

テラヘルツギャップを乗り越える高性能分光装置を開発  
～テラヘルツ光で圧電基盤材料の新たな結晶構造を発見～

研究成果のポイント

1. 高精度かつ広い温度範囲(6～800K)のテラヘルツ時間領域分光装置<sup>※1</sup>の開発に成功しました。
2. この装置を用いて圧電基盤材料であるジルコン酸バリウム BaZrO<sub>3</sub>(BZO)を解析したところ、その結晶構造の対称性が従来考えられていた立方晶系よりも低下していることを見出しました。
3. 新たに発見された BZO のテラヘルツ周波数帯での結晶格子中の振動状態について、低温に向かって低振動数化し、かつ極低温では振動が止まるという、量子常誘電性<sup>※2</sup>を反映した振る舞いを観測することに成功しました。

国立大学法人筑波大学 数理物質系の小島誠治教授、森龍也助教、後期博士課程院生MD Al Helal は、高精度・高感度かつ低温領域(6～800K)のテラヘルツ時間領域分光装置(terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)を新たに開発しました。この装置を用いて圧電基盤材料であるジルコン酸バリウムBaZrO<sub>3</sub>(BZO)の構造解析を行ったところ、従来考えられていた立方晶ペロブスカイト構造よりも対称性が低下していることを発見しました。このような知見は、テラヘルツの「目」で直接物質を「見る」ことによって、初めて得られたものです。

BZOは、環境問題により開発が急務とされる非鉛圧電材料<sup>※3</sup>を合成する際の成分(エンドメンバー)として用いられる有望材料の一つです。また、極低温に向かって誘電率が上昇し、0Kに近い温度では誘電率が一定となって止まるという量子常誘電性(初期強誘電性)を示します。一般に量子常誘電性を示す物質のダイナミクスの理解には、テラヘルツ周波数帯における、結晶格子中の振動状態(光学フォノンモード)が重要な鍵となります。しかしながら、テラヘルツ帯における分光分析は、光源や検出器の開発が難しく、「テラヘルツギャップ」と呼ばれる未開拓領域となっていました。

本研究では、この「テラヘルツギャップ」を克服するテラヘルツ時間領域分光装置を開発し、これによりBZOを分析した結果、約2THzに従来の赤外分光FT-IR測定では見落とされていた新しい光学フォノンモードを観測することに成功しました。圧電基盤材料の基礎物性の解明は、添加物によって圧電材料を作製する際の性能予測や、新規物性開拓のための設計指針に繋がるのが期待されます。

本研究の成果は、2015年5月6日付「Applied Physics Letters」誌で公開されました。

\* 本研究は、日本学術振興会科研費若手研究B「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」(研究代表者:森龍也)、公益財団法人カシオ科学振興財団研究助成「透過・反射同時測定テラヘルツ時間領域分光装置開発とそれを用いたラマン不活性ソフトモードの研究」(研究代表者:森龍也)によって実施されました。

## 研究の背景

ジルコン酸バリウムBaZrO<sub>3</sub>(BZO)は、環境問題により開発が急務とされる非鉛圧電材料を合成する際の圧電基盤材料として用いられる有望材料の一つであり、非常に高い融点(2920°C)と高い化学的安定性を持つために酸化物高温超伝導体の熔解ルツボや薄膜基板材料としても用いられる重要な物質です。また、極低温に向かって誘電率が上昇し、0Kに近い温度では誘電率が一定となって止まるという量子常誘電性(初期強誘電性)という性質を有しています。この性質は、一般に、テラヘルツ帯(図1、注5)に現れるソフトモード(低温に向かって低振動数化する量子状態)が、零点振動という量子効果によって、低温で凍結することにより発現すると考えられており、BZOについても、赤外分光FT-IRの実験[1]によって、すでにソフトモードの温度依存性が観測されていましたが、テラヘルツ帯における詳細な解析は行われていませんでした。

テラヘルツ波は、電波(波長が約1m)と可視光(波長が約500nm)の中間に位置する電磁波で、周波数は約0.1~10THz付近、波長は約1mm程度です(図1)。無線電波の高周波化がメガヘルツオーダーから数百テラヘルツオーダーへと一気に進んだため、テラヘルツオーダーの周波数帯の研究が取り残される形となり、この周波数帯は「テラヘルツギャップ」と呼ばれる未踏領域となっていました。しかし2000年以降、多くの光源発生・検出方法が開発され、「テラヘルツギャップ」も身近な電磁波帯になりつつあります。その中で、テラヘルツ時間領域分光は、物質のテラヘルツ帯誘電率を高精度に決定できる有力な分光法として確立されてきました。

## 研究内容と成果

本研究では、従来、立方晶ペロブスカイト構造を持つと考えられていたBZOの単結晶試料に対し、当研究室で構築した高精度かつ広い温度範囲THz-TDSによる解析を行った結果、これまで存在しないと考えられていた新しいフォノンモードを室温で2.3THzに検出しました(T01モードと名付ける、図3(b))。さらに、このT01モード周波数の温度依存性を追うと、図4(a)に示すように、低温に向かって20%以上も周波数が小さくなることがわかりました。また、テラヘルツ帯複素誘電率の実部(誘電率)が低温に向かって増大し、20K以下では一定になるという振る舞いを検出することにも成功しました(図4(b))。これらの振る舞いは、BZOの量子常誘電性(初期強誘電性)を反映した結果であると考えられます。新しいフォノンモードが、最も低周波側に確認された理由としては、結晶構造の対称性が低下したことが挙げられます。つまり、結晶構造の周期が2倍に増えると、ブリルアンゾーン(逆格子における結晶の基本単位格子)が半分のサイズになり、1倍の時よりも低周波側にゆっくりと振動する光学フォノンモードが現われた(ゾーンフォールディング)と推察され(図6)、これは従来の知見を覆す結晶構造を示唆するものです。この場合、結晶構造が2倍、すなわち体積が2<sup>3</sup>=8倍になることによってフォノンモードの数も8倍に増えている可能性があります。実は、先行研究のFT-IRによる測定[1]においても、赤外領域においてフォノンの数が多いという傾向は観測されていたのですが、FT-IRの赤外領域では他の様々な要因から吸収構造が現われるため、付加的なモードの存在は議論されてきませんでした。今回のテラヘルツ帯の研究により、最も低周波の光学フォノンの発見と、その温度依存性の観測が実現したことから、本考察の妥当性が示されたと考えられます。

## 今後の展開

BZO に対しては詳細な温度依存性と共に、今回の構造に対する考察を確かなものにするために、放射光施設等を利用し構造解析をさらに進めます。また、THz-TDS 装置改良としては、今回の透過測定に加えて反射測定も行い、その温度依存性を明らかにすることにより、今回発見された T01 モードと他のソフトモードの相互作用機構の実験的な解明を目指します。

参考図

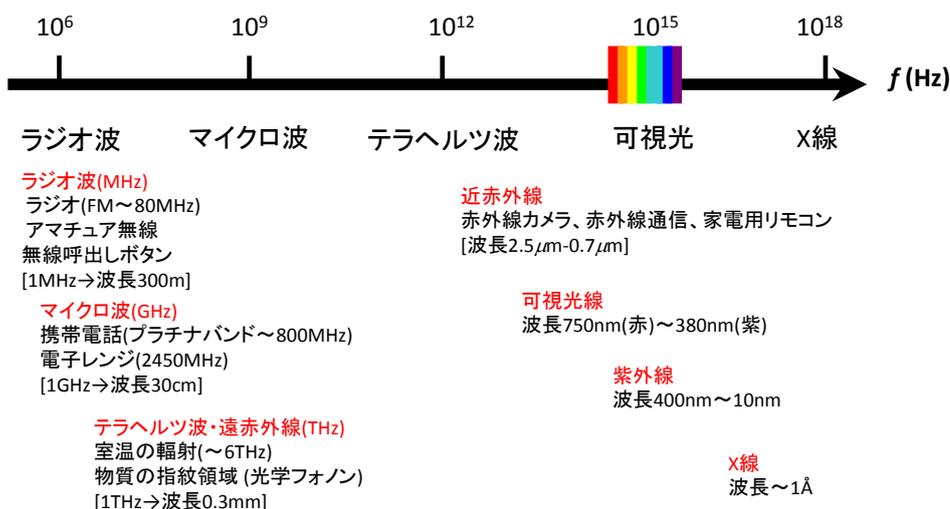


図 1. 電磁波の周波数(波長)による分類。1THz の電磁波の波長は 0.3mm です。

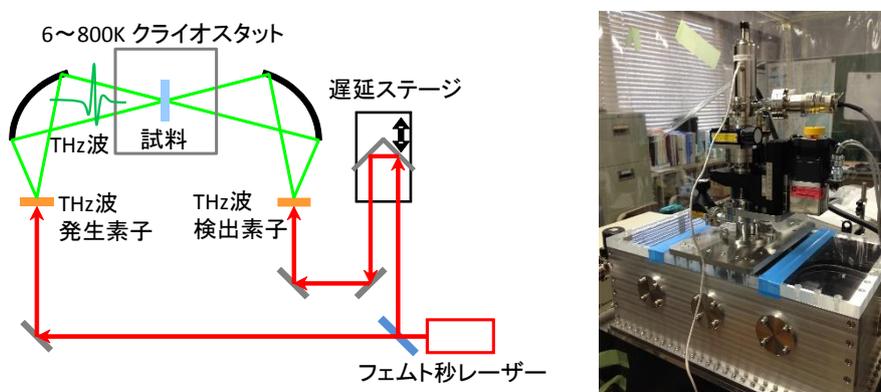


図 2. THz-TDS 装置の概念図(左)と写真(右)。THz 波発生素子から放射される THz パルス波を、検出素子にて時間領域分光という手法で THz 電磁波形を記録します。低温用クライオスタットが取り付けられています。

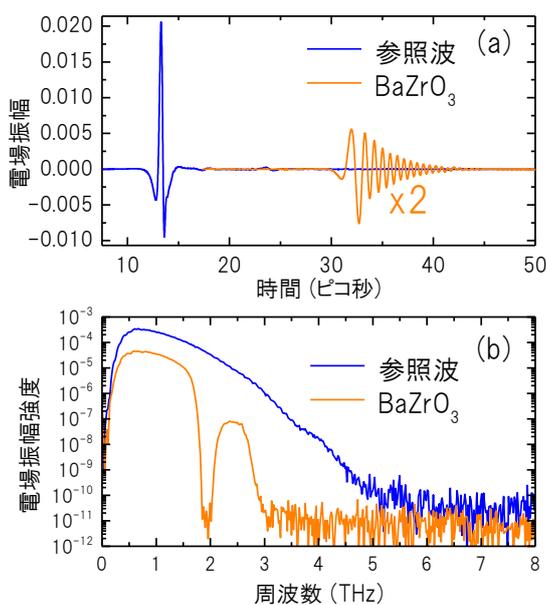


図 3. (a) 透過測定で測定された THz 光の時間波形記録(8K の BaZrO<sub>3</sub>は橙色)。(b) (a)の波形記録から変換された電場強度スペクトル。約 2THz に T01 モードによる鋭い吸収が見られます。

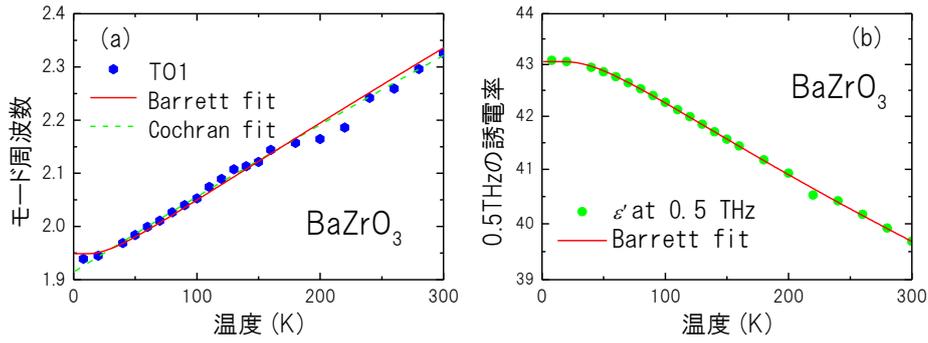


図 4. (a)発見された新しい T01 モードのモード周波数の温度依存性。(b)複素誘電率の実部の 0.5THz の値の温度依存性。低温に向かって誘電率が増大し、20K 以下では一定になる様子が観測されています。

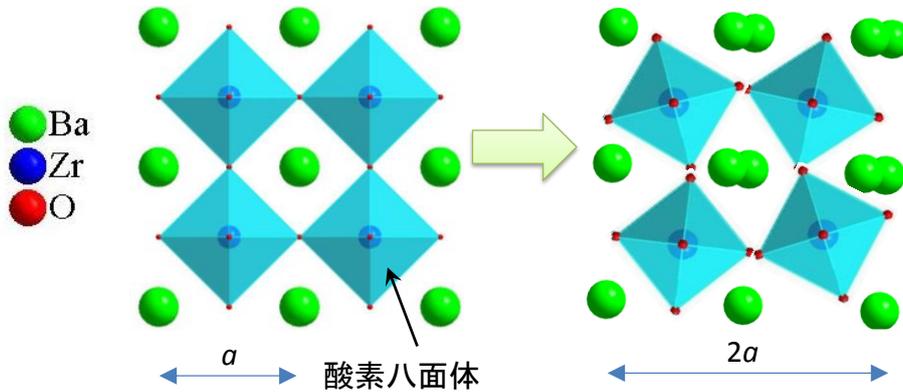


図 5. (左)立方晶ペロブスカイト構造の場合の  $\text{BaZrO}_3$  の単位胞の構造。(右)対称性が落ちた場合の  $\text{BaZrO}_3$  の構造の予想図。結晶構造の周期が、 $a$  から  $2a$  へと、2 倍の大きさになっている。

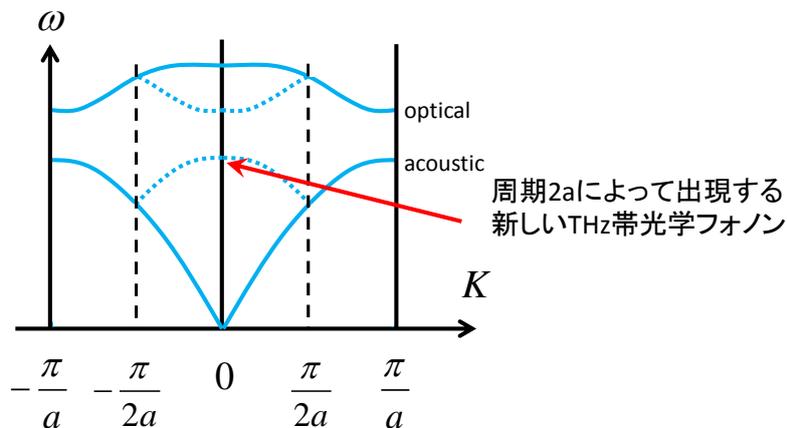


図 6. ゾーンフォールディングの概念図。縦軸は周波数、横軸は波数を表します。図 5 のように実空間の周期が 2 倍になると、逆格子空間であるブリルアンゾーンのサイズは図の破線のように半分になります。それに伴い、一般に最も低周波の光学フォノンが新たに出現します。

## 用語解説

- 注1) テラヘルツ時間領域分光(Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS): テラヘルツ光の電磁波形を時間領域で記録することができる分光手法です(図 2 参照)。テラヘルツ帯のオシロスコープとも言えますが、THz-TDS は、空間を移動している電磁波形そのものを記録する(図 3(a))という点において、より基礎的な分光手法であると言えます。従来の赤外分光法 FT-IR と異なり、物質の複素誘電率の実部(誘電率)と虚部(エネルギー損失)を直接決定できる優位点を持つことが特徴です。非破壊・非接触で物質のテラヘルツ帯ダイナミクスを調べることが可能です。
- 注2) 量子常誘電性: SrTiO<sub>3</sub> や KTaO<sub>3</sub> のような量子常誘電体と呼ばれる物質では、見積もられる強誘電相転移温度が非常に低温に存在しますが、低温では量子効果による零点振動が支配的になるため、実際には誘電率が低温で高い値を保ったまま、強誘電相転移を起こしません。この見積もられる強誘電相転移温度が負の値を持つ物質を初期強誘電体と呼ぶこともあり、本研究対象の BZO は、この初期強誘電体に分類されます。
- 注3) 非鉛圧電材料: 酸化鉛を使用しない環境負荷を低減できる圧電材料のことです。現在では優れた圧電特性を示す PZT(チタン酸ジルコン酸鉛)が圧電アクチュエーターなどの精密部品として電子機器や自動車に使用されています。環境保全の観点から、高い特性を持つ非鉛圧電材料の開発が望まれています。

## 参考文献

- [1] D. Nuzhnyy, J. Petzelt, M. Savinov, T. Ostapchuk, V. Bovtun, M. Kempa, J. Hlinka, V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, and P. Nanni, Phys. Rev. B 86, 014106 (2012).

## 掲載論文

- 【題名】 Softening of infrared-active mode of perovskite BaZrO<sub>3</sub> proved by terahertz time-domain spectroscopy  
(テラヘルツ時間領域分光によって検出されたペロブスカイト BaZrO<sub>3</sub> の赤外活性モードのソフトニング)
- 【著者名】 MD Al Helal, Tatsuya Mori(森 龍也), Seiji Kojima(小島 誠治)
- 【掲載誌】 Applied Physics Letters

## 問い合わせ先

小島 誠治(こじま せいじ)  
筑波大学 数理物質系 教授

森 龍也(もり たつや)  
筑波大学 数理物質系 助教