

機関番号：50103

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540322

研究課題名(和文) タングステン酸結晶における熱膨張異常フォノンモードに関する研究

研究課題名(英文) Anharmonicities on Anomalous Phonon Mode in Thermal Expansion in Tungsten Oxide Crystals

研究代表者

須田 潤 (SUDA JUN)

釧路工業高等専門学校・電気工学科・教授

研究者番号：20369903

研究成果の概要(和文)：

第一原理と格子力学を組み合わせた計算方法により、タングステン酸結晶におけるフォノン分散関係を解析した。タングステン酸結晶のラマンスペクトルを広い温度領域において測定し、スペクトル線幅を求め、計算値と比較した。タングステン酸結晶の最低振動数(異常)モードは負の γ_j をもち、DOSに存在する明確なフォノンバンドギャップにより、いくつかのモードの線幅拡大の異なる温度特性が影響されることがわかった。

研究成果の概要(英文)：

The phonon-dispersion relations in the scheelite type of tungsten oxide crystals are calculated using the Lattice dynamical approach with the first-principle calculations. Raman spectra in these crystals were measured in the broadened temperature range. The temperature dependence of linewidth of the Raman active modes were analyzed using this approach. We found that a lowest-frequency (anomalous) mode having a negative value of γ_j and a clearly large phonon band gap exists in the DOS. The different behaviors in the case of temperature broadening of several modes can be attributed to this band gap.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 2009年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2010年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：フォノン,格子力学,第一原理計算,熱膨張異常,灰重石構造,タングステン酸結晶

1. 研究開始当初の背景

最近、灰重石型のタングステン酸結晶 (図1参照) (AWO_4 , $A=\text{Ca, Ba, Pb}$)は低温から極室温において分子振動の誘導ラマンスペクトルの線幅 Γ が狭く、非常にスペクトル強度が強く、ラマンレーザ増幅度が大きい。これを超高速領域における光通信用ラマン増幅素子の母材に応用する種々のシステムがZverevらの研究グループにより提案され、これらの研究が積極的に行われ、ラマン増幅素子の性能を左右するラマン活性なフォノンの寿命 ($1/\Gamma$) の温度依存性が注目されている。また、極最近、Majonらの研究グループは、これらのタングステン酸結晶の新しい圧力誘起相転移について主にラマン分光実験により明らかにしている。近年、負の熱膨張特性をもつ ZrW_2O_8 型結晶 (図2)の研究が行われ、負の熱膨張特性に対して低振動数の格子振動が関係している可能性を指摘した。一般にフォノンの非調和効果は、不純物に大きな影響を受けるとともに、温度・圧力に依存したダイナミックな構造相転移の引金となるものであり、結晶場における格子振動モードが重要な鍵を握る。しかしながら、これらの研究において、フォノン非調和効果を考慮した理論的研究は少なく、超高速領域のフォノンダイナミクスもわかっていない。

須田らは、Senyshynらより、はるかに早く、 CaWO_4 のラマンスペクトルの温度依存性の実験とフォノン分散を用いた格子力学的摂動解析により、ラマン幅の生成は3次の非調和項2次摂動で説明されることを報告している。また、 CaWO_4 の最低振動数モード (84 cm^{-1})のラマンシフトは温度上昇に対し、わずかに正へのシフトをする熱膨張異常特性が実験的に報告されている。須田は第一原理計算による方法により、歪んだペロブスカイト型構造結晶 (LaGaO_3)において、低振動数の回転的格子振動が温度に敏感なモードであり、これが1次のフォノン状態密度(PDOS)におけるフォノンバンドギャップ効果に関係することを解明した。

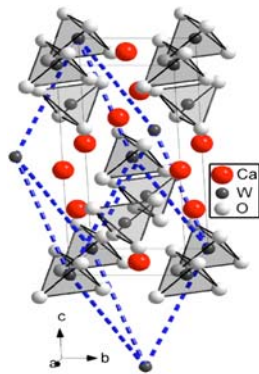


図1 灰重石型タングステン酸結晶構造

一方、 CaWO_4 はダークマター観測用のフォノン・シンチレータへ応用する研究が活発に行われ、極低温領域の格子比熱や音響フォノンイメージが研究され、音響フォノン分散についても注目されている。

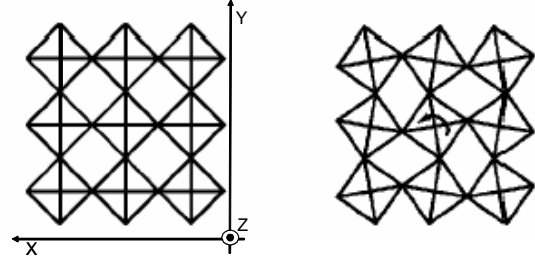


図2 負の熱膨張異常と回転振動フォノン

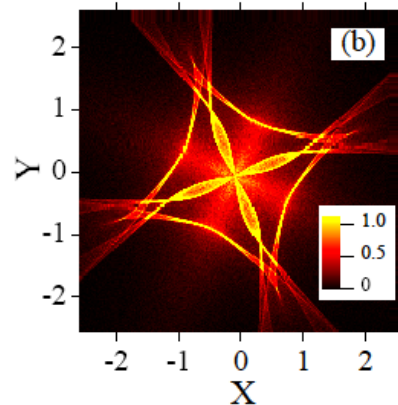


図3 CaWO_4 のフォノンイメージの解析例

2. 研究の目的

第一原理と格子力学を組み合わせた計算方法により、タングステン酸結晶における温度領域における厳密なモード解析を行いラマン実験や誘電率及び格子定数の温度依存性の実験と比較して、低振動数フォノンの熱異常モードの非調和過の解明する。次に、ダークマター観測用のフォノン・シンチレータ材料へ応用する場合、最も重要な極低温領域の格子比熱に寄与する音響モードと低エネルギーの光学モードの状態密度を明らかにする。さらに、ラマン増幅器への応用として注目されている高振動数 A_g モード ($926\text{ cm}^{-1}:\text{BaWO}_4$)を中心に、最も重要なラマン活性なフォノンの寿命やラマンスペクトル強度の特性を温度領域において明らかにする。

3. 研究の方法

(1) シミュレーション

第一原理によるポテンシャルパラメータを用いて、格子力学計算法により、タングステン酸結晶に関するフォノンの分散曲線解析を、高速計算機を使用して行う。また、フォノンの分散曲線解析において、ラマン活性なフォノンの振動数の再現性も調べる。次に計算されたフォノンの状態密度より格子比熱計算を行う。極低温領域だけでなく高温領域において、励起されるフォノンの振動モードについて詳しく調べる。次に、これらの結果を他のタングステン酸結晶の場合と比較・検討を行う。(研究代表者担当)

(2) ラマン分光実験

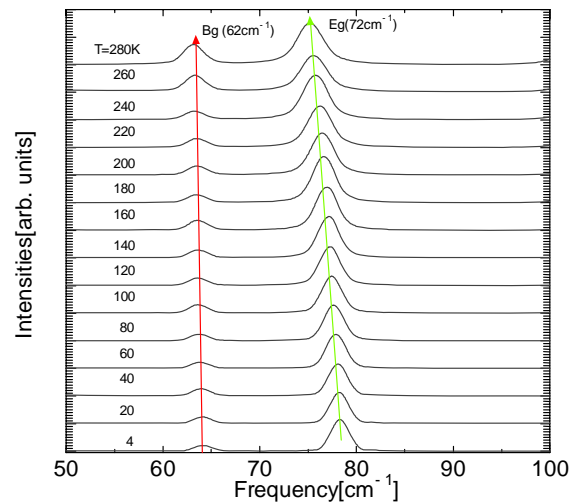
研究代表者の所属機関では、高分解能型ラマン分光装置を保有していないため、研究分担者が、東北大学多元物質科学研究所や摂南大学において、タングステン酸結晶について、X線による結晶構造分析を併用し、高温領域を含む広い温度領域における高分解能ラマン分光実験を行い、定常状態における熱膨張異常モードを古典モデルによる格子力学計算により調べる。(研究分担者担当)

4. 研究成果

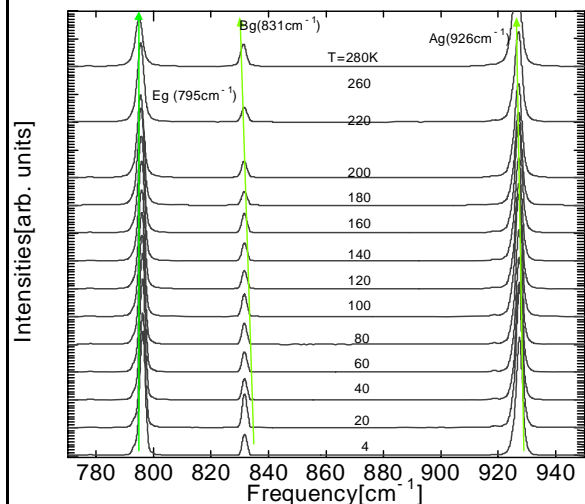
本研究の目的は、第一原理と格子力学を組み合わせた計算方法により、タングステン酸結晶における温度領域の厳密なモード解析を行い、ラマン分光実験や格子定数の温度依存性などの実験結果と比較して、低振動数フォノンの熱膨張異常モードの非調和過程を理論的に解明することである。

第一原理によるポテンシャルパラメータを用いた格子力学計算法により、タングステン酸結晶に関するフォノン計算を、高速計算機を使用して行った。種々の酸化物結晶の Γ 点の振動数は、第一原理の直接計算の結果とほぼ一致することより、第一原理と格子力学を組み合わせた計算方法の有効性が確認された。タングステン酸結晶(BaWO_4)について、低温領域における系統的な高精度な偏光ラマン分光実験を行い、定常状態における最低振動数の熱膨張異常モードを古典モデルの計算により調べ、計算結果と実験値の比較・検討を行った。そのラマン分光実験の測定例を図4に示す。

BaWO_4 結晶において、第一原理計算と格子力学を組み合わせた計算より得られた Γ 点での振動数は、実験値を良く再現し、最低振動数をもつ熱膨張異常モードのモードグリウンライゼンパラメータ γ_j の値のみが-1.4であり、負になることがわかった。



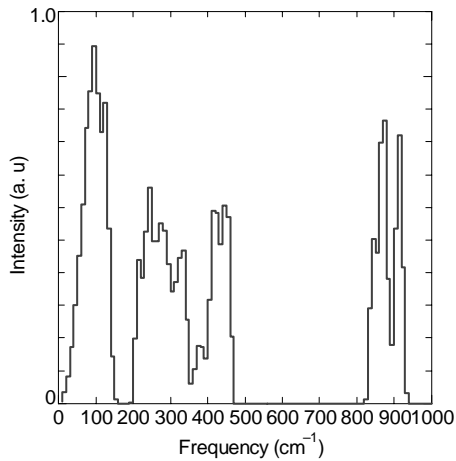
(a) 低振動数領域



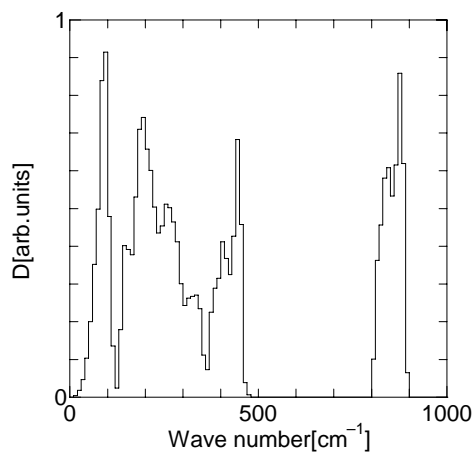
(b) 高振動数領域

図4 ラマン散乱光の測定例

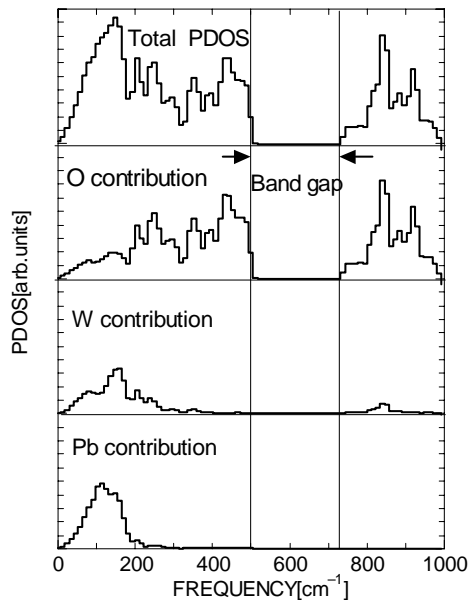
BaWO_4 結晶のDOSの解析結果を図5に示す。また、DOSの計算値による格子比熱の温度依存性は実験値とほぼ一致し、このDOSにおいて大きなバンドギャップが存在することがわかった。 BaWO_4 結晶における格子振動モードのラマンスペクトル幅のAnharmonicityは、このDOSのバンドギャップと関係することが予測された。図6に示すように、DOSの計算値による格子比熱の温度依存性は実験値とほぼ一致する。 BaWO_4 結晶における格子振動モードのラマンスペクトル幅とDOSのバンドギャップと関係を解析し、低振動数フォノンについては、減衰過程と散乱過程の両方の寄与があり、高振動数フォノンに比較して温度変化が大きいこと(図4, 7)がわかった。



(a) BaWO₄ の場合



(b) CaWO₄ の場合



(c) PbWO₄ の場合

図5 フォノン状態密度(DOS)

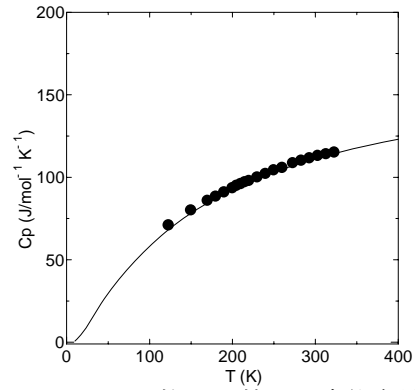


図6 BaWO₄ の格子比熱の温度依存性

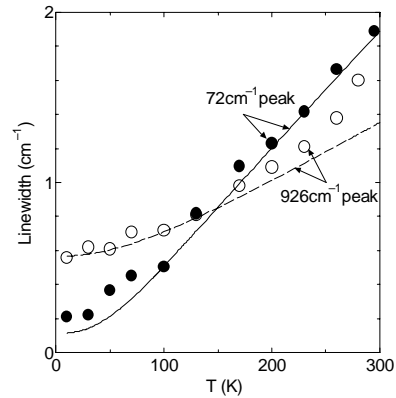


図7 ラマン線幅の温度依存性(BaWO₄)

さらに、その他のタングステン酸結晶 (CaWO₄, PbWO₄) に関するフォノン計算を、高速計算機を使用して行った。PbWO₄ 結晶のフォノン分散の解析結果を図8に示す。タングステン酸結晶 (CaWO₄, PbWO₄) について、低温領域における系統的な高精度な偏光ラマン分光実験を行い、最低振動数の熱膨張異常モードを調べ、計算結果と実験値の比較・検討を行った。タングステン酸結晶において、本研究の計算方法により得られたΓ点での振動数は、実験値を良く再現し、最低振動数をもつ熱膨張異常モードの $\nu_j (= -1.1)$ は、負になることがわかった。

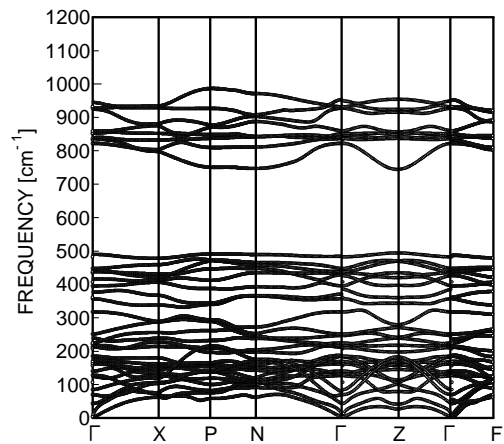


図8 フォノン分散関係(PbWO₄)

この低振動数の異常モードは屈曲モードの格子振動であることがわかった。これらのタングステン酸結晶 (BaWO_4 , CaWO_4 , PbWO_4) において、フォノンバンドギャップが存在し、 BaWO_4 結晶のフォノンバンドギャップが最も大きくなることがわかった(図5)。本研究プロジェクトで当初、ラマン分光実験で使用した CaWO_4 及び PbWO_4 サンプルは良質の結晶であったが、 BaWO_4 サンプルは単結晶状焼結体であったため、ロシア科学アカデミー・プロフォルフ GPI の P.G. Zverev 氏を研究協力者として、本プロジェクトに新たに加わっていただき、同氏より提供された BaWO_4 大型単結晶サンプルの高振動数の分子振動モードのラマンスペクトルデータに対するフォノンバンドギャップの非調和効果について再度調査した。その結果、フォノンバンドギャップ効果による低振動数と高振動数のラマンスペクトル幅の温度変化量の違いは十分認められるが、室温より高い温度領域における高振動数モード (W-O 間振動をもつ息づきモード) の再現性が若干、乏しいことがわかった(図7)。我々は4次の非調和効果(dephasing effect)による可能性を検討した。その結果、3次と4次の非調和効果を含めた解析により、高振動数モードのラマンスペクトル線幅の温度依存性をほぼ再現できることがわかった。この結果は査読付論文へ投稿中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Jun Suda, Osamu Kamishima, Jun-ich Kawamura, Takeshi Hattori, Strong Anharmonicity and Lattice Dynamics in LiTaO_3 by Raman Spectroscopy, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, vol.150, 2009, 052248-1~052248-4.
- ② Jun Suda, Osamu Kamishima, Jun-ich Kawamura, Takeshi Hattori, Tsutomu Sato, Anharmonicity on Raman active phonon modes of LaAlO_3 , Journal of Physics: Conference Series, 査読有, vol.150, 2009, 052249-1~052249-4.
- ③ P. G. Zverev, Jun Suda, Osamu Kamishima, Jun-ich Kawamura, Takeshi Hattori, Experimental investigation of lattice dynamics and anharmonicity of SRS Raman modes in BaWO_4 crystal, Proceedings of XIX International School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals" 査読有, 2009, pp.a1-a1.
- ④ Jun Suda, P. G. Zverev, Osamu Kamishima, Jun-ich Kawamura, Takeshi Hattori, Investigation of Lattice dynamics and Anharmonicity of Raman modes in BaWO_4 , Proceedings of Joint Conference of the Asian Crystallographic Association & Chinese Crystallography Society, 査読有, 2009, pp.187-188.
- ⑤ Jun Suda, Phonon band gap and Anharmonicity of Raman active phonons for CaWO_4 crystal, Phonons2010 abstract Book of 13th International Conference on Phonon scattering in condensed matter(CD-ROM), 査読有, 2010, pp.282-282.
- ⑥ Jun Suda, P. G. Zverev, Investigation of Phonon Band Gap, Heat Capacity and Raman Active Phonons in BaWO_4 Crystal, AIP Proceedings vol. of XXII International conference on Raman Spectroscopy, 査読有, 2010, pp. 1150-1151.
- ⑦ Jun Suda, Coupled phonons and transferred energies between Raman active phonons for LiTaO_3 crystal, Chinese Journal of Physics, 査読有, vol. 49, 2011, pp.341-348.

[学会発表] (計 11 件)

- ① 須田潤, 神嶋修, 河村純一, 服部武志, BaWO_4 結晶のラマンスペクトルと格子力学 I, 日本物理学会年会第 63 巻第 1 号第 4 分冊 pp. 918~918, 近畿大学.
- ② 須田潤, 神嶋修, 河村純一, 服部武志, BaWO_4 結晶におけるフォノンモードのラマンスペクトルの温度依存性, 日本物理学会年会第 64 巻第 1 号第 4 分冊 pp. 980~980, 立教大学.
- ③ Jun Suda, Osamu Kamishima, Jun-ich Kawamura, Takeshi Hattori, Strong Anharmonicity and Lattice Dynamics in LiTaO_3 by Raman Spectroscopy, 25TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON LOW TEMPERATURE PHYSICS (LT25), International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP), RAI Congress Center, Amsterdam.
- ④ Jun Suda, Osamu Kamishima, Jun-ich Kawamura, Takeshi Hattori, Tsutomu Sato, Anharmonicity on Raman active phonon modes of LaAlO_3 , 25TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON LOW TEMPERATURE PHYSICS (LT25), International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP), RAI Congress Center, Amsterdam.
- ⑤ P. G. Zverev, Jun Suda, Osamu Kamishima, Jun-ich Kawamura, Takeshi Hattori, Experimental investigation of lattice dynamics and anharmonicity of SRS Raman modes in BaWO_4 crystal, XIX International School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals", Kyiv National Taras Shevchenko

- University, Beregovoe, Ukraine.
- ⑥ Jun Suda, P. G. Zverev, Osamu Kamishima, Jun-ich Kawamura, Takeshi Hattori, Investigation of Lattice dynamics and Anharmonicity of Raman modes in BaWO₄, Proceedings of Joint Conference of the Asian Crystallographic Association & Chinese Crystallography Society, Beijing.
 - ⑦ 須田 潤, 神嶋修, 河村純一, 服部武志, PbWO₄結晶のフォノンモードのラマンスペクトルの温度依存性, 日本物理学会年会 第64巻第2号第4分冊 pp.886~886, 熊本大学.
 - ⑧ Jun Suda, Coupled phonons and transferred energies between Raman active phonons for LiTaO₃ crystal, 13th International Conference on Phonon scattering in condensed matter, Taipei, Taiwan ,2010.
 - ⑨ Jun Suda, Phonon band gap and Anharmonicity of Raman active phonons for CaWO₄ crystal, 13th International Conference on Phonon scattering in condensed matter, Taipei, Taiwan ,2010.
 - ⑩ Jun Suda, P. G. Zverev, Investigation of Phonon Band Gap, Heat Capacity and Raman Active Phonons in BaWO₄ Crystal, AIP Proceedings vol. of XXII International conference on Raman Spectroscopy, Boston, USA ,2010.
 - ⑪ 須田 潤, 神嶋修, 河村純一, 服部武志, PbWO₄結晶におけるフォノン分散と熱膨張異常フォノンモードの非調和性, 平成 23 年度日本分光学会年次大会, 理化学研究所 横浜研究所.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須田 潤 (SUDA JUN)
釧路工業高等専門学校・電気工学科・教授
研究者番号：20369903

(2) 研究分担者

神嶋 修 (KAMISHIMA OSAMU)
摂南大学・工学部・准教授
研究者番号：90321984

(3) 連携研究者

服部 武志 (HATTORI TAKESHI)
東京理科大学・理学部・教授
研究者番号：20029234

(4) 連携研究者

河村 純一 (HATTORI TAKESHI)
東北大学多元物質科学研究所長・教授
研究者番号：50142683

(5) 研究協力者

Petr. G. Zverev
Prokhorov General Physics Institute Russian
Academy of Sciences ・Laser Materials and
Technology Research Center ・Raman Lasers
Division Head