

これまで我々が進めてきたテラヘルツ波時間領域分光法による物性測定と観測領域を広げる試みについて紹介する。テラテク通信のこれまでの記事ではテラヘルツ技術の解説や紹介が多かった印象があり、本稿では物性物理への適用について最初に紹介し、後半で広帯域化の技術的な側面に触れる。

物性物理学におけるテラヘルツ技術の位置づけであるが、出力の高強度化によって、物性の観測だけでなく、その制御も視野に入れて大きく広がりを見せている<sup>1-4)</sup>が、ここでは分光実験によって物性を評価した結果を紹介する。その場合のテラヘルツ波時間領域分光法の特徴は、(A)可視-近赤外域に比べて周波数が低いことから電気伝導に直接関係する光学伝導度の測定が可能であること、(B)電場の時間応答が得られることから光学伝導度や誘電率といった応答関数の実部と虚部が同時に分かること、(C)時間幅がピコ秒程度のパルス電磁波を使うことから高い時間分解能をもってキャリアなどの振る舞いの時間変化を追跡できること、などである。

(A)については、電極付けなしに伝導特性を評価することができるのが大きな利点である。電極の善し悪しによらず、また、そもそも電極付けが困難な微小な物質の伝導特性を調べるのに威力を発揮する。以下では、物性物理の中心課題である相転移が伝導現象に顔を出す例、金属-絶縁体転移について紹介する。その舞台となる物質は、強相関電子系の代表例である遷移金属酸化物である。こうした物質系は、物質の性質を特徴付けるパラメータ、例えば、(物質を構成する各原子が存在するサイトを電子が遍歴

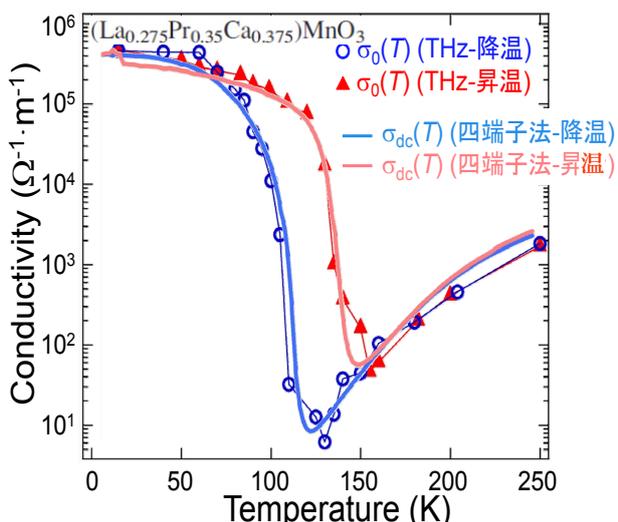


図1 電気伝導度の温度変化  $\sigma_0$ はTHz分光で求めた直流伝導度で、○は降溫時▲は昇溫時の結果、 $\sigma_{dc}$ は四端子法で計測した直流伝導度で、青太線は降溫時、赤太線は昇溫時のデータを示す。

する程度を示す) トランスファーエネルギーと(同一サイトに電子が2つ収容されたときに生じる反発エネルギーで、電子が物質内を遍歴することを阻害し、局在化をもたらす) 電子相関エネルギーが拮抗し、温度や磁場などの環境を少し変化させるだけで、金属-絶縁体転移が生じる。転移の際、桁違いに大きな伝導度の変化が生じることから盛んに研究されており、応用に関しても、スイッチ、メモリーやセンサーへの適用が期待されている。我々は強相関電子系の代表例であるマンガン

酸化物  $(La,Pr,Ca)MnO_3$  薄膜において、図1に示すように金属状態と絶縁体状態を跨いだ伝導変化を捉えることに成功した<sup>5)</sup>。低温における金属状態から100 K付近以上で絶縁体状態へ転移する途中では、金属ドメインと絶縁体ドメインが共存しているため、その共存状態を反映して抵抗値が数桁変化している。また、降溫と昇溫で振る舞い

が異なるヒステリシスが見られる。電極による直流伝導度  $\sigma_{dc}$  とテラヘルツ波の透過測定から得られた光学伝導度  $\sigma(\omega)$  で  $\omega \rightarrow 0$  に外挿した値  $\sigma_0$  はよく一致しており、測定手法を確立できた。なお、詳細は省略するが、複素光学伝導度スペクトルが得られることに、特徴(B)を使っている<sup>3)</sup>。現在は電極付けが困難なナノ構造物質などの伝導特性評価への適用を試みている。

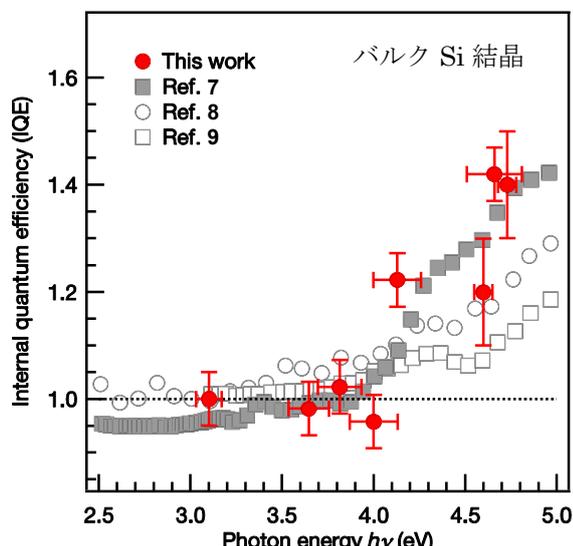


図2 内部量子効率(1つの入射光子に対して何個の電子・正孔ペアが生成するか)の励起光エネルギー依存性。電極による光伝導測定これまでの文献値も示す。

違によるキャリアの時間応答の違いを見出す一方、光照射直後では生成されたキャリア数は試料依存性を示さないことを見出した。これにより、電極から電流が取り出される効率とは異なる、原理的な光電変換の効率の最大値が推測できることになる(図2のRef.7-9のデータが一致しないように、電極による光伝導測定は試料依存性が大きい)。また、図2に示すように、光子エネルギーが閾値(この場合は4 eV)を超えると、キャリアの生成効率が1を超える、いわゆるキャリア増殖が生じていることも確認した。この結果は、電極や構造等に細心の注意を払った光伝導測定結果<sup>7)</sup>とほぼ一致しており、測定手法の確立ができたものと考えられる。今後、ナノ構造の光電変換効率を明らかにしていく予定である。

ここまではテラヘルツ帯の光学伝導度の測定から、直流伝導度の評価やキャリアの時間応答を調べた結果を紹介した。時間領域分光法による観測領域の高帯域化によって格子振動(フォノン)やバンド端付近の応答を同時に測定できれば、電子と格子の相互作用や電子励起とキャリア応答の関係などを明らかにできる。そうした研究には、従来の数百 GHz から数 THz までをカバーする時間領域分光法のさらなる広帯域化が必要である。以下では、広帯域化の現状について、以前テラテク通信で紹介した取り組み<sup>10)</sup>のその後の進展について簡単に報告させて頂く。

発生・検出に用いるレーザーのパルス幅が狭いほど広帯域化には有利であるため<sup>3,4)</sup>、以前の10 fs から5 fs に狭窄化されたチタンサファイアレーザーを使った。そして、発生に光学非線形性の大きな有機結晶 DAST を<sup>11)</sup>、検出には以前と同様の光伝導アンテナを用いた結果が図3である<sup>12,13)</sup>。時間応答

一方、先に述べた特徴(C)を活かすと、光を照射して生成された電子や正孔が時間経過と共にどのような振る舞いを示すかを追跡できる。その時間分解能はピコ秒程度以下であり、エレクトロニクスを使う手法よりも格段に優れている。これを利用して、太陽光発電の高効率化を調べた結果を報告する<sup>6)</sup>。通常は材料に電極を取り付けて光伝導測定が行われるが、先の例と同様、伝導測定はテラヘルツ波時間領域分光を用い、励起光としてはフェムト秒パルスを使うと、励起光照射から時間を遅らせてテラヘルツ波を入射させる(いわゆる光ポンプ-テラヘルツ分光)手法で、キャリアの時間変化を追跡できる。我々は最もよく知られた材料であるバルク Si を取り上げ、その表面処理の相

を示す(a)では複雑な信号波形になっているものの、数 fs の周期の信号が観測できており、そのフーリエ変換(b)が示す通り、アンテナを用いた検出で 190 THz 付近まで観測できている。(なお、発生した赤外光の最大周波数が 200 THz 以上まで及んでいることは確かめている。) テラヘルツ波時間領域分光法としては世界最高帯域であって光通信波長に肉薄することができており、実用化が期待されているテラヘルツ通信と現代のインターネット社会を支えている光通信をつなぐことができる技術であると考えている。

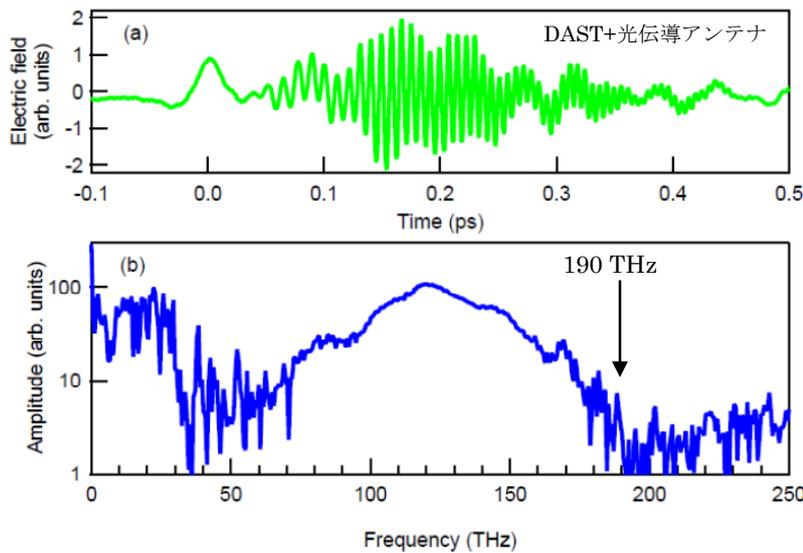


図 3 (a) 5 fs レーザーと DAST 及び光伝導アンテナを組み合わせ得た電場の時間応答の例 (b) (a)のフーリエ変換振幅スペクトル

一方、ここ数年で、空気プラズマを用いた発生・検出が急速に進展した。この場合、繰り返しが 1 kHz 程度の高強度レーザーを用いる必要があるが、半導体や有機結晶などを使う方法と比べて、それらの格子振動等の吸収の影響を受けないため、不感帯がない真の広帯域化が実現できる。我々は近赤外レーザーの超短パルス化でよく用いられるホローファイバーを使って、強度が mJ 程度で中心波長 800 nm のパルス光(とその二倍高調波)を空気に集光することで 200 THz に至る広帯域発生<sup>14)</sup>と、それを空気で検出する ABCD と呼ばれる手法で 150 THz まで電場検出することに成功した<sup>15)</sup>。他の手法も含めた広帯域化の現状を表 1 にまとめる。詳細は Ref. 15 を参照頂きたい。これらの結果を外挿して考えると、例えば 5 fs レーザーを使って空気プラズマで電磁波を発生すれば、400 THz、波長にして 775 nm の可視域に至るまでカバーできることになる。今日、3 fs を切るパルスの発生は可能であり、単純計算では 465 nm を切る波長、すなわち可視全域のカバーも不可能ではないと考えられる。可視域での分光との融合も将来的には可能となるであろう。

表 1 広帯域化の現状 帯域の欄の括弧内は、時間領域分光しない場合の発生周波数の最大値を示す。また、そのデータを示した文献は、文献欄の括弧内に示す。

発生源	検出器	帯域 (THz)	パルス幅(fs)	文献
GaSe (厚さ 30 μm)	ZnTe (厚さ 10 μm)	100	10	16
光伝導アンテナ	光伝導アンテナ	25	10	17
GaSe (厚さ 30 μm)	光伝導アンテナ	100	10	17
DAST (厚さ 150 μm)	光伝導アンテナ	190 (200)	5	13 (11)
空気プラズマ	空気プラズマ	150 (200)	10	15 (14)

本稿に関する主たる共同研究者は、物性測定に関しては永井正也阪大准教授、広帯域化に関しては松原英一大阪歯科大講師及び片山郁史横浜国大准教授である。また、酸化物薄膜の研究は阪大産研の田中秀和教授と服部梓助教らとの、Siの光電変換の研究は京大化研の金光義彦教授らとの共同研究である。最後に、折に触れてご激励頂いた阪井清美元会長、故萩行正憲前会長らテラヘルツテクノロジーフォーラムの先生方に心から感謝する。

## 参考文献

1. 永井正也、テラテク通信 Vol. **5**, No.2 (2007).
2. I. Katayama, H. Aoki, J. Takeda, H. Shimosato, M. Ashida, R. Kinjo, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Nagai and K. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **108**, 097401 (2012).
3. I. Katayama and M. Ashida, *Frontiers in Optical Methods: Nano-Characterization and Coherent Control*, (K. Shudo, I. Katayama and S. Ohno (Eds.)), Springer Series in Optical Sciences Volume 180, 167, Springer (2013).
4. 芦田昌明、光科学の世界 (大阪大学光科学センター 編集) 4.3, 朝倉書店 (2014).
5. T. V. A. Nguyen, A. N. Hattori, M. Nagai, T. Nakamura, K. Fujiwara, M. Ashida and H. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **105**, 023502 (2014).
6. G. Yamashita, E. Matsubara, M. Nagai, Y. Kanemitsu and M. Ashida, Appl. Phys. Lett. **105**, 231118 (2014).
7. M. Wolf, R. Brendel, J. H. Werner, and H. J. Queisser, J. Appl. Phys. **83**, 4213 (1998).
8. O. Christensen, J. Appl. Phys. **47**, 689 (1976).
9. F. J. Wilkinson, A. J. D. Farmer, and J. Geist, J. Appl. Phys. **54**, 1172 (1983).
10. 芦田昌明、テラテク通信 Vol. **4**, No.1 (2006).
11. I. Katayama, R. Akai, M. Bito, H. Shimosato, K. Miyamoto, H. Ito and M. Ashida, Appl. Phys. Lett. **97**, 021105 (2010).
12. I. Katayama, R. Akai, M. Bito, E. Matsubara and M. Ashida, Optics Express, **21**, 16248 (2013).
13. M. Ashida, E. Matsubara and I. Katayama, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol. 8964, (2014).
14. E. Matsubara, M. Nagai and M. Ashida, Appl. Phys. Lett. **101**, 011105 (2012).
15. E. Matsubara, M. Nagai and M. Ashida, J. Opt. Soc. Am. B, **30**, 1627-1630 (2013).
16. R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, and A. Leitenstorfer: Nature, **414**, 286 (2001).
17. M. Ashida, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8221 (2008).