

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740194

研究課題名(和文)高精度反射テラヘルツ時間領域分光器開発とラットリングフォノン由来の強相関係の研究

研究課題名(英文)Development of reflection terahertz time-domain spectroscopy and investigation of strongly correlated system derived from rattling phonons

研究代表者

森 龍也(MORI, Tatsuya)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：30598074

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：籠状物質であるクラスレート化合物の一部の物質は、結晶であるにもかかわらずガラスで普遍的に見られる比熱と熱伝導率の温度依存性を示す。その振る舞いに大きな寄与を持つ籠の内包原子の低振動数大振幅振動、即ちラットリングフォノンの振る舞いを明らかにする為、ガラス的熱物性を示す結晶であるVIII型Ba8Ga16Sn30を中心にテラヘルツ時間領域分光を行い、非調和性と相互作用に関する知見を得た。また、テラヘルツ帯フォノン分光技術の開発として、従来の透過分光に加え反射分光を実施し、反射型テラヘルツ時間領域分光において困難とされる位相補正に対し、透過実験で得たデータを元に補正するという新しい手法を考案した。

研究成果の概要(英文)：Some of the clathrate compounds exhibit a characteristic behavior which is found in the glass universally, in the temperature dependence of the thermal conductivity and specific heat, in spite of the crystals. To clarify the behavior of the rattling phonon which is a low-frequency large-amplitude vibration of atoms encapsulated in the large cage, type-VIII Ba8Ga16Sn30 has been investigated using terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). In addition, as a development of THz spectroscopy techniques, a new correction method of phase shift error in the experiment of a reflection THz-TDS has been established using the data obtained by a transmission THz-TDS.

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：フォノン物性 テラヘルツ時間領域分光 熱電材料 誘電体 ソフトマター

## 1. 研究開始当初の背景

(1) クラスレートや充填スクッテルダイトなどの籠状物質と類される物質群では、籠状空間に内包されるホスト原子の低エネルギー振動を利用した熱電材料としての開発が盛んに行われてきた。これらの物質では、ホスト原子によって構成される大きな籠状空間に内包されたゲスト原子が、低振動数かつ大振幅の振動をすることによって、音響フォノンの伝播を阻害する。このゲスト原子の低振動数の大振幅振動はラットリングフォノンと名付けられ、応用、基礎の両観点から精力的に研究されてきた。熱電材料に求められる物理的性質として、“金属のように高い電気伝導率を持ちながらガラスのように低い熱伝導率”を達成させる必要があり、この物質開発設計思想の下に、高い熱電性能指数を持つ様々な熱電材料が開発されてきた。クラスレートでは、低い熱伝導率を達成させるために、籠に内包されるゲスト原子の振動数を低くすることによって音響フォノンを散乱させる、つまり音響フォノンと低振動数光学フォノンが混成したフォノンの分散関係が達成されている。

(2) そのような低エネルギー光学フォノンであるラットリングフォノンを検出するには、光学的分光手法としてはテラヘルツ分光が適切である。しかし、一般に普及している透過法では、テラヘルツ帯フォノンによる高い反射率の為に、試料を非常に薄くすることが求められ、実験に困難をもたらす。そのため、反射型テラヘルツ分光が求められるのだが、反射型テラヘルツ分光装置は光学配置が簡便でないことと、試料とリファレンスの設置位置をサブミクロン程度で正確に一致させる必要があるために普及していない。

## 2. 研究の目的

(1) 熱伝導率が低い物質の代表としてガラスが挙げられるが、非晶質であるガラスは、熱伝導率が低いのみならず、熱伝導率や比熱がガラスの組成に因らず普遍的な温度依存性を示すという特徴がある。そして、興味深いことに、一部のクラスレートでは、結晶であるにも関わらず、ガラスに普遍的に見られるものと同様の熱伝導率と比熱の温度依存性を示す物質が存在する。そのような振る舞いを示す物質の内、VIII型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  (BGS) では、ドーパされたキャリアが  $n$  型である場合には、結晶的な熱伝導率の温度依存性を示し、 $p$  型では、ガラス的な熱伝導率の温度依存性を示すという特徴がある。現在までの研究により、ゲスト原子の非調和性が大きいほどガラス的な熱伝導率を示す傾向を持つことが理解されているが、キャリアの符号依存性による差異の起源は明らかになっていない。そこで我々は、キャリアの符号によって結晶的・ガラス的な熱物性が変化するVIII型 BGS のゲスト原子の非調和フォノンとキャリアの相互作用を、遠赤外分光の 1

種であるテラヘルツ時間領域分光 (Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) によって、赤外活性のラットリングフォノンとキャリアの動的振る舞いの直接観測を行うことにより、結晶におけるガラス的熱物性の理解に資することを目的とした [雑誌論文⑤]。

(2) また、反射型 THz-TDS の設計・構築を行い、反射テラヘルツ分光における、試料とリファレンスの位置の誤差に起因して生じる位相差を実験的に補正する手法を新しく提案することにより、テラヘルツ帯に高反射率を持つ物性研究の進展に広く寄与することを目的とした [雑誌論文①、③]。

## 3. 研究の方法

(1)  $n$  型と  $p$  型にドーパされた VIII 型 BGS の単結晶試料は、自己フラックス法によって作製された。THz-TDS の透過測定において、THz 光の十分な透過量を得るために、直径 2 - 5 mm 程度の試料を、サファイア基板上にアロンアルファを用いて接着し、ダイヤモンド研磨フィルムを用いて厚さ 10 - 15  $\mu\text{m}$  まで薄片化した。サファイア基板は、 $n$  型に対しては厚さ 1.0 mm の基板を用い、 $p$  型に対しては厚さ 0.5 mm の基板を用いた。そのため、THz パルス波の基板内の多重反射を考慮すると、有効的な分解能は  $n$  と  $p$  型に対し、それぞれ 0.05、0.1 THz であるが、これは VIII 型 BGS のブロードなスペクトルに対しては十分な分解能である。

THz-TDS は、透過配置によって、栃木ニコン社製の RT-20000 を用いて行われた。本測定の利用可能周波数は 0.5 - 2.5 THz、測定温度範囲は 6 - 300 K である。測定された時間波形から、各周波数の複素屈折率が数値計算によって決定される。なお、透過配置の測定においては、数値解が一意に決まらないことがあるが、この任意性は、複素屈折率の虚部を Kramers-Kronig 変換した結果と、数値解が一致していることによって正しい解を選ぶことができる [雑誌論文⑤]。

(2) テラヘルツ帯高反射率を持つ物質において反射型 THz-TDS によって生じる位相誤差を補正する為、透過型 THz-TDS で得た複素光学定数から複素反射係数を計算し、その位相部分を仮の「真値」とし、反射実験で得た「実験値 = 真値 + 誤差」の「真値」に代入することにより、「誤差」を決定する手法を考案した [雑誌論文①、③]。

## 4. 研究成果

(1) 図 1 に、VIII 型 BGS の複素光学伝導率の実部  $\sigma_1$  と虚部  $\sigma_2$  を示す。実部  $\sigma_1$  の特徴は、2 つのブロードなピークとほぼフラットなキャリアの寄与の重ね合わせとなっていることである。虚部  $\sigma_2$  はその実部の振る舞いに対応し、応答関数の特徴として、実部を周波数で微分したスペクトル形状をとっている。また、 $\sigma_1$  は 2.2 THz 付近に、小さくブロードな

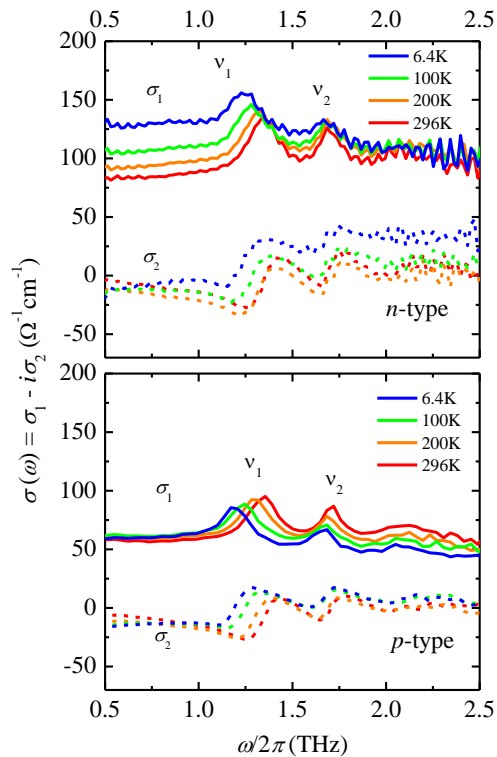


図1 VIII型BGSの複素光学電導度の実部 $\sigma_1$ と虚部 $\sigma_2$  [雑誌論文⑤]。

吸収バンドを持っている。室温におけるキャリアの寄与は、 $n$ 型と $p$ 型でそれぞれ  $80 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ と  $60 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度であり、直流電気伝導率の実験結果と一致する。温度を下げるに従い、2つのフォノンピークは $n$ 型、 $p$ 型ともにソフト化する振る舞いを見せる。そして、キャリアの寄与は、 $n$ 型については、低温に向かって単調に増加しながら分散性が大きくなるが、 $p$ 型のキャリアの寄与は大きな温度依存性を示さない。

観測された光学スペクトルに対し、現象論的なモデルを適用し、フォノンの寄与とキャリアの寄与について定量的に議論をしたい。しかし、 $n$ 型の $\sigma_1$ の室温のキャリアの寄与に顕著に現れているような $\sigma_1$ の高周波側に向かって増大する振る舞いは、通常のDrudeモデルでは再現できないことがわかる。このような振る舞いは、他のクラスレートでも観測されている。この振る舞いに対して通常のDrudeモデルでは考慮されていない多重散乱の効果を取り入れた、現象論的なモデルであるDrude-Smithモデルを用いた。不純物が多く、キャリア数が金属に比して少ない系においては、多重散乱の効果を取り入れることは妥当であり、今回の実験結果を良く再現することが示された [雑誌論文⑤]。

Drude-Smithモデルのパラメータの温度依存性を解析すると、キャリアの緩和率の温度依存性には、明瞭にキャリア型の依存性が現れていることが特徴である。低温で緩和率のキャリア型依存性が現れていないことから、キャリアの散乱は、籠のフレームワークにラ

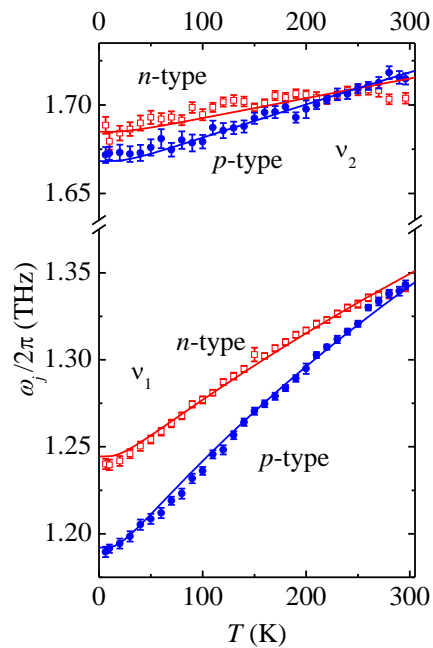


図2 VIII型BGSの $\nu_1$ と $\nu_2$ モードのピーク周波数の温度依存性 [雑誌論文⑤]。

ンダムに配置されているGa原子による寄与が大きいと考えられる。また、高温で $n$ 型の緩和率が大きいのは、 $n$ 型のキャリアの伝導帯の軌道がBa原子の軌道を含むため、キャリアがBaのラットリングフォノンに強く散乱されている効果が表れていると考えられる。

図2にフォノンピーク周波数の温度依存性を示す。 $\nu_1$ モードは低温に向かって大きなソフト化を示しており、非調和性の特徴が良く現れている。また、緩和率の解析によると、低温に向かってブロードニングを示し、他のラットリングフォノンと同様の傾向を示した。特徴的な振る舞いは、 $\nu_1$ モードのピーク周波数の温度依存性にはキャリア依存性が明瞭に表れているのに対し、緩和率の温度依存性にはキャリア依存性がほぼ見られなかったことである。後者に関しては、フォノンピークのブロードな緩和にはキャリアの寄与が小さいことが示唆される。また、緩和率の低温でのブロードニングは、音響フォノンとの強い混成と非調和性に起因すると考えられ、I型 $\text{BaGa}_{16}\text{Ge}_{30}$  (BGG)に現れた振る舞いと同等に、不純物散乱モデルで説明できるであろう [雑誌論文⑥]。さて、ピーク周波数の温度依存性に見られるキャリア型依存性は、 $p$ 型が大きなソフト化を示しているが、これは1次元非調和ポテンシャルモデルに基づく、 $p$ 型のBaイオンの有効ポテンシャルの非調和性が大きいことを意味する。一つの可能性として、 $n$ 型のキャリアが存在する場合、その価電子帯のBa軌道に存在するキャリアがBaイオンに対するポテンシャルのリノーマライゼーションのため、 $n$ 型の非調和性が小さくなることが挙げられる。このキャリア依存性のガラス的熱物性との関連性

は明らかではないが、同様に熱物性がキャリア型に依存する I 型 BGG のフォノンの振る舞いにも本考察が適用できる可能性がある。以上、 $n$  型の熱物性の温度依存性が結晶的であるのに対し、 $p$  型の熱物性がガラス的振る舞いを示す VIII 型 BGS について、 $n$  型と  $p$  型の両物質の THz-TDS を行い、複素光学伝導度を決定した。最も低い周波数の光学フォノンであるラットリングフォノン  $\nu_1$  モードのピーク周波数の温度依存性から、キャリアの種類に因らず、 $\nu_1$  モードは低温に向かってソフト化を起こす非調和性の強いフォノンであることを明らかにした。さらに、 $\nu_1$  モードのピーク周波数の温度依存性に明瞭なキャリア依存性を見出し、 $p$  型の Ba ゲストイオンが受ける有効ポテンシャルの非調和性がより強いことを実験的に明らかにした。この起源として、Ba 由来の伝導帯の軌道に存在する  $n$  型キャリアからの Ba ゲストイオンの有効ポテンシャルのリノーマライゼーションによって、非調和性が減少した可能性が考えられる。また、ラットリングフォノンの線幅、即ち緩和率は、低温に向かってブロードニングを示した。これは既に I 型 BGG のラットリングフォノンに見られたような、低振動光学フォノンと音響フォノンとの強い混成に起因した効果であると考えられる。また、 $n$  型のキャリアによる伝導度の緩和率が  $p$  型よりも大きい振る舞いが観測されたが、これは、Ba 由来の軌道を通る  $n$  型のキャリアが Ba イオンに強い散乱を受けることによ

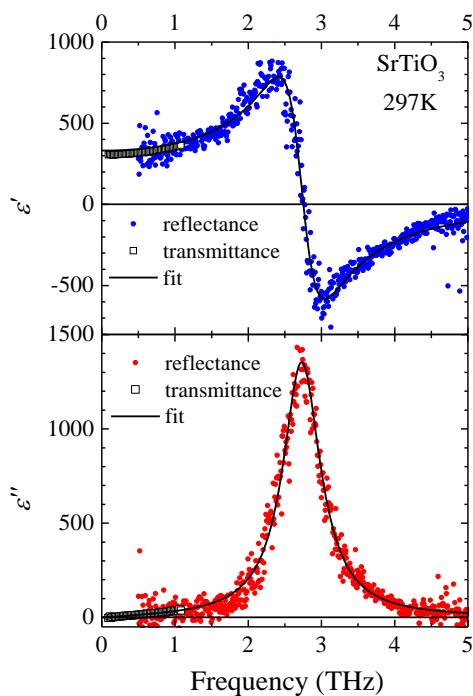


図3 透過・反射 THz-TDS によって得られた量子常誘電体  $\text{SrTiO}_3$  のソフトモードスペクトル。実線は減衰振動子モデルによるフィッティング [雑誌論文①]。

って、その緩和率が增大したためと考えられる。

(2) 反射光学系装置開発、解析手法考案として、テラヘルツ帯にソフトモードを持つ代表的な量子常誘電体である  $\text{SrTiO}_3$  に対し、透過・反射 THz-TDS を実施し、透過実験の結果を用いて反射実験の位相誤差を見積もる手法を実証し、図3に見られるような精度の高いソフトモードの検出に成功した。本手法は、誘電材料から金属まで広く適用できると考えられる [雑誌論文①、③]。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

① Tatsuya Mori, Hikaru Igawa, and Seiji Kojima, "Progress of Ultrafast Terahertz Time-Domain Spectroscopy: Raman Inactive Soft Mode in Quantum Paraelectric  $\text{SrTiO}_3$ " IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol.54, (2014), p.012006 (1-5). 査読有

DOI: 10.1088/1757-899X/54/1/012006

② Seiji Kojima, Tomohiko Shibata, Hikaru Igawa, and Tatsuya Mori, Broadband terahertz time-domain spectroscopy :crystalline and glassy drug materials, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol.54, (2014), p.012001 (1-6). 査読有

DOI: 10.1088/1757-899X/54/1/012001

③ Hikaru Igawa, Tatsuya Mori, and Seiji Kojima, Terahertz time-domain spectroscopy of congruent  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  crystals, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53, (2014), p.05FE01(1-4). 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.53.05FE01

④ Tomohiko Shibata, Hikaru Igawa, Tae Hyun Kim, Tatsuya Mori, and Seiji Kojima, Glass transition dynamics of anti-inflammatory ketoprofen studied by Raman scattering and terahertz time-domain spectroscopy, Journal of Molecular Structure, Vol.1062, (2014), p.185 (1-4). 査読有

DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.01.050

⑤ K. Iwamoto, T. Mori, S. Kajitani, H. Matsumoto, N. Toyota, K. Suekuni, M. A. Avila, Y. Saiga, and T. Takabatake, Optical conductivity spectra of rattling phonons and charge carriers in the type-VIII clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ , Physical Review B, Vol.88, (2013), p.104308(1-9). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.104308

⑥ Kei Iwamoto, Shunsuke Kushibiki, Hironori, Honda, Shuhei Kajitani, Tatsuya Mori, Hideki Matsumoto, Naoki Toyota, Koichiro Suekuni, Marcos A. Avila, and Toshiro Takabatake, Anomalous Infrared

Spectra of Hybridized Phonons in Type-I Clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , Journal of the Physical Society of Japan, Vol.82, (2013), p.024601 (1-7). 査読有

DOI: 10.7566/JPSJ.82.024601

⑦ K. Iwamoto, T. Mori, S. Kushibiki, H. Honda, H. Matsumoto, K. Suekuni, M. A. Avila, T. Takabatake, and N. Toyota, Optical Conductivity of Rattling Phonons in Type-I Clathrates  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  and  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ , Key Engineering Materials, Vol.508, (2012), p.341 (1-6). 査読無

DOI:

10.4028/www.scientific.net/KEM.508.341

[学会発表] (計 10 件)

① 森 龍也, 伊川 景, 小島 誠治, 一軸性強誘電体  $\text{LiNbO}_3$  と  $\text{LiTaO}_3$  のテラヘルツ時間領域分光, 日本物理学会, 2014 年 3 月 27 日~2014 年 3 月 30 日, 東海大学湘南キャンパス (平塚市).

② 国府田 将太, 柴田 知彦, 高山 晴貴, 黒田 雄斗, キム テヒョン, 森 龍也, 小島 誠治, ポリプロピレングリコールのガラス転移の緩和ダイナミクス-温度変調型示差操作熱量測定, テラヘルツ時間領域分光-, 日本物理学会, 2014 年 3 月 27 日~2014 年 3 月 30 日, 東海大学湘南キャンパス (平塚市).

③ 柴田 知彦, 国府田 将太, キム テヒョン, 森 龍也, 小島 誠治, 非晶質医薬品のラマン散乱分光・テラヘルツ時間領域分光, 日本物理学会, 2014 年 3 月 27 日~2014 年 3 月 30 日, 東海大学湘南キャンパス (平塚市).

④ Tatsuya Mori, Hikaru Igawa, and Seiji Kojima, Terahertz time-domain spectroscopic study on congruent  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  crystals, 2014 Workshop on the Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials, 2014 年 1 月 26 日~2014 年 1 月 29 日, Washington, DC, USA.

⑤ Hikaru Igawa, Tatsuya Mori, and Seiji Kojima, Terahertz Time-Domain Spectroscopy Study of  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  Crystals, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013 年 9 月 16 日~2013 年 9 月 20 日, Kyoto, Japan.

⑥ Tatsuya Mori, Hikaru Igawa, Katsuhiko Kato, Yohei Yamamoto, Kei Iwamoto, Naoki Toyota, and Seiji Kojima, THz time-domain spectroscopic study on form II polyvinylidene fluoride, XII th International Conference on Molecular Spectroscopy, 2013 年 9 月 8 日~2013 年 9 月 12 日, Bialka, Tatrzenska, Poland.

⑦ Tomohiko Shibata, Haruki Takayama, Tae Hyun Kim, Tatsuya Mori, and Seiji Kojima, Glass transition dynamics of anti-inflammatory ketoprofen studied by Raman scattering and terahertz time-domain spectroscopy, XII th Inter-

national Conference on Molecular Spectroscopy, 2013 年 9 月 8 日~2013 年 9 月 12 日, Bialka, Tatrzenska, Poland.

⑧ T. Mori, H. Igawa, and S. Kojima, Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Crystals, The 13<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity, 2013 年 9 月 1 日~2013 年 9 月 6 日, Krakow, Poland.

⑨ Tatsuya Mori, Hikaru Igawa, Katsuhiko Kato, Yohei Yamamoto, and Seiji Kojima, Progress of Ultrafast Terahertz Time-Domain Spectroscopy: High-Speed Asynchronous Optical Sampling Measurements, The 13<sup>th</sup> Japan-Korea Joint Workshop on Materials Science, 2013 年 8 月 29 日, Tsukuba, Japan.

⑩ Seiji Kojima, Tomohiro Shibata, Hikaru Igawa, Haruki Takayama, Tae Hyun Kim, and Tatsuya Mori, Broadband Terahertz Time-Domain Spectroscopy: Crystalline and Glassy Materials, The 13<sup>th</sup> Japan-Korea Joint Workshop on Materials Science, 2013 年 8 月 29 日, Tsukuba, Japan.

[その他]

ホームページ等

[http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kojima\\_lab/index.htm](http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kojima_lab/index.htm)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森 龍也 (MORI, Tatsuya)  
筑波大学・数理物質系・助教  
研究者番号 : 30598074