

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05295

研究課題名(和文) 中赤外レーザーを用いたエネルギー機能材料におけるフォノンの生成変換過程の制御

研究課題名(英文) Mode-selective phonon excitation in the materials of energy functionality using mid-infrared free-electron laser

研究代表者

蜂谷 寛 (Hachiya, Kan)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：90314252

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：自由電子レーザー(FEL)光源を利用した新しいフォノン分光の確立を目指した。エネルギー生成・貯蔵の過程における損失となる熱を理解し、より革新的な材料開発に生かすため、波長可変な中赤外FELを用いて固体における個々のフォノンモードを自由に選び、励起できる。新たな分光法の確立を目的とした。ダイヤモンドにおける赤外不活性な振動モードのFEL二光子励起による選択励起に成功したが、レーザー照射に伴う試料表面の破壊で励起フォノンが赤方偏移した。測定光学系の見直しで破壊のない測定条件で高感度の信号の検出が可能となり、赤方偏移も解消された。選択励起フォノン・モードの選択肢が赤外不活性モードへと拡大された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、「フォノンエンジニアリング」という概念が創生されるにともなって、ナノレベルでのフォノンの振る舞いから次世代メモリやパワー半導体のよりすぐれた特性、熱電素子のような直接熱制御の関わるデバイスの性能を、光エネルギー利用半導体における格子振動特性と合わせて、統一的に理解し、より革新的な材料開発に生かそうとする流れが生まれている。本研究では、中赤外自由電子レーザー光源を利用した新しいフォノン分光の確立を目指すことにより、FEL励起による選択的モード励起がエネルギー現象における重要な諸物性の発現メカニズムの解明へ応用可能であることが、学術的・社会的意義である。

研究成果の概要(英文)：We developed a new phonon spectroscopy to investigate thermal processes in solids, which is considered to work as a loss in wide range of energy production and storage. Free electron laser (FEL) light source was utilized as the tool to this method. With the wavelength-tunable mid-infrared FEL, any individual optical phonon mode is expected to be selected and optically excited in order to elucidate its role in the emergence of physical properties. Single crystal diamond was chosen as a sample to scale up this method to include infrared inactive phonon mode excitation. We have succeeded in the selective excitation of the infrared-inactive mode in diamond. Nevertheless, red-shift of the mode, which results from surface damage induced by intense laser irradiation, occurred. In order to eliminate the damage and phonon red-shift, measurement system was fully updated. The improvement was successful, and the scale-up of the method was fulfilled.

研究分野：材料固体物性

キーワード：自由電子レーザー ラマン散乱 中赤外線 フォノン

## 1. 研究開始当初の背景

「熱と材料」の関係は、エネルギー学における普遍的なテーマである。エネルギーは、その生成・貯蔵の過程において、ほとんどの場合に熱として損失される。材料の温度とはすなわち格子振動のエネルギーであり、比較的質量の大きな粒子と材料との力学的な相互作用や電磁波との相互作用によるフォノン励起としての熱の発生はもちろん、電子のような軽い粒子のフォノンによる散乱である電気抵抗のような現象も、格子における熱の生成や変換によってエネルギーの損失が起こるといった観点からは、本質的に同じであると考えられる。たとえば光エネルギーを半導体によって電気エネルギーに直接変換する太陽光発電においては、光励起によって生成したキャリアの輸送における抵抗の度合いが、直接、変換効率を左右するほか、電気特性の温度依存性、あるいは電荷分離の効率を決める誘電特性などの間接的に変換効率を左右する要因までを含めると、格子振動/フォノン励起によって決まる物性は数え切れない。その太陽光発電は、主に中国などの技術革新による価格の急落や、電力会社の買い取り価格、送電網、原油や天然ガスなど他の発電における燃料価格など、経済的・政治的な外的要因によって求められる材料の要件は大きく変動する。また、発電システムにおけるエネルギー変換材料に限っても、現在、圧倒的な優位に立つシリコン系の材料は、光吸収係数の小ささに起因する膜厚すなわち重量の大きさは、たとえば発電システムの設置される場所に耐荷重等の条件がつく場合や、今後、より小さなセンサ等への直接給電が必要とされるような光利用のかたちが増え続ける場合には、太陽光とは異なる人工光のスペクトル特性とも相まって、まったく異なる材料が優位となる可能性もある。また、宇宙における太陽電池材料開発のように、まったく異なる経済原理の働くような分野も存在する。常に革新的なエネルギー変換材料を求め続けることは、過熱するコスト追求に対抗し外的状況の変化に対応しうる、唯一の処方であると言える。有機無機ハイブリッドペロブスカイト材料のような日本発の高効率太陽光変換材料において、より安定でより高効率な材料への改良が非常に盛んであることにも、そのような背景があると考えられる。

現在、国内外の諸学会で「フォノンエンジニアリング」という概念が創生され、熱制御の重要性の再認識とともに、様々な新たなアイデアをもとにした活発な研究が行われている。ナノレベルでのフォノンの振る舞いから次世代メモリやパワー半導体のよりすぐれた特性や、熱電素子のような直接熱制御の関わるデバイスの性能、磁性として発現するスピンの制御が本質であるような次世代の記憶媒体の研究を、上記の光利用半導体における格子振動特性と合わせて、統一的に理解し、より革新的な材料開発に生かそうとする流れである。すなわち、より高効率なエネルギー生成と、より省電力・エネルギーロスの少ないエネルギー伝達のために必要とされる原理は一つ、格子における熱と材料との関わりであるという立場である。

われわれは、中赤外自由電子レーザー光源(KU-FEL: Kyoto University Free-Electron Laser)の開発グループとともに、新しいフォノン分光を着想し、その確立を目指している。本来、通常の励起法では、熱統計と選択則にしたがって同時に多数のフォノンモードが励起され、物性の発現の決め手となっている特定のモードがいずれかはわからない。そのため、熱的なフォノン励起に代わる技術が必要となる。そこで、中赤外領域の光がフォノンの吸収領域に対応していることに着目し、中赤外自由電子レーザーによる新しいフォノン励起法を用いることにした。波長可変な中赤外レーザー光源で光学的(非熱的)にフォノン励起を行い、さらにアンチストークスラマン散乱(ASRS)測定法を用いて、選択的フォノン励起を直接的な手法で実証する。

SiC, GaN, ZnO等はワイドギャップ半導体とよばれ、次世代パワーデバイスや光触媒、発光デバイスなどへの応用が期待され、それらの材料の電子移動などの物性は、フォノンと電子の相互作用が重要な役割を担っている。したがって、個々のフォノンの選択的な励起が可能であれば、特定の格子振動が電子状態に及ぼす影響を解明することができる。さらには、特定のフォノンモードに誘起される相変化や電荷移動を積極的に利用した、相変化制御の可能性も示唆されている。中赤外自由電子レーザーを用いた選択的フォノン励起による分光とは、ねらったフォノンのみを選択的に励起するための手法である。半導体素子における固体の振動モードはフォノンとして励起されるため、固体中のフォノンに特徴的な周波数域のコヒーレントな光を波長可変・高強度で発振可能である中赤外の自由電子レーザーを用いれば、ターゲットとなるフォノンモードのエネルギーに一致した光を照射することにより、特定のフォノンが励起できると考えられる。一方、従来このような目的に用いられてきたのは、フェムト秒の波長可変固体レーザー励起による、コヒーレントフォノン分光法であるが、これは、非常に短時間のパルス光照射下での誘導ラマン効果によって、特定のフォノンを励起するものであり、そのスペクトル幅の制限のためにパルス形の制御が複雑化してしまい、そのパルスの短さゆえにいったん励起された目的とするフォノンモードがただちに別のモードへと緩和されてしまうという困難がある。他方、中赤外自由電子レーザー光源による方法では、ピコ秒オーダーのパルスで、発振波長を目的とするフォノンモードのエネルギーに調節したレーザー光を直接照射するため、よりスペクトル幅の狭い光を、より長時間持続して照射することができる。

## 2. 研究の目的

エネルギー生成・貯蔵の過程における損失となる熱を制御し、統一的に理解し、より革新的な材料開発に生かすことをめざして、波長可変な中赤外レーザー光源である KU-FEL を用い、固体における個々の格子振動～フォノンモード～を自由に選び、自由に励起し、観測できる、新たな分光法を確立することを目的とした。

光エネルギー機能性の高い半導体材料を主な対象とし、選択的フォノン励起を主な手法として、固体中でどのように熱となる振動エネルギーが生じ、どのように電荷担体のエネルギーが熱として失われるかを明らかにし、本来、個々の格子振動モードは物性の発現にそれぞれが異なる寄与をすることは明らかであることから、それらをひとつひとつ個別に分解して励起または抑制するときに、併せて物性測定を行うことによって、超伝導をはじめとするエネルギー機能性の高い物性がどのように発現するかを調べることをめざした。

## 3. 研究の方法

自由電子レーザー実験設備である京都大学エネルギー理工学研究所 KU-FEL のパルスは 0.6 ps のマイクロパルスとそれらが 350 ps の間隔で数千個連なって 2  $\mu$ s のパルスとなったマイクロパルスから成り、マイクロパルスであっても、比較的長い時間維持された中赤外レーザー光を照射できる。前述のとおり、従来の固体超短パルスレーザーを用いた選択励起法は、非常に短時間のパルス光照射下での誘導ラマン効果によって、特定のフォノンを励起するものであり、パルス形の制御の複雑化と、目的とするフォノンモードの別のモードへの緩和という困難がある。本法の中赤外自由電子レーザー光源は、より長いピコ秒オーダーのパルスで、直接、目的とするフォノンモードのエネルギーに対応する発振波長の調節されたレーザー光を照射し、よりスペクトル幅の狭い光を、より長時間持続して照射することができる。この光源をフォノンモードに対応する波長に調整し、極低温で全フォノンモードが脱励起された試料に照射し、同時にプローブ・レーザー光を照射することによって、選択励起されたモードのみがアンチ-ストークス・ラマン散乱の信号として観測される。

これまで、まず 6H-SiC 単結晶を用い、熱的なフォノン励起の影響を抑制するために 14 K に冷却した試料において、6H-SiC の光学フォノンモード(ラマン・赤外活性)に対応する波長に調整した FEL、およびラマン散乱測定用のプローブ光 (Nd:YAG レーザー) を同時照射し、 $A_1$  振動フォノンモードの選択的励起に成功した。また、GaN 単結晶に対して同様の実験を行い、 $A_1(L0)$  モードの選択的励起に成功した。ただし、いずれも赤外活性な振動モードの FEL ポンプ光の一光子励起である。

今回の研究ではとくに選択励起の可能なモードを赤外不活性なフォノンモードに広げるために、単結晶ダイヤモンドの  $T_{2g}$  モードの波数である  $1,332\text{ cm}^{-1}$  の半分の  $666\text{ cm}^{-1}$  に対応する波長の FEL ポンプ光の二光子励起によるフォノンの光学的励起を行った。

## 4. 研究成果

当初の測定システムでは、FEL 照射時のみ  $1,300\text{ cm}^{-1}$  付近で ASRS 光が観測された。ASRS 光強度が FEL のエネルギーに対して二次の応答を示すことから、これは  $T_{2g}$  モードの二光子励起に成功したと考えられる。しかしながら、電子顕微鏡観察によれば、レーザー照射を行った面には照射痕として脆性破面が生じており、これが観測されたモードの赤方偏移の原因であると考えられた。

破壊の起こったポンプ光 (FEL レーザー) のパルス強度 6.5 mJ、プローブ光 (Nd:YV04 レーザー) のパルス強度 230  $\mu$ J から、それぞれ 5.2 mJ、65  $\mu$ J へと照射光強度を低減して同程度の信号強度が観測されるまで光路調整を行ったところ、ピーク位置は  $1,327\text{ cm}^{-1}$  となり、赤方偏移が軽減された。走査型電子顕微鏡によると、照射痕とみられる黒変は見られるが、脆性破面は認められなくなった。

さらに、光電子増倍管から ICCD によるマルチチャンネルでの計測へと更新することによって短時間の照射で同じスペクトルを得られるように改善された測定システムの利用へと切り替えたことによって、ピーク位置が  $1,339\text{ cm}^{-1}$  へと赤方偏移が軽減されたのみならず、ASRS 信号の半値幅が、赤方偏移時の  $120\text{ cm}^{-1}$  や照射条件見直し後の  $35\text{ cm}^{-1}$  と比較してもさらに低減され、 $26\text{ cm}^{-1}$  となった。

こうして、目的とするフォノンモードのポンプ光による 2 光子励起の高い S/N 比での観測に成功したと考えられ、目的の一つである選択励起分光法の手法としての確立のひとつである赤外不活性モードへの本手法の対象の拡大を成し遂げることができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Oji Sato, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Takuya Goto, Takashi Sagawa, Hideaki Ohgaki	4. 巻 384
2. 論文標題 Two-photon selective excitation of phonon-mode in diamond using mid-infrared free-electron laser	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physics Letters A	6. 最初と最後の頁 126223/1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.physleta.2019.126223	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 該当する
1. 著者名 Kimura Takaki, Hachiya Kan, Sagawa Takashi	4. 巻 4
2. 論文標題 Nb-doped TiO <sub>2</sub> Thin Films Prepared through TiCl <sub>4</sub> Treatment for Improvement of Their Carrier Transport Property	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 2665-2671
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1557/adv.2019.425	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 -
1. 著者名 Suzuki Yuta, Park Taeyung, Hachiya Kan, Goto Takuya	4. 巻 238
2. 論文標題 Raman Spectroscopy for Determination of Silicon Oxyfluoride Structure in Fluoride Melts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fluorine Chemistry	6. 最初と最後の頁 109616-109616
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jfluchem.2020.109616	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 -
1. 著者名 吉田恭平, 桂山 翼, 村田智哉, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣英明	4. 巻 28
2. 論文標題 中赤外パルスレーザーを用いた選択的格子振動励起の直接的観測と和周波要素の分離	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本赤外線学会誌	6. 最初と最後の頁 62-69
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Kan HACHIYA, Rei AKASEGAWA, Kyohei YOSHIDA, Heishun ZEN, Takashi SAGAWA, Hideaki OHGAKI
2. 発表標題 Mode-selective phonon excitation in semiconductors of energy functionality with mid-infrared free-electron laser
3. 学会等名 The 10th International Symposium of Advanced Energy Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤瀬川怜・佐藤央至・吉田恭平・全炳俊・蜂谷寛・後藤琢也・佐川尚・大垣英明
2. 発表標題 中赤外自由電子レーザーによるダイヤモンドにおける選択的格子振動励起の実証
3. 学会等名 応用物理学会関西支部 2019年度第3回支部講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤瀬川怜, 吉田恭平, 全炳俊, 蜂谷寛, 後藤琢也, 佐川尚, 大垣英明
2. 発表標題 中赤外自由電子レーザーによる赤外不活性フォノンモードの選択励起
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kan HACHIYA, Yusuke SAKAI, Oji SATO, Ryoji YAMADA, Kyohei YOSHIDA, Heishun ZEN, Takashi SAGAWA, Hideaki OHGAKI
2. 発表標題 Development of the energy functionality through selective phonon- mode excitation by mid-infrared free-electron laser
3. 学会等名 The 9th International Symposium of Advanced Energy Science ~Interplay for Zero-Emission Energy~ (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤央至, 吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 後藤琢也, 佐川 尚, 大垣英明
2. 発表標題 中赤外自由電子レーザーによるダイヤモンドにおける選択的格子振動励起
3. 学会等名 日本物理学会 2018 年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田凌司, 酒井佑輔, 吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 後藤琢也, 佐川 尚, 大垣英明
2. 発表標題 中赤外自由電子レーザーによるペロブスカイト型結晶における選択的格子振動励起
3. 学会等名 日本物理学会 2018 年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤央至, 吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 後藤琢也, 佐川 尚, 大垣英明
2. 発表標題 中赤外自由電子レーザーによるダイヤモンドにおける選択的格子振動励起
3. 学会等名 第63回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kan HACHIYA, Rei AKASEGAWA, Kyohei YOSHIDA, Heishun ZEN, Takashi SAGAWA, Hideaki OHGAKI
2. 発表標題 Mode-selective phonon excitation in semiconductors of energy functionality with mid-infrared free-electron laser
3. 学会等名 The 11th International Symposium of Advanced Energy Science (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Rei Akasegawa, Oji Sato, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Takuya Goto, Takashi Sagawa, Hideki Ohgaki
2. 発表標題 Selective excitation of infrared inactive lattice vibrational mode by mid-infrared free electron laser
3. 学会等名 The 4th Zhejiang-Kyoto-Ajou Joint Symposium on Energy Science (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ju Yoon Hnin Bo, H. Zen, H. Ohgaki, R. Akasegawa, K. Hachiya, K. Yoshida
2. 発表標題 Mode-Selective Phonon Excitation of SrTiO3 by MIR-FEL with Anti-Stokes Hyper Raman Scattering Spectroscopy
3. 学会等名 The 46th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-Thz 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021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