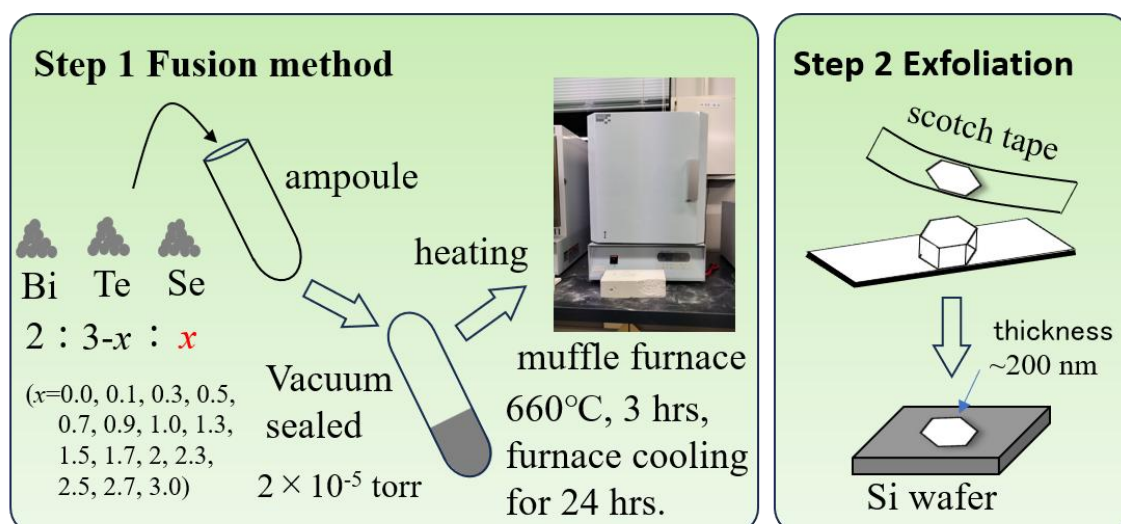


Fig. 4.3 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の合成プロセス

Table V 使用原料と純度

原料	製造会社	純度	Lot	形状
Bi	高純度化学	3N	208896	powder (ϕ 180 μm)
Te	高純度化学	3N	279953	powder (ϕ 150 μm)
Se	高純度化学	99.9%	5422471	powder (ϕ 10 μm)

Table VI $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の仕込み比と合成条件

試料番号	原料モル比 Bi:Te:Se	Bi(mg)	Te(mg)	Se(mg)	反応温度(°C)
#1	2.0:3.0:0.0	1276.92	1200.00	0.00	660
#2	2.0:2.9:0.1	1689.10	1499.75	31.89	660
#3	2.0:2.7:0.3	1820.03	1500.23	103.18	660
#4	2.0:2.5:0.5	1965.84	1500.41	185.74	660
#5	2.0:2.3:0.7	2000.21	1404.33	264.70	660
#6	2.0:2.1:0.9	2000.23	1282.28	340.15	660
#7	2.0:2.0:1.0	2456.69	1500.05	464.31	660
#8	2.0:1.7:1.3	963.83	500.24	236.83	660
#9	2.0:1.5:1.5	1091.37	499.80	309.22	660
#10	2.0:1.3:1.7	1259.75	499.95	404.63	660
#11	2.0:1.0:2.0	1638.18	500.16	619.00	660
#12	2.0:0.7:2.3	2000.36	427.44	868.99	660
#13	2.0:0.5:2.5	2000.49	305.24	944.44	660
#14	2.0:0.3:2.7	2000.40	183.14	1020.21	660
#15	2.0:0.0:3.0	1999.86	0.00	1133.50	660

4.2.2 粉末 X 線回折

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の結晶構造を調査し, Se が Te サイトにうまく置き換えられたかどうかを調べるために, すべての $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0-3$) 結晶に対して粉末 X 線回折 (XRD) 分析を実施した. すべて合成した結晶の XRD パターンを Fig. 4.4 (a) に示す. 先行研究で報告された Bi_2Te_3 結晶構造 [27] を使用して計算された XRD パターンも, 参照として同じ図にプロットされている. 母体 Bi_2Te_3 結晶の回折パターンは, 報告されたものとよく一致している. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 結晶の場合, すべての XRD パターンは母体の Bi_2Te_3 に類似しており, (015) ピークなどのメインピークは, Se 置換量が増加するにつれて高角度側へ単調にシフトすることがわかった. 主相は $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ であるが, 不純物の Te または Bi_2Se_3 がわずかに存在しており, $27\sim 33^\circ$ 付近に Te と Bi_2Se_3 に属するいくつかの小さなピークが残っている. $x=0.7-2.0$ のサンプルにおいて, Te ピークは 27° に現れ, (1 0 5) のブラッグピークに近い. 一方, Bi_2Se_3 のピークは $x=0.5, 1.0$, および 1.7 の試料に現れ, 回折パターンで $29-33^\circ$ に非常に弱いピークが出ている. Te 相は主に溶融体インゴット内に粉末として存在し, Bi_2Se_3 相の含有量は非常に少ない. そのため, スコッチテープで剥離した $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ サンプルの薄片を使用すると, XRD パターンではわずかな不純物が検出されたにもかかわらず, ラマン散乱分光測定では単一組成の $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のスペクトルが得られる.

続いて, PDIndexer ソフトウェアを使用して XRD パターンを定量的に解析し, 最小二乗法によって $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の格子定数を求めた. Se 含有量の変化に対して格子定数の増減を Fig. 4.4 (b) にプロットした. その結果, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の結晶構造は変化していないことがわかったが, 大きな Te^{2-} ($2.21\text{\AA}$) サイトに小さな Se^{2-} ($1.83\text{\AA}$) イオンが入れ替えたため, 格子定数はわずかに減少する [32]. Fig. 4.4 (b) の黒線は, ベガードの法則に基づいて計算された Se 濃度による格子定数の変化を示している. 図からわかるように, 実験データはベガードの法則によく一致しており, 合成された $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 結晶が化学量論組成と一致していることが証明されている.

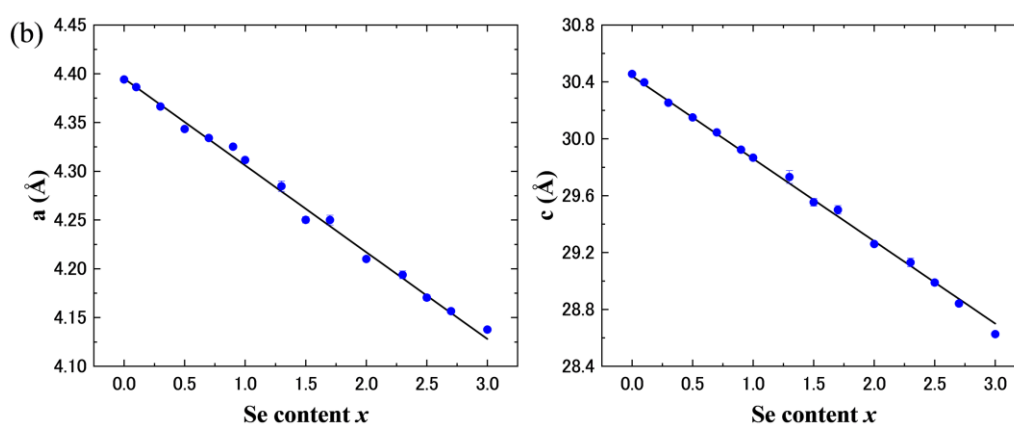
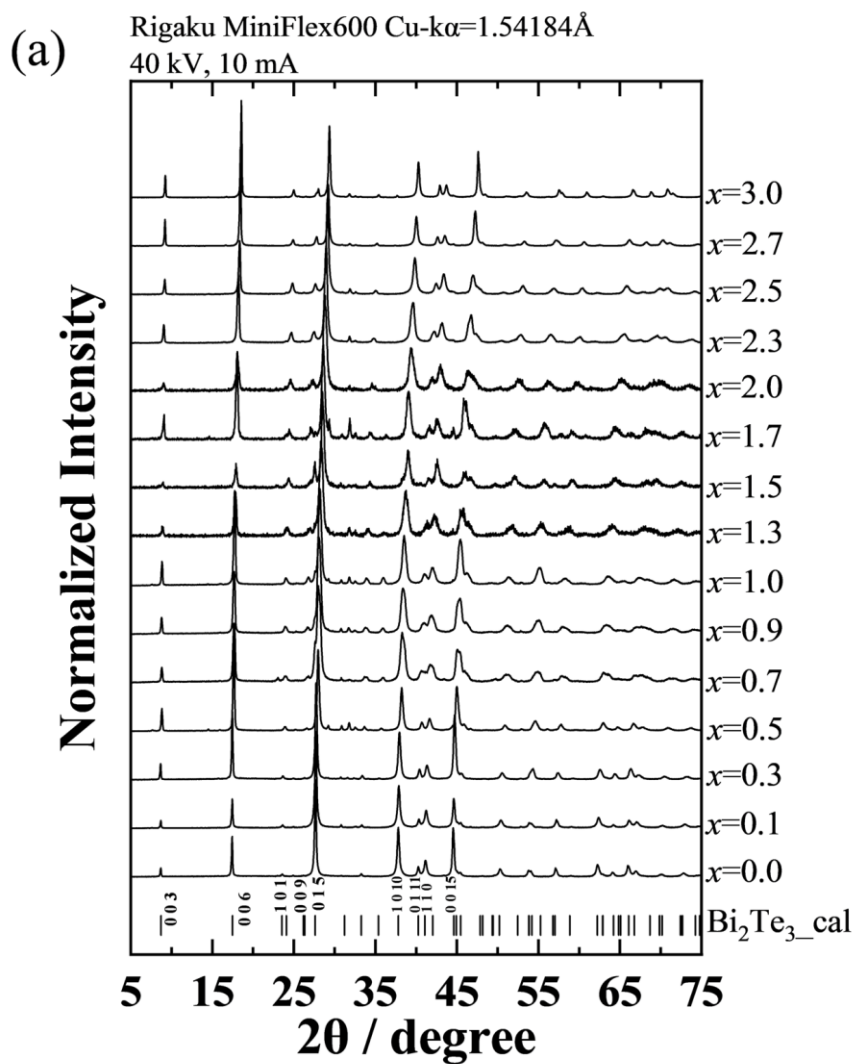


Fig. 4.4 (a) Bi₂Te_{3-x}Se_x ($x=0-3$) 結晶の粉末 X 線回折パターン.

(b) a と c の格子定数と Se 含有量の関係

4.3 N 型と P 型実用熱電材料の非調和性の調査

4.3.1 Bi₂Te₃ と Sb₂Te₃ のラマンスペクトル

本節では, n 型熱電材料 Bi₂Te₃ と p 型熱電材料 Sb₂Te₃ に対して, ラマンスペクトルを測定し, 半値幅の温度依存性から試料の非調和性を調べることを述べる. 入射光源について, 660 nm のレーザーを用い, 出力パワーを 30 mW に設定したが, 光パワー・メータ(Advantest optical sensor TQ82017)を用いて実測のレーザーパワーは 0.6 mW であった. 露光時間を 60 sec × 3 回にした.

まず, Fig. 4.5 に Bi₂Te₃ のラマンスペクトルの測定とピークフィッティングの結果を示す. 黒点は実測スペクトル, 青線はフィッティングカーブ, 赤線は累積フィッティングピークである. Bi₂Te₃ のラマンスペクトルにおいて, 3 本のピークが現れ, それぞれ 61 cm⁻¹ に A_{1g}¹ モード, 102 cm⁻¹ に E_g² モードおよび 132 cm⁻¹ に A_{1g}² モードである. もう一つの面内振動モード E_g¹ は 30 cm⁻¹ 付近に現れるが [33–35], 今回の測定結果では明確に観測されていない. E_g¹ モードの位置は, レイリー散乱ピークに近いので, このモードがレイリーピークに覆われている可能性があり, 測定が困難である. また, ピークの線幅(Full Width Half Maximum, FWHM)を測定した結果, 303 K(室温)において A_{1g}¹, E_g と A_{1g}² モードはそれぞれ 2.6 cm⁻¹, 3.0 cm⁻¹ と 9.1 cm⁻¹ であり, 試料の結晶性が良好であることがわかった. これらの測定値に基づいて, 以下の式を用いて 303 K での光学フォノンの緩和時間を求めた.

$$\tau_i = \hbar/\Gamma \quad (4.3)$$

ここで, Γ と $\hbar$ はそれぞれラマンピークの半値幅(cm⁻¹)と換算プランク定数である. 結果として, $\tau_{A_{1g}^1} = 2.0$ ps, $\tau_{E_g} = 1.8$ ps および $\tau_{A_{1g}^2} = 0.6$ ps が得られ, 第一原理計算で得られた結果とほぼ一致している. 一方で, 得られた緩和時間は, 先行研究で報告された実験値[26]よりも 2 倍長くなっている. これは, 本実験に使用する試料は大きな粒径を持つ単結晶であり, 合理的な結果だと考えられる.

次に, Sb₂Te₃ に対して室温でのラマンスペクトルを測定した. その結果は Fig. 4.6 に示す. Sb₂Te₃ のラマンスペクトルにおいて, 3 本のピークが現れ, それぞれ 68 cm⁻¹ に A_{1g}¹ モード, 111 cm⁻¹ に E_g² モードおよび 164 cm⁻¹ に A_{1g}² モードである. Bi₂Te₃ の結果に比較して, Sb₂Te₃ のラマン活性モードは全体的に高周波数側へシフトすることがわかった. これは, 第 3 章の式(3.4)によって, Sb が Bi より軽いことから説明できる.

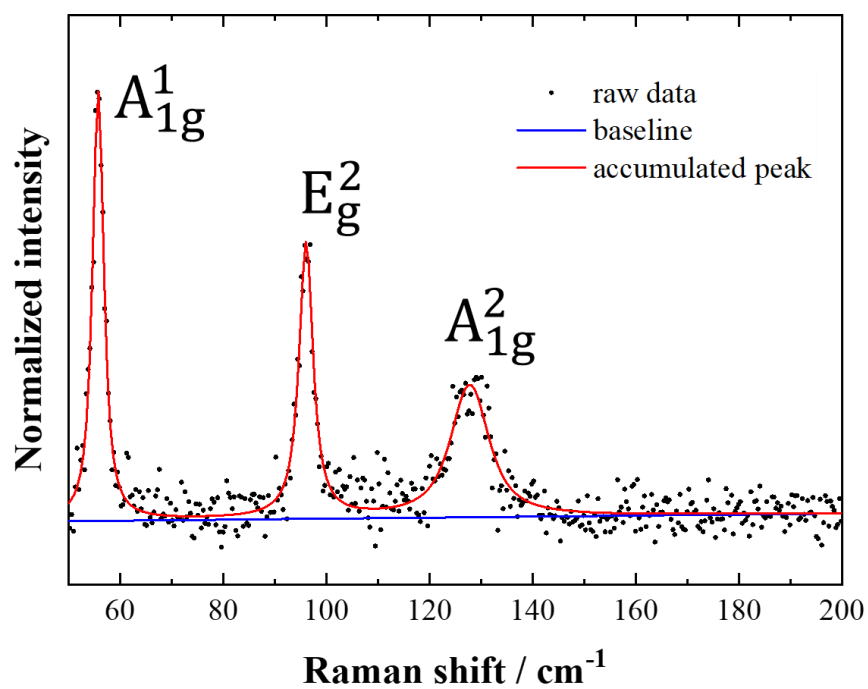


Fig. 4.5 303 K における Bi_2Te_3 のラマンスペクトル

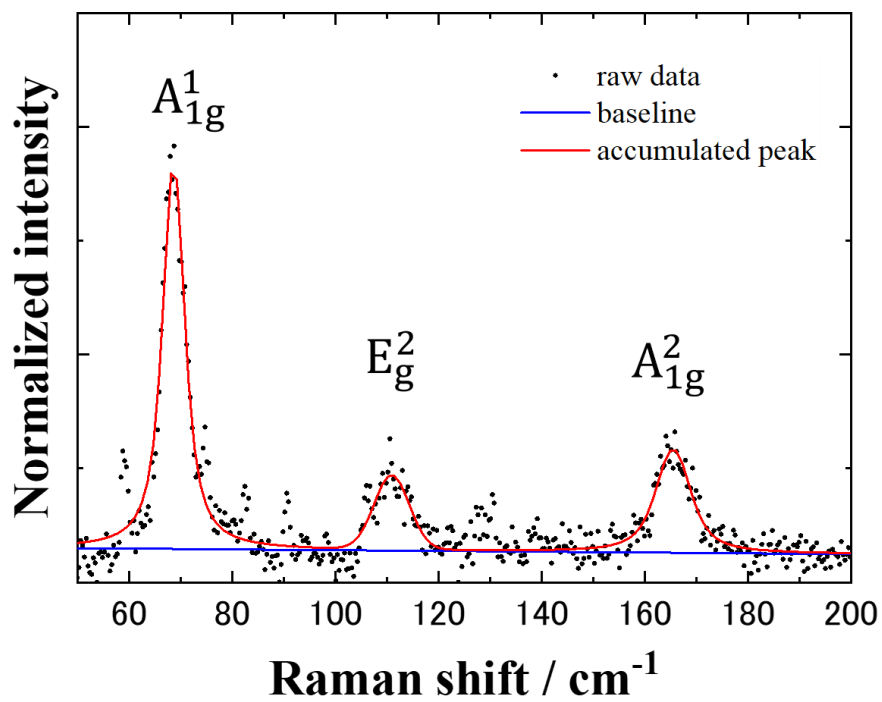


Fig. 4.6 303 K における Sb_2Te_3 のラマンスペクトル

続いて、 Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 に対して、123–363 K のラマンスペクトルを測定した。その結果をそれぞれ Fig. 4.7 と Fig. 4.8 に示す。その結果、 Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 の 3 つのモードは温度上昇につれて低周波数側へシフトし、半値幅が増大することを明らかにした。

$Z(XX)\bar{Z}$ 偏光の測定条件において、高温で E_g^2 モードの強度が弱く、解析精度が落ちる。より高い SN 比を得るため、散乱光無偏光ラマンスペクトルも測定した。 E_g^2 モードの解析は、 $Z(XX)\bar{Z}$ 偏光で測定したデータに基づいている。異なる偏光構成での E_g^2 モードの強度の違いは、ラマン散乱測定システム自体によるものである。Horiba T64000 分光計の 3 つの回折格子は、Y 方向の偏光に感度よく測定できるが、X 方向ではやや弱くなっている。したがって、本研究では $Z(XX)\bar{Z}$ 偏光と 1/2 波長板を組合せて使用することで、散乱光の位相を 90 度回転させ、 E_g^2 モードの SN 比を高めた。また、散乱光無偏光条件では E_g^2 モードは優れた SN 比を持っているが、 A_{1g}^1 と A_{1g}^2 モードは非偏光構成では弱いため、Fig. 4.7(b) のように E_g^2 モードしか現れない。これは、 $Z(XY)\bar{Z}$ 構成では A_{1g}^1 モードの強度が 0 になるからである。

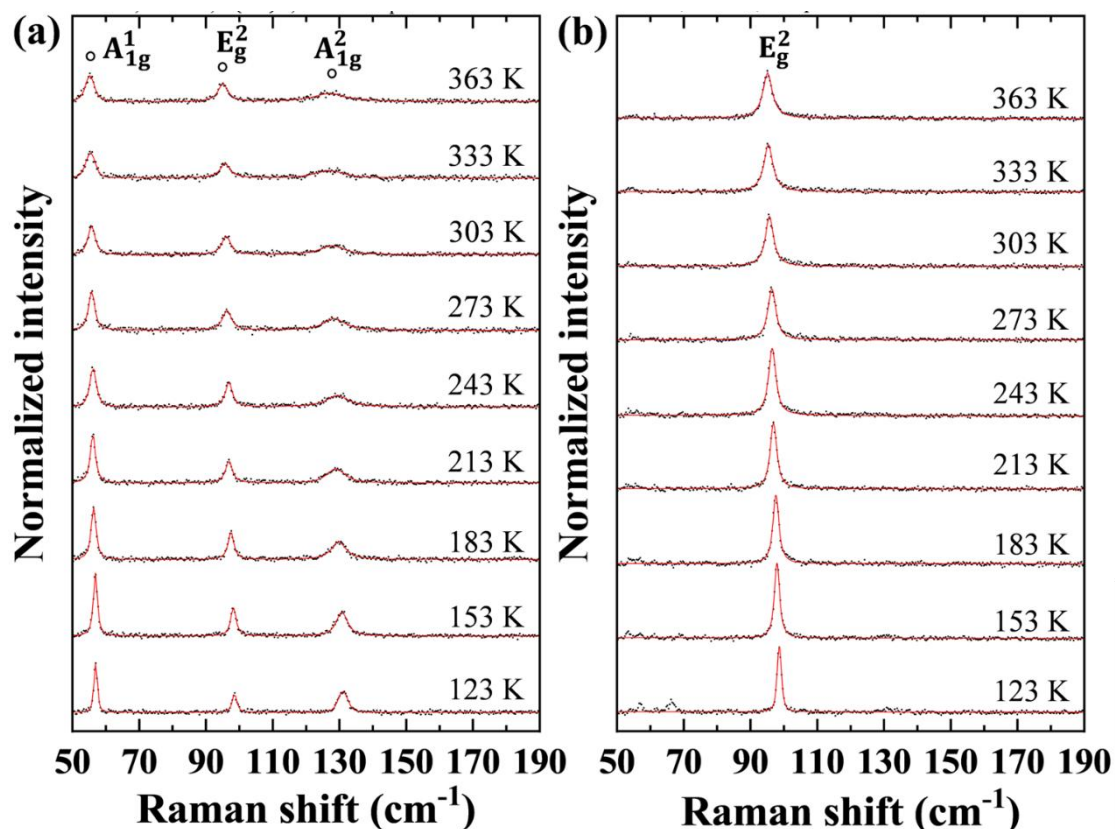


Fig. 4.7 123–363 K における Bi_2Te_3 の (a) $Z(XX)\bar{Z}$ 偏光と (b) 散乱光無偏光ラマンスペクトル

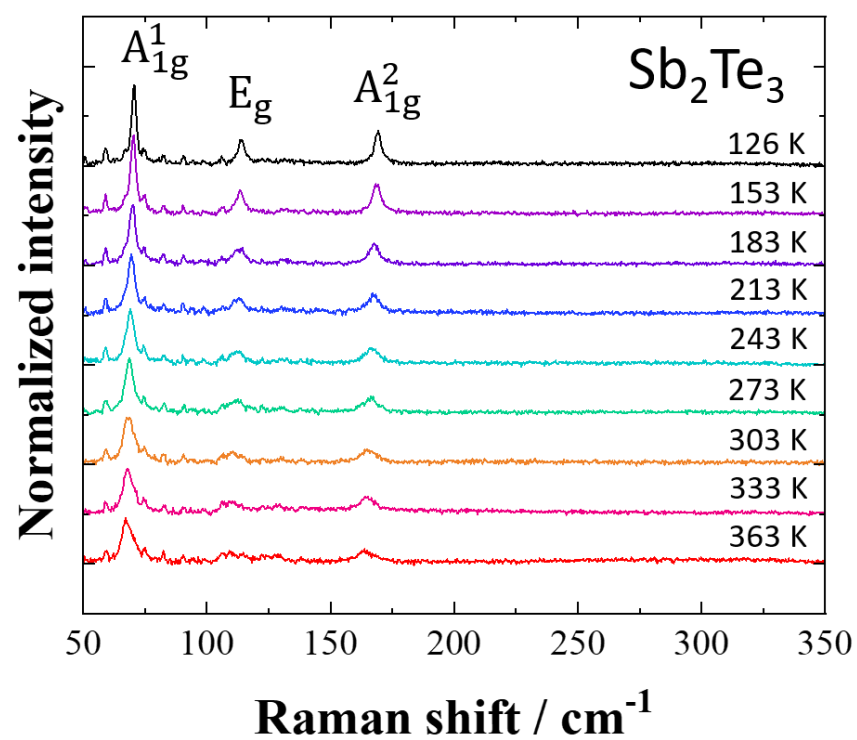


Fig. 4.8 123-363 K における Sb_2Te_3 のラマンスペクトル

4.3.2 レーザーによる試料過熱の防止

0.6 mW のレーザー出力が適切であることを確認し、実験中にサンプルがレーザーによって過熱されないことを保証するため、入射レーザーの出力を変えながらサンプルの一連の測定を実行した。ここでは、母体 Bi_2Te_3 の測定結果を例として取り上げる。室温で異なるレーザーパワー照射によって測定した Bi_2Te_3 のラマンスペクトルを Fig. 4.9 (a)に、 E_g^2 モードのラマンシフトのレーザーパワー依存性を Fig. 4.9 (b)に示す。表記である 0.9 mW*とは、7 mW のレーザー出力で照射したのち、同じ位置で 0.9 mW のレーザーで測定したスペクトルを表す。エラーバーは 5 回の測定の標準偏差を表す。結果として、レーザー出力を 2 mW 未満に設定すると、 E_g^2 モードのラマンシフトは誤差内で変化せず、実験中にサンプルがレーザーによって加熱されなかったことを明らかにした。また、出力を 7 mW まで上げると、試料表面にダメージを与え、 120 cm^{-1} 付近に新しいピークが見られた。これは Te とその酸化物 TeO_2 [36,37]が生成したと考えられる。高出力照射後の損傷領域上でもう一度 0.9 mW のレーザーを照射すると、励起されたスペクトルは、上述のピークが依然として残っていることを示している。したがって、0.6 mW のレーザー出力が適切であると考ええる。本節の結果は、Manjón グループの Bi_2Te_3 に関する結果と似ている [38]。

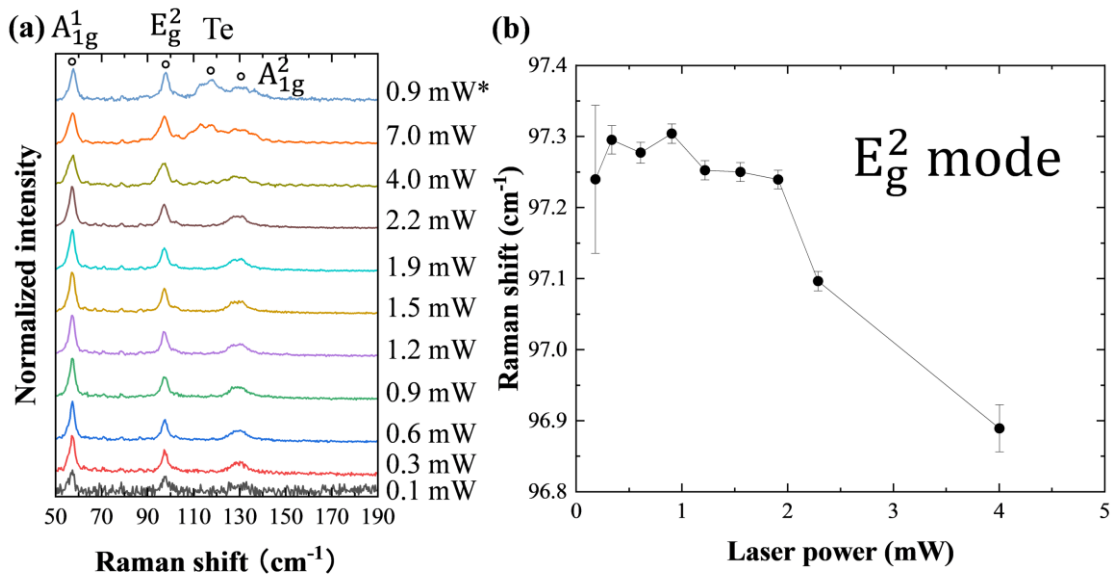


Fig. 4.9 (a) 室温で異なるレーザーパワーによる Bi_2Te_3 のラマンスペクトル (b) E_g^2 モードラマンシフトレーザーパワー依存性

4.3.3 フォノン非調和項の評価

(1) 半値幅の温度依存性によるフォノン非調和項の評価

第 2.2.3 節に議論した通り, 緩和時間 τ_i を持つフォノンは, 時間とエネルギーの不確定性により, 状態エネルギーのぼやけやスペクトル線の広がりを引き起こす. フォノンの緩和時間は, 3 次または 4 次以上のフォノン-フォノン散乱の影響を受ける. 散乱後のフォノンエネルギーが平均的に分配されると仮定すると, Klemens-Balkanski モデル [39]を用いて, FWHM の温度依存性とフォノン非調和性の間の関係は, 次式で表される.

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + A \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right], \quad (4.4)$$

ここで, $x = \hbar\omega_0/2k_B T$, $y = \hbar\omega_0/3k_B T$ である. $\hbar$ と k_B はそれぞれプランク定数とボルツマン定数である. $\Gamma(0)$ は 0 K におけるラマンピークの半値幅を表し, 主にフォノン輸送における粒界散乱, 合金散乱など温度によらない効果を表す. 式の第二項と第三項は, それぞれ 3 フォノン散乱過程と 4 フォノン散乱過程を表しており, 散乱パラメータ A と B は, それぞれ 3 次と 4 次の非調和性の寄与を表す係数である. また, $\Gamma(0)$ を測定するのが難しいため, 今回の解析ではフィッティングパラメータとして扱った.

式(4.4)を分解して考えると, 3 フォノン過程のみが存在する場合, FWHM の温度依存曲線は直線になる. それに対して, 3 フォノン過程と 4 フォノン過程の両方が同時に存在する場合, 半値幅の温度依存性曲線は下凸の曲線になる. 式(4.4)中の e^x に対して, マクローリン級数を使って一次項まで展開すると, 次のように近似的な式が得られる.

$$\Gamma_{3rd} \approx A \left[1 + \frac{2}{1 + x - 1} \right] = A \left(1 + \frac{4k_B T}{\hbar\omega_0} \right) \quad (4.5)$$

つまり, 3 フォノン過程のみを含む FWHM の温度依存性は, サンプル温度に比例することがわかった. 一方で, 3 フォノン過程と 4 フォノン過程の両方を含むデータは凸の曲線を示す.

(2) Bi₂Te₃

Bi₂Te₃ に対して, 123-363 K において各温度での半値幅を求め, 式(4.4)を用いて FWHM の温度依存性をフィッティングした. その結果は Fig. 4.10 にプロットし, 黒点は実験値であり, 紫, 青と赤はそれぞれ $\Gamma(0)$, 3 次非調和項と 4 次非調和項の寄与を表している. この図に示すように, 実験結果とフィッティング曲線が良く一致していることがわかった. 3 つのモードの散乱パラメータ $\Gamma(0)$, A および B は, Table VII にまとめられており, 明らかにフォノン非調和性があることがわかる.

面内振動モード E_g^2 では 4 フォノン散乱が見られず、面外振動モードの A_{1g}^1 と A_{1g}^2 モードではわずかな 4 次非調和効果が見られる。特に、 A_{1g}^2 モードの FWHM は、3 つのモードで比較的に大きい 4 フォノン散乱が存在するため大幅に広がっている。これらの結果から、 Bi_2Te_3 において、3 フォノン散乱が主な散乱プロセスであり、4 次のフォノン非調和項が主に面外モードに影響を及ぼすことを示している。また、散乱パラメータ A は B よりもかなり大きく、これは先行研究にも示されて、 Bi_2Te_3 では 3 フォノン散乱が重要であることを示唆している [26]。それにもかかわらず、本研究の結果は、 Bi_2Te_3 におけるフォノン散乱プロセスは異方性があり、層間に沿って微小な高次散乱プロセスが存在することを明らかにしている。つまり、FWHM の結果から、 Bi_2Te_3 結晶の c 軸方向に沿った格子振動エネルギーが調和振動子の放物線ポテンシャルから外れているが、面内方向では調和振動からのずれがそれほど顕著ではないと示唆されている。

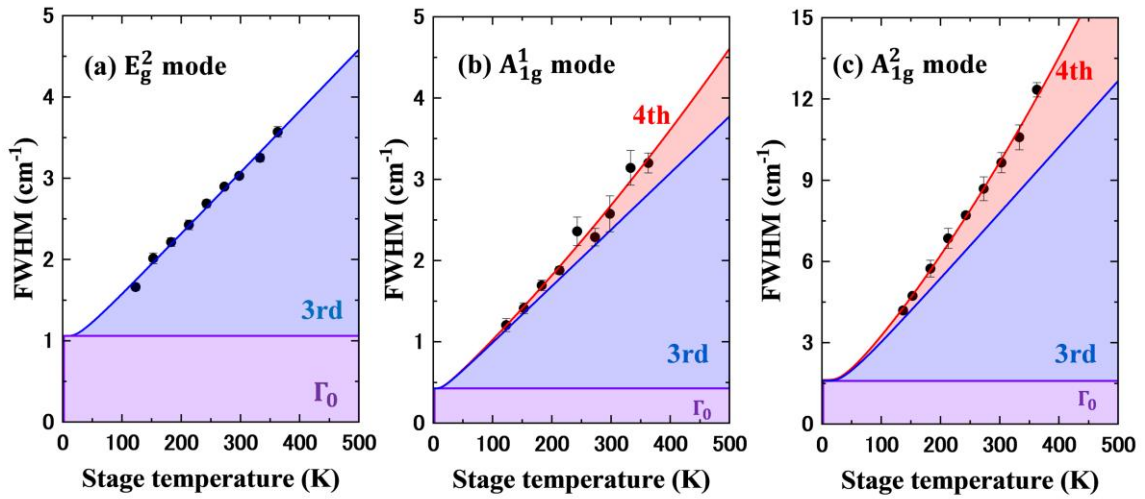


Fig. 4.10 Bi_2Te_3 の FWHM の温度依存性とフォノンの非調和項の評価

Table VII Bi_2Te_3 の散乱パラメータ

Mode	Γ_0 (cm^{-1})	A (cm^{-1})	B (cm^{-1})
A_{1g}^1	0.28	0.14	0.00085
E_g^2	0.78	0.27	0.00
A_{1g}^2	0.37	1.2	0.030

(3) Sb_2Te_3

同様に, Sb_2Te_3 に対してラマンピークの半値幅の温度依存性を求め, Klemens-Balkanski モデルでフィッティングした. その結果は Fig. 4.11 に示す. また, 3 つのモードの散乱パラメータ $\Gamma(0)$, A および B は, Table VIII にまとめられている. E_g^2 モードでは 4 次の非調和項が高く, 温度上昇につれて FWHM が大幅に増加することが示している. 特に 303 K 以上では E_g^2 モードは面外振動モードの半値幅よりブロードになっている. 一方, 面外振動モード A_{1g}^1 では, 4 次非調和項がほんのわずかに現れることを示し, Bi_2Te_3 の測定結果と類似してこのモードでは 4 次以上の非調和効果があり出ないことがわかった. まとめて, Sb_2Te_3 は 4 次非調和項が E_g^2 モードと A_{1g}^1 モードの両方に大きく影響することを確認していることから, 4 フォノン過程が Sb_2Te_3 の熱輸送を考察するときに見えられない役割を果たしていることを示唆されている.

Sb_2Te_3 と Bi_2Te_3 の結果の差について, 面内振動方向の E_g^2 モードが異なる. Se の場合, 非調和項が比較的に大きいことが示されている. 先行研究の拡張 X 線吸収微細構造解析(EXAFS)の測定により, Sb_2Te_3 の平均二乗相対変位は Bi_2Te_3 より大きい[40]ことから, 非調和効果がより顕著であると考えられる. また, Se 含有量の増大に伴い, $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Sb}_x$ の非調和性が増大することが報告されている [41].

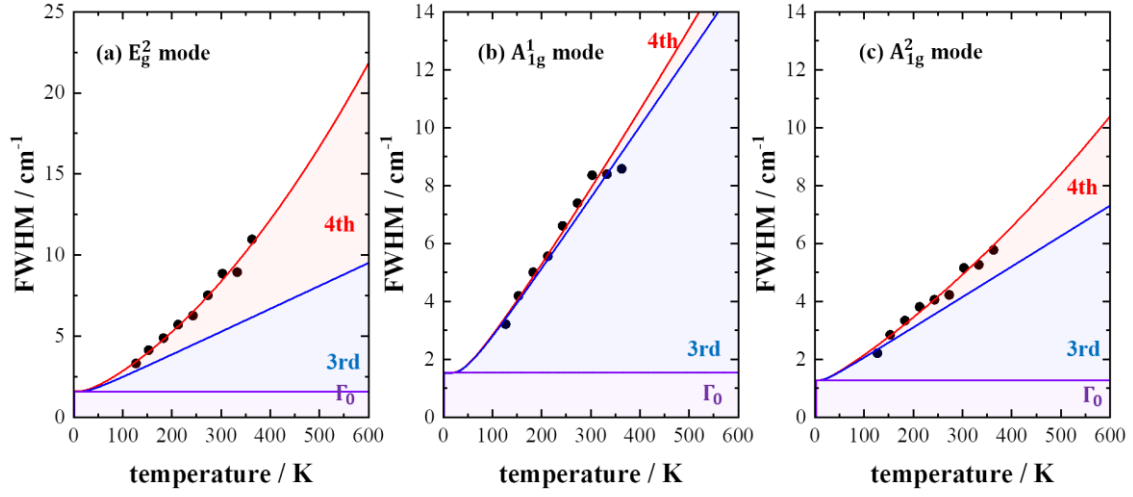


Fig. 4.11 Sb_2Te_3 の FWHM の温度依存性とフォノンの非調和項の評価

Table VIII Sb_2Te_3 の散乱パラメータ

Mode	Γ_0 (cm^{-1})	A (cm^{-1})	B (cm^{-1})
A_{1g}^1	0.15	1.56	0.0008
E_g^2	0.99	0.59	0.035
A_{1g}^2	0.98	0.30	0.004

4.4 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のラマンモードのエネルギーと半値幅に対する

Se 置換の影響

Fig. 4.12(a)と(b)は, 303 K における $Z(XX)\bar{Z}$ 偏光および散乱光無偏光測定 of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のラマンスペクトルを示している. 母体の Bi_2Te_3 と同様に, Se が含む材料は各温度で 3 つの主な振動モードが観測される. ただし, E_g^2 モードは, Se 含有量 $x = 1.3\sim 2.7$ の試料では非対称なピークを示す. 簡便化するため, すべての試料のラマンスペクトルを 2 つに分類する:

(I) $x \leq 1$ の場合の 3 つの対称ラマン活性モード

(II) $1 < x < 3$ の場合の非対称 E_g^2 モード

この非対称性は, E_g^2 モードと IR 活性モード A_{1u} の 2 つのピークの組み合わせによるものと考えている. IR 活性モードは, Se が Te1 サイトを置き換え始めると結晶の対称性が崩れるために発生する. 同様のピークは以前にも報告されているが [42], 本研究の結果では, この A_{1u} モードが (II)の試料でのみ現れることを示している. これは, Se 濃度 $x < 1$ の場合, Se は主に Te2 サイトで置換され, それによって結晶の対称性が維持されることを示唆している.

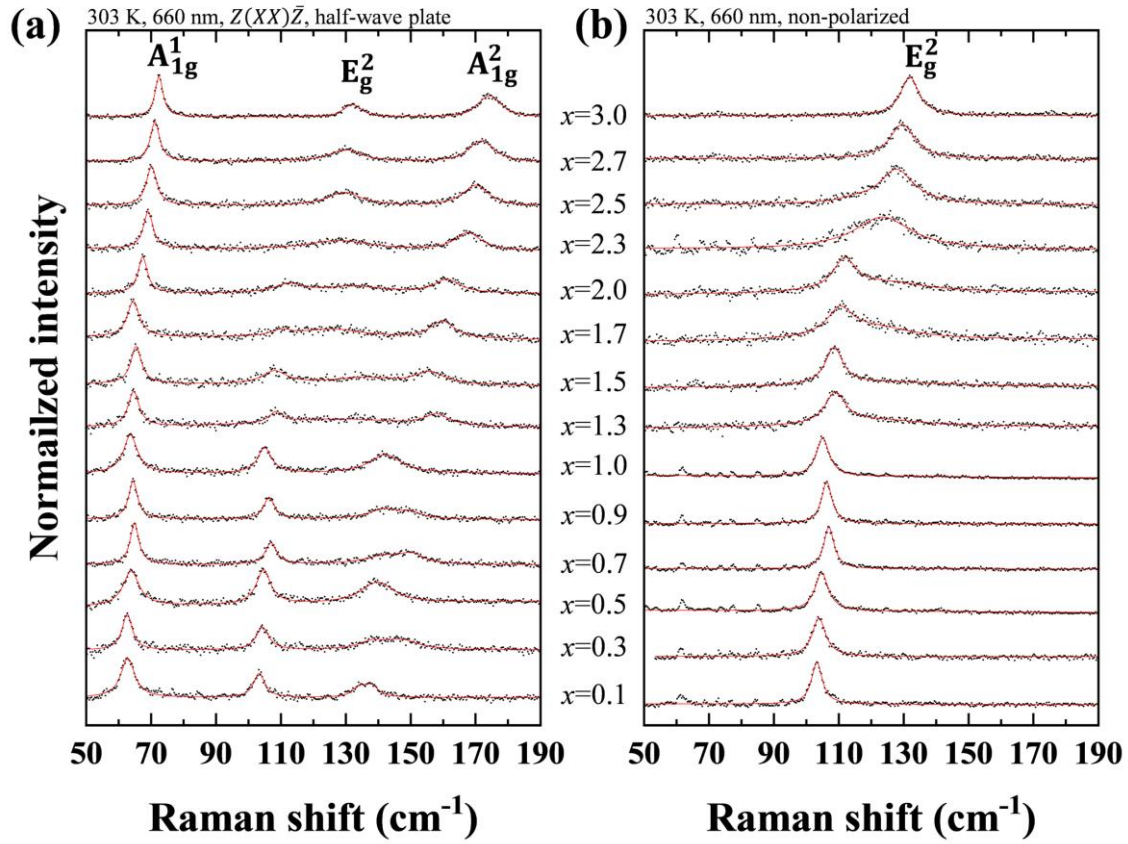


Fig. 4.12 Se 含有量の変化と $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のラマンスペクトルの関係

この赤外活性モード A_{1u} について詳しく調査する必要がある。先行研究により、IR 活性のモードではなく、強いレーザーパワーによる微小な Te クラスターが生成し、それによってスペクトル上では Te のピークも現れる [38]。Te のピークなのか IR 活性モードなのかを確かめるため、レーザーパワー依存性実験を行い、試料にダメージを与え、ラマンスペクトルを測定した。ここで、(II)の試料の代表として、 Bi_2TeSe_2 のラマンスペクトルのレーザーパワー依存性を Fig. 4.13 に示す。明らかに E_g^2 モードは、高周波側にショルダーピークが存在するため非対称である。母体の Bi_2Te_3 とは異なり、Se ドープ材料の熱伝導率が低い [43] ため、1 mW 以上のパワーで照射されると Bi_2TeSe_2 のラマンシフトは低エネルギー側にシフトする。Fig. 4.13 (b) の非偏光スペクトルはより明確な結果を提供し、7 mW 出力で新しいピークが現れ、 E_g^2 モード付近のショルダーピークと異なる。この新しいピークはサンプルの過熱によって、新たな Te クラスターが生成すること起因すると考える。さらに、試料のダメージ部にもう一度 0.9 mW のレーザーで照射すると、新たに現れたピークは依然として観測されている。また、上述のようなショルダーピークは、 $1 < x < 3$ の範囲で

Se 置換されたサンプルでのみ観察される。これは、結晶対称性の破れによる選択則の緩和と一致している。したがって、 E_g^2 モードの右側のショルダピークは Te クラスターからではなく、IR 活性 A_{1u} モードから発生したものであると結論付けられる。

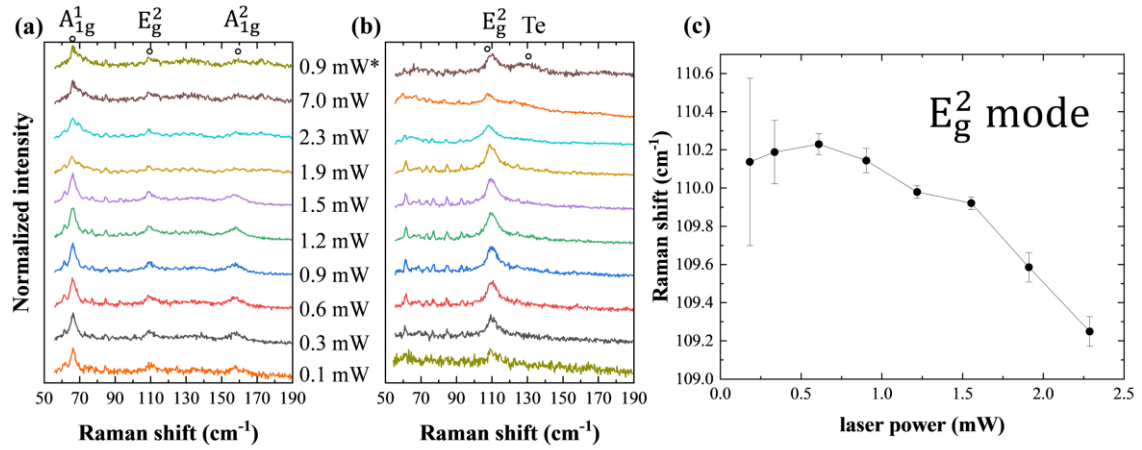


Fig. 4.13 (a) 室温で異なるレーザーパワーによる Bi_2TeSe_2 の (a) $Z(X\bar{X})\bar{Z}$ 偏光 (b)散乱光無偏光 ラマンスペクトル (c) E_g^2 モードラマンシフトレーザーパワー依存性

Fig. 4.12 に基づき, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のラマンスペクトルの各モードの周波数と FWHM を整理し, Se 含有量に対してそれらの変化を Fig. 4.14 にプロットした. 各フォノンモードの周波数は, Fig. 4.14 (a)に示すように, Se 含有量が増加すると, フォノンモードがより高いエネルギー側へシフトすることを示している. 一方, FWHM の Se 含有量依存性では, 3 つのモード間では大きく異なっている. E_g^2 モードの場合, FWHM は Se 含有量の増加とともに広がり, $x = 0.3$ で極大値に達し, その後 $x = 1$ まで狭くなる. $1 < x < 3$ の場合, E_g^2 モードは大幅にブロードになり, $x < 1$ のサンプルよりも約 2 ~ 3 倍広くなる. それに対して, 面外振動モードの A_{1g}^1 および A_{1g}^2 は同様のピーク幅を維持しつつ, Se 濃度の増加によって顕著に広がることはない.

これらの結果から, Se が Te2 サイトを置き換えると, 面内および面外振動モードの傾向に大きな違いがないことを示唆している. しかしながら, Se が Te1 サイトを置換すると, モードの異性が現れる. 具体的には, Se 置換により, 主に E_g^2 光学フォノンモードの緩和時間を短縮する(いわゆる線幅の増加). これは, Se 濃度が増加すると, Te1 サイトが Se 原子に置換されるため, 面内振動モード内の散乱確率が増加し, ラマンピークが大幅に広がると考えている. 一方で, 面外振動モードでは, 層間にファンデルワールスギャップが存在するため, Se 濃度が増加しても散乱確率は大きく変化しない.

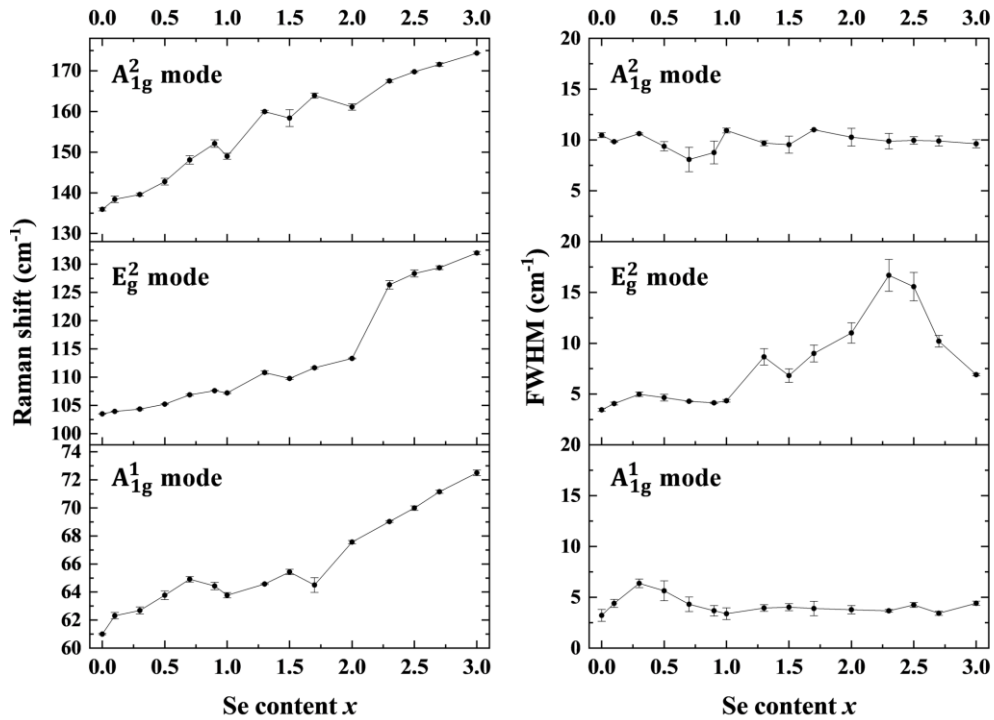


Fig. 4.14 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のラマンシフトと半値幅の Se 含有量依存性

4.5 Bi₂Te_{3-x}Se_x の非調和振動の評価

4.5.1 ラマンスペクトルの圧力依存性とグリュナイゼンパラメータ

本節では, Bi₂Te_{3-x}Se_x (x=0.0, 1.0, 2.0, 3.0) 熱電材料のラマンシフトの圧力変化率を求めることで, 試料のグリュナイゼンパラメータを見積もり, 試料の熱膨張による非調和効果を考察する.

フォノンモード*i*のグリュナイゼンパラメータの定義式は以下のように表される.

$$\gamma_i = \frac{V}{\omega_i} \frac{\partial \nu_i}{\partial V} = \frac{B}{\omega_i} \frac{\partial \nu_i}{\partial P} \quad (4.6)$$

ここで, B は体積弾性率, ν_i はフォノンモードのラマンシフト, P は試料にかかる圧力である. この式から, フォノンモードのラマンシフトの圧力依存性を測定すれば, 各試料のグリュナイゼンパラメータを見積もることが可能である. そこで, Bi₂Te_{3-x}Se_x とルビーをダイヤモンドアンビルセル(DAC)の中心に置き, シリコンオイルを加圧媒体として添加して, 静水圧をかけながら試料のラマンスペクトルを測定した. レーザー条件は, 波長 532 nm を使用し, 出力パワーを 10 mW に設定した. 試料にかかる圧力はルビー蛍光法に基づいて求める [44].

Fig. 4.15 (a) に測定したルビーの蛍光スペクトルを示す. 常圧では 692.7 cm⁻¹ と 694.2 cm⁻¹ に 2 つのピークが現れ, ルビー蛍光法では長波長側のピーク(R1 線)の波長から圧力を求める. 圧力上昇につれ, 2 つのピークがともに長波長側へシフトすることがわかった.

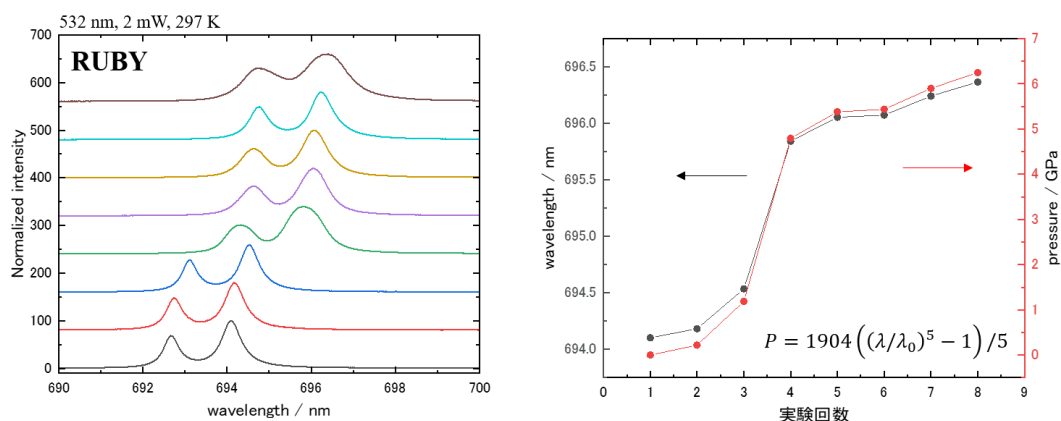


Fig. 4.15 (a)ルビー蛍光スペクトル (b) ルビー蛍光から求めた圧力

ルビーの R1 線と圧力の関係は、様々な関係式が提唱されており、Fig. 4.16 にプロットされている[44-47]。本研究で圧力範囲($P_{MAX} < 7$ GPa)では、各関係式の差がほとんどなく、 $\lambda = 696.7$ nm の場合、 $P = 7.18 \pm 0.04$ GPaとなり、計算方法の差による圧力の変化は 0.5%に収まる。したがって、本研究では、下記のような Piermarini ら[44]の式を用いて、試料にかかる圧力を求めた。

$$P = 1904[(\lambda/\lambda_0)^2 - 1]/5 \quad (4.7)$$

ここで、 λ_0 は常圧におけるルビーR1 線の波長である。計算された圧力は、Fig. 4.15(b)に示している。

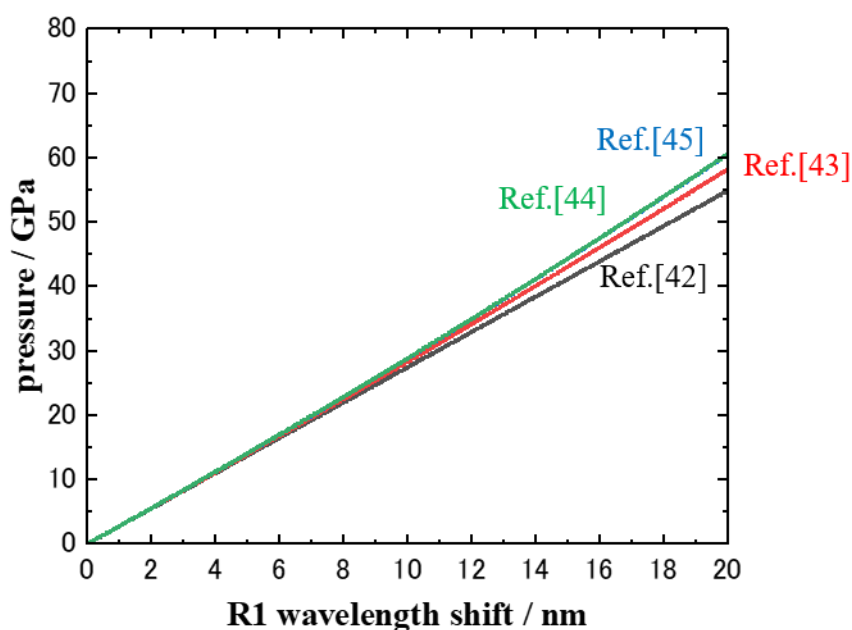


Fig. 4.16 ルビー蛍光スペクトルと圧力の関係

測定した Bi_2Te_3 のラマンシフトの圧力依存性を Fig. 4.17 に示す. 圧力増大すると, 原子間距離が短縮し, フォノンモードのエネルギーが増大するので, ラマンピークは高周波数側へシフトする. 各モードのラマンシフトの圧力変化率は Fig. 4.18 にまとめられる. E_g^2 と A_{1g}^1 モードの圧力変化率は近いが, 高周波数の A_{1g}^2 モードは明らかに小さいことがわかった. この結果は, 先行研究の値とよく一致している [48].

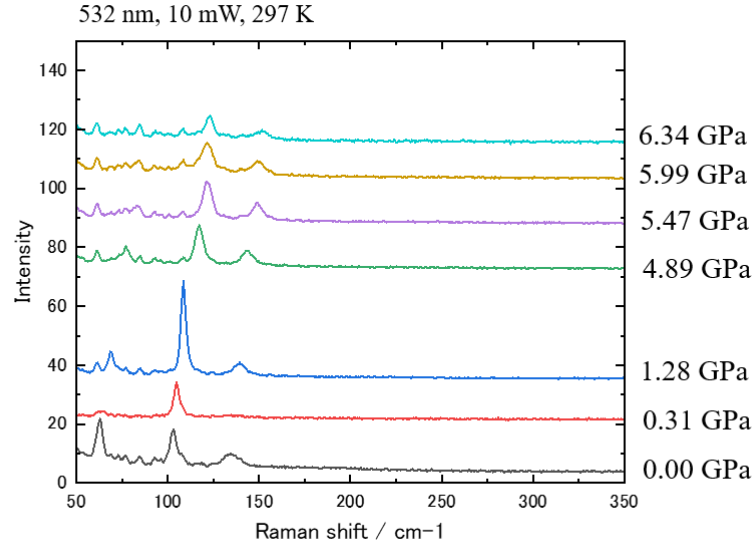


Fig. 4.17 Bi_2Te_3 のラマンスペクトルの圧力依存性

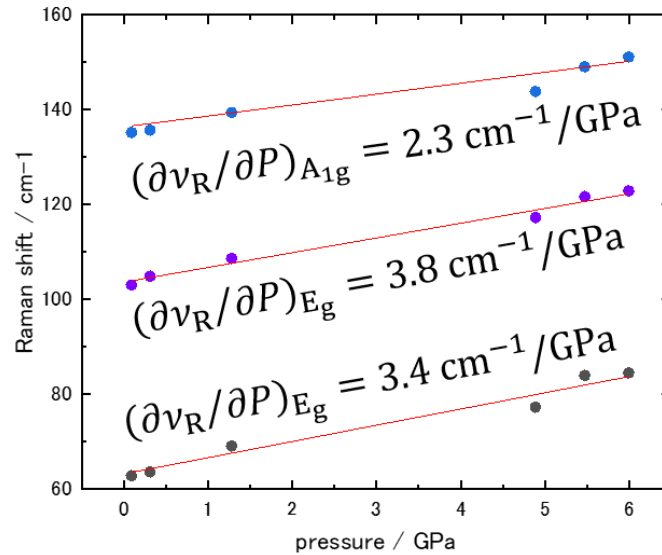


Fig. 4.18 A_{1g}^1 , E_g^2 と A_{1g}^2 モードの圧力依存性

前述の測定結果に基づき, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.0, 1.0, 2.0, 3.0$)のグリュナイゼンパラメータを見積もった. ここで, $B_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 37.4 \text{ GPa}$ [49], $B_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} = 53 \text{ GPa}$ [50], $x=1.0, 2.0$ では重み付き平均の体積弾性率を使用した. その結果は Fig. 4.19 に示す. バルク Bi_2Te_3 のグリュナイゼンパラメータは $\gamma = 1.5$ であり, 参考値として Fig. 4.19 にともにプロットしていた [51]. すべての試料に対して, E_g^2 と A_{1g}^1 とのグリュナイゼンパラメータが異なり, 熱膨張による非調和効果の異方性が観測された. グリュナイゼンパラメータは調和振動からのずれを表す指標であるため, 格子ポテンシャルのから考えると c 軸方向の方が, より高次の非調和項が存在すると示唆されている. また, Se 含有量が多いほど, 各モードのグリュナイゼンパラメータがわずかに増大する. 定義式の式 (4.6) から考えて, 体積弾性率の差によるものであると考える. 他方, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の場合, 試料に加圧していくと, A_{1g}^1 モードが非常に弱くなるため, 測定できなかった.

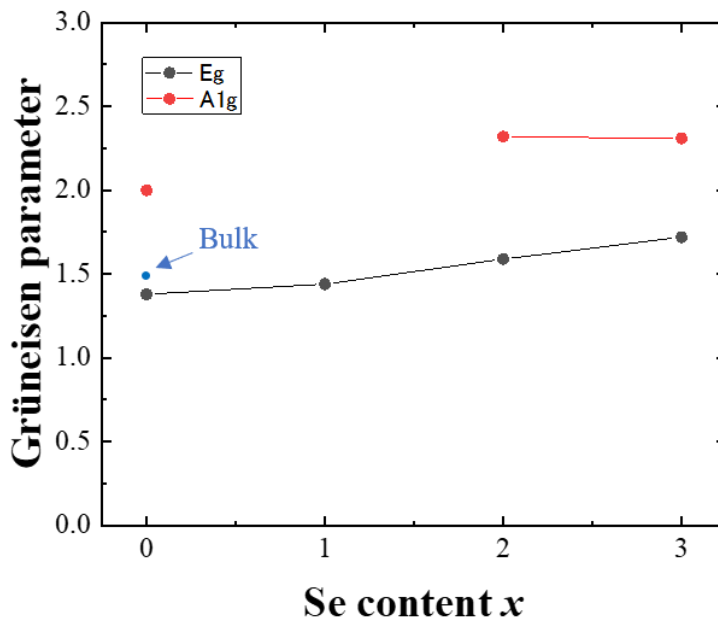


Fig. 4.19 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のグリュナイゼンパラメータ

4.5.2 ラマンシフトの温度依存性

一般に、ラマンシフト、いわゆるフォノンエネルギー $\omega(T)$ は温度によって変化し、次式のように3つの部分で構成される：

$$\omega(T) = \omega_0 + \Delta\omega_E(T) + \Delta\omega_A(T) \quad (4.8)$$

ここで、 ω_0 はフォノン周波数であり、 $\Delta\omega_E(T)$ と $\Delta\omega_A(T)$ はそれぞれ熱膨張(体積効果)とフォノン非調和性に起因するフォノンエネルギーシフトである。温度が上昇すると、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 試料は正の熱膨張係数を持つため、格子定数が大きくなり、フォノンエネルギーが減少するので、ラマンピークが低周波数側へシフトする。六方晶の熱膨張項は次式で表される [52]。

$$\Delta\omega_E(T) = \omega_0 \left[\exp \left(-\gamma_i \int_0^T (\alpha_c(T') + 2\alpha_a(T')) dT' \right) - 1 \right] \quad (4.9)$$

ここで、 γ_i はモードグリュナイゼンパラメータであり、 $\alpha_a(T')$ と $\alpha_c(T')$ はそれぞれ a と c 結晶軸方向の線熱膨張係数である。式(4.8)の第 3 項はフォノンの非調和性によるラマンシフトの変化を表す。本研究では、この項を $\omega(T) - \omega_0$ と熱膨張項の差として解釈される。ラマンシフトと温度の関係は、Fig. 4.7 に示すようにほぼ直線的に変化する。したがって、式 (4.8) は次のように近似できる。

$$\frac{d\omega(T)}{dT} = \frac{d\omega_E(T)}{dT} + \frac{d\omega_A(T)}{dT} \approx -\omega_0\gamma_i(\alpha_c + 2\alpha_a) + \frac{d\omega_A(T)}{dT} \quad (4.10)$$

体積効果と非調和性効果がラマンシフトの温度依存性に及ぼす影響を評価するには、すべての $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 試料の α_a 、 α_c 、 γ_i を決定する必要がある。しかしながら、今のところでは、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の α_a と α_c のデータはまだ報告されていない。なので、体積効果とフォノン非調和性効果がラマンシフトの温度依存性に及ぼす影響を区別して分析するには、 Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 のみを使用できる。単結晶 Bi_2Te_3 の a 軸と c 軸方向の熱膨張係数は、100 K を超えると飽和する傾向が示される [53]。具体的にいうと、80-610 K における Bi_2Te_3 の線形熱膨張係数の温度依存性は、次式のように表される [54]。

$$\begin{aligned} \alpha_a(T) &= 2.365 + 0.099T - 24.91 \times 10^{-5}T^2 + 19.03 \times 10^{-8}T^3 \\ \alpha_c(T) &= 22.169 - 0.0455T + 1.770 \times 10^{-4}T^2 - 1.022 \times 10^{-7}T^3 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Bi_2Se_3 に対して、270 K で $\alpha_a = 1.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ と $\alpha_c = 1.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ を用いた [55]。 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の結晶構造の異方性を持つため、バルクのグリュナイゼンパラメータ値は各モードの計算には適しない。したがって、4.5.1 節で見積もったグリュナイゼンパラメータをここに適用する。それぞれ、 $\gamma_{A_{1g}^1} = 2.0$ 、 $\gamma_{E_g^2} = 1.4$ 、と $\gamma_{A_{1g}^2} = 0.8$ である。 Bi_2Te_3 の A_{1g}^1 、 E_g^2 と A_{1g}^2 モードでは、フォノン

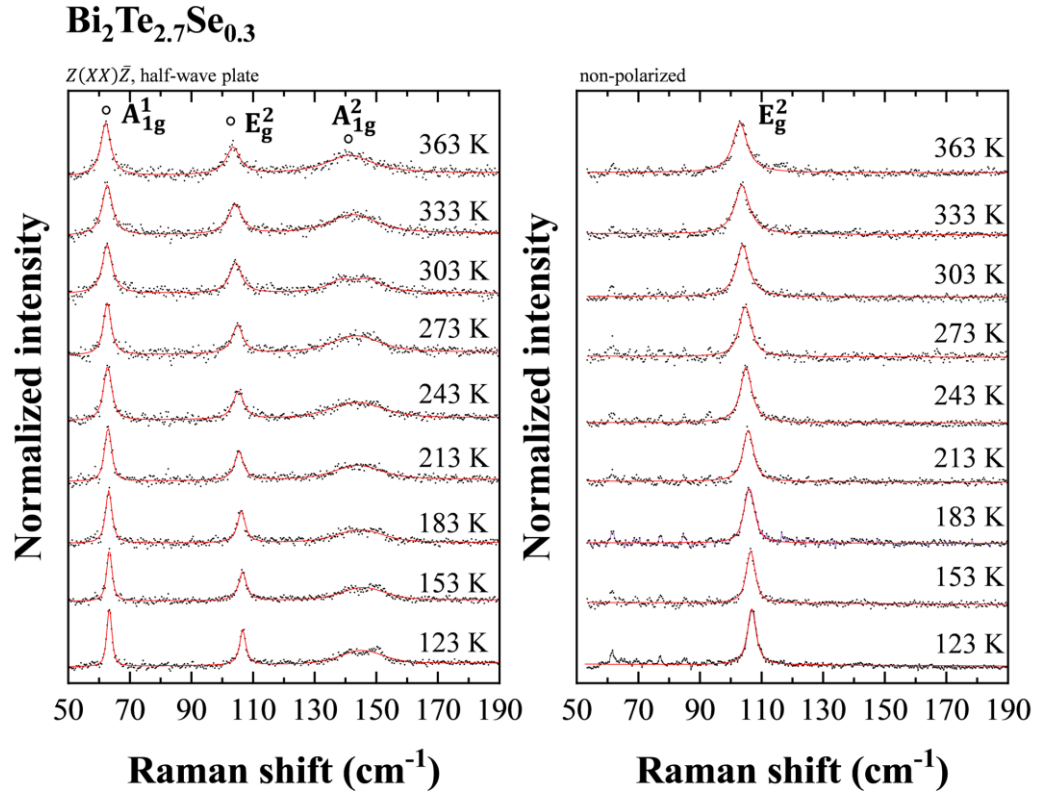
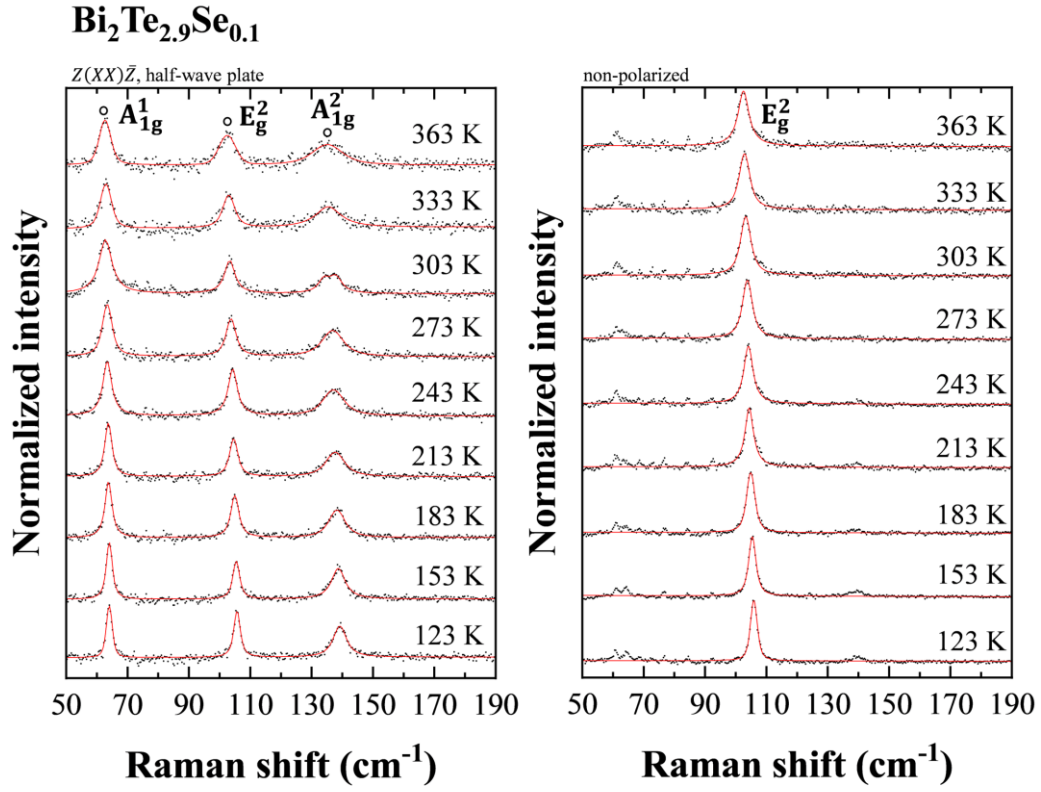
非調和性の寄与, いわゆる($d\Delta\omega_A/dT$)の値は温度によるフォノンエネルギー総変化のそれぞれ 20%、54%、68% を占めている (Table IX). それに対して, Bi_2Se_3 の場合, それらの値は 28%、40%、54%である. この結果から, 熱膨張による体積効果だけでなく, フォノンの非調和効果は, Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 のフォノンエネルギーの変化に大きく寄与する. A_{1g}^1 モードについて, 非調和効果の寄与は他の 2 つのモードよりも小さくなる. それは, Bi 層と Te1 層は同じ位相で振動するため, A_{1g}^1 モードは主にイオン結合に似た Bi-Te2 結合の性質によって決まる. したがって, 本研究の測定結果では, 体積効果が A_{1g}^1 モードのラマンシフトの温度依存性を支配している. このモードでの弱い非調和効果は, 非調和効果の寄与が小さいため, ラマンシフトの温度変化率($d\omega/dT$)が小さいことも説明できる.

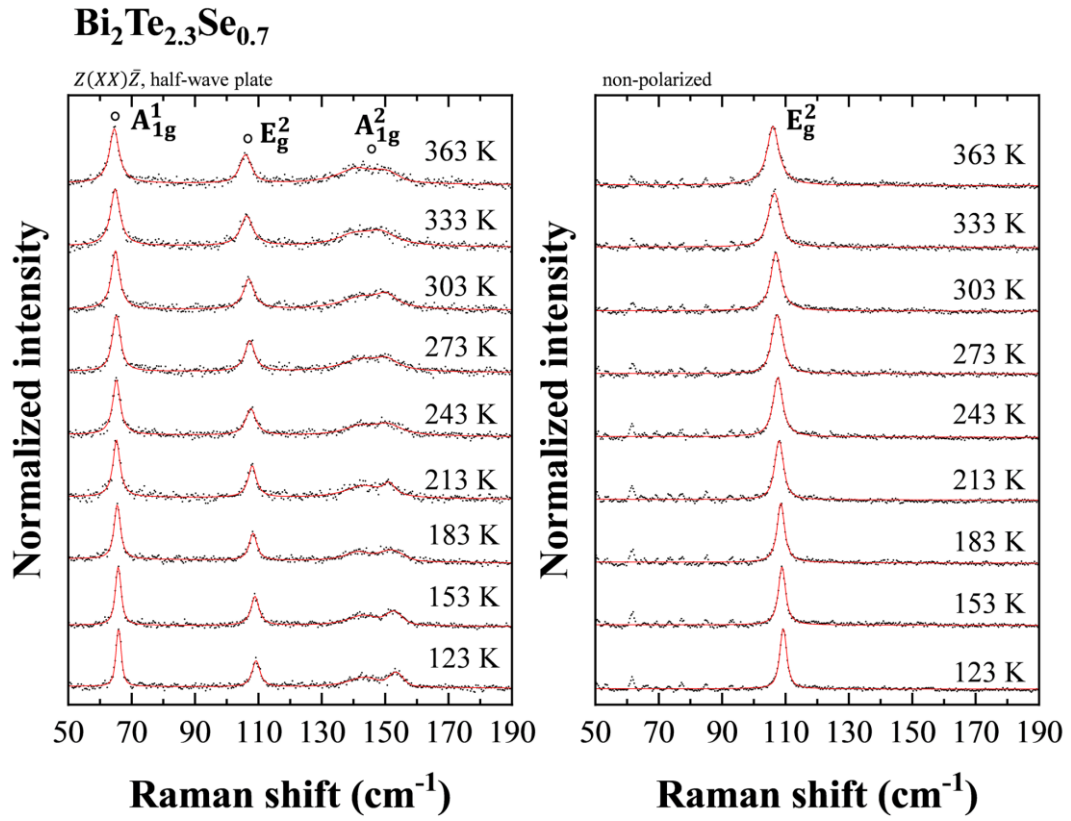
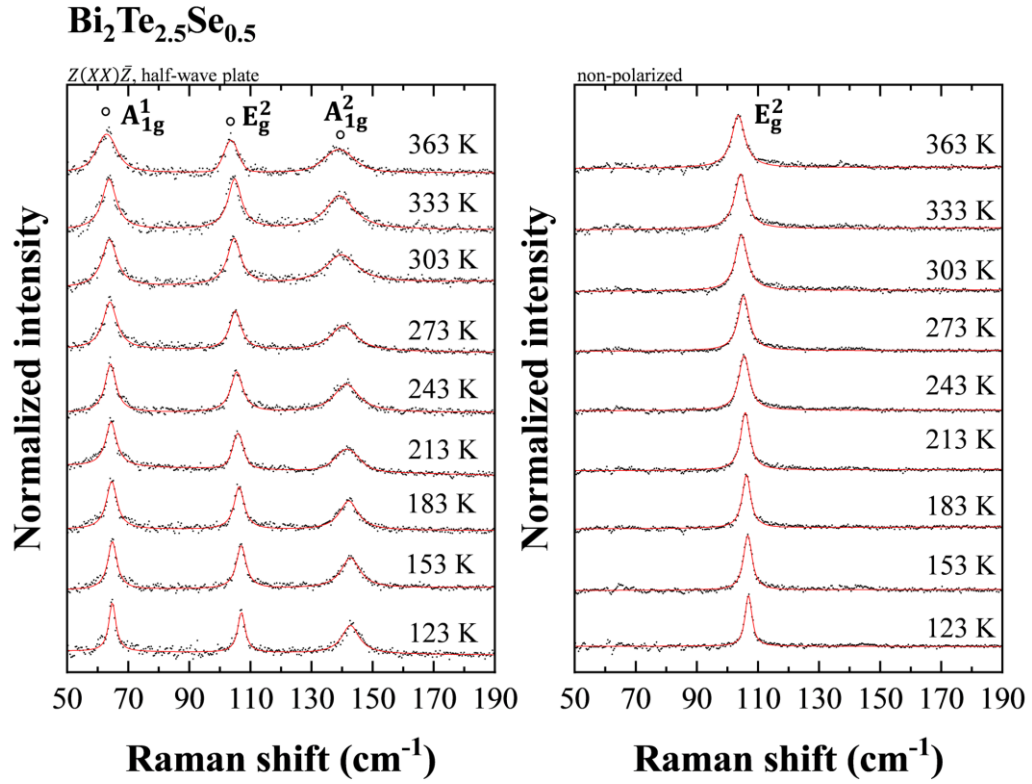
Table IX Bi_2Te_3 のラマンシフトの温度変化率

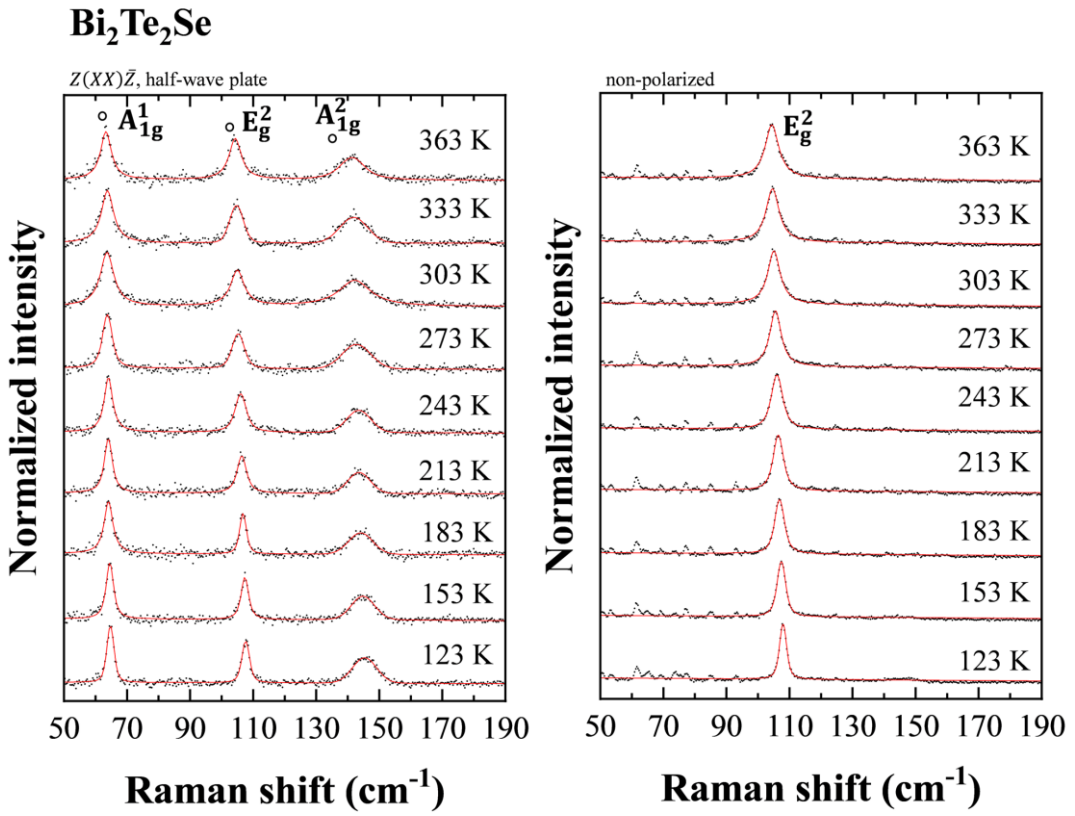
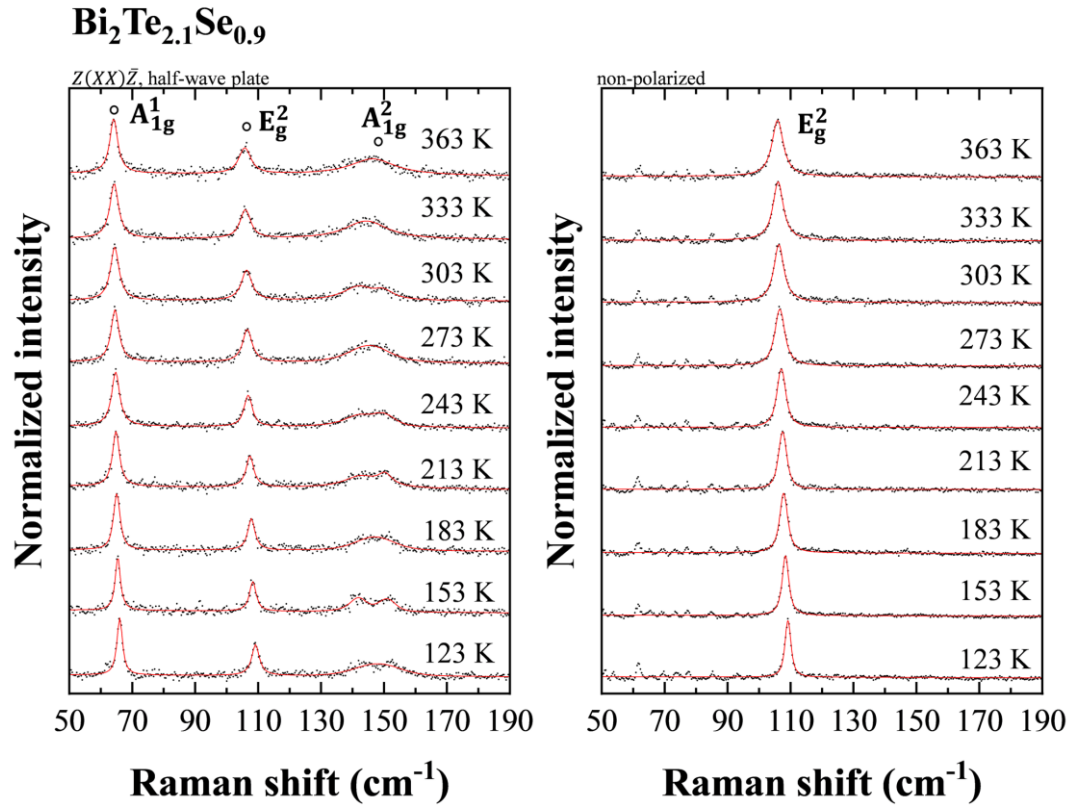
Mode	$d\omega/dT$ (cm^{-1}/K)	$d\Delta\omega_E/dT$ (cm^{-1}/K)	$d\Delta\omega_A/dT$ (cm^{-1}/K)
A_{1g}^1	-0.0070	-0.0056	-0.0014
E_g^2	-0.0150	-0.0069	-0.0081
A_{1g}^2	-0.0164	-0.0052	-0.0112

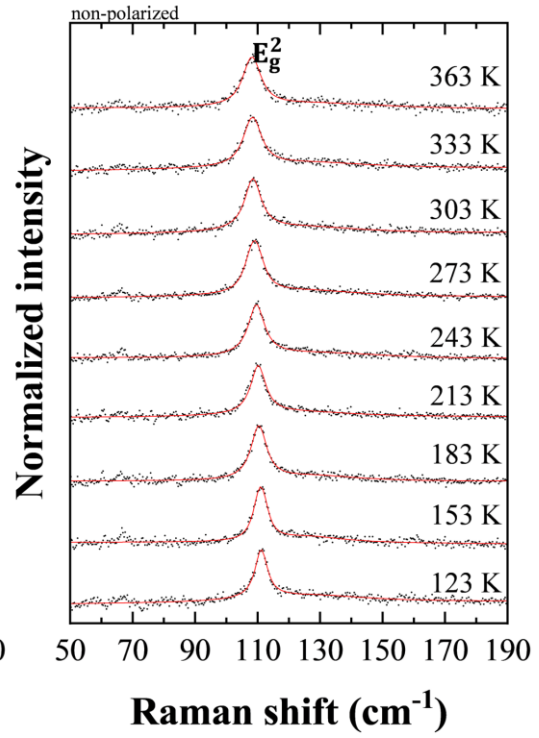
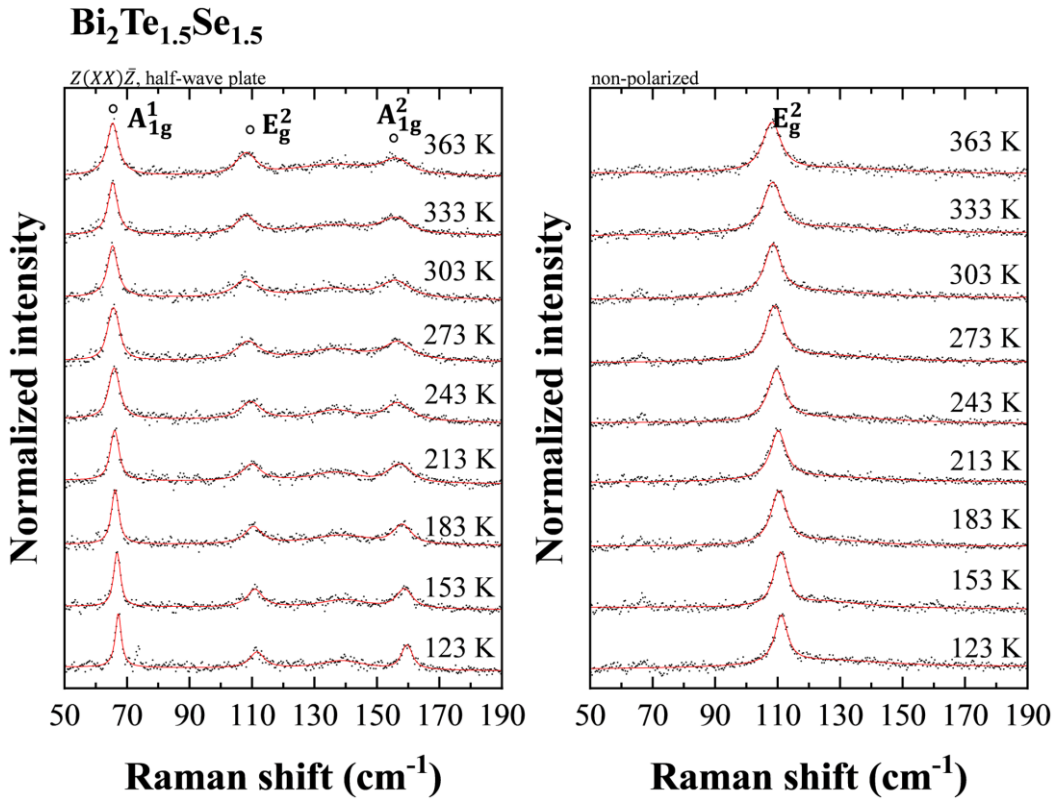
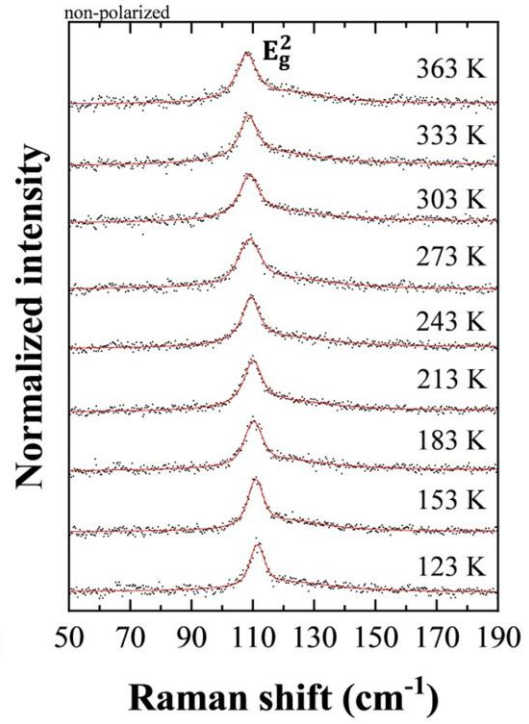
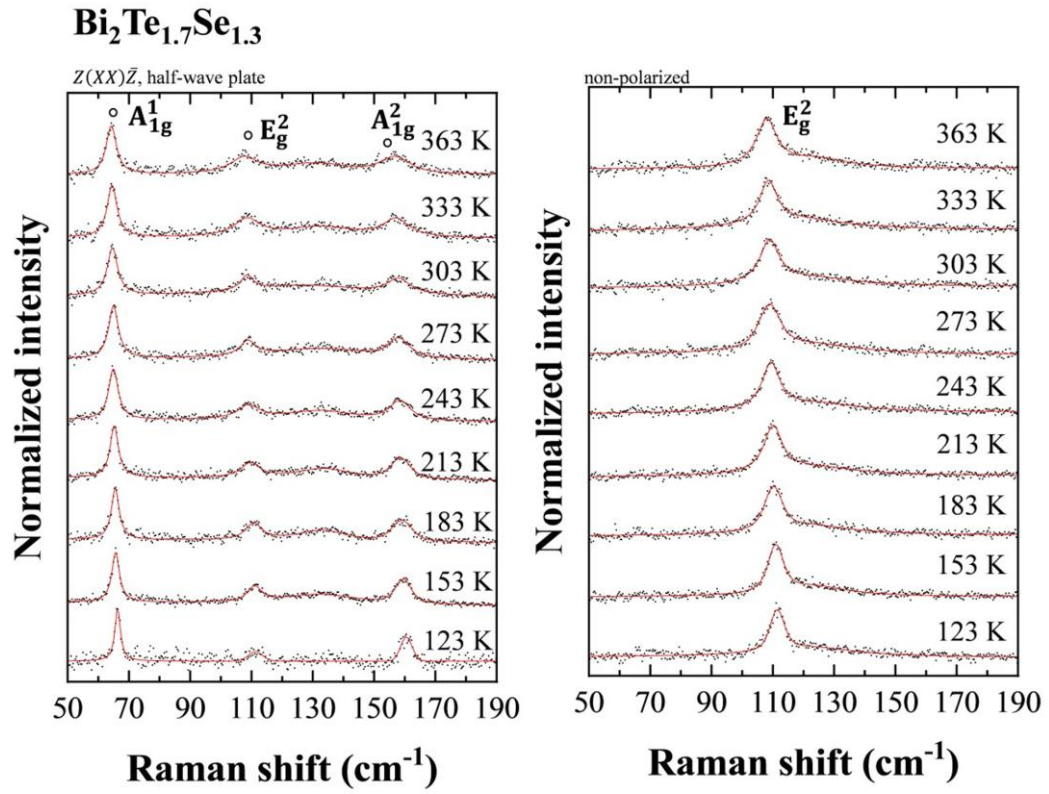
4.5.3 フォノン非調和項の評価

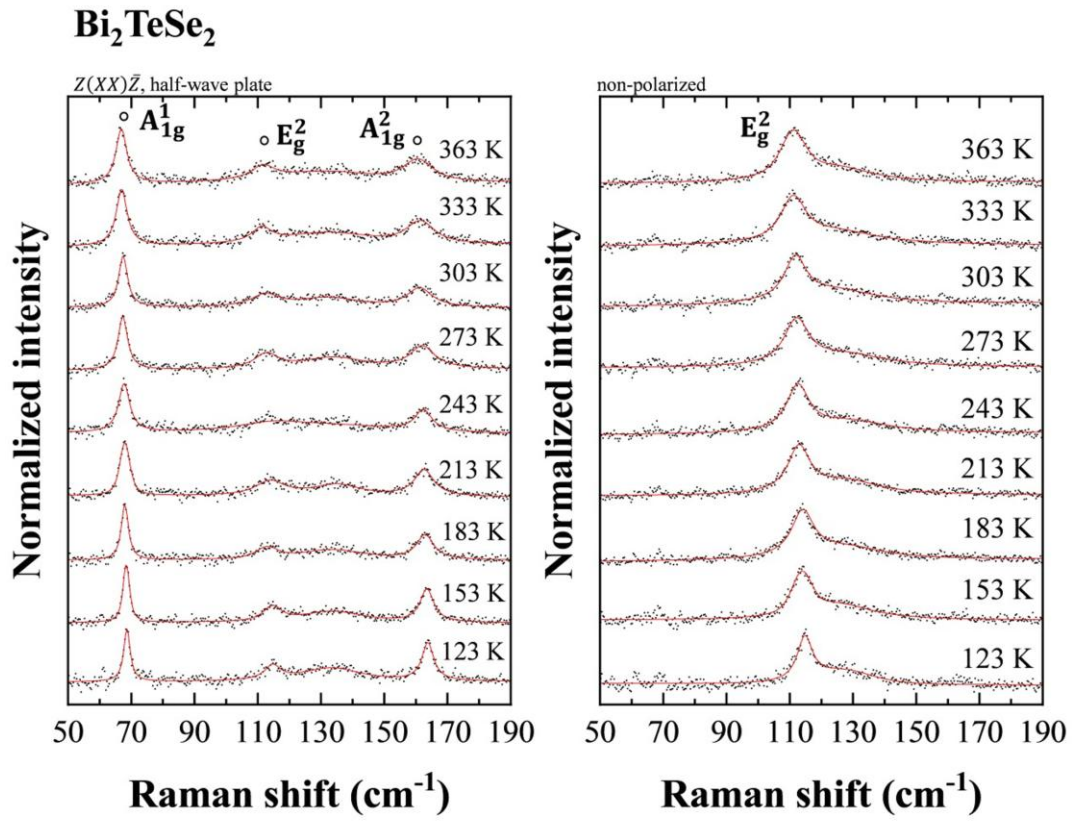
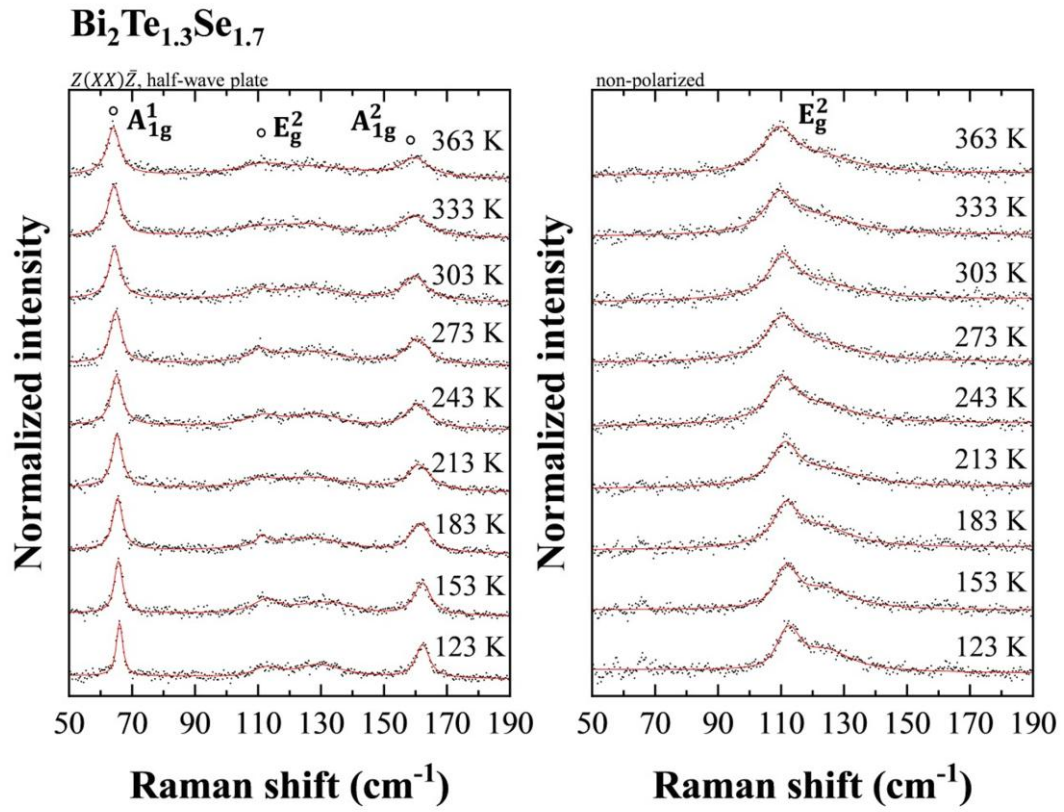
$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のフォノン非調和性を定量的に解析するため、すべて試料にわたって 123–363 K のラマンスペクトルを測定し、式 (4.4) を使用してフォノン非調和性を調べた。 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のラマンスペクトルの温度依存性は Fig. 4.20 に示す。

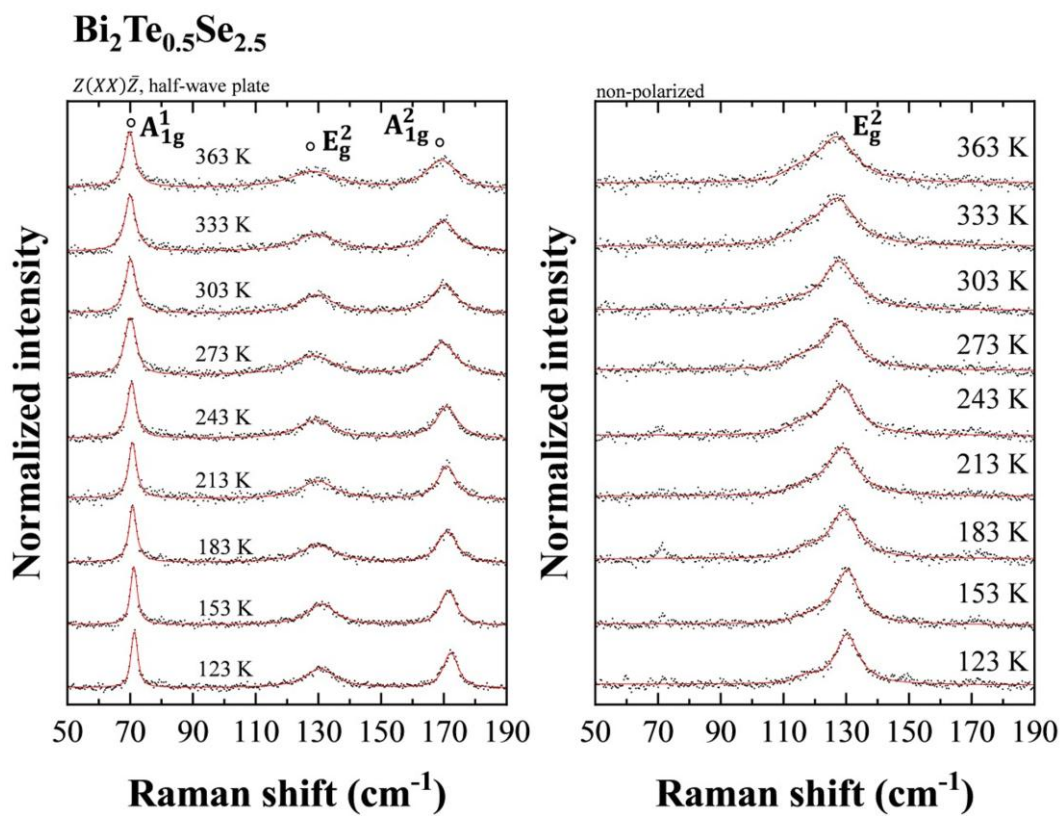
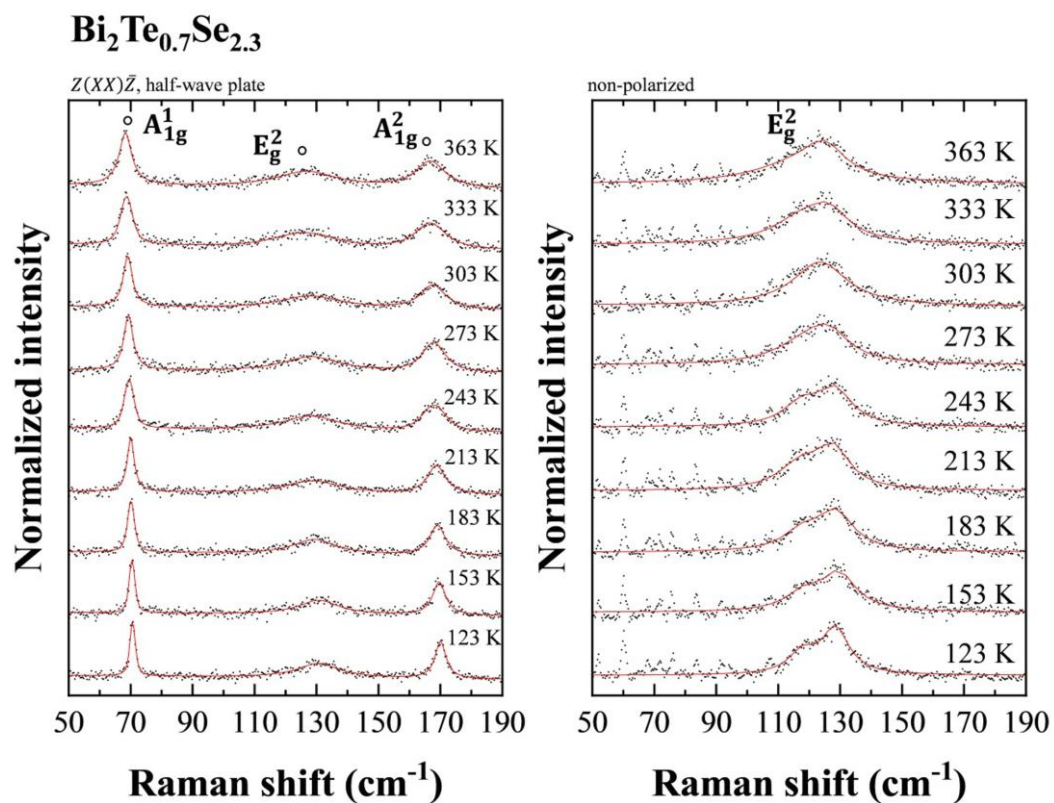












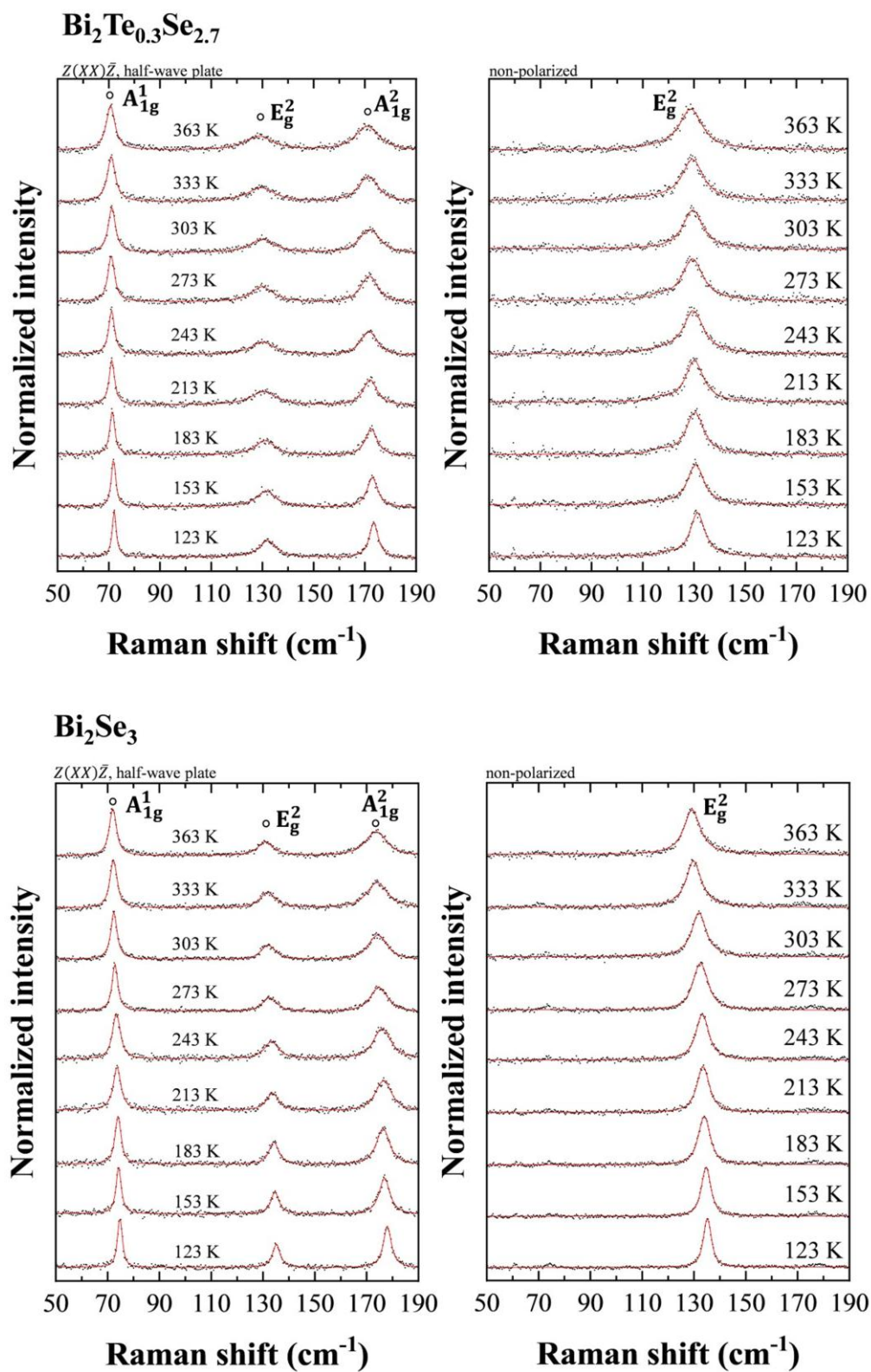


Fig. 4.20 123-363 K における $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のラマンスペクトル

E_g^2 および A_{1g}^1 モードに対して、式 (4.4) における散乱パラメータ $\Gamma(0)$, AおよびBの結果を Fig. 4.21 に示す. A_{1g}^2 モードは高温でのピーク強度が非常に弱いため、正確に解析するのが困難である. Se 含有量 $x > 1$ の場合、 E_g^2 モードの固有幅 $\Gamma(0)$ が大幅に広がることを示される. これらのサンプルの XRD パターンから、フォノンの粒界散乱が無視できることを示しているため、 E_g^2 モードの緩和時間が短い理由として、強い合金散乱によるものだと考えられる. このように、Te1 サイトが部分的に Se に置き換えられたサンプルで観測される大きな FWHM は、大きな固有幅に起因する. しかしながら、 A_{1g}^1 モードの FWHM はすべてのサンプルにわたって変化を示さない. 散乱パラメータAおよびBに関しては、散乱パラメータBが小さい (E_g^2 モードでは 0) ため、フォノンの 4 次非調和性は無視できる一方、3 次非調和性 (パラメータA) は大きいことがわかる. この証拠は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ では 3 フォノン散乱がフォノン間相互作用を支配していることを示しており、BAs [56] や SnSe [57] などの他の材料とは著しく異なっている. ほかには、散乱パラメータAは Se 含有量の増加とともに上昇傾向を示している. $x=0.5, 2.3, 2.7$ では、 A_{1g}^1 モードの散乱パラメータBは他のサンプルよりもわずかに強くなっている. 特定の化学量論比を持つサンプルにおけるこれらの弱い 4 フォノン過程は音響フォノンの輸送を妨げ、格子熱伝導率が最小値になる可能性がある [58]. これらの結果により、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 系におけるフォノン-フォノン散乱と熱伝導率特性を解析する際に、高次非調和性よりも三次非調和性の重要性を強調している.

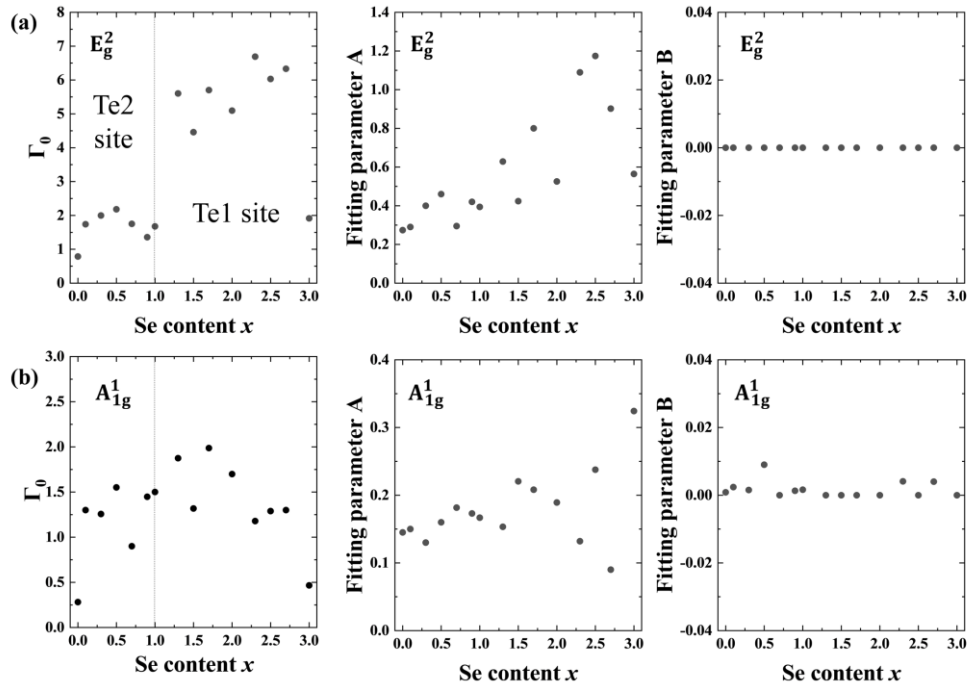


Fig. 4.21 (a) E_g^2 モードおよび (b) A_{1g}^1 モードの散乱パラメータ A と B

4.6 第 4 章のまとめ

第 4 章では、ラマン散乱分光法を用いて、 Sb_2Te_3 や $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ などのテルライド系熱電材料に対し、フォノンの非調和効果を調査した。

まず、固相溶融法や機械剥離法で $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 極薄試料を作成し、粉末 X 線回折法で各試料の結晶構造を確認した。結果として、Se 含有量の増加に伴い、格子定数が減少することを確認し、Se 置換ができたことがわかった。また、副相として Te と Bi_2Se_3 がわずかに存在するが、ラマン散乱分光測定では単一組成の $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のスペクトルが得られた。

次に、実用化されている熱電材料 Sb_2Te_3 と Bi_2Te_3 に対し、ラマンスペクトルの温度依存性を測定し、FWHM からフォノンの非調和効果を考察した。その結果、 Sb_2Te_3 の方が面内振動方向の E_g^2 モードの非調和項が比較的に大きいことが示されている。これは、 Sb_2Te_3 の平均二乗相対変位は Bi_2Te_3 より大きいことから、非調和効果がより顕著であると考ええる。

続いて、Se 置換量が各振動モードのフォノンエネルギー（ラマンシフト）の温度変化率や半値幅のブロードニングに対する影響を評価した。Se 含有量の増加につれ、各モードのエネルギーは高周波数側へシフトするが、半値幅ではモード間の差が起きる。 $1 < x < 3$ の場合、 E_g^2 モードは大幅にブロードになり、 $x < 1$ のサンプルよりも約 2 ～ 3 倍広くなる。それに対して、面外振動モードの A_{1g}^1 および A_{1g}^2 は同様のピーク幅を維持しつつ、Se 濃度の増加によって顕著に広がることはない。これは、Se 濃度が増加すると、Te1 サイトが Se 原子に置換されるため、面内振動モード内の散乱確率が増加し、ラマンピークが大幅に広がると考えている。一方で、面外振動モードでは、層間にファンデルワールスギャップが存在するため、Se 濃度が増加しても散乱確率は大きく変化しない。

そして、フォノンの高次の非調和振動が低熱伝導率を有する実用熱電材料にどのように影響を与えるかについて、ラマンピークの半値幅およびラマンシフトの解析から、Se 置換量による $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0-3$) のフォノンの非調和振動を定量的に評価することを試みた。作製した試料に対して 123-363 K でのラマンスペクトルの半値幅を測定した。その結果、結晶歪みや Se 置換量にも関わらず、すべての試料において、フォノンの散乱過程において、3 次の非調和項の寄与が支配的である一方、4 次以上の非線形的な非調和項はほぼ寄与せず、低波数の光学フォノンモードに僅かに現れることを明らかにした。これは、このフォノンモードにおいて、原子変位に対してポテンシャルが調和振動から大きく外れたためと考える。また、散乱パラメータ A は Se 含有量の増加とともに

上昇傾向を示している。

これらの結果により、 $(\text{Bi, Sb})_2(\text{Te, Se})_3$ 系熱電材料におけるフォノン-フォノン散乱と熱伝導率特性を解析する際に、高次非調和性よりも三次非調和性の重要性を強調している。本章で議論したフォノンの非調和性は、光学フォノンと音響フォノンの相互作用において重要な役割を果たしており、これは格子熱伝導率にも影響を及ぼすと考えている。半導体結晶内の熱伝導は主に音響フォノンに起因するが、光学フォノンモードの存在によって非調和効果を通じたフォノン衝突の確率が増加し、結果としてフォノンの平均自由行程と寿命が短くなる。本章のラマン分光測定の結果、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の Te1 サイトの置換と三次非調和性によりフォノン寿命が著しく短くなり、フォノン間散乱が強化されることが示された。このことから、適切な Se 濃度と特定のサイト置換によってフォノン散乱プロセスを強化し、熱伝導率を低下させる可能性があることを実験的に示している。

ラマン分光法は主に光学フォノンに焦点を当てているため、音響フォノンの非調和性は光学フォノンの分枝とは異なる可能性がある。この点について、我々の実験的研究は、 $(\text{Bi, Sb})_2(\text{Te, Se})_3$ における Se 置換が光学フォノンの非調和性に与える影響を明確に示しているが、これらの薄い単結晶系における格子熱伝導率に対するフォノン非調和性の影響を完全に理解するためには、さらなる実験的および理論的な研究が望ましい。

参考文献

- [1] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, Brit. J. Appl. Phys. 5, 386 (1954).
- [2] H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde, G. J. Snyder, in Thermoelectric Nanomaterials (Eds: T. Koumoto, K. Mori), Springer, Berlin 2013, pp. 3–32.
- [3] I. T. Witting, T. C. Chasapis, F. Ricci, M. Peters, N. A. Heinz, G. Hautier, and G. J. Snyder, Adv. Electron. Mater. 5, 1800904 (2019).
- [4] H. J. Goldsmid, J. Appl. Phys. **32**, 2198 (1961).
- [5] I. T. Witting, F. Ricci, T. C. Chasapis, G. Hautier, and G. J. Snyder, Research, **2020**, 4361703 (2020).
- [6] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity* (Springer Science & Business Media, Berlin, 2009), Vol. 121.
- [7] K. Esfarjani, G. Chen, and H. T. Stokes, Phys. Rev. B **84**, 085204 (2011).
- [8] Y. P. Joshi, M. D. Tiwari, and G. S. Verma, Phys. Rev. B **1**, 642 (1970).
- [9] Z. Han, X. Yang, W. Li, T. Feng, and X. Ruan, Comput. Phys. Commun., **270**, 108179 (2022).
- [10] T. Feng, and X. Ruan, Phys. Rev. B **93**, 045202 (2016).
- [11] Y. Xia, and M. K. Y. Chan, Appl. Phys. Lett. **113**, 193902 (2018).
- [12] M. Miyata, J. Appl. Phys. **130**, 035104 (2021).
- [13] R. Wang, H. Zobeiri, Y. Xie, X. Wang, X. Zhang, and Y. Yue, Adv. Sci. **7**, 2000097 (2020).
- [14] A. V. Alaferdov, R. Savu, C. Fantini, L. G. Cançado and S. A. Moshkalev, J. Phys.: Condens. Matter **32**, 385704 (2020).
- [15] Z. Sui, H. H. Burke, and I. P. Herman, Phys. Rev. B **48**, 2162 (1993).
- [16] M. Yang, X. Cheng, Y. Li, Y. Ren, M. Liu, and Z. Qi, Appl. Phys. Lett. **110**, 093108 (2017).
- [17] D. Das, S. Das, P. Singha, K. Malik, A. K. Deb, A. Bhattacharyya, V. A. Kulbachinskii, R. Basu, S. Dhara, S. Bandyopadhyay, and A. Banerjee, Phys. Rev. B **96**, 064116 (2017).
- [18] Y. Kim, X. Chen, Z. Wang, J. Shi, I. Miotkowski, Y. P. Chen, P. A. Sharma, A. L. Lima Sharma, M. A. Hekmaty, Z. Jiang, and D. Smirnov, Appl. Phys. Lett. **100**, 071907 (2012).
- [19] D. Li, L. Li, D. Liu, and J. Li, Phys. Status Solidi RRL **6**, 268 (2012).
- [20] B. Irfan, S. Sahoo, A. P. S. Gaur, M. Ahmadi, M. J.-F. Guinel, R. S. Katiyar, R. Chatterjee, J. Appl. Phys. **115**, 173506 (2014).
- [21] Y. Tung, Y. F. Chiang, C. W. Chong, Z. X. Deng, Y. C. Chen, J. C. A. Huan, C.-M. Cheng, T.-W. Pi, K.-D. Tsuei, Z. Li, H. Qiu, J. Appl. Phys. **119**, 055303 (2016).

- [22] Y. Tian, S. Jia, R. J. Cava, R. Zhong, J. Schneeloch, G. Gu, and K. S. Burch, Phys. Rev. B **95**, 094104 (2017).
- [23] F. Zhou, Y. Zhao, W. Zhou, and D. Tang, Appl. Sci. **8**, 1794 (2018).
- [24] S. Buchenau, S. Scheitz, A. Sethi, J. E. Slimak, T. E. Glier, I. P. K. Das, T. Dankwort, L. Akinsinde, L. Kienle, A. Rusydi, C. Ulrich, S. L. Cooper, and M. Rübhausen, Phys. Rev. B **101**, 245431 (2020).
- [25] R. R. Urkude, and U. A. Palikundwar, Physica B: Condens. Matter **655**, 414754 (2023).
- [26] M. Tiadi, D. K. Satapathy, and M. Battabyal, Phys. Rev. Mater. **7**, 015401 (2023).
- [27] S. Nakajima, J. Phys. Chem. Solids **24**, 479 (1963).
- [28] T. Zhu, L. Hu, X. Zhao, and J. He, Adv. Sci. **3**, 1600004 (2016).
- [29] J. R. Drabble and C. H. L. Goodman, J. Phys. Chem. Solids **5**, 142 (1958).
- [30] H. Shi, D. Parker, M. Du, and D. J. Singh, Phys. Rev. Applied **3**, 014004 (2015).
- [31] W. Richter, H. Köhler and C. R. Becker, Phys. Stat. Sol. B, **84**, 619 (1977).
- [32] J. Zhang, L. Song, S. H. Pedersen, H. Yin, L. T. Hung, and B. B. Iversen, Nat. Commun. **8**, 13901 (2017).
- [33] W. Kullmann, J. Geurts, W. Richter, N. Lehner, H. Rauh, U. Steigenberger, G. Eichhorn, and R. Geick, Phys. Stat. Sol. (b) **125**, 131 (1984).
- [34] V. Chis, I. Yu Sklyadneva, K. A. Kokh, V. A. Volodin, O. E. Tereshchenko, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **86**, 174304 (2012).
- [35] F. J. Manjón, R. Vilaplana, O. Gomis, E. Pérez-González, D. Santamaría-Pérez, V. Marín-Borrás, A. Segura, J. González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, C. Drasar, and V. Kucek, Phys. Status Solidi B **250**, 669 (2013).
- [36] W. Richter, J. B. Renucci, and M. Cardona, Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 223 (1973).
- [37] M. Smirnov, V. Kuznetsov, E. Roginskii, J. Cornette, M. Dutreilh-Colas, O. Noguera, O. Masson and P. Thomas, J. Phys.: Condens. Matter **30**, 475403 (2018).
- [38] F. J. Manjón, S. Gallego-Parra, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, C. Drasar, V. Muñoz-Sanjosé and O. Oeckler, J. Mater. Chem. C **9**, 6277 (2021).
- [39] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, Phys. Rev. B, **28**, 1928 (1983).
- [40] A. N. Mansour, W. Wong-Ng, Q. Huang, W. Tang, A. Thompson, J. Sharp, J. Appl. Phys. **116**, 083513 (2014)
- [41] D. Das, *et al.*, Phys. Rev. B, **96**, 064116 (2017).
- [42] D. Sharma, M. M. Sharma, R. S. Meena, and V. P. S. Awana, Physica B **600**, 412492 (2021).

- [43] I. T. Witting, F. Ricci, T. C. Chasapis, G. Hautier, and G. J. Snyder, *Research*, **2020**, 4361703 (2020).
- [44] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
- [45] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **49**, 3276 (1978).
- [46] H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, *J. Geophys. Res.* **91**, 4673 (1986).
- [47] W. L. Mao, and H. K. Mao, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97**, 13494 (2000).
- [48] R. Vilaplana, O. Gomis, F. J. Manjón, A. Segura, E. Pérez-González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. González, V. Marín-Borrás, V. Muñoz-Sanjosé, C. Drasar, and V. Kucek, *Phys. Rev. B* **84**, 104112 (2011).
- [49] A. Polian, M. Gauthier, S. M. Souza, D. M. Trichês, J. Cardosode, Lima, and T. A. Grandi, *Phys. Rev. B* **83**, 113106 (2011).
- [50] R. Vilaplana, D. Santamaría-Pérez, O. Gomis, F. J. Manjón, J. González, A. Segura, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, E. Pérez-González, V. Marín-Borrás, V. Muñoz-Sanjosé, C. Drasar, and V. Kucek, *Phys. Rev. B* **84**, 184110 (2011).
- [51] J. O. Jenkins, J. A. Rayne, and R. W. Ure Jr., *Phys. Rev. B* **5**, 3171 (1972).
- [52] Y. Kim, X. Chen, Z. Wang, J. Shi, I. Miotkowski, Y. P. Chen, P. A. Sharma, A. L. Lima Sharma, M. A. Hekmaty, Z. Jiang, D. Smirnov, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 071907 (2012).
- [53] J. O. Barnes, J. A. Rayne, and R. W. Ure, *Phys. Lett. A* **46**, 317 (1974).
- [54] L. M. Pavlova, Yu. I. Shtern, and R. E. Mironov, *High Temp.* **49**, 369 (2011).
- [55] X. Chen, H. D. Zhou, A. Kiswandhi, I. Miotkowski, Y. P. Chen, P. A. Sharma, A. L. Lima Sharma, M. A. Hekmaty, D. Smirnov, Z. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 261912 (2011).
- [56] T. Feng, L. Lindsay, and X. Ruan, *Phys. Rev. B* **96**, 161201(R) (2017).
- [57] P. Wu, F. Fan, M. Hagihala, M. Kofu, K. Peng, Y. Ishikawa, S. Lee, T. Honda, M. Yonemura, K. Ikeda, T. Otomo, G. Wang, K. Nakajima, Z. Sun, and T. Kamiyama, *New J. Phys.* **22**, 083083 (2020).
- [58] C. H. Champness, W. B. Muir, and P. T. Chiang, *Can. J. Phys.* **45**, 3611 (1967).

第5章 鎖状構造を有するリン化物 Ag_3SnP_7 のラマン分光測定

5.1 新規熱電材料 Ag_3SnP_7 のフォノン物性

テルライド系材料は高性能な熱電材料としてよく使われているが、希少元素 Te や有害元素 Bi を含むため、新たな環境調和型熱電材料の開発が求められている。近年では、硫化物[1]やホイスラー合金[2]など、環境にいい熱電材料が発見されている。ビスマスと同じ族にあるリン元素とその化合物は新規熱電材料として使用可能である[3]が、今までの報告数が少ない。なぜならば、リンは軽い元素なので、リン化物の音響フォノンの群速度は典型的な熱電材料よりも高く、熱伝導率が高いと考えられる。その中で例外として、リン化物鎖状構造を有する Ag_3SnP_7 は非常に低い熱伝導率を有している。 Ag_3SnP_7 の結晶構造は Fig. 5.1 に示しており、リン元素は鎖状のように配置されてb軸方向に延びている。SnとAg原子が鎖と鎖の間に配置される。この多結晶試料は、室温で 1.5 W/mK と非常に低い熱伝導率を示す [4]。

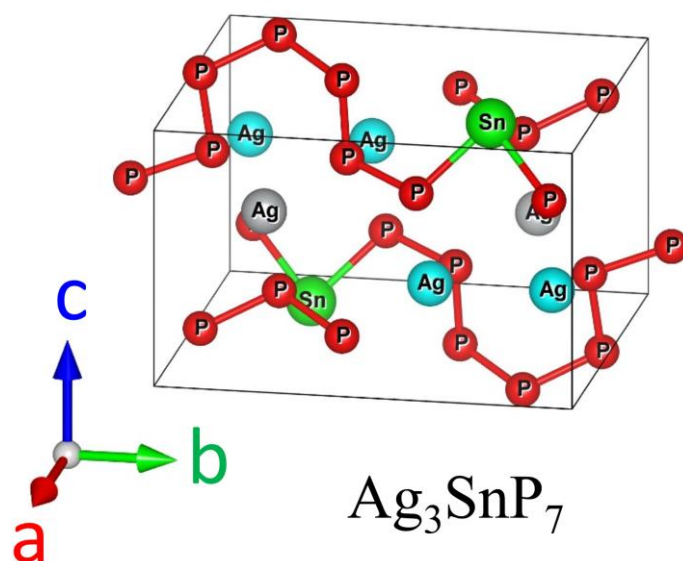


Fig. 5.1 Ag_3SnP_7 の結晶構造

この材料の低い熱伝導率の起因について、先行研究で第一原理計算によって説明された。Fig. 5.2(a)示すように、Ag の 4f サイトの原子が、各結晶軸に沿って変位が起きたときのポテンシャルを示している（4f の 4 は、等価なサイトの数を意味し、f は対称性の高いサイトをアルファベット順につけた名称である）。実線は調和振動するときのパラボリックのようなポテンシャルであり、点は非調和振動するときのポテンシャルを意味する。Ag の 4f サイトの原子が b 軸方向、いわゆるリン鎖方向に沿った振動が調和振動から大きく外れることがわかる。これは、高次の非調和項が顕著であることが示唆されている。また、Fig. 5.2(b)では各サイトの原子変位の温度依存性を示す。高温領域では、Ag の 4f サイトの原子平均変位はこの試料系で最も高いである。これらの結果から、Ag 4f サイトの大幅な非調和振動がこの試料の低熱伝導率の起源だと考えられる。

理論計算ではフォノン物性をよく説明された一方で、実験ではこの材料に示されるフォノンの非調和性を定性的にまたは定量的に説明できるのではないか。また、理論計算は高次の非調和項が強く示す材料系に対して計算コストが大きくなり [5]、ファンデルワールス力など弱い相互作用を含む材料系などに対して計算精度が落ちるかもしれない [6]。このような背景に鑑み、実験では簡単に測定できるのかと考え、本章では、ラマン散乱分光法を Ag_3SnP_7 に適用し、スペクトルの温度依存性からフォノンの非調和効果を評価することを試みる。

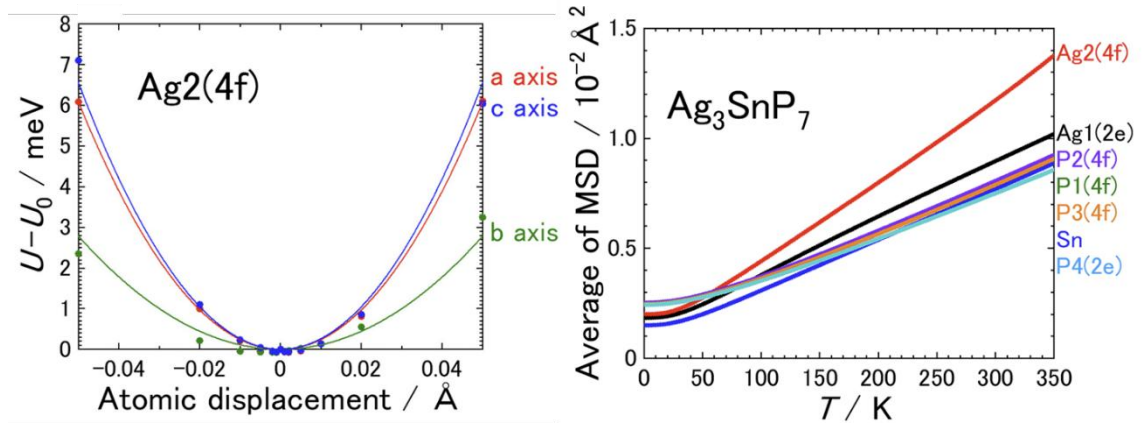


Fig. 5.2 (a) Ag2(4f サイト) の原子変位に対して全エネルギー $U - U_0$ の変化

(b) MSD の温度変化 [4]

5.2 Ag₃SnP₇ のラマンスペクトル

5.2.1 室温下のラマンスペクトル

本節で用いた試料は, Ref. [4]に記述の通り CVT 法によって合成した試料を用いる. レーザーは 532 nm を用いて, パワーを 10 mW に設定した.

Ag₃SnP₇ の単位胞では 22 個の原子があり(Ag:6, Sn:2, P:14), 空間群は P12₁/m1 である. そのため, 既約表現(3 個音響モードや 6 個並進, 回転モードも含む):

$$\Gamma = 18A_g + 15B_g + 15A_u + 18B_u$$

なかでは, 18 個の A_gモードと 15 個の B_gモードはラマン活性モードである. 300 K で測定した Ag₃SnP₇ のラマンスペクトルは Fig. 5.3 に示す. スペクトル上では 12 個のピークが観測できたが, モード数が多いため, 第一原理計算を用いて振動モードの帰属を明らかにした. 詳細は次節で議論する.

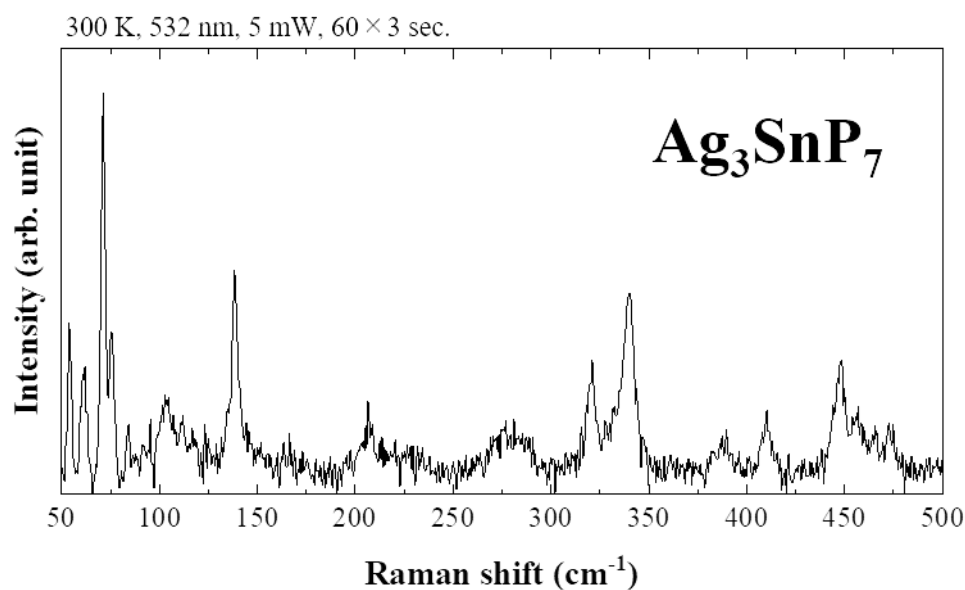


Fig. 5.3 300 K における Ag₃SnP₇ のラマンスペクトル

5.2.2 ラマン散乱の計算

本節では, Quantum Espresso を用いて, ラマン散乱分光実験で測定した振動モード, 特に低周波数側の振動モードの帰属を明らかにする. Fig. 5. 4 に計算した Ag_3SnP_7 の Γ 点のフォノン周波数を示す. 黒点は IR 活性のモードで, 青点は Raman 活性のモードである. また, Fig. 5.3 による実験値もともにプロットした. 0 cm^{-1} に 3 つの音響フォノンがあり, Quantum Espresso では IR 活性のモードと表記されている. 低周波数領域において, 実験値と計算値は比較的に一致していることがわかった. 一方, 350 cm^{-1} 付近の高周波数領域では計算値が実験から 5% ほど外れていることも示された.

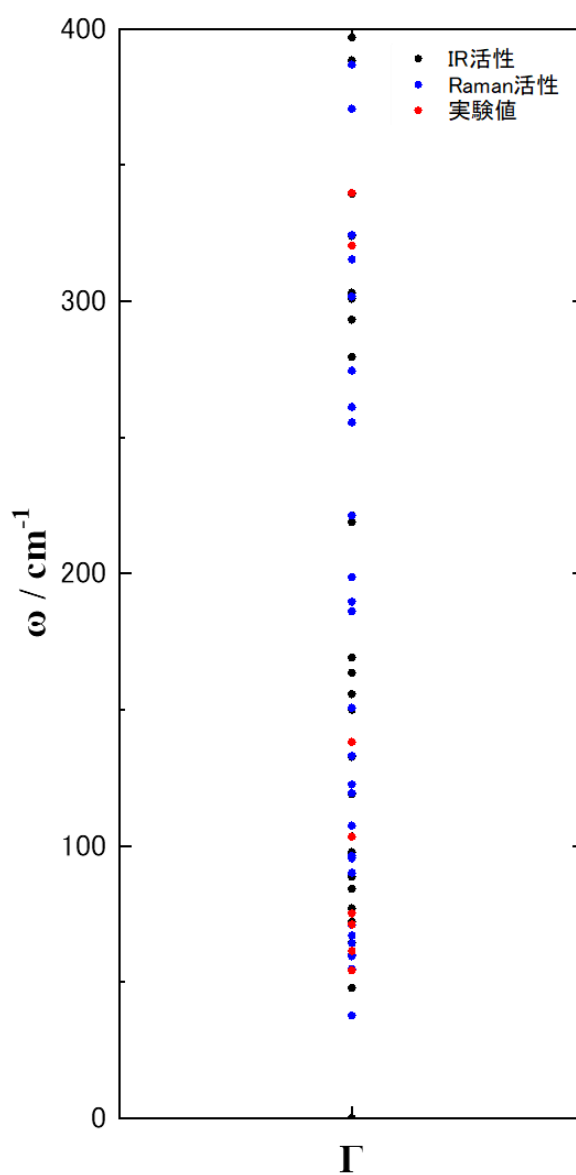


Fig 5.4 Γ 点フォノンモード周波数の計算結果

計算結果を、 100 cm^{-1} を境に2つの周波数領域に分けて議論する: ① 100 cm^{-1} 以下とその付近の振動モード; ② 300 cm^{-1} 以上のモード. Fig. 5.5 は周波数領域①を示しており, 計算による4つのラマン活性モードの振動数は赤点線で示す. 図示の変位ベクトルは, 計算結果に基づいて結晶構造可視化ソフトウェア VESTA で描いたものである. これらの振動モードを詳しく見ると, 100 cm^{-1} 以下のピークは, 主に Ag 4f サイトの原子が b 軸方向, つまり p 鎖状方向に沿った振動モードに対応する.

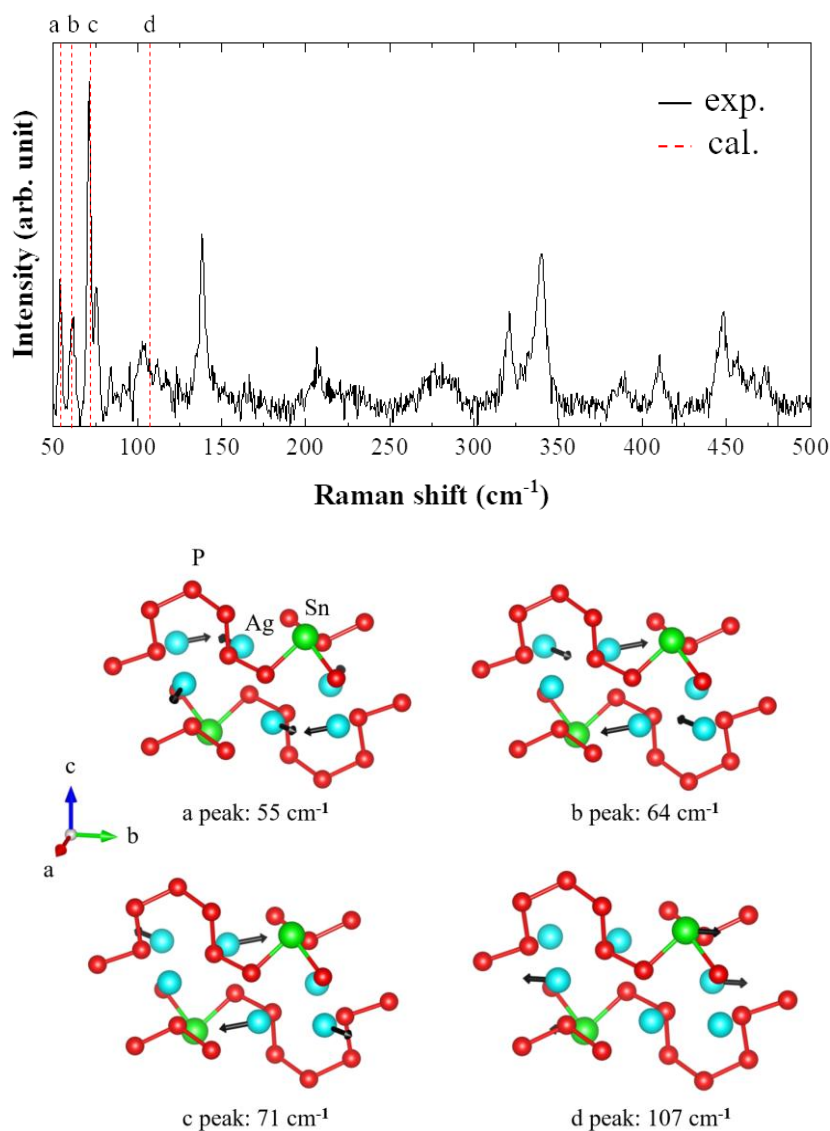


Fig. 5.5 100 cm^{-1} 以下の振動モードの変位ベクトル

Fig. 5.6 は周波数領域②を示している. この周波数領域では, リン鎖の振動がメインであり, Sn および Ag 原子の変位がほとんど見られない. Fig. 5.5 および Fig. 5.6 の結果から, 低周波数側では主に Ag 原子の振動モードが支配的であり, 高周波数ではリン鎖の振動が主な振動モードとなる. この結論は, Ref. [4]に示すフォノンエネルギー状態密度(DOS)において Ag と Sn 原子のパーシャル DOS が低周波数側(150 cm^{-1} 以下)に占拠される結果と矛盾なく説明できる.

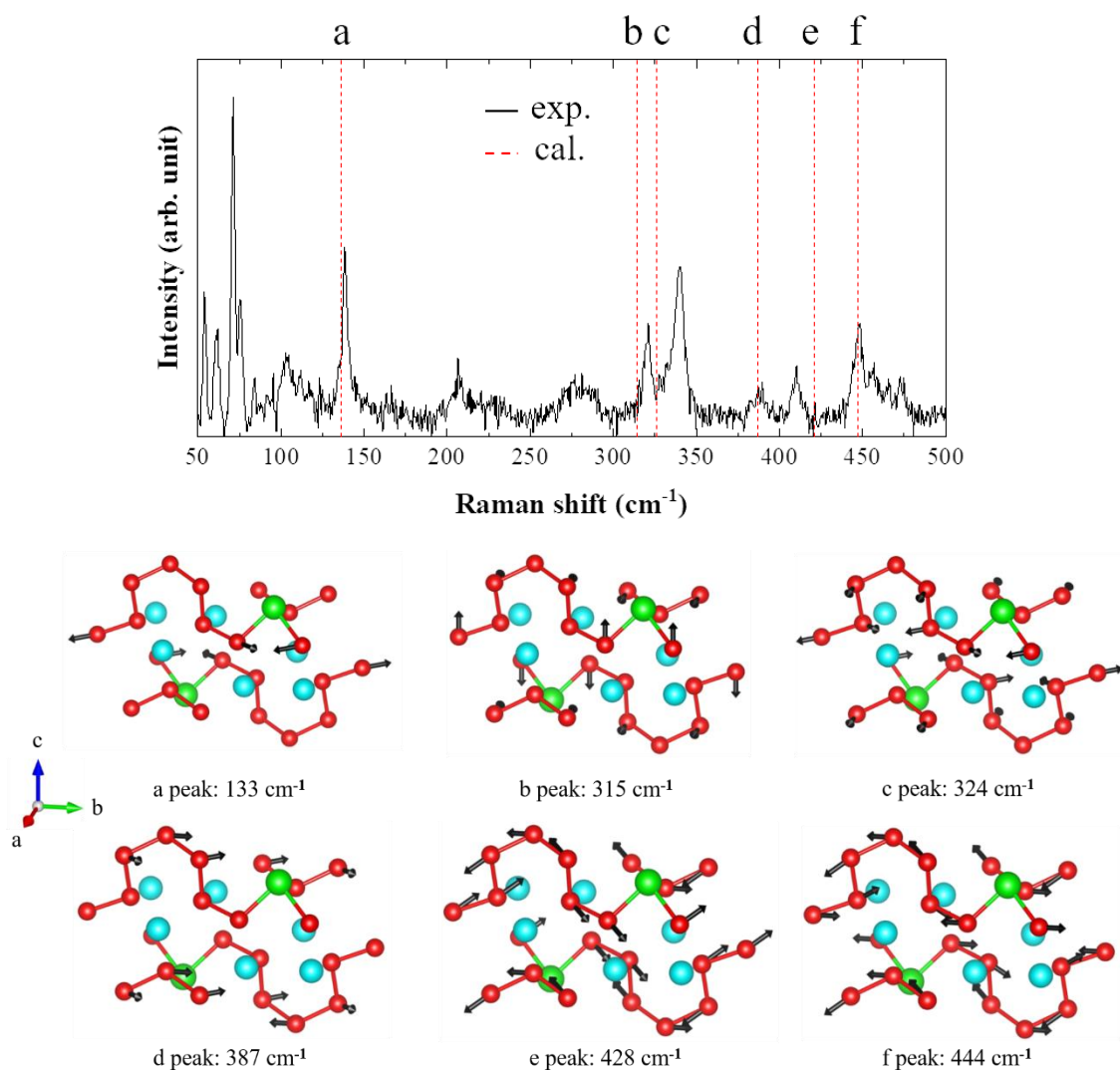


Fig. 5.6 133 cm^{-1} と 300 cm^{-1} 以上の振動モードの変位ベクトル

5.3 ラマン散乱分光法による Ag_3SnP_7 の非調和性の評価

5.3.1 Ag_3SnP_7 のラマンシフトの温度依存性

振動モードを確認したのち、試料のラマンスペクトルの温度依存性を測定した。その結果は Fig. 5.7 に示す。500 K になると、1 回目の分光測定が問題なく測定できたが、2 回目へ進むと、試料表面がレーザーによる熱を吸収し、ダメージが生じて煙も出た。つまり、500 K での測定において、試料の熱安定性が悪いので、今回の温度依存性測定では 150–450 K にした。150 K ではラマンピークの線幅が狭く、ピークを同定することが可能であるが、高温ではピーク強度が弱くなり、特に 100 cm^{-1} および 450 cm^{-1} にあるピークの SN 比が急激に低下したため、ピーク解析においては、高温でもはっきり見える 5 本のピークに対して行った。それぞれ、 100 cm^{-1} 以下での 2 つのピークと 100 cm^{-1} 以上での 3 つのピークである。Fig. 5.8 は温度に対して 5 つのモードのラマンシフトをプロットしたものである。温度上昇に伴い、各モードが低周波数側へシフトすることがわかった。

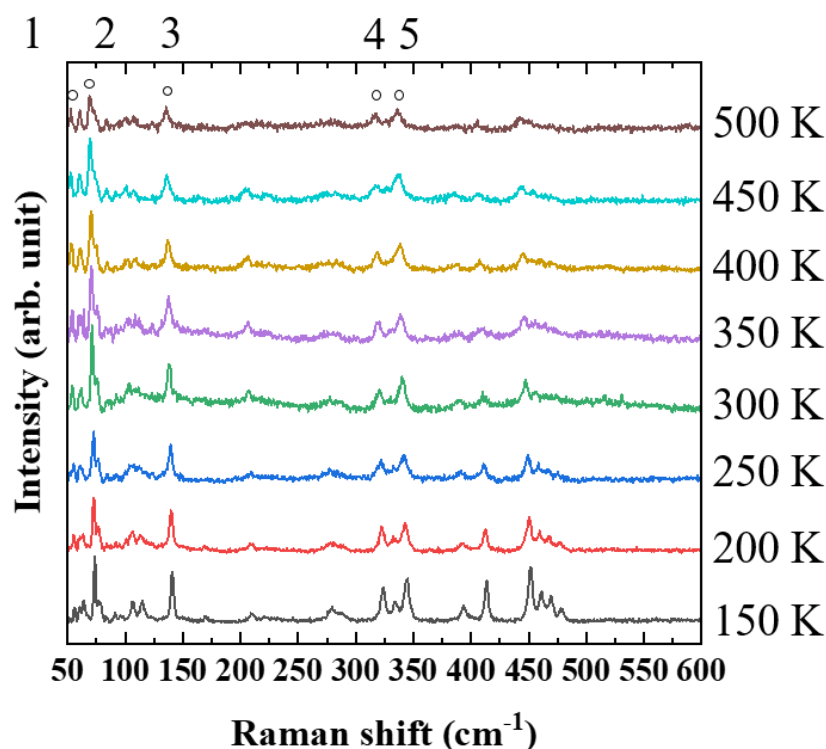


Fig. 5.7 Ag_3SnP_7 のラマンスペクトルの温度依存性

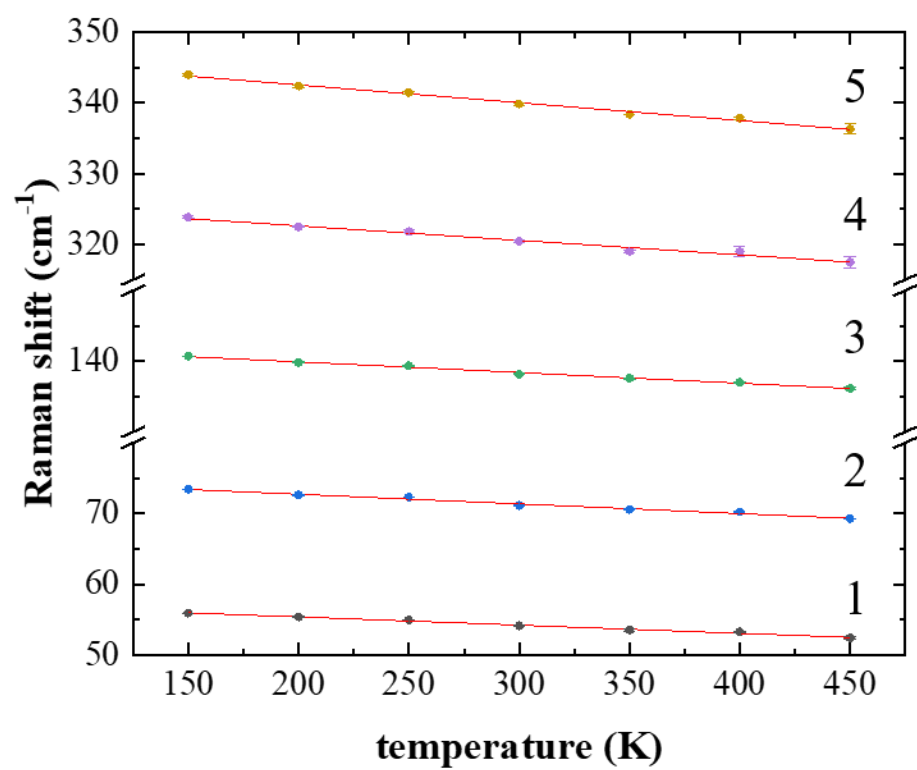


Fig. 5.8 各振動モードのラマンシフトの温度変化率

5.3.2 光学フォノンモードの非調和性の評価

そして、ラマンピークの半値幅の温度依存性に対して、モデルを適用し、以下の式によりフォノンの非調和性を調査した。

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + A \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right],$$

その結果は Fig. 5.9 と Fig. 5.10 に示す。紫、青、赤はそれぞれ $\Gamma(0)$ 、3 次および 4 次の非調和項を表している。100 cm^{-1} 以下のモードは、4 次の非調和項が顕著であることを明らかにした。これらの振動は主に Ag の 4f サイトの振動に帰属するので、FWHM の温度依存性の解析から、Ag 4f サイトの高次の非調和振動が確認された。

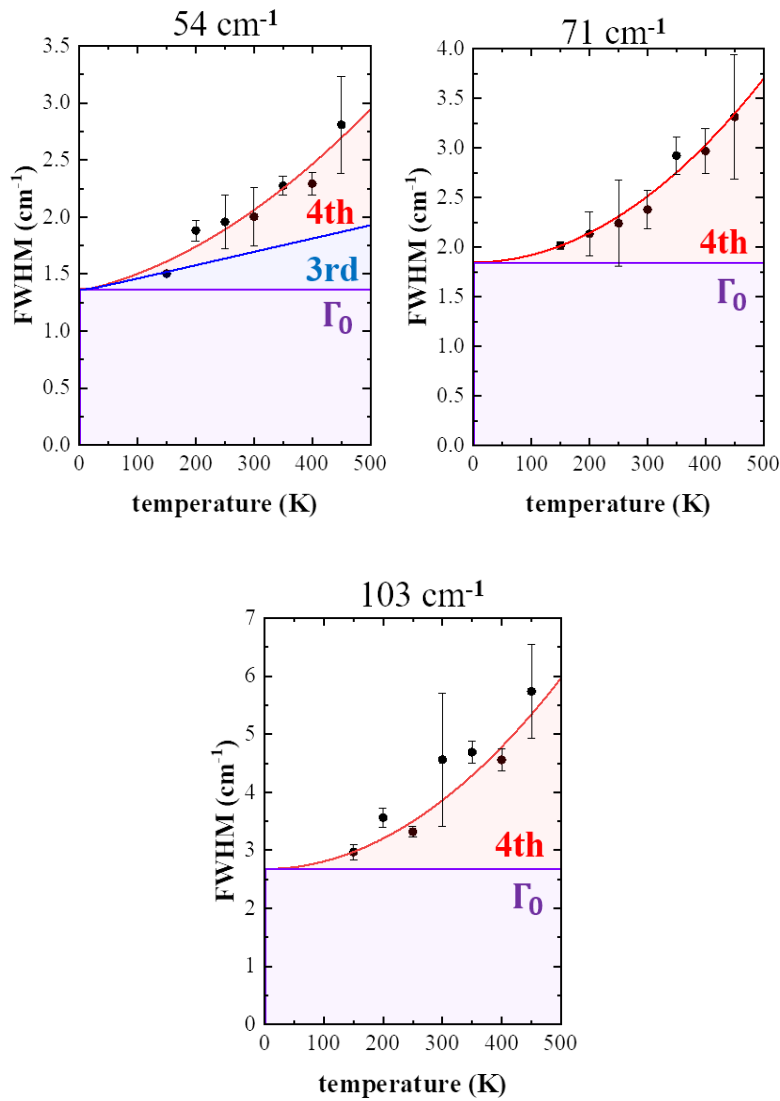


Fig. 5.9 100 cm^{-1} 以下の振動モードの FWHM の温度依存性

一方、高周波数側のピークをフィッティングした結果、4 次の非調和項が 0 となり、3 次が支配的であることがわかった。これらのモードの帰属はリン鎖の振動に対応する。以上の結果から、低周波数側のピークは、強い高次の非調和振動を示しており、Ag 原子の非調和振動につながると示唆される。

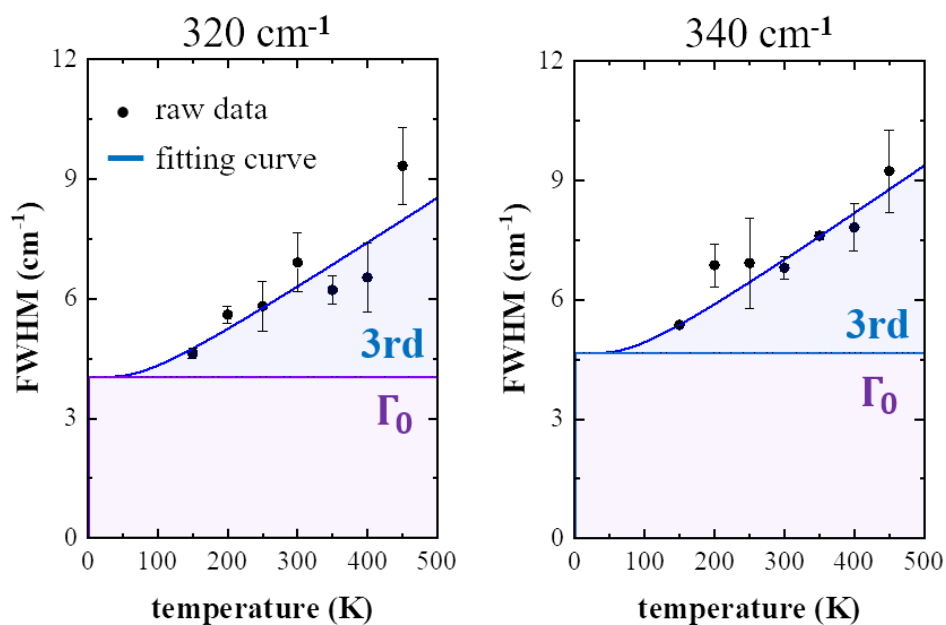


Fig. 5.10 300 cm^{-1} 以上の振動モードの FWHM の温度依存性

5.4 第 5 章のまとめ

第 5 章では、低い格子熱伝導率を有するリン化物 Ag_3SnP_7 に対して、ラマンスペクトルを測定し、Quantum Espresso を用いてラマンピークの帰属を確認し、フォノンの非調和効果を実験的に調査した。その結果、 100 cm^{-1} 以下のピークが Ag または Sn 原子の振動によるモードである。それに対して、 133 cm^{-1} と 300 cm^{-1} 以上の振動モードはほとんどリン鎖の振動に対応するものである。それらの振動モードの中に、5 つのピークに対して半値幅の温度依存性を解析した。解析の結果をまとめると、Table X に示すように、低周波数側のピークは、Ag 4f サイトの振動モードに帰属し、強い高次の非調和振動を示していることから、Ag 原子の非調和振動につながることを明らかにした。これは、第一原理計算の低熱伝導率の起源と矛盾なく説明できる。以上、高次の非調和項を効果的に働くための指針として、結晶中 Ag 原子のような軽原子の大振幅振動が考えられると示唆される。

Table X Ag_3SnP_7 の振動モードと散乱パラメータ

	1	2	3	4	5
ν_R	54	71	103	320	340
vibration	Ag site			P chain	
A	○	-	-	○	○
B	○	○	○	-	-

参考文献

- [1] K. Suekuni, K. Tsuruta, M. Kunii, H. Nishiate, E. Nishibori, S. Maki, M. Ohta, A. Yamamoto, and M. Koyano, J. Appl. Phys. **113**, 043712 (2013).
- [2] S. Tavares, K. Yang, M. A. Meyers, Prog. Mater. Sci. **132**, 101017 (2023).
- [3] M. Miyata, T. Fukushima, and M. Koyano, J. Appl. Phys. **128**, 045702 (2020).
- [4] M. Miyata, J. of Appl. Phys. **130**, 035104 (2021).
- [5] F. Zhou, W. Nielson, Y. Xia, and V. Ozolins, Phys. Rev. B, 100, 184308 (2019).
- [6] 濱田幾太郎, 生産と技術, 第 71 巻, p51(2019).

第6章 結論と今後の展望

6.1 結論

本研究では、ラマン散乱分光法を中心に、ファンデルワールス結晶 MoX_2 と多層グラフェン、実用熱電材料 Sb_2Te_3 と $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ および新規熱電材料 Ag_3SnP_7 のフォノンの挙動を調査し、以下のことを明らかにした。

1. MoX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$)結晶では、アンチストークス散乱とストークス散乱の強度比から求めた光学フォノンの温度は 500 K 以上で格子温度より低くなり、系が熱非平衡状態となることが示唆される。これは、高温で光学フォノンの生成-減衰速度の不一致によるフォノンエネルギー占有率の低下により、ボーズ-アインシュタイン分布から求めた光学フォノン温度 $T_{\text{AS/S}}$ は格子温度より低くなるためである。
2. 同じ vdW 層状結晶である多層グラフェンの光学フォノン温度を測定した結果、光学フォノンの温度は格子温度と一致していることを確認した。これは、共鳴ラマン効果により、光学定数が 1 より大きく外れたためである。
3. 第 3 章の結果により、熱平衡状態におけるフォノンの分布に基づいてラマンスペクトルの積分強度比から温度を測定するのは正確に実行できない場合があり、エネルギー散逸過程が材料の種類によって大きく異なることを示唆している。
4. Sb_2Te_3 や $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ などのテルライド系熱電材料に対し、ラマンピークの半値幅の温度依存性からフォノンの非調和効果を調査した。その結果、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 系試料では、フォノンの散乱過程において 3 次の非調和項の寄与が支配的である一方、4 次以上の非線形的な非調和項はほぼ寄与しないことを明らかにした。
5. Sb_2Te_3 の面内振動モード E_g^2 の非調和項が Bi_2Te_3 に比べて比較的に大きいことが示されている。これは、 Sb_2Te_3 の平均二乗相対変位は Bi_2Te_3 より大きいことから、非調和効果がより顕著であると考えられる。
6. 第 4 章の結果により、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の Te1 サイトの置換と三次非調和性によりフォノン寿命が著しく短くなり、フォノン間散乱が強化されることが示された。このことから、適切な Se 濃度と特定のサイト置換によってフォノン散乱プロセスを強化し、熱伝導率を低下させる可能性があることを実験的に示している。

7. 低い格子熱伝導率を有するリン化物 Ag_3SnP_7 に対して、ラマンスペクトルを測定し、Quantum Espresso を用いてラマンピークの帰属を確認し、フォノンの非調和効果を実験的に調査した。低周波数側のピークは、Ag 4f サイトの振動モードに帰属し、強い高次の非調和振動を示していることから、Ag 原子の非調和振動につながると示唆される。

以上、本研究では、ラマン散乱分光法はフォノンの非調和効果を調査するのに重要な計測手段であることを示した。将来的には、低い格子熱伝導率と顕著な格子非調和性を有する熱電材料のフォノンの非調和性を定量的に分析するための可能なアプローチを提供できると考える。

6.2 今後の展望

本研究では、ラマン散乱分光法を用いてファンデルワールス結晶に対して光学フォノンの温度を測定してきた。また、実用テルライド系熱電材料のフォノン非調和効果を詳細に調査してきた。しかしながら、ラマン散乱分光法は高精度高分解能で解析できる一方、 Γ 点近傍の光学フォノンモードのみに限定されており、温度測定手法または熱伝導率の測定法としては制限がある。ゆえに今後の展望として、マイクロまたはナノオーダーにおける新たな温度測定およびフォノン評価技術の提案を上げる。

1. フェルト秒コヒーレント反ストークスラマン散乱分光

ラマン散乱光は強度が弱いため、長い露光時間が必要となり、瞬時的な温度測定が困難となる。そこで、フェルト秒コヒーレント反ストークスラマン散乱分光(Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering, fs CARS)が提案されている [1]。様々な温度測定法の中で、fs CARS 温度測定法は高精度、高感度および高い時間分解能により、多くの複雑な環境でも使用されている。CARS の原理は Fig. 6.1 に示す。誘導ラマン散乱と類似して、2つのレーザー光 pump と Stokes 光を同時に測定試料にあたる。それにより多くの電子が $|a\rangle$ に遷移する。その後、probe 光により、 $|a\rangle$ の電子が励起され、また基底状態 $|g\rangle$ まで緩和し、CARS 光を放射する [2]。そうすることで、普通のラマン散乱より高強度な CARS シグナルが得られる。fs CARS は、probe 光から試料までの遅延時間を変更し、CARS シグナルと遅延時間の関係から試料の温度を測定することが可能である。

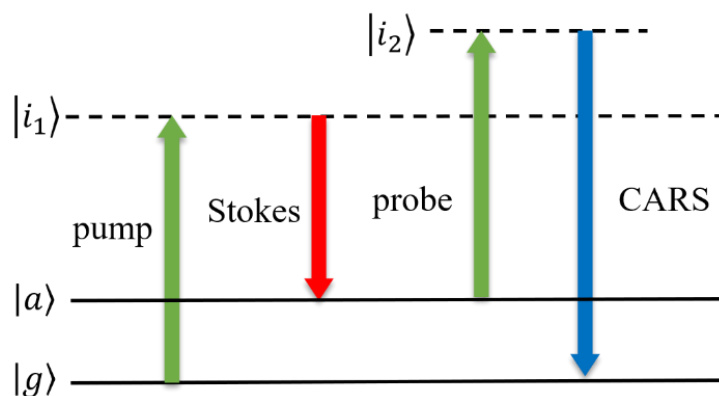


Fig. 6.1 CARS の原理図

2. 多手段によるフォノン非調和効果の調査

固体中の熱を運ぶフォノンは、音響分枝であるため、直接に音響フォノンの非調和効果を調べ、それによって試料の熱伝導率がどう変わるかを明らかにすることが重要である。今回の研究では、光学フォノンの非調和効果を明らかにしたが、音響フォノンについてはさらに研究する必要がある。したがって、新たな音響フォノンの非調和性を実験的に調査する手法が期待されている。

参考文献

- [1] S. Roy, J. R. Gord, A. K. Patnaik, Prog. Energy Combust. Sci. **36**, 280 (2010).
- [2] 岡本 裕巳, 分光研究, 第 38 卷, p.437 (1989).

謝辞

本研究は科研費(20K05343)の助成を受けたものです。この論文を完成するにあたり、多くの方々からご支援・ご指導を賜りました。ここに心より感謝申し上げます。

まず、本研究の指導教員である小矢野幹夫教授に深く感謝申し上げます。修士からの五年間にわたり、先生は基本的な方向性の指導のみならず、貴重なアドバイスと多くの示唆をいただきました。固体物性に関して素人の私に対しても、先生が常に丁寧に、そして的確なご指導をいただきました。研究活動において行き詰まった際には、具体的かつ的確なアドバイスをくださり、研究を前進させる大きな力となりました。お陰様で、かろうじて「The ICT2024 Outstanding Poster Prize」の受賞と2本の刊行論文が発表できました。

産業技術総合研究所の宮田全展主任研究員(旧 本学小矢野・宮田研究室講師)には公私共に大変お世話になりました。博士2年まで同じ場所で、エリートな若手研究者あるべき姿を見せていただきました。今後も良いお手本とさせていただきます。

次に、本研究の副指導教員である本学ナノマテリアル・デバイス研究領域の堀田将教授、金沢大学ナノマテリアル研究所の水野元博教授には、博士後期課程の三年間を通して大変お世話になりました。ご多忙のところ、研究に関して親切なご指導を頂きました。心より御礼申し上げます。

多層グラフェン試料に関しては、本学の水田博教授、ならびに Kareekunnnan Afsal 特任助教にご提供いただきました。グラフェンに関する最新の情報もご提供していただきました。また、大変お忙しい中、学会発表のスライドに関して添削をしていただきました。心よりお礼申し上げます。

本学物質化学フロンティア研究領域の上田純平教授より、ラマン散乱分光の圧力依存性実験に必要な圧力媒体をご提供くださり心より感謝を申し上げます。

そして、本研究のデータ収集から分析手法、学会報告に至るまで、多くの具体的な助言をいただいた本研究室博士後期課程 大根誓哉氏、中村太一氏、並びに現役修士学生の皆さまにも厚く御礼申し上げます。研究を進める中で多くの困難に直面しましたが、皆さまの励ましや的確なアドバイスのおかげで、最後まで諦めずに取り組むことができました。

また、韓国大邱慶北科学技術院 Kim Donghwan 教授には、海外武者修行を通じ、共沈法による Bi_2Te_3 ナノ粒子の合成や産業界に向けた熱電発電システムの開発に関する情報を大変参考にし、非常に重要な経験となりました。この場をお借りして深く感謝を申し上げます。

国際会議参加のための海外遠征においては、一般財団法人 丸文財団様および公益財団法

人 北陸先端科学技術大学院大学支援財団様のご支援をいただきました。心より御礼申し上げます。

最後に、これまで多大なる支えを与えてくれた人々に感謝いたします。皆様の励ましがあったからこそ、ここまで研究を続けることができました。本研究を通じて得た知識や経験は、私自身の今後の成長にとって大きな財産となることでしょう。この感謝の気持ちを胸に、今後もさらなる研鑽に励む所存です。

劉 鋭安

令和6年12月26日

研究業績

1. 学術論文(査読あり)

- [1] **Ruian Liu**, Miyata Masanobu and Mikio Koyano, “Characterization of local nonequilibrium phonons in bulk MoS₂ probed by temperature-dependent Raman scattering”, Japanese Journal of Applied Physics **62**, 062001(2023).
- [2] **Ruian Liu** and Mikio Koyano, “Investigation of lattice anharmonicity in Se-doped Bi₂Te₃ via temperature-dependent Raman spectroscopy”, Physical Review B **110**, 174310(2024).

2. 国際学会

ポスター発表(査読あり)

- [1] **Ruian Liu**, Masanobu Miyata, and Mikio Koyano, Detection of the lattice anharmonicity in telluride thin crystal using temperature-dependent Raman spectroscopy, The 39th Annual International Conference on Thermoelectrics (June 21-25, 2023, University of Washington, Seattle, USA), [P-37].
- [2] **Ruian Liu**, Masanobu Miyata, and Mikio Koyano, Investigation of lattice anharmonicity in Se-doped Bi₂Te₃ based on temperature-dependent Raman spectroscopy, The 40th International and 20th European Conference on Thermoelectrics (June 30-July 4, 2024, Auditorium Maximum of the Jagiellonian University, Krakow, Poland), [II-P48]. **<Outstanding Poster Prize>**

口頭発表(査読なし)

- [3] **Ruian Liu**, Masanobu Miyata, and Mikio Koyano, Measurement of optical phonons temperatures of transition metal dichalcogenides MoX₂ (X=S, Se) using Raman spectroscopy, The 6th Phonon Engineering Workshop (July 22-23, 2022, Online).

3. 国内学会

口頭発表(査読なし)

- [1] **劉 鋭安**, 宮田 全展, 小矢野 幹夫, 層状結晶 MoX₂(X=S, Se)のラマン散乱と光学フォノン温度の測定, 第 19 回 日本熱電学会学術講演会(TSJ2022) (2022 年 8 月 8 日~10 日, 新潟県長岡市 アオーレ長岡).
- [2] **劉 鋭安**, 宮田 全展, 小矢野 幹夫, ラマン分光法を用いた遷移金属ダイカルコゲナイド MoSe₂ の熱輸送解析, 第 83 回 応用物理学会秋季学術講演会 (2022 年 9 月 20~23 日, 東

北大学 川内北キャンパス).

- [3] 劉 銳安, Kareekunnnan Afsal, 宮田 全展, 水田 博, 小矢野 幹夫, 多層グラフェンのラマンスペクトルの温度依存性と光学フォノン温度, 第 70 回 応用物理学会春季学術講演会 (2023 年 3 月 15 日～18 日, 上智大学 四谷キャンパス+オンライン開催)[合同セッション M「フォノンエンジニアリング」].
- [4] 劉 銳安, 宮田 全展, 小矢野 幹夫, ラマン散乱分光法による $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ の格子非調和性の評価, 第 20 回 日本熱電学会学術講演会(TSJ2023) (2023 年 9 月 25 日～27 日, 北九州国際会議場).
- [5] 劉 銳安, 宮田 全展, 小矢野 幹夫, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2$) のラマンピークの半値幅の温度依存性, 第 71 回 応用物理学会春季学術講演会 (2024 年 3 月 22 日～25 日, 東京都市大学 世田谷キャンパス+ハイブリッド開催).
- [6] 劉 銳安, 宮田 全展, 小矢野 幹夫, 実用熱電材料 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ のラマン振動モードのエネルギーと半値幅に対する Se 置換の影響, 第 85 回 応用物理学会秋季学術講演会 (2024 年 9 月 16 日～20 日, 朱鷺メッセほか2会場+ハイブリッド開催)[合同セッション M「フォノンエンジニアリング」].
- [7] 劉 銳安, 小矢野 幹夫, リン化物熱電材料 Ag_3SnP_7 のラマンスペクトルと格子非調和振動の調査, 第 21 回 日本熱電学会学術講演会(TSJ2024) (2024 年 9 月 24 日～26 日, 産業技術総合研究所つくば中央事業所中央 1 群共用講堂).
- [8] 中村 太一, 劉 銳安, 大根 誓哉, 宮田 全展, 小矢野 幹夫, 多相焼結体中における $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ の熱電物性, 第 21 回 日本熱電学会学術講演会 (2024 年 9 月 24～26 日, 産業技術総合研究所つくば中央事業所中央 1 群共用講堂).
- [9] 杉本 昂優, 中村 太一, 大根 誓哉, 劉 銳安, 宮田 全展, 小矢野 幹夫, メカニカルアロイング法を用いた遷移金属リン化物 NiSi_3P_4 の合成と Ga 置換効果, 第 21 回 日本熱電学会学術講演会 (2024 年 9 月 24～26 日, 産業技術総合研究所つくば中央事業所中央 1 群共用講堂).

4. その他

助成金: R6 年度, 丸文財団, 国際交流助成金, 総額 300,000 円.

プレスリリース: 「なぜ実用熱電材料の熱伝導率は低いのか? レーザーラマン散乱分光が出した答えは? ～実用熱電モジュールの性能向上に大きく期待～」(2025, www.jaist.ac.jp/whatsnew/press/2025/01/06-1.html)