JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

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, 鋭安
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

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

氏名	Liu Ruian
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	共博理第１号
学位授与年月日	令和７年３月 21 日
論文題目	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
論文審査委員	小矢野　幹夫　北陸先端科学技術大学院大学　教授 高村 由起子　同　教授 Ahn Van Ho　同　教授 水野 元博　金沢大学　教授 木曽田 賢治　和歌山大学　教授

論文の内容の要旨

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 = S, 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 $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ was investigated. By analyzing the full width at half maximum (FWHM) and Raman shifts of the Raman peaks, the phonon anharmonicity in $Bi_2Te_{3-x}Sex$ (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

論文審査の結果の要旨

低温廃熱を熱源として電力を得る熱電発電技術において，その心臓部となる熱電変換材料は高性能化のために低い熱伝導率を持つことが必要である．一方基礎科学的な観点からは，その熱電材料の中でどのように熱エネルギーが散逸し結果として電気エネルギーに変換されたかを明らかにすることも重要である．本論文はラマン散乱分光法を用いて(1) 層状物質の電子系および格子系の局所温度測定，(2) 実用熱電材料の低い熱伝導率の起源の解明，(3) 新奇リン化物熱電材料の非調和フォノンの観測などを通じて，固体物質の局所温度測定法の確立とエネルギー散逸過程を明らかにしたものである．

(1) 層状物質 MoS_2 をモデル物質として，ストークスラマン散乱光とアンチストークス散乱光の強度比の温度依存性を解析することにより，光照射部の局所温度測定を行った．その結果，試料の温度とラマン散乱で計測された局所温度に差が現れることが明らかとなった．その原因を詳細に解析することにより，レーザーが照射された領域から電子系・格子系を介して基板へエネルギーが散逸していく熱定常状態で測定される温度は，ラマン始状態における占有状態に強く影響されることを明らかにした．

(2) 現在実用化され広く使用されている Bi-Te-Se 系熱電材料の熱伝導率が低い理由の解明に対して，ラマンピークの半値幅の温度依存性を Balkanski モデルを用いて解析を行った．その結果，フォノン非調和成分は3次の成分が支配的であり従来の予想に反して4次の非調和成分はほとんど存在しないことを初めて明らかにした．4 次の成分はフォノンの大振幅振動の原因となるため，この成果は，Bi-Te-Se 系の低い熱伝導率の原因は，ラットリングなどのような大振幅振動がフォノンを散乱するわけではないと言うことを明確に示している．さらにダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下ラマン測定から，非調和格子振動の異方性を見出しそれについても検討を加えた．

(3) 非線形フォノン振動の存在が理論的に予想されているリン化物熱電材料 Ag_3SnP_7 について，同様の手法を用いて調査した．その結果，低エネルギーのラマンバンドは Ag 原子に由来，高エネルギーのラマンバンドは P の鎖状構造に由来するものであることを明らかにした．さらに P の鎖状構造モードは 4 次の非調和項を含まないのに対して，Ag モードには 4 次の非調和項が含まれていることを実験的に示し，この物質の低い熱伝導率が Ag の大振幅振動によるフォノン散乱に起因することを実験的に明らかにした．

以上，本論文はラマン散乱分光法を用いて物質中でのエネルギー散逸過程を明らかにしたものであり，学術的に貢献するところが大きい．さらに非接触局所温度測定法の確立と，高性能熱電材料の設計指針という応用上の視点も与えている．よって博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認めた．