

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	赤瀬川 怜
論文題目	Electronic structures and phonon modes in wide-bandgap semiconductors investigated by Raman spectroscopy and first-principles calculations (ラマン分光法と第一原理計算を用いたワイドギャップ半導体の電子およびフォノン状態の研究)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、ワイドギャップ半導体の電子構造とフォノンモードの相関に対し、ラマン分光法と第一原理計算による物性研究を行った結果をまとめたもので、7章からなっている。 第1章は序論で、ワイドギャップ半導体の電子構造とフォノンモードの相関についての概論と、本研究の目的を記している。 第2章は、ポンプレーザーとして中赤外自由電子レーザーを用いたダイヤモンドのラマン活性かつ赤外不活性モードの選択的格子振動励起と、そのアンチストークス・ラマン散乱による観測の試みを論じている。二光子励起を用いることで、赤外不活性なダイヤモンド T_{2g} モードを選択的に励起し、観測することに成功した。これまでの研究において問題となっていた、プローブレーザーによる試料の表面破壊やターゲット信号の赤方偏移、そしてその信号スペクトルの広がり、測定系を見直すことによって改善された。また、励起フォノンの寿命も評価できた。 第3章では、ラマン不活性モードと微弱な信号モードに対するフォノンモードの選択励起と観測の試みを論じている。まず、ストークスラマン散乱を用いた予備実験を行い、共鳴ラマン散乱のための試料である GaP の信号の観測に成功したが、ハイパーラマン散乱のための試料の $Y_2O_3\cdot ZrO_2$ (YSZ)と TiO_2 (rutile)では、明確な信号は得られなかった。アンチストークス・ラマン散乱光は、これらのサンプルすべてにおいて観察できなかった。 第4章では、α-石英を用いてカイラルフォノン励起を目指した試みを論じている。785 nm のダイオードレーザーではほぼ全ての振動モードが観察できたが、532 nm の CW レーザーでは 460 cm^{-1} 付近のピークのみが観察された。電子エネルギーバンドの第一原理計算と先行研究における吸収スペクトルから、プローブレーザーの波長が短いほど二光子励起が生起されて、より高い準位の迷光フォトルミネッセンスが発生すると推測された。 第5章では、機能性ドーパントが関与する局所モードをターゲットとした共鳴ラマン分光法を設計するために、バンドギャップ周囲の局所構造とギャップ内の電子状態に対して DFT+U 法を用いた第一原理計算を行い、その結果を論じている。La や Nb をドーピングした n 型 $SrTiO_3$ へ同手法を適用した。La をドーピングした $SrTiO_3$ の場合、n 型導電性を与えて伝導帯底部のフェルミエネルギー準位と La ドーピングとの交差から生じる鋭い電子バンドは、Ti の 3d 軌道から構成されていることがわかった。La ドーピングにより、O の p 電子の一部が			

移動して Ti の d 電子になり、n 型伝導に寄与することがわかった。Nb をドーピングした SrTiO_3 の場合、フェルミエネルギーのすぐ下に位置するギャップ内状態の鋭いバンドは、Nb ドーパントの 1 番目の最近接 Ti 原子だけでなく、2 番目と 3 番目の最近接 Ti 原子の歪みにより伝導帯直下に生じたものでもあることが分かった。Ti-O 骨格に含まれていない Sr サイトの La による置換は Ti-O 伝導面内の電子輸送を妨げず、Ti サイトへの Nb ドーピングは、ドーパントを含む単位セルを迂回する伝導経路の形成によって n 型キャリア輸送を妨げないことがわかった。

第 6 章では、エネルギー機能が期待されるワイドギャップ物質の一つである CsAlCl_4 結晶の電子状態とフォノン分散のバンド構造について、第一原理計算を行った結果を論じている。計算されたフォノンモードを分析し、先行研究におけるラマン分光法の結果と比較した。バンド構造は、Z 点付近の価電子帯上部と Γ 点の伝導帯下部との間に 5.4 eV 程度の間接バンドギャップを示した。この相におけるフォノン振動モードが低周波、中周波、高周波のモードに分割され、四面体 AlCl_4^- アニオンの重心運動を伴う低周波グローバルモードでのみ Cs 原子が振動し、 AlCl_4^- イオンの内部振動である中周波ローカルモードでは四面体の曲げおよびねじり運動が起こり、同じく内部振動である高周波ローカルモードでは AlCl_4^- イオン内で Al-Cl 結合の伸縮運動が起きていることを示した。高周波モードは、完全な対称性があるかどうかによって 2 つの小分類に分けられることもわかった。

第 7 章では全体の結論を記している。本研究で示したラマン分光法と第一原理計算を併用した選択フォノン励起の観測法を用いることにより、エネルギー材料の機能的な物性の発現において鍵となるようなフォノンモードを自由に選んで選択励起し、その役割を明らかにすることが可能になると期待される。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ワイドギャップ半導体の電子構造とフォノンモードの相関に対し、ラマン分光法と第一原理計算による物性研究を行った結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 中赤外 FEL 二光子励起によるダイヤモンドの赤外不活性モードの選択励起と観測を行った。ダイヤモンドのラマン活性かつ赤外不活性モード T_{2g} の選択的格子振動励起とその観測に成功し、先行研究において問題となっていたプローブレザーによる試料の表面破壊、ターゲット信号の赤方偏移、および信号スペクトルの広がり进行を解消した。
2. ラマン不活性モードと微弱な信号モード観測を目的としてストークスラマン散乱を用いた予備実験を行い、GaP の信号の観測には成功したが、 $Y_2O_3 \cdot ZrO_2$ と TiO_2 では明確な信号は得られなかった。アンチストークスラマン散乱光は、これらのサンプルすべてにおいて観察できなかった。迷光となる蛍光の原因となる蛍光のメカニズムを第一原理計算により解析した。
3. α -石英を用いたカイラルフォノンの観測を試み、第一原理計算によって共鳴における迷光となる蛍光の原因特定を行った。 785 nm のダイオードレーザーでのほぼ全ての振動モードの観察と 532 nm の CW レーザーでの 460 cm^{-1} 付近のピークのみ観察の違いは、より波長が短いプローブレザーでの二光子励起によって、迷光となるフォトルミネッセンスが発生するためと推測された。
4. 機能性ドーパントが関与する局所モードに対する共鳴ラマン分光法を設計するために、La や Nb をドーパした n 型 $SrTiO_3$ にて、ギャップ付近とギャップ内状態の第一原理計算を行った。フェルミ準位付近の電子構造と n 型導電性を与えるメカニズムを明らかにした。
5. $CsAlCl_4$ 結晶の電子構造およびフォノン分散の第一原理計算を行い、計算されたフォノンモードと先行研究におけるラマン分光法の結果とを比較した。低周波、中周波、高周波の振動モードに分割され、低周波グローバルモードでは四面体 $AlCl_4^-$ アニオンと Cs 原子の振動、中周波ローカルモードでは $AlCl_4^-$ イオン内の四面体の曲げおよびねじり運動、高周波ローカルモードでは $AlCl_4^-$ イオン内で Al-Cl 結合の伸縮運動が起きていることが示された。
6. 上記の結果より、ラマン分光法と第一原理計算の併用により、エネルギー機能材料の物性発現のためのフォノンモードを自由に選んだ選択励起を設計・実践し、その役割を明らかにすることが期待できる。

本論文は、エネルギー機能半導体の効率を左右するフォノン特性とそれによって誘起される物性を発現させる各モードの自由な励起を設計・解析するための重要な指針を与えるものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 6 年 6 月 21 日実施した論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降