

4 時間領域分光法システム

4 Time-Domain Spectroscopic System

4-1 超広帯域テラヘルツ波時間領域分光システム

4-1 Broadband Terahertz Time-Domain Spectroscopic System

齋藤伸吾 阪井清美

SAITO Shingo and SAKAI Kiyomi

要旨

近年精力的に開発されているテラヘルツ波時間領域分光法は、これまでにテラヘルツ波帯の分光測定に使用されてきたフーリエ分光法と比較して、数々の特徴的な点がある。しかし、測定帯域の上限が数テラヘルツに限られていることが不利な点であった。この限界を打破することを目的に研究を進めてきた。

一連の研究を基に、チタンサファイアをレーザー媒質とする超短パルスレーザーを励起光源とし、光伝導アンテナをテラヘルツ波発生源、検出器とした分光システムを開発した。測定系は、水蒸気によるテラヘルツ波の吸収を防ぐために窒素ガスによる置換を可能とした気密箱中に制作し、検出帯域は 0.1~15 THz を達成した。

It is accepted now that the terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) has many advantages over the traditional spectroscopy. But one weak point is that the frequency range which the THz-TDS covers has been limited to less than several THz. In order to extend this limitation to higher frequencies, we have developed a broadband THz-TDS system based on our series of researches.

The system consists of a ML Ti:Sapphire ultra short pulse laser as an excitation light source and photoconductive antennas as terahertz radiation emitter and detector. The system is designed so as to cover 0.1~15 THz and the spectrometer is enclosed in a vacuum-tight box, which is purged with nitrogen gas. It has a revolving sample stage and it can be controlled automatically.

[キーワード]

テラヘルツ波, 超短パルスレーザー, 光伝導アンテナ, 超広帯域, 電磁波形状
THz wave, Ultra short pulse laser, Photo-conductive antenna, Ultrabroad band,
Electromagnetic waveform

1 まえがき

光と電波の間に位置し、約 0.1~10 THz ($T = 10^{12}$) の周波数帯の電磁波は長い間未開拓領域とされ、物理、化学や天文学分野の一部の研究者が利用する帯域であった。しかし、近年、レーザー技術及び半導体結晶、デバイス作成技術等の進展に

より、研究の裾野が広がり、テラヘルツ波と呼ばれ精力的な研究開発が進められている[1]。

テラヘルツ波帯のエネルギー領域には、気体、液体の分子振動や固体中のフォノン、マグノン、プラズモン等の素励起が存在し、特徴的な吸収構造を示す。そのため、この帯域は「指紋領域」とも呼ばれ、分光分析のための帯域としての利活用が

期待されている。具体的な応用の対象として電子材料、新奇物質の分析、バイオ・医療への応用、医薬品の製品検査、食品品質管理、大気監視、セキュリティ応用と広い範囲の対象が挙げられる[2]–[8]。

しかし、上記テラヘルツ帯近傍にも物質固有の吸収帯が存在し、分光分析の立場からするとこの肥沃な帯域を無視するわけにはいかない。

本稿では、テラヘルツ帯分光の歴史に触れた後、1989年に関西先端研究センター(当時の名称、現在は未来 ICT 研究センター)が開設されて以来行われてきたテラヘルツ波に関する研究開発のうち、光伝導アンテナを用いた超広帯域テラヘルツ波発生検出に関する技術開発について説明し、その成果の一つとして制作された広帯域テラヘルツ波分光システムについて述べることにする。

2 テラヘルツ分光の歴史

テラヘルツ波帯の分光分析には初期にはプリズム・回折格子を使用する分光法が用いられた。その後、コンピューターの発展に伴い、テラヘルツ波帯でもフーリエ干渉計(FT-FIR: Fourier transform far-infrared spectrometer)が使用されるようになった。しかし、低周波帯又は高感度の検出にはボロメーターをはじめとする液体ヘリウムを冷媒とした検出器が用いられ続け、取扱い上の困難があった。このような状況から強力かつ室温で使用可能なテラヘルツ波の発生、検出方法の開発が切望されていた。

近年になって、チタンイオンをドープしたサファイア結晶をレーザー媒質とするチタンサファイアレーザー(Ti:S laser)が超短パルスレーザーとして動作することが報告されたことをきっかけとして超短パルスレーザーの利活用の範囲が広がったことや、比較的小型で大出力が得られるパルスレーザーの開発が進んだこと、そして、光伝導アンテナの基板材料として使用される半導体の作成技術の発展や、非線形結晶の育成技術及び新規非線形結晶の探索が進められた結果、新たな手法によるテラヘルツ波発生、検出法の研究開発が急速に進展した[1]。

特に、超短パルスレーザーを用いてコヒーレントに発生したテラヘルツ波の電場形状、すなわち

振幅の大きさとその正負をサンプリング検出する方法は、テラヘルツ技術にとって新たな波となった。それまで遠赤外線領域と呼ばれていた帯域がテラヘルツ波帯と新たな呼称が付けられたほどである。このようにして測定されたテラヘルツ波の電場形状をフーリエ変換することでテラヘルツ波のスペクトルを得ることができる。このようにしてスペクトルを求める測定法を THz-TDS (Terahertz Time-Domain Spectroscopy)と呼んでいる。THz-TDS の適用は広範囲にわたり、例えば、超伝導体、固体中の素励起、イメージング、DNA、薄膜、THz トモグラフィー等が行われている。

THz-TDS でのテラヘルツ波の発生には、光伝導アンテナや非線形結晶が用いられることが多く、半導体表面や超伝導体等も特色ある発生源になることが報告されている。光伝導アンテナや半導体表面の場合、光励起電荷の時間微分がテラヘルツ波の電場形状を決めることになる。一方、非線形結晶では EO 効果(電気光学効果)を用いた光整流がテラヘルツ波の発生機構となる。また、コヒーレントに発生したテラヘルツ波の形状を検出することにも光伝導アンテナや非線形結晶が用いられる。前者の場合、低温成長ガリウム砒素(LT-GaAs)又は LTG-GaAs、low-temperature-grown GaAs)等の半導体基板上に金属蒸着等で電気伝送線路と、光スイッチとして動作する微小ギャップを制作したものを使用する。半導体基板材料のバンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーを持つ超短パルスレーザーからのパルス光をゲートとして微小ギャップに入射することにより微小ギャップ間に電荷が生成し、アンテナとして動作する。そこにテラヘルツ波が入射し電荷を加速することで電流が流れる。この電流を検出することによってテラヘルツ波形状を知ることができる。光伝導アンテナ検出において電流の積分平均値 $I(\tau)$ は電磁波の振幅強度 $E(t)$ と電荷密度 $n(t)$ の時間積分となり、以下のように表される。

$$I(\tau) \propto \int E(t) n(\tau-t) dt \quad (1)$$

ここで τ は、テラヘルツ波と光励起電荷を生成するゲート光との入射時間差である。一方、後者の場合、ZnTe 結晶等の EO 効果を利用した方法であり、テラヘルツ波の電場によって生成した複

屈折率変化を、その結晶を通過するパルス光の偏光方向の変化を通じて検出する。どちらの方法もテラヘルツ波の周期よりも短いパルス幅の光が必要である。

このような THz-TDS 測定法は従来用いられてきた FT-FIR と比べて以下のような利点が挙げられる。

- (1) 分光分析において物質の複素誘電率を知ることは重要である。通常の FT-FIR 測定のような方法ではパワースペクトルについての情報しか得ることができず、クラマース・クロニツヒ変換と呼ばれるある種の仮定と複雑な計算を経て複素誘電率を求めることになる。一方、THz-TDS 測定では電磁波形状からパワースペクトルのみならず位相情報をも直接的に求めることができる。
- (2) 超短パルス光で発生したテラヘルツ波の電場振幅の尖頭値は、熱励起によって発生するノイズに比べて十分大きいので、常温動作でも高い信号雑音比 (SNR) を得ることができる。
- (3) 検出器には液体ヘリウムのような寒剤を使用する必要がなく、取扱いが簡便となる。
- (4) THz-TDS 測定は、ボロメーターを用いた検出法に比べてダイナミックレンジが広く、より正確な光学応答測定を可能とする。
- (5) 短パルスの発生したテラヘルツ波は、多層膜構造を有する物質での多重反射構造を解析することが可能とし、各膜の特性を非破壊で測定することができる。

光伝導アンテナをテラヘルツ波発生・検出素子に用いた THz-TDS 測定装置の例を図 1 に示す。

高抵抗シリコンを半球型に加工したレンズを発生及び検出アンテナに取り付けて、大気又は真空とアンテナ基板の境界での反射を低減し、テラヘルツ波信号強度を稼いでいる。しかし、アンテナ基板には材料固有の格子振動が存在し、この振動エネルギー近傍で屈折率が大きく変動し、その結果、テラヘルツ波の反射が強くなりすぎてしまい、その帯域のテラヘルツ波の検出に困難を来す。この帯域は Reststrahlen バンドと呼ばれ、大体 5~10 THz に位置する。

上記の理由等によって、これまで行われてきた多くの THz-TDS 測定は、3 THz 以下の測定に限られており、測定帯域の拡張が望まれていた。

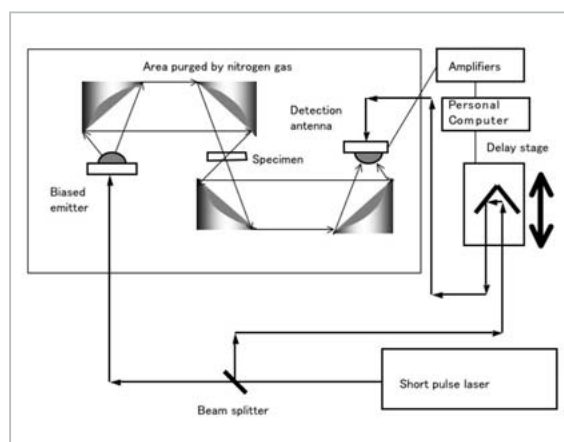


図 1 THz-TDS 測定装置の例

これに対して、幾つかの研究グループが広帯域 THz-TDS 測定技術開発を行った [9][10]。光伝導アンテナの検出帯域はそれほど広いものとは考えられておらず、もっぱら非線形結晶を用いた方法の開発が進められていた。非線形結晶による EO 効果を用いてテラヘルツ波の実時間形状を検出する場合、検出強度を稼ぐためにはプローブ光とテラヘルツ波の結晶中の速度を一致させる位相整合条件と呼ばれる条件を満たすことが必要である。特に広帯域検出、本研究開発で必要とした高周波側への検出帯域拡張の場合、非線形結晶を薄くすることで位相整合条件を満たす必要がある。一般に EO 結晶として用いられる ZnTe 結晶は厚さ 1 mm 程度のものが使用される。特に広帯域発生検出を目的とした場合、発生においては光整流効果による広帯域発生を行うことを目的に、また検出においてはゲート幅を短くすることを目的に超短パルスレーザーを使用する必要がある。さらに、位相整合条件を満たすために非常に薄い結晶を使用する必要があり、数十 μm 程度の厚さのものが使用されることもあり、注意深い取扱いが必要とされた。しかし、依然として Reststrahlen バンドによる不感帯がスペクトル上に広く存在していた。さらに、薄結晶を用いることから電場実時間形状に反射構造が乗ってしまうため、スペクトル分解能への影響が懸念されていた。しかし、光伝導アンテナにおいても当時の通信総合研究所 関西先端研究センターで行われた一連の研究がある [11]。ここでも超短パルスレーザーを使用することは必要であるが、光伝導アンテナ基板によるテラヘルツ波の影響を軽減するために発生、検出アンテナ

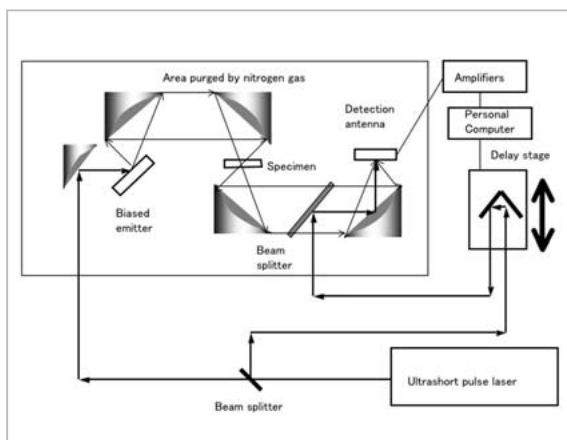


図2 広帯域 THz-TDS 測定装置



図3 広帯域 THz-TDS 測定装置の外観

の空間的配置を見直し、変更することで広帯域検出が可能であることを実験的に示した。その後、超短パルスレーザーや光学系の最適化によって100 THzに達する超広帯域検出が可能であることが示され、今もなお、超々広帯域検出のための研究開発が進められている。図2に広帯域化を行ったTHz-TDS測定系の一例を示す。

3 広帯域テラヘルツ波時間領域分光システムの開発

上記の研究成果を基に研究成果支援制度によって制作した広帯域テラヘルツ波時間領域分光システムの外観を図3に示す。詳細は以下のとおりである。10フェムト秒(フェムト、 $f=10^{-15}$ 、この時間に光は $3\mu\text{m}$ しか進めない。)のパルス幅の光を発生するモードロックTi:Sレーザーをテラヘルツ波の発生、検出のための励起光源として用いた(パルスレーザーの繰り返し周波数は約78 MHz、レーザー光の中心波長は800 nm(375 THzに相当する)、平均出力は約450 mWであった)。このレーザーから出力されたパルス光を二つに分け、一つはバイアスを印加した光伝導アンテナに照射することでテラヘルツ波を発生させる。もう一方は別な検出用に用いる光伝導アンテナに照射することでゲート光として用いて、テラヘルツ波をサンプリング測定する。テラヘルツ波とゲート光が同時にアンテナに入射することによって発生する微弱電流はプリアンプで増幅された後、ロックインアンプで検出される。超短パルス光はビームスプリッターやレンズのような分散媒質を通過する

だけでパルス幅が延びてしまうことが知られている。このことは広帯域検出のためのゲート光としては望ましくない。そのため、透過媒質を極力減らすような光学配置にし、さらに、分散補償光学系を導入することでゲート光のパルス幅の伸びを押しこんでいる。また、水蒸気等の気体の影響を減らすため、光学系は窒素ガスによる置換を可能とした気密箱中に配置した。このように広帯域検出のための条件を整えて広帯域分光システムを制作した。これまでの我々のトップデータは最大で100 THzを検出したものであるが、連続的かつ装置の組替えをせずに測定を行える帯域をカバーすることとして、0.1~15 THzを検出帯域とした。SNRは約1000:1である。

プレリミナリーなデータではあるが、この分光装置を用いて測定した空気によるテラヘルツ波の透過スペクトルを図4に示す。約80 cmの厚さの空気である。非常に多くの吸収線が存在することが分かるが、吸収線がまばらなところも散見される。テラヘルツ波は伝搬しない、というわけではないことがお分かりいただけると思う。

さらに、エタノールを気密箱中に蒸発させることでエタノールガスの透過特性も測定した。その結果を図5に示す。6 THz付近に幅の広い吸収帯があることが分かる。正確なエタノールガスの濃度は得られていないために直接的な比較はできないが、過去にフーリエ干渉計で測定された結果^[12]と定性的に一致している。

このように、光伝導アンテナを用いた超広帯域テラヘルツ波発生・検出に関する技術開発を基に制作された広帯域テラヘルツ波分光システムはね

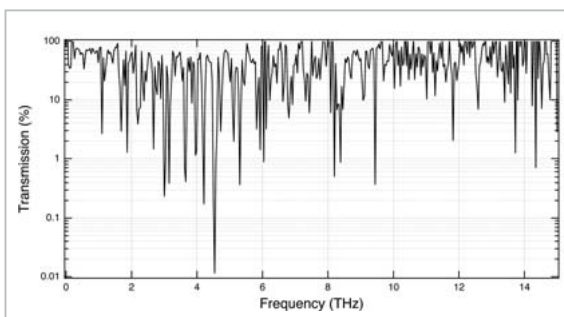


図4 光路長約 80 cm の大気の透過スペクトル

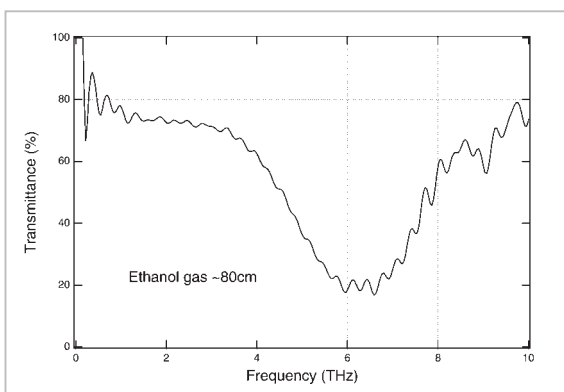


図5 光路長約 80 cm のエタノールガスの透過スペクトル

らいどおり広帯域の分光測定に有効であることが示された。本稿では説明できなかった、広いダイナミックレンジを生かした物質測定も進行中であり、分光分析のための新しいツールとして利活用が進んでいることも申し添えたい。

4 むすび

本文では、テラヘルツ波による分光測定 of 歴史について述べ、さらに広帯域測定の必要性に触れた。そして、関西先端研究センターでの長年の研究成果を基に制作した広帯域テラヘルツ波時間領域分光システムの開発と、それによって測定されたテラヘルツ波帯の透過特性データについて一部を紹介した。

本研究は、専攻研究員東海林篤博士、河野俊介博士、大阪府立大学理学研究院溝口幸司教授、大阪大学大学院基礎工学研究科芦田昌明准教授、大学院生土井厚志氏、下里弘氏等の協力で進められた。ここに深く感謝する。

参考文献

- 1 B. Ferguson, and X. C. Zhang, "Materials for terahertz science and technology", Nature Materials, Vol.1, pp.26-33, Sep. 2002.
K. Sakai (Ed.), Terahertz Optoelectronics, Heidelberg: Springer Berlin, 2005.
- 2 D. H. Auston, K. P. Cheung, and P. R. Smith, "Picosecond photoconducting Hertzian dipoles", Appl. Phys. Lett. Vol.45, pp.284-286, Aug. 1984.
- 3 R. A. Kaindl, M. A. Carnahan, J. Orenstein, and D. S. Chemla, "Far-Infrared Optical Conductivity Gap in Superconducting MgB₂ Films", Phys. Rev. Lett., Vol.88, pp.027003-1-3, Jan. 2002.
- 4 R. Huber, B. A. Schmid, Y. R. Shen, D. S. Chemla, and Robert A. Kaindl, "Stimulated Terahertz Emission from Intraexcitonic Transitions in Cu₂O", Phys. Rev. Lett., Vol.96, pp.017402-1-4, Jan. 2006.
- 5 B. B. Hu and M. C. Nuss, "Imaging with terahertz waves", Optics Letters, Vol.20, No.16, pp.1716-1718, Aug. 1995.
Z. Jiang, X. G. Xu, X.-C. Zhang, "Improvement of terahertz imaging with a dynamic subtraction technique", Applied Optics, Vol.39, pp.2982-2987, Jun. 2000.
- 6 M. Brucherseifer, M. Nagel, P. H. Bolivar, H. Kurz, A. Bosserhoff, and R. Büttner, "Label-free probing of the binding state of DNA by time-domain terahertz sensing", Appl. Phys. Lett. Vol.77, pp.4049-4052, Dec. 2000.
- 7 Z. Jiang, Ming Li, and X.-C. Zhang, "Dielectric constant measurement of thin films by differential time-domain spectroscopy", Appl. Phys. Lett. Vol.76, pp.3221-3223, May 2000.

- 8 B. Ferguson, S. Wang, D. Gray, D. Abbott, and X.-C. Zhang, "T-ray computed tomography", Optics Letters, Vol.27, pp.1312-1314, Aug. 2002.
- 9 C. Kübler, R. Huber, S. Tübel, and A. Leitenstorfer, "Ultrabroadband detection of multi-terahertz field transients with GaSe electro-optic sensors: Approaching the near infrared", Appl. Phys. Lett. Vol.85, pp.3360-3362, Oct. 2004.
R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, and A. Leitenstorfer, "How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electron-hole plasma", Nature Vol.414, pp.286-289, 2001.
- 10 Y. C. Shen, P. C. Upadhyaya, E. H. Linfield, H. E. Beere, and A. G. Davies, "Ultrabroadband terahertz radiation from low-temperature-grown GaAs photoconductive emitters", Appl. Phys. Lett. Vol.83, pp.3117-3119, Oct. 2003.
Y. C. Shen, P. C. Upadhyaya, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, I. S. Gregory, C. Baker, W. R. Tribe, and M. J. Evans, "Generation and detection of ultrabroadband terahertz radiation using photoconductive emitters and receivers", Appl. Phys. Lett. Vol.85, pp.164-166, Jul. 2004.
- 11 S. Kono, M. Tani, P. Gu, and K. Sakai, "Detection of up to 20 THz with a low-temperature-grown GaAs photoconductive antenna gated with 15 fs light pulses", Appl. Phys. Lett. Vol.77, pp.4104-4106, Dec. 2000.
S. Kono, M. Tani, and K. Sakai, "Ultrabroadband photoconductive detection: Comparison with free-space electro-optic sampling", Appl. Phys. Lett. Vol.79, pp.898-900, Oct. 2001.
S. Kono, M. Tani, and K. Sakai, "Coherent detection of mid-infrared radiation up to 60 THz with an LT-GaAs photoconductive antenna", IEEE Proceedings-Optoelectronics, Vol.149, pp.105-109, 2002.
H. Shimosato, S. Saito, M. Ashida, T. Itoh, and K. Sakai, Ultrafast Optics, Springer series in Optical Sciences 132, pp.317-323, 2007.
- 12 J. R. Durig and R. A. Larsen, "Torsional vibrations and barriers to internal rotation for ethanol and 2,2,2-trifluoroethanol", J. Molecular Structure, Vol.238, pp.195-222, 1989.



さいとう しんご
齋藤伸吾

新世代ネットワーク研究センター光波
量子・ミリ波 ICT グループ主任研究員
博士（理学）
テラヘルツ波による分光



さかい きよみ
阪井清美

新世代ネットワーク研究センター光波
量子・ミリ波 ICT グループ客員研究員
工学博士
テラヘルツ波による分光