

| | |
|------------|---|
| 氏名 | 須田 潤 |
| 生年月日 | |
| 本籍 | 青森県 |
| 学位の種類 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 博乙第203号 |
| 学位授与の日付 | 平成11年9月30日 |
| 学位授与の要件 | 論文博士(学位規則第4条第2項) |
| 学位授与の題目 | Research of Anharmonic Effects in the Phonon Spectra of Oxide Crystals (酸化物結晶のフォノンスペクトルにおける非調和効果に関する研究) |
| 論文審査委員(主査) | 西川 清(理学部・教授) |
| 論文審査委員(副査) | 須原 正彦(理学部・教授) 樋渡 保秋(理学部・教授) 大橋信喜美(理学部・教授) 遠藤 一央(理学部・助教授) |

学位論文要旨

In this study, in order to investigate to what extent the anharmonic term contributes to the linewidth in the external and internal modes for several oxide crystals (CaCO_3 and PbCO_3 with the aragonite type, CaWO_4 with the sheelite type, GeO_2 with the hexagonal type, and NaNO_3 with the calcite type structure), theoretical calculations and experiments below and above room temperature are carried out for these structures. In the cases of these crystals, phonon dispersion curves are calculated using classical treatment based on lattice dynamics and the temperature dependences of the linewidth in these modes are analyzed using these phonon dispersion curves, respectively. We found that the temperature dependences of Raman linewidth in the external and internal modes for the oxide crystals without internal E_g mode (1385cm^{-1}) of the case of NaNO_3 are caused approximately by the cubic anharmonic term, and it was caused approximately by the cubic anharmonic term and quartic one in the crystal potential energy for internal E_g mode in the case of NaNO_3 , while the quartic anharmonic term of the first-order perturbation, as well as the cubic term of the second-order one, and the thermal expansion contribute to the temperature dependence of the frequency shifts of these modes only for the CaWO_4 crystal. It is shown that in the case of external modes with low frequency both the scattering and the decay terms due to the anharmonic effect contribute to the Raman linewidth, while in the case of the internal modes with high frequency it significantly depends on the decay term. We concluded the temperature dependence of the linewidth (or phonon life time) of Raman active modes for typical oxide crystals is either depended on the discrete or the continuous feature of the two-phonon density of states that would be related to phonon dispersions significantly.

本研究では、種々の構造の酸化物結晶に関するフォノンの非調和効果(3次の非調和項2次摂動が起因する場合と、3次非調和項2次摂動と4次の非調和項2次摂動の両方に起因する場合)に関する物理的知見を得ることを目的として、いくつかの酸化物結晶(あられ石構造(CaCO_3 、 PbCO_3)、六方晶構造($\alpha\text{-GeO}_2$)、灰重石構造 CaWO_4 、硝酸ナトリウム構造 NaNO_3)における分子振動及び格子振動モードのラマンスペクトル幅の温度依存性について理論、実験の両面から研究を行った。

フォノンの非調和性の種々の物理量に対する寄与を表す、プロパーなフォノンの自己エネルギーを解析するためには、あらかじめ、フォノンの分散曲線の解析結果が必要となる。本研究では極めて複雑な結晶構造における分散曲線の単純な解析手法(ポテンシャルパラメータの決定方法)として、1次のラマン、赤外のフォノン振動数の実験値に計算値をフィッティングする、自己無撞着な分散曲線の解析方法を提案する。実際に、具体的に、分散曲線の解析されていない、いくつかの酸化物結晶(あられ石構造(CaCO_3 、 PbCO_3))について、種々の解析モデルを仮定して、この解析手法を適用し、ポテンシャルパラメータの値を求めた。分子軌道計算により求めたポテンシャルパラメータの値から、本解析方法により求められたポテンシャルパラメータの値の妥当性について述べる。さらに得られた分散曲線から格子比熱の温度依存性について計算し、それらの理論値と実験値を比較して、この解析手法の妥当性を評価した。その結果、改良された剛体イオンモデルを採用した場合、格子比熱の温度依存性について理論値と実験値はほぼ一致することがわかった。これにより、この解析方法の一定の妥当性が得られた。

次に、あられ石構造(CaCO_3 、 PbCO_3)と六方晶構造($\alpha\text{-GeO}_2$)について分子振動及び格子振動モードに関するラマンの半値幅の温度依存性を十分、広い温度範囲で測定し、半値幅の温度変化が常温から高温にかけてほぼ直線的にゆっくりと変化する特性を有することが示した。このことより、これらの結晶における半値幅の温度依存性は3次の非調和項2次摂動に起因して生成されることが予想される。次に分散曲線を用いて2次のフォノンの状態密度を計算し、この2次フォノンの状態密度の温度変化が半値幅の実験値の温度変化にほぼ一致していることを示し、3次の非調和項2次摂動を仮定した半値幅の温度依存性を計算し、半値幅の温度依存性の理論値と実験値は実験精度内で一致することを示した。つまり、これらの酸化物結晶において分子振動及び格子振動モードに関するラマン半値幅の温度依存性は3次の非調和項2次摂動に起因して生成されることを示した。

次に灰重石構造 CaWO_4 結晶に関するフォノンの分散曲線を改良された剛体イオンモデルを仮定した自己無撞着な手法で解析した。このポテンシャルモデル及びそのポテンシャルパラメータの妥当性について示すため、分散曲線より格子比熱の温度依存性を解析し、その理論値と実験値について比較を行った結果、格子比熱の温度依存性についてはほぼ一致し、この分散曲線が妥当であることを示した。 CaWO_4 結晶において、振動数の温度変化が非常に小さいのに対し半値幅の温度変化が大きく、一方、半値幅の温度変化は常温から高温にかけてほぼ直線的な顕著な変化を示す、珍しい特性を有することが実験的に明らかとなった。得られたフォノンの分散曲線を用いて、2次フォノンの状態密度の温度変化が半値幅の温度変化の大きさとほぼ等しいことを示し、3次の非調和項2次摂動を仮定した半値幅の温度依存性を計算し、実験値と比較した。その結果、半値幅の温度依存性の理論値と実験値は実験精度内で一致し、分子振動及び格子振動モードに関する半値幅の温度依存性は3次の非調和項2次摂動に起因して生成されることを示した。次に振動数の

温度依存性については、熱膨張の項及び3次の非調和項2次摂動と、唯一、振動数の正へのシフトを与える4次の非調和項1次摂動を仮定して計算を行った結果、分子振動及び格子振動モードともに、実験値が実験精度内で再現できることがわかった。従って CaWO_4 結晶では熱膨張の振動数に対する寄与は非常に小さく、3次の非調和項2次摂動と4次の非調和項1次摂動が相殺しあって振動数の温度変化が非常に小さくなっていることをはじめて明らかにした。非調和係数(i.e. $|C_3|^2$)の大きさと結晶の融点の関係についても他の研究例と比較検討することにより、(i.e. $|C_3|^2$)が大きい結晶では融点は低くなる傾向にあることを示した。灰重石構造を有する幾つかの結晶においてラマンスペクトルの温度依存性の実験値が CaWO_4 結晶の場合のものと同様な特性を有することが報告されていることから、この結晶構造のラマンスペクトルの温度依存性はこの非調和過程が起因していると予測され、大変興味深い研究であると考えられる。

最後に、硝酸ナトリウム構造の代表である、 NaNO_3 結晶に関してフォノンの分散曲線を解析し、フォノンの非調和性の研究を行った。 NaNO_3 結晶は $T_c=549\text{K}$ において温度誘起相転移を起こす。我々はこの硝酸ナトリウム構造が保たれる温度領域 ($T_c=77 \sim 473\text{K}$) において分子振動 E_g モード(1385cm^{-1})と格子振動 E_g モード(186cm^{-1})のラマンスペクトル幅の温度依存性に関する研究を実験、理論の両面から行った。 NaNO_3 結晶において2次フォノンの状態密度は分子振動及び格子振動モードに対して離散的であり、それに対し、3次フォノンの状態密度は非常に連続的で 1385cm^{-1} 付近でその温度変化量が非常に大きくなることがわかった。このことから、 NaNO_3 結晶における格子振動 E_g (186cm^{-1})モードについては3次の非調和項2次摂動を仮定し、分子振動 E_g (1385cm^{-1})モードについては3次の非調和項2次摂動と4次の非調和項2次摂動を仮定してこれらの半値幅の温度依存性を計算した結果、実験精度内で理論値と実験値が一致することがわかった。格子振動 E_g (186cm^{-1})モードについては3次の非調和項2次摂動が寄与し、分子振動 E_g (1385cm^{-1})モードについて3次の非調和項2次摂動と4次の非調和項2次摂動が寄与することがわかった。

本研究により、得られた物理的知見を次にまとめる。灰重石構造 CaWO_4 、あられ石構造 ACO_3 ($A=\text{Ca}, \text{Pb}$)及び六方晶 GeO_2 、硝酸ナトリウム構造 NaNO_3 結晶 に関するフォノンの分散曲線を解析した。さらに半値幅の温度依存性を実験、理論の両面から行い、この原因となるフォノンの非調和過程の解明を行った。 NaNO_3 結晶以外では半値幅の温度依存性がほぼ3次の非調和項2次摂動で説明でき、分子振動モードに寄与する非調和過程は減衰過程が支配的であり、格子振動モードでは減衰過程だけでなく、散乱過程も同程度に線幅の生成に影響することがわかった。これらの分子振動及び格子振動モードに対する2次フォノンの状態密度が連続的に分布する場合、分子振動モードの線幅の温度変化が格子振動モードに比較して小さくなる。このことは2次フォノンの状態密度分布の離散性に起因していることがわかった。1次フォノンの状態密度について灰重石構造や六方晶 GeO_2 結晶と比較すると、 NaNO_3 結晶では、格子振動モードの低振動数側のブランチがほぼ 250cm^{-1} 以下に極めて集中しており、分子振動モードのブランチが比較的、高振動数側 (1385cm^{-1}) に存在していて、両者のモードの間にはかなり大きいギャップが存在しているのがわかった。また、灰重石構造や六方晶 GeO_2 では格子振動モードの低振動数側の分散曲線は一樣で広く分布し、ギャップは比較的小さいため、2次フォノンの状態密度は連続的になる。従って NaNO_3 結晶における2次フォノンの状態密度に関する離散性と3次フォノンの状態密度に関する連続性は分子振動及び格子振動モードのブランチ間

の大きなギャップと格子振動モードが低振動数側に強く集中することに起因する。このために分子振動 E_g (1385cm^{-1})モードについては2次フォノンの状態密度の減衰過程と3次フォノンの状態密度の減衰過程による線幅への寄与が顕著になることがわかった。つまり、酸化物結晶のラマンスペクトル幅（またはフォノンの寿命）の温度依存性は、フォノンの分散性に密接に関係したフォノンの高次の状態密度に依存していることがわかった。フォノンの分散曲線における分子振動及び格子振動モードのブランチ間のギャップが小さく、そのため2次フォノンの状態密度が連続的な場合では、線幅の生成が3次非調和項2次摂動ではほぼ説明できる。それに対してこのギャップが大きく、かつ格子振動モードの状態密度が低振動数側に強く分布している場合は高振動数側の分子振動モードの線幅を生成する非調和過程は異なる様になり、高振動数側の分子振動モードにおける非調和効果は3次フォノンの状態密度の減衰過程の寄与が大きくなり、極めて高振動数側の分子振動モードの線幅の生成は3次の非調和項2次摂動と4次の非調和項2次摂動で説明できることがわかった。

学位論文審査結果の要旨

提出された学位論文について、論文及び参考資料の内容を各審査員が個別に検討し、平成11年7月5日の第1回審査会で口頭発表を行い、論文内容の説明や質疑応答等一連の審議を実施した。同年7月21日に行われた口頭発表後に開催した最終審査会において協議の結果、以下の通り判定した。

本論文は、種々の構造の酸化物結晶における分子振動及び格子振動モードのラマンスペクトルの温度依存性について実験を行い、フォノンの非調和効果の観点からラマンシフト及びスペクトル幅の生成機構を理論的に明らかにしたものである。本論文で得られた研究成果は以下のように要約される。

- (1) プロパーなフォノン自己エネルギーよりラマンシフト及びスペクトル幅を解析するために、極めて複雑な結晶構造における自己無撞着なフォノン分散曲線の解析方法を提案した。
- (2) 灰重石構造 CaWO_4 、六方晶構造 $\alpha\text{-GeO}_2$ 、あられ石構造 CaCO_3 の結晶では、分散曲線から得られる分子振動及び格子振動モードのブランチ間のギャップが小さく、そのため2次フォノン状態密度が連続的になり、ラマン線幅の生成機構は3次非調和項2次摂動によることを明らかにした。
- (3) NaNO_3 結晶では、各モードブランチ間のギャップが大きく、また格子振動モードの状態密度が低振動数側に強く分布し、2次フォノン密度は離散的になる。そのため線幅は3次及び4次非調和項の2次摂動によることを明らかにした。
- (4) CaWO_4 結晶の特性として、ラマンシフトでは4次非調和項1次摂動が顕著となることを示した。

この項は3次非調和項2次摂動と打ち消しあい、小さなラマンシフトを与えることを解明した。

本研究が示すようにフォノン調和性(分散曲線)と非調和性の解析は、種々の酸化物結晶における精密な材料設計への新たな知見と貢献をもたらすものである。

以上の内容から、本論文は博士(理学)に値するものと判定した。