

超高真空封止型テラヘルツ波顕微鏡の開発
Developments of In-ultra-High-Vacuum Microscope
in Terahertz Wave Region

(日本物理学会推薦)

代表研究者 神戸大学 難波 孝夫 Kobe University Takao Nanba
協同研究者 神戸大学 入澤 明典 Kobe University Akinori Irizawa

Recently, many materials have been synthesized under high pressure which exhibits a very interesting physical properties such as pressure-induced metal-insulator transition in addition to temperature-induced electronic phase transition. Terahertz wave microspectroscopic measurement on such specimens is considered to be a very powerful tool in order to investigate the change in the electronic transition on the electronic phase transition under pressure because no other experimental method exists which is available for the spectroscopic measurements under high pressures in the range of several GPa. We recently developed a new type of “In-ultra-High-Vacuum Microscope in Terahertz Wave Region” which covers a very wide wavelength region from terahertz to visible without any replacement of optical windows. We report the development of a new type of microscope and results on high pressure experiments on $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ and $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ which are both well known as a typical sample of pyrochlore oxides. Obtained results strongly suggest that the electronic phase transition of both materials originates from the change in the bond angle and the bond length of Nd(Sm)-O-Nd(Sm) structure in a pyrochlore structure.

研究目的

高圧下で新しく合成された物質の中で、常圧では金属の物性を示す物質が 10 万気圧という高い圧力を加えるとその性質が電気を全く通さない絶縁体になるものが見出され、国内外から大きな注目を集めている。シリコンのような通常物質（半導体）ではフェルミ準位近傍の電子の波動関数の空間的な重なりが加圧に応じて増加する事から高圧下で金属化するが、この物質の場合にはそれと全く逆の現象だからである。その物性発現機構を解き明かすには 10K(−263°C)程度の極低温に保った物質に高い圧力を加えてフェルミ準位近傍の電子状態を調べる必要があるが物質の微細な電子状態を調べるのに有効な光電子分光実験が高圧では不可能なためにこれまでは有効な実験手段が無かった。一方、テラヘルツ光はその光子の持つエネルギーが可視光線に比べて極端に小さい事から高圧で物理的に興味ある現象を示す物質の電子状態を研究するのに適していると云われて来たが、試料に 10 万気圧 (10GPa) にも及ぶ高い圧力を印可しながらその電子状態変化を観測するにはダイヤモンドアンビルという特殊な高圧セルを顕微鏡と組み合わせた分光装置を持ちなければならない。しかも、高圧発生セルの中の極狭い空間に置かれた試料の大きさは 0.1mm 角程度しかない。本研究の目的は、先ず代表研究者がこれまで開発してきた赤外領域で稼動する超高真空赤外顕微鏡を高度化して、赤外線よりも波長が長いテラヘルツ波領域までカバーする「超高真空封止型テラヘルツ波顕微鏡」を開発する。次に、その開発した顕微鏡により極低温・高圧力という多元極限環境下でのテラヘルツ波分光を可能とし、最近、温度誘起の金属・絶縁体転移等の物理化学

的に興味深い物性を示すパイロクロア酸化物の代表的な試料である $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ についての実験を行い、その温度と圧力によって引き起こされる物性変化の起源となる電子状態変化の起源を明らかにすることである。

結果と考察

1. 赤外線顕微鏡のテラヘルツ波領域への拡張(1)

従来の赤外線顕微鏡は検出器として MCT を用いており、その有効波長領域は $500\sim 8000\text{cm}^{-1}$ 程度に限られている。しかし、本研究で取り上げる物質の興味深い物性の基となる電子状態変化はより微小な光子エネルギーを持つテラヘルツ波のエネルギー領域で起こっており、そのためには顕微鏡の有効波長領域をテラヘルツ波まで広げ必要がある。そこで、本研究では、赤外線用の MCT 検出器を設置していた部分に新たに検出器切り替え用ミラーチャンバーを新設し、テラヘルツ波検出器である液体ヘリウム冷却のボロメーター検出器を併用できるように改造した。図 1 の a は改造前の超高真空封止型赤外線顕微鏡の全体像で、赤外線専用の KRS-5 光学窓 1 と MCT 検出器 2 の配置を示す。b は a の白線で囲った検出器設置部分の改造後の拡大図である。3 が新たに設置したミラー切り替えチャンバー、4 がミラー切り替え用回転ノブで (5 が別途増設のテラヘルツ波検出器)、チャンバーの両サイドに設置した MCT (右側) とボロメーター (左側 5 番) を必要に応じて切り替えて使用できる機能を可能としている。本研究の高度化により新たに $100\sim 500\text{cm}^{-1}$ のテラヘルツ波領域のスペクトルが観測可能になった。(図 2 参照)

2. UHV テラヘルツ波顕微鏡の固体物理への利用研究

本研究により開発したテラヘルツ波顕微鏡による分光実験を行った。試料は常圧において冷却すると高温の金属相から低温の絶縁体相へと電子状態が変化するパイロクロア Ir 酸化物 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ とそのファミリーである $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ である。Nd 化合物と Sm 化合物およびそのファミリー物質についてのマクロな電気抵抗の測定から、金属 (金属常磁性) から絶縁体相 (スピングラス状態) への転移温度は夫々 37K と 120K であることが明らかになっているがマイクロな電子状態変化に関する実験は全く行われておらず、本研究で開発した UHV テラヘルツ波顕微鏡の適用で初めてそのスペクトルが観測された。

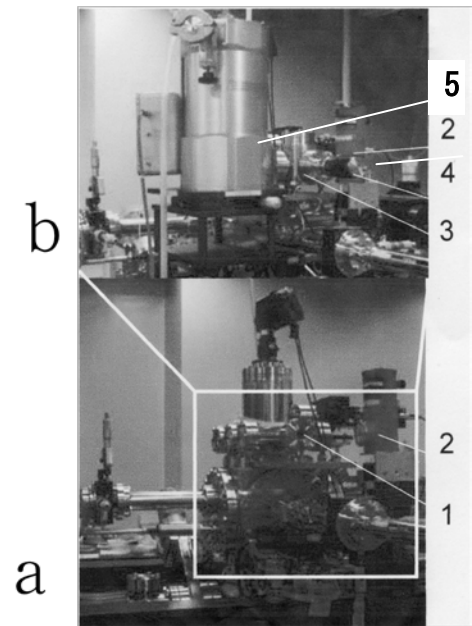


Fig.1 (a) Overall view of In- ultra-High-Vacuum Microscope(before upgrade construction) and 1(b) after upgrade. The number 1 is KRS-5 window for infrared light,2 is a MCT detector,3 is a switching mirror chamber, 4 is nob for switching mirror and 5 is a far- infrared detector (Bolometer).

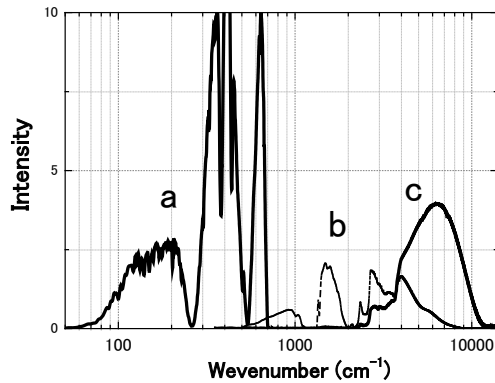


Fig.2 Raw data of spectral intensity in a terahertz (a), infrared (b) and near infrared region (c).

2. 1 常圧でのパイロクロア Ir 酸化物 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の物性とその電子状態

図2に、常圧で測定された $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のスペクトルの温度変化を示す。室温から 40K までの高温領域では 1000cm^{-1} 以下の低エネルギー側の反射率がほぼ 100%と高い反射率を示す金属状態から 500cm^{-1} 以下の低エネルギー側の反射率が減少する現象が見られたが、これはこの物質の絶縁体化に対応している。得られたスペクトルの特徴は以下である。

- ・スペクトルには電子による反射に加えてテラヘルツ領域に幾つかのスパイク状の鋭いピークが見られるが、これはこの物質の伝導体中の伝導電子密度が低いために電子による分極遮蔽力が弱いために現れたフォノンピークである。図3にこのフォノンピークエネルギーを温度に対してプロットすると、絶縁体相でこのエネルギーが低下するいわゆる「ソフト化」現象が起きていることが初めて観測された（物質のフォノンの振る舞いは降温により、高エネルギー側にシフトするのが普通である）。

- ・40K 以下の絶縁体への転移に対応してキャリア数の減少に対応して $1500\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 近傍に新しく形成されたエネルギーギャップ越しの電子励起に対応する新しいピークの成長が観測された。これは伝導電子密度が減少し、代わりに絶縁体状態のエネルギーギャップが形成されたことを示している。

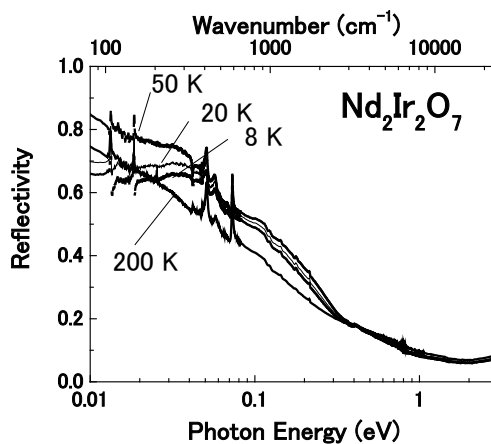


Fig.3 Temperature dependence of reflectivity of $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. Note to the abscissa in logarithmic scale.

2. 2 常圧でのパイロクロア Ir 酸化物 $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の物性とその電子状態

$\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の希土類元素 Nd を同じ希土類元素である Sm に置換した $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ についてもスペクトルの温度変化を測定したところ、そのスペクトルは Nd と同様の温度変化を示すことが分かった。これは Nd で観測されたスペクトル上の特色がこの物質群に共通に現られる物性に根ざしていることを示す。図4に、300Kで観測された Nd と Sm のスペクトルを比較して示す。破線で囲った低エネルギー側の数本はともに、希土類元素に関して正四面体構造のネットワークを形成している Nd (Sm) の骨格構造に基づくフォノンで、一方、実線で囲まれた高いエネルギー側のフォノンピークは Nd(Sm)-O-Nd(Sm)の角度と結合長の変化による振動によるものである。骨格構造に基づくフォノンピークの値は希土類元素を変えてもほとんど変わらず、一方、Nd(Sm)-O-Nd(Sm)の角度と結合長の変化によるフォノンピークは両物質で大きく異なる。この現象は、この物質群で起こる金属-絶縁体転移が希土類化合物に一般に見られる「ランタニド収縮」によるものでなく、希土類元素と酸素元素の間の結合角と結合長の変化が起源であることを示しているものと思われる。

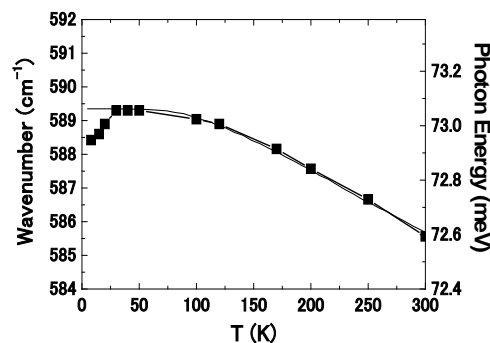


Fig.4 Temperature dependence of phonon peak energy at about 73 eV at 300K. Solid thin curve indicates the normal behavior of temperature dependence. The phonon modes corresponding to the change of the angle and the bond length of Nd(Sm)-O-Nd(Sm) structure was found to exhibit anomalous behavior due to the electronic phase transition.

2. 3 高圧での $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ スペクトルとその電子状態

2. 2の実験で得られた推論を確かめるため、圧力セルとしてダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下の顕微鏡分光実験を行い、 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のスペクトルの圧力変化を調べた結果を図5に示す。縦軸は室温で 600cm^{-1} に観測された Nd(Sm)-O-Nd(Sm)の角度と結合長の変化に関係したフォノンの観測されたピークエネルギー値、横軸は試料に印加した圧力で GPa 単位で示してある (1GPa は1万気圧に相当)。80K で実験を行ったところ、そのフォノンピークの値は加圧により単純に増加するのみで、この物質の絶縁体への相転移に特有のソフト化現象とキャリア減少に伴う 2000cm^{-1} 近傍の新しい電子遷移に対応するピークの成長が見られないことから、電子相転移に必要と予想される十分高い圧力まで加圧しても絶縁体に転移しないことが判明した。これはマクロ物性である電気抵抗測定で示唆されていた「この物質群の絶縁体化現象は降温による格子定数の減少である」というランタニド収縮を前提とした説明を覆すもので、Nd(Sm)-O-Nd(Sm)の角度角と結合長の変化が真の原因であると思われる。この考えは、例えば電子相転移に期待されるこの構造の微細な変化を検出するため、高輝度 X 線光源である SPring-8 を用いた注意深い X 線回折実験によ

り、低温に置ける絶縁体相への転移がパイロクロア構造の局所的な歪み (Nd(Sm)-O- Nd(Sm)の角度角と結合長の変化) であることを観測できれば、より明確になると期待される。

以上の結果は本研究により 10 万気圧までのテラヘルツ波顕微鏡実験を可能とした「テラヘルツ波顕微鏡」の開発とその利用研究により、初めて得られた知見であると思われる。

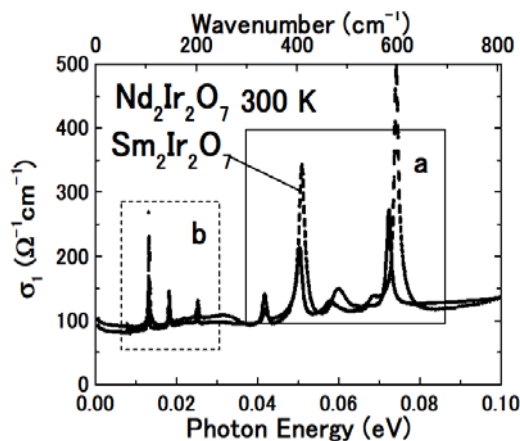


Fig.5 Phonon spectra of (a) $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ and (b) $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ at 300K. Solid square(a) indicates the phonon modes corresponding to the change of the angle and the bond length of Nd(Sm)-O-Nd(Sm) structure, and the dotted square (b) indicates the phonon modes due to the symmetric vibration mode of tetragon of Nd(Sm) elements.

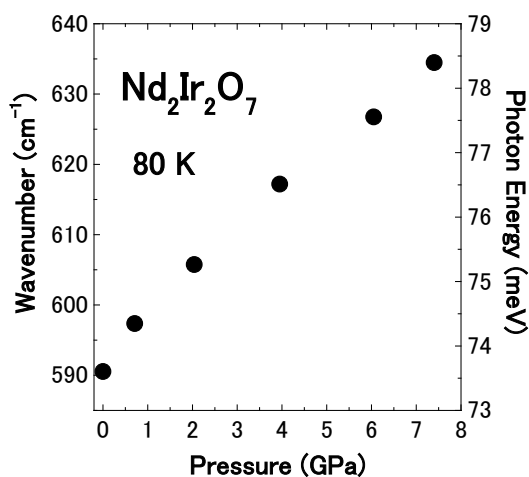


Fig.6 Change in the energy of phonon peak of $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ at 600cm^{-1} at 80 with pressures K.

研究発表

口頭発表

1. 難波孝夫、西山基次、正司康、入澤明典、松平和之；「Ir パイロクロア化合物の光学応答」；日本物理学会（岩手大学、2008年）
2. 難波孝夫、西山基次、正司康、入澤明典、松平和之；「圧力下赤外—遠赤外顕微分光法によるパイロクロア化合物の圧力応答とその電子状態」日本放射光学会（東京大学、2009年）
3. 入澤明典、島井幸太郎、飯塚健三、西山基次、難波孝夫、新高誠司、高木英典；「赤外顕微分光による LiV_2O_4 の低温高圧下での電荷秩序転移の観察」日本放射光学会（東京大学、2009年）
4. 岡村英一、北村領佑、宮田和明、石田聡、難波孝夫、松波雅治、落合明、小坂昌史、菅原仁、佐藤英行；「高圧赤外分光による Ce, Yb 化合物の電子状態研究」日本放射光学会 第 22 回年会（東京大学、2009年）
5. 西山基次、正司康、入澤明典、難波孝夫、松平和之；「Ir パイロクロア酸化物の光学応答」日本物理学会 第 64 回年次大会（立教大学、2009年）

誌上発表

1. Y.Taniguchi, A. Irizawa, K. Iizuka, K. Shimai, T. Nanba and M. Matsunami ; “Pressure induced heavy electron states in TmTe”, *Infrared Physics & Technology* **51** , 438-439(2008).
2. K. Shimai, A. Irizawa, K. Sato, K. Iizuka, M. Nishiyama, T. Nanba, S. Niitaka and H. Takagi ; “Study of optical response of spinel oxide by utilizing IR- THz spectromicroscopy”, *Infrared Physics & Technology* **51**,468-469(2008).
3. A. Irizawa, K. Shimai, K. Sato, M. Kobayashi, T. Murakami, H. Okamura, T. Nanba and M. Matsunami ; “Pressure effect on Pr-based Skutterudite compounds”, *J. Phys. Soc. Jpn.***77**,Suppl.A,214-215(2008).
4. 難波孝夫；「放射光を光源とした顕微遠赤外分光」，技術情報協会、顕微赤外・顕微ラマン分光法の基礎と応用，第7章 第2節、395-403 (2008).