

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05343

研究課題名(和文) ラマン散乱分光による温度測定法を用いた熱電変換材料におけるエネルギー緩和解析

研究課題名(英文) Energy relaxation analysis in thermoelectric materials using temperature measurement by Raman scattering spectroscopy

研究代表者

小矢野 幹夫 (Koyano, Mikio)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：60195873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱電材料の中で起こっている熱エネルギー→電気エネルギーの変換の素過程を明らかにすることを目的として、熱定常状態でのエネルギー緩和過程と熱輸送をラマン散乱実験を用いて調査した。

遷移金属ダイカルコゲナイドにおいて、光学フォノン温度と格子温度が異なるという新しい現象を発見し、その原因が、励起状態からのエネルギー散逸速度の違いによるフォノン占有率の低下によるものであることを明らかにした。さらに代表的なナノ材料であるグラフェンではこの温度の差異はそれほど大きくないこともわかった。これは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。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で発見された「光学フォノン温度と格子温度が高温領域で一致しない」という新しい現象は、熱定常状態においてもエネルギー緩和は速やかに行われるものであるという今までの常識に一石を投じるものであり、非平衡熱輸送の分野における重要なものである。応用科学の観点からも、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換の素過程を理解し産業応用につなげるうえで重要な情報である。

本研究で開発した温度計測法は、非接触・非破壊で局所温度を測定できるものであるため、このような材料系以外にも広く応用が可能である。今後発展が見込まれるマイクロデバイスや微小試料の温度測定への道を開くものである。

研究成果の概要(英文)： In this study, we investigate the energy relaxation process and heat transport in the thermal steady state using Raman scattering experiments with the aim of clarifying the elementary process of the conversion of thermal energy→electrical energy that occurs in thermoelectric materials.

We discovered a new phenomenon in which the optical phonon temperature and the lattice temperature are different in transition metal dichalcogenides. We clarified that the cause is the decrease in the phonon occupancy due to the difference in the energy dissipation rate from the excited state. Furthermore, it was found that the temperature difference is not so large in graphene, which is a typical nanomaterial. This result suggests that the energy dissipation process differs greatly depending on the type of material.

研究分野：固体物性・熱電変換

キーワード：熱電変換 ラマン散乱 エネルギー緩和 フォノン 遷移金属ダイカルコゲナイド グラフェン

## 1. 研究開始当初の背景

熱電変換技術は、ペルチェ効果やゼーベック効果を利用することにより、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換する技術である(図1)。熱電材料に直流電流を流すと、その界面で吸熱・発熱を起すペルチェ効果は、光通信用レーザーダイオードの温度調節に広く実用化されている。その逆過程のゼーベック効果は、熱電材料に温度差を与えると両端に起電力が誘起される現象である。これを利用した発電が熱電発電技術であり、新しい再生可能エネルギーすなわち『廃熱を利用したエネルギー・ハーベスティング』への応用が期待されている。

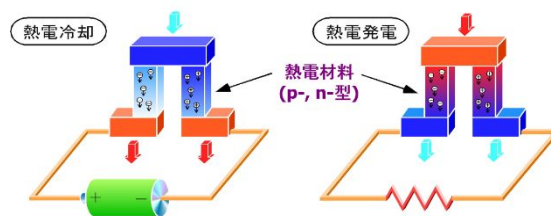


図1 型熱電モジュールを用いた熱電冷却(ペルチェ効果を利用)と熱電発電(ゼーベック効果を利用)の模式図

熱電変換に用いられる固体材料は熱電材料と呼ばれている。実用化されている代表的な熱電材料  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  や  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  は良好な熱電性能を持つ一方で、Bi や Te といった稀少かつ高価な元素を含んでいるため、熱電変換技術のより広範な応用を見据え、新しい熱電材料の探索が世界中で進んでいる。例えば2019年の国際熱電学会で発表された熱電材料は、置換系も含めて約230にのぼる。この中で、性能の良い熱電材料の熱伝導率は非常に低いことが知られており、その原因について様々な研究が行われている。このように、実際に素子が使用される有限温度における固体中での熱伝導や熱輸送の理解の重要性が高まっている。

近年の計算物理の進歩によって、固体の熱伝導や熱輸送のコンピューター・シミュレーションが行われはじめている。しかしながらこれらは基底状態(絶対零度、熱平衡状態)での電子状態計算に基づく格子ポテンシャルを使用しているため、原理的に、有限温度での熱物性、特に熱流から電流への変換過程である熱電現象や熱電材料の物性を説明することは困難な現状である。

## 2. 研究の目的

上記のように有限温度での熱電変換の素過程を明らかにするためには、有限温度(高温)かつ熱定常状態での熱すなわちエネルギーの輸送過程を実験的に明らかにすることが必要不可欠である。

本研究では、レーザーを用いて外部から注入されたエネルギーが、図2に示すような熱輸送経路を経て熱浴へ緩和していく熱定常過程を取り扱う。研究の目的は次の3点である。

- (1) 標準試料として典型的な半導体である Si および層状遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{MoS}_2$  をモデル試料として、ラマン散乱分光を用いた非接触温度測定法により  $T_{\text{shift}}$  と  $T_{\text{AS/S}}$  (下記の3. 研究の方法を参照) を測定するシステムを構築する。
- (2) 室温から高温まで広い温度範囲で  $T_{\text{shift}}$  と  $T_{\text{AS/S}}$  の温度依存性を測定する。両者の差異を格子振動モードごとに解析することにより、光学フォノン系から格子系へのエネルギー緩和過程を実験的に調査する。
- (3) この研究で開発したラマン散乱分光法を利用した計測法を実用熱電材料  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  や  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  に適用し、高性能熱電材料の中での非調和格子振動の役割について明らかにする。

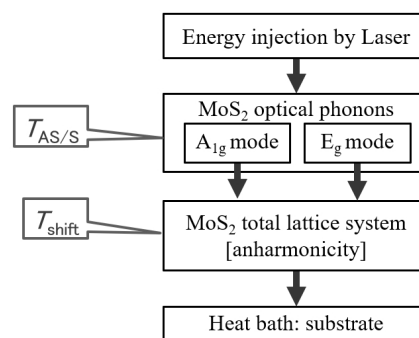


図2  $\text{MoS}_2$  超薄試料の場合の熱エネルギー緩和過程のダイアグラムの例。フォノンモード  $A_{1g}$  と  $E_g$  では、格子振動の変位の向きが異なる( $A_{1g}$ は層に垂直、 $E_g$ は層に平行)。  $T_{\text{AS/S}}$  と  $T_{\text{shift}}$  については後述する。

## 3. 研究の方法

### 3.1 ラマン散乱分光法による温度測定の原理

ラマン散乱分光法で温度を測定する方法には2種類ある。ひとつは、標準的に使用されている【ラマンバンドの温度シフト】、もう一つは【アンチストークス散乱/ストークス散乱強度比】に

よるものである．両者について以下に説明する．

固体の温度が上昇すると，結晶格子が熱膨張を起こしフォノンのエネルギーが低下するためラマンバンド（ラマンピーク）は図 3 のように低エネルギー側にシフトする．このときのラマンバンドのエネルギー  $\nu_R$  の温度変化の割合は，

$$\Delta\nu_R/\Delta T = -\alpha\gamma_i\nu_R$$

と表される．ここで  $\alpha$  は体膨張係数， $\gamma_i$  はモード・グリユナイゼン定数で，いずれの項も格子振動の非調和性の情報を含んでいる．この手法で測定される温度  $T_{\text{shift}}$  は結晶格子全体と熱平衡にある温度であり，熱膨張すなわちフォノンの非調和性に基づくものと理解できる．

一方，アンチストークス散乱/ストークス散乱強度比による方法は，ラマン散乱過程の基礎原理に基づいている．

図 4 に示すように，ストークス散乱では始状態が基底状態であるのに対して，アンチストークス散乱では励起状態が始状態となる．ラマン散乱の遷移確率は始状態にある電子数に比例するので，アンチストークス散乱/ストークス散乱強度比  $I_{\text{AS}}/I_{\text{S}}$  はボルツマン因子を用いて右式のように記述することができる．このときの温度  $T_{\text{AS/S}}$  は状態の占有率にのみ依存しているため，上述の温度  $T_{\text{shift}}$  とは異なると考えられる．両者の関係については前述の図 2 に示すように，エネルギーが光学フォノン系から格子全体に緩和する前後に対応すると理解される．そのため，非調和振動が顕著となり光学フォノンの占有率が上昇する高温において， $T_{\text{shift}}$  と  $T_{\text{AS/S}}$  の間に差が現れると予想される．

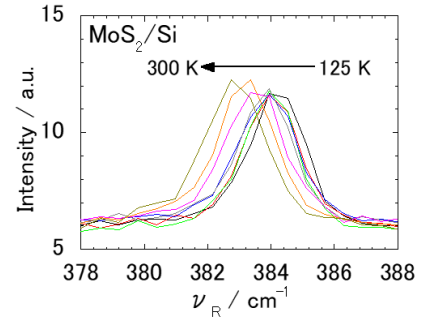
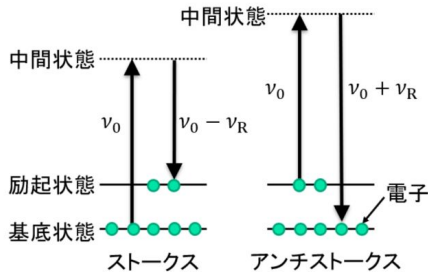


図 3 ラマンバンドの温度シフトの実験例 MoS<sub>2</sub> 超薄試料．



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

$\nu_0$ : 入射光の波長,  $\nu_R$ : ラマンシフト

$c$ : 光の速さ,  $h$ : プランク定数

$k_B$ : ボルツマン定数

図 4 ラマン散乱過程における，ストークスおよびアンチストークス散乱過程：散乱強度比と  $T_{\text{AS/S}}$  との関係式．

### 3.2 温度測定システムと実験方法

有限温度でのラマン散乱測定を可能にするため，本申請で新たに購入した試料冷却加熱光学ステージ（ジャパンハイテック 10083L 型）を既設のラマン散乱装置（ホリバ T64000）に組み込むことにより，150 K ~ 650 K の広い温度領域での測定が可能となった．ステージ部分の写真を図 5(a) に示す．測定試料周りの模式図を図 5(b) に示した．新たに試料温度計測用の熱電対を設けることにより，より正確な温度測定が実現できた．

測定には，参照試料のシリコンウェハと層状半導体 MoS<sub>2</sub> 単結晶を用いた．シリコンのラマンバンド（520 cm<sup>-1</sup>）は，温度の上昇とともに低エネルギー側にシフトし半値幅が増大する．ラマンバンドを，Voigt 関数でピークフィットし  $T_{\text{shift}}$  と  $T_{\text{AS/S}}$  の温度依存性を求めたところ，両者ともにステージ温度と良く一致することが確かめられた．さらに図 5(c) に示すように，サーモカメラで実測した試料温度がステージ温度と一致することも確かめた．

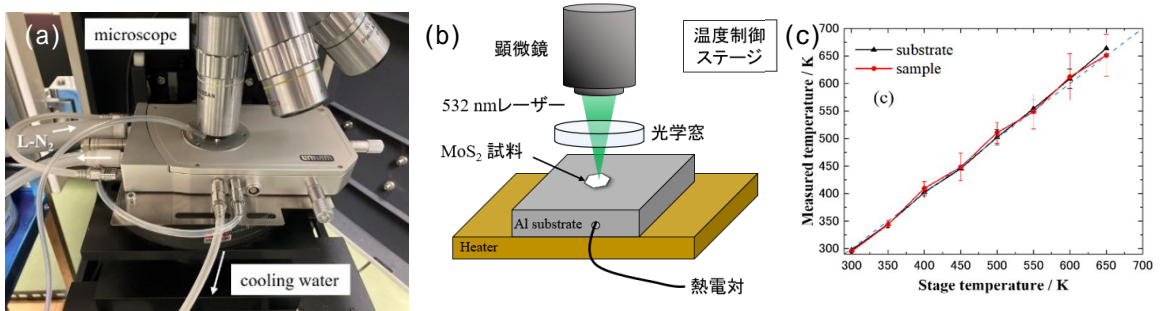


図 5 (a) 作製したシステムのステージ部分の写真，(b) 測定試料周りの模式図，(c) サーモカメラで測定した試料温度とステージ温度の比較；両者は全ての温度領域で良く一致している．



#### 4. 研究成果

図 6 に、本研究で用いた層状化合物遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{MoS}_2$  の写真を示す。この単結晶は化学気相法により合成した。この試料を上記のシステムに取り付け、ラマン散乱測定を行った。

図 7 に、励起光波長が 532 nm のときのラマン散乱スペクトルの測定例を示す。(a) が Stokes ラマンスペクトル、(b) がアンチ Stokes ラマンスペクトルである。(a) の Stokes ラマンスペクトルをみると、300 K から温度を上昇させるに従って、 $A_{1g}$  モード・ $E_g$  モードともに低エネルギー側にシフトしている。ピーク強度はそれほど大きな変化は示していないように見える。(b) のアンチ Stokes ラマンスペクトルも同様のシフトを示している。ピーク強度は、温度の上昇にしたがって増加する傾向がある。

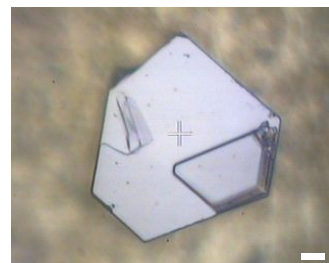


図 6 遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{MoS}_2$  単結晶試料。

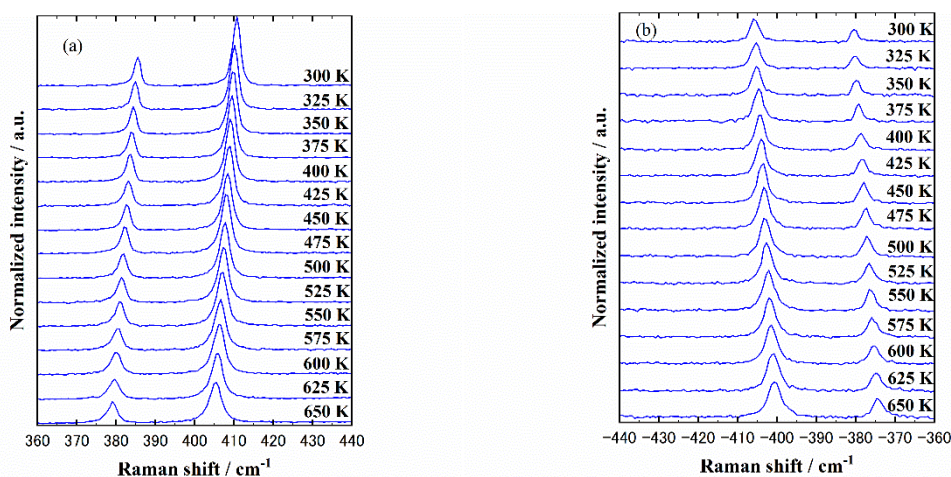


図 7  $\text{MoS}_2$  単結晶のラマンスペクトルの温度依存性；(a) Stokes ラマンスペクトル、(b) アンチ Stokes ラマンスペクトル

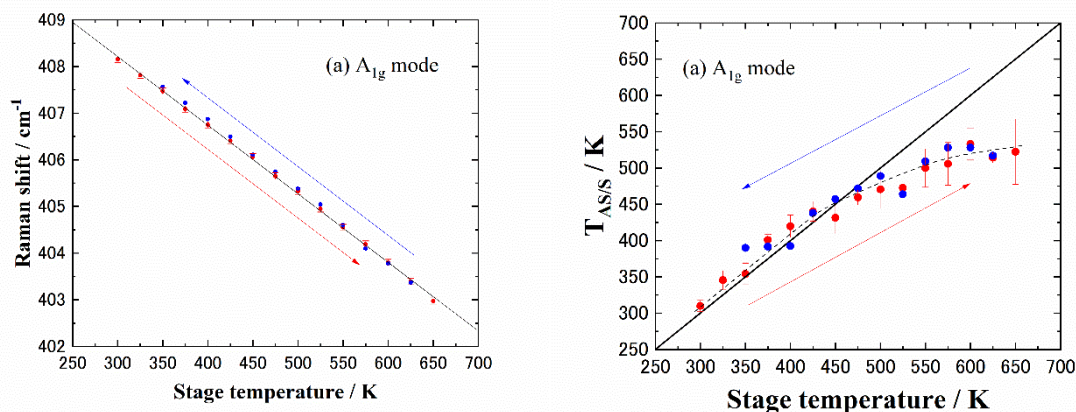


図 8 (a)  $\text{MoS}_2$  単結晶の  $A_{1g}$  モードのラマンシフトの温度依存性； $T_{\text{shift}}$  がステージ温度と等しいことを示している。(b)  $A_{1g}$  モードから算出した  $T_{\text{AS/S}}$  の温度依存性； $T_{\text{shift}}$  と異なり、500 K 以上の高温で飽和する傾向を示す。

得られたラマンスペクトルの  $A_{1g}$  モードのピーク位置の温度変化を、図 8(a) に示す。ピーク位置は温度上昇に対して直線的に低下している。 $T_{\text{shift}}$  の定義式  $\Delta V_R / \Delta T = -\alpha \gamma_i V_R$  と比較すると、この結果は  $T_{\text{shift}}$  がステージ温度と等しいことを示している。これに対して、図 8(b) に示すように、 $A_{1g}$  モードから算出した  $T_{\text{AS/S}}$  の温度依存性は 500 K 以上の高温で飽和する傾向を示す。このように  $T_{\text{shift}}$  (試料の格子温度) と  $T_{\text{AS/S}}$  (光学フォノンの温度) の振舞いが明らかに異なることを世界ではじめて実験的に明らかにした。この光学フォノン温度と格子温度との差異の原因が、励起状態からのエネルギー散逸速度の違いによるフォノン占有率の低下によるものであることを明らかにしその成果を JJAP に投稿した。

類縁の遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  についても同様の測定を行い、熱定常状態 (一種の非平衡状態) では、一般的に光学フォノン温度と格子温度は必ずしも一致しないことを実験的に確かめた。この知見は熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換の素過程を理解

し産業応用につなげるうえで重要な情報である。

さらに代表的なナノ材料であるグラフェンでも同様の測定を行ったところ、グラフェンではこの温度の差異はそれほど大きくないこともわかった。これは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。

以上の成果を踏まえて代表的な熱電材料の $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ のラマン散乱実験も行った。バルク体の音速測定の結果と合わせると、実用材料が持つ「低い熱伝導率」の主たる原因は格子振動の4次以上の高次の非線形成分ではないという新たな知見が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Liu, Ruian, Miyata, Masanobu and KOYANO, Mikio	4. 巻 62
2. 論文標題 Characterization of local nonequilibrium phonons in bulk MoS2 probed by temperature-dependent Raman scattering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 062001-1 ~ 5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/acd497	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 劉 鋭安, 宮田 全展, 小矢野 幹夫
2. 発表標題 ラマン分光法を用いたファンデルワールス層状結晶の熱輸送解析
3. 学会等名 第18回 日本熱電学会学術講演会(2021年8月23日～25日, オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉 鋭安, 宮田 全展, 小矢野 幹夫
2. 発表標題 遷移金属ダイカルコゲナイドWS2のラマンスペクトルの温度依存性と共鳴ラマン効果
3. 学会等名 2022年応用物理学会春期学術講演会（2022年3月24日, ハイブリッド開催, オンライン発表）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mikio Koyano and Masanobu Miyata
2. 発表標題 Today's Thermoelectrics and Thermoelectric Material Development
3. 学会等名 Kick-off Symposium on e-ASIA JRP: Data-driven design of high-performance thermoelectrics (June 7, 2022) Zoom meeting (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉 銳安, 宮田 全展, 小矢野 幹夫
2. 発表標題 層状結晶MoX <sub>2</sub> (X=S, Se)のラマン散乱と光学フォノン温度の測定
3. 学会等名 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)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉 銳安, 宮田 全展, 小矢野 幹夫
2. 発表標題 ラマン分光法を用いた遷移金属ダイカルコゲナイドMoSe <sub>2</sub> の熱輸送解析
3. 学会等名 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)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉 銳安, Kareekunnan Afsal, 宮田 全展, 水田 博, 小矢野 幹夫
2. 発表標題 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
3. 学会等名 応第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. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------