

第1分科会

「テラヘルツ電磁波の発生・検出とその応用」

谷正彦（大阪大学レーザーエネルギー学研究センター 助教授）

E-mail: tani@ile.osaka-u.ac.jp

目次

第1章 序論

1.1 はじめに

1.2 THz 帯での光源（発振器）及び検出器の概略

第2章 レーザー励起による THz 電磁波発生・検出原理

2.1 光伝導アンテナによる発生と検出

2.2 非線形光学結晶による発生と検出

2.3 光パラメトリック発生・発振

2.4 半導体・超伝導体からの THz 電磁波放射

2.5 光混合法による連続波発生

第3章 テラヘルツ電磁波の分光応用

3.1 テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)

3.2 気体分子

3.3 固体

3.4 液体・溶液

3.5 生体関連分子

第4章 各種計測応用

4.1 イメージング応用

4.2 危険物の探知

4.3 結晶多形

第5章 おわりに

さらに深く勉強するために（参考文献）

第1章 序論

1.1 はじめに

電磁波を利用する上で未開拓と言われていた周波数帯が2つある。ひとつは紫外とX線の間の深紫外領域で、もうひとつは電波と赤外の間のテラヘルツ領域（遠赤外域と言ってもよい）である。本テキストでは後者の領域の電磁波，すなわちテラヘルツ電磁波による分光・計測技術およびその応用について解説する。いわゆるテラヘルツ(Terahertz, THz)電磁波と呼ばれる電磁波の周波数定義は研究者によってばらつきがあるが本テキストでは，ミリ波，サブミリ波，遠赤外を含む30GHz～12THzの領域をテラヘルツ電磁波領域(THz帯)と呼ぶことにする。表1.1.1にそれぞれの領域の周波数と波長の関係を示す。

表 1.1.1 波長または周波数領域の分類

領域	分類	波長	周波数(Hz)	周波数(cm^{-1})
赤外	近赤外	0.75 μm ~2.5 μm	400~120 THz	13,333~4,000 cm^{-1}
	中赤外	2.5 μm ~25 μm	120~12 THz	4,000~400 cm^{-1}
	遠赤外 (サブミリ波)	25 μm ~1 mm (0.1~1 mm)	12 ~ 0.3 THz (3 ~ 0.3 THz)	400~10 cm^{-1} (100 ~ 10 cm^{-1})
マイクロ波	ミリ波	1~10 mm	300 ~ 30 GHz	100 ~ 10 cm^{-1}

まず関係する単位について述べておくと1 THzは 10^{12} Hzであり，その周期は1ピコ秒(= 10^{-12} 秒)である。したがって自由空間での1THzの電磁波の波長は300 μm である。分光関係の研究者は周波数Hzの代わりに波長の逆数である cm^{-1} （カイザーと読む）という単位をよく使う（波数の意味で用いられることもあるが，ここでは周波数の単位として扱う）。1THzは 33.3cm^{-1} に対応している。また，1THzを光子エネルギー $h\nu$ に換算すると約4.1meVに対応し，kT(kはボルツマン係数)により温度に換算すると48Kに対応する。たとえば可視光の500nmの光子は約2.5eVに対応していることを考えると，テラヘルツ電磁波の光子は可視光や近赤外光より2桁ほどエネルギーが低いことが分かる。したがってテラヘルツ電磁波はエネルギーの低い素励起をプローブするのに適しているといえる。

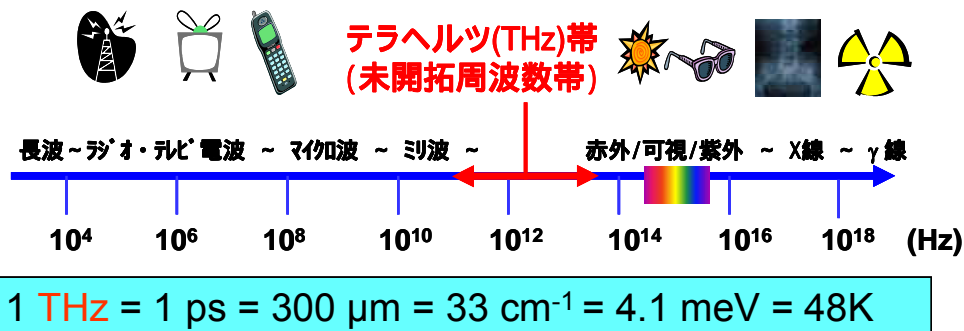


図 1.1.1 電磁波の周波数スケールにおけるテラヘルツ帯，および関連する単位。

テラヘルツ領域がこれまで未開拓であったのは，テラヘルツ領域の電磁波を発生し，検出するのが容易ではなかったことが大きな原因である。その理由としては

- (ア) 発振器・検出器の極低温動作：テラヘルツ電磁波の光子エネルギーが低いため，高感度で検出するためには一般に検出器を冷やし，検出器そのものによる熱輻射を抑える必要がある。またテラヘルツ帯でレーザー発振を得るためには，ゲイン媒質を液体ヘリウム温度近くまで冷却する必要がある（でないと，熱励起されるキャリアにより反転分布が実現できない）。

- (イ) 電子デバイス中の電子走行時間による制限：電子デバイス中の電子走行時間(Transit time)により，固体発振器の周波数上限が制限される。したがって，電子走行時間を小さくするために微細加工技術が必要となる。(また電子ビーム型の発振器では，高周波になる程小さな機械的寸法が要求され，必要な電子流密度，回路損失，熱損失が増大する等の問題点がある。)
- (ウ) 適当なレーザー媒質がないこと：光領域では，半導体レーザーをはじめとして多種多様な固体レーザーが実現されているが，THz領域での固体レーザーは極めて少ない。これはレーザー発振に寄与する2準位間のエネルギー差が極端に小さくなり，気体ではレーザー媒質として利用できるものがある(発振波長は固定)が，固体の場合は適当なレーザー媒質を見つけることが困難なためである。しかし，最近では半導体多重量子井戸を積層した，量子カスケードレーザー(Quantum Cascade Laser, QCL)のTHz帯での発振が報告され，急速な進歩をみせている。QCLについては後に説明するが，発振させるためにはやはり冷却する必要がある。

などが挙げられる。しかし，1980年台にピコ秒，フェムト秒のレーザー技術が進歩し，フェムト秒レーザーを励起光源とするテラヘルツ電磁波パルスの発生・検出手法が開発され様相が大きく変わりつつある。その発生・検出原理はそれほど難しいものではない。簡単に言ってしまうと，フェムト秒のレーザーを半導体などの素子に照射し，サブピコ秒の電流(あるいは電気分極)の変調を引き起こし，その双極子放射によりサブピコ秒のモノサイクル電磁波を発生させるというものである。そのような電磁波の周波数スペクトルはDC近くから数THzにわたる広帯域なものになる(ピコ秒の周期がTHzに相当することを思い起こそう)ので，"THz radiation (THz電磁波)"と呼ばれる。THz電磁波の検出には発生に用いた素子と同型のものを用いて，発生との逆過程を利用してフェムト秒のプロブレーザーによりサンプリング検出される。このような発生・検出では電磁波の振幅だけでなく，位相情報も含めた検出なのでコヒーレントな発生・検出過程である。従来の遠赤外のフーリエ分光法と比較して，有利な点として

- (i) 電磁波のピーク強度が大きく，そのサンプリング検出を行うので，検出器を冷却することなく高いS/N比を得ることができる，
- (ii) コヒーレントな検出なので振幅(あるいは強度)情報のみでなく，位相情報も同時に得ることができる。このためKramers-Kronigの関係式などを用いずに，直接電磁波の波形から複素誘電率(あるいは複素屈折率)を得ることができる，
- (iii) パルス電磁波をPumpあるいはProbeとして時間分解の分光計測が可能になる，

などが挙げられる。

フェムト秒レーザーによるTHz電磁波パルスの発生と検出方法を用いた分光法はテラヘルツ時間領域分光(Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS)と呼ばれている。本テキストではTHz電磁波パルスの発生・検出方法およびTHz-TDSとその応用を中心に解説を行う。

本テキストの構成はおおよそ以下のとおりである。次節で，まず，現在用いられているTHz帯の光源及び検出器について概説する。第2章では半導体光伝導アンテナを用いたTHz電磁波パルスの発振と検出，および光整流・電気光学効果を用いたTHz電磁波の発生と検出について詳しく解説する。さらに光パラメトリック発生・発振によるTHz波発生，半導体からのTHz電磁波放射，光混合法による連続波(Continuous Wave, CWと略す)THz電磁波発生について概略を述べる。半導体光伝導アンテナと電気光学結晶はフェムト秒レーザーを用いたTHz電磁波パルスの発生・検出に最もよく用いられている。光パラメトリック発生・発振によるTHz電磁波発生は東北大学のグループにより活発な研究が展開されている。InAs表面からTHz電磁波が高効率に放射されることが分子研の猿倉らによって発見されてから，半導体表面からのTHz電磁波放射は簡便なTHz光源として注目を集めている。ここではコヒーレントフォノンやフォノン-プラズモン相互作用など，物性論的な議論を中心に解説する。光伝導アンテナによる光混合法は波長可変なCW-THz電磁波発生法としてユニークな方法で，高分解THz分光の光源として用いられる。第3章ではテラヘルツ電磁波パルスを用いたテラヘルツ時間領域分光(Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz TDS)について解説する。気体分子，液体・溶液系，固体のTHz-TDSについてそれぞれ測定例をあげて解説する。第4章では著者あるいは共同研究者が行ったTHz電磁波によるイメージング応用やその他の計測応用について紹介する。最後に第5章では課題と今後の展望について簡単に述べる。

本テキストでは重要な話題ではあるが THz 電磁波の通信応用については取り上げていない。THz 帯の低いほうの領域と重なるミリ波帯 (< 300GHz) では通信応用を目指した研究が行われ、技術としても十分に成熟している。しかし、低コスト化やその他の技術(光と赤外通信)との比較優位性など解決すべき問題があり、実用化にはまだ少し時間がかかりそうである。興味のある方は、たとえば本テキスト最後の“さらに深く勉強するために”の参考文献[Bk6]の 11 章を参照していただきたい。

1.2 THz 帯での光源 (発振器) 及び検出器の概略

1.2.1 THz 光源の種類

表 1.2.1 THz 帯での主な光源または発振器

	単一波長型	広帯域型
固体発振器	ガンダイオード, インパットダイオード, 共鳴トンネルダイオード	
レーザー	CO ₂ レーザー, 励起分子気体レーザー, 半導体(p-Ge)レーザー, 量子カスケードレーザー	
電子ビーム, 電子管型	クライストロン, ジャイロトロン, 後進波管, 自由電子レーザー	シンクロトロン放射光
熱放射型		黒体炉, グローバー, 高圧水銀灯
光エレクトロニクス型	差周波ビートによる光混合, 光パラメトリック発振, 差周波発生	超短パルスレーザーによる光スイッチング, 過渡的光整流効果

THz 帯での放射光源または発振器は、動作原理から、熱放射型、負性抵抗を利用した固体発振器型、電子ビーム型、レーザー発振型、非線形光学結晶や光伝導アンテナなどを用いた光エレクトロニクス型等に分類することができる。また、放射スペクトルの違いから、単一波長型と連続スペクトル型のものに分類することができる(表 1.2.1)。熱放射型は連続スペクトル光源であり、それ以外のタイプのものはおおむね単一波長型である。

(a) 熱放射型的光源

熱放射型的光源としては黒体炉、グローバー、高圧水銀灯等がある。中でも、高圧水銀灯は安価で比較的輝度が高いことから、遠赤外用フーリエ分光器の光源などに広く使用されている。熱放射型光源の放射分布は、黒体放射に放射率 (Emissivity) を乗じたもので与えられる。黒体放射のスペクトル分布はプランクの放射法則で記述される。

$$P(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(ch/\lambda kT) - 1} \quad [\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}] \quad \text{プランクの放射法則} \quad (1.2.1)$$

λ : 波長(cm), c : 光の速度 3×10^{10} [cm/sec], h : プランク定数 $= 6.626 \times 10^{-34}$ [J·sec],
 T : 温度 [K]

黒体の全放射パワーは温度 T の 4 乗に比例して増加する(ステファン・ボルツマンの法則)が、そのスペクトル分布のピーク波長はウィーンの変位則

$$\lambda_m = b/T \quad \lambda_m: \text{ピーク波長} \quad \text{ウィーンの変位則} \quad (1.2.2)$$

従い温度に反比例して短波長側へシフトするため、THz 帯のスペクトル強度は温度上昇に対してあまり大きくはならない。物体を高温に熱すると赤く発光するがこれは、温度が高くなるにつれ可視域の長波長側、すなわち赤い側から放射強度が増大して、眼にも感じられる程度に強くなるからである。ちなみに室温 (~ 300K) 付近では黒体放射強度のピークはおおよそ $10 \mu\text{m}$ に

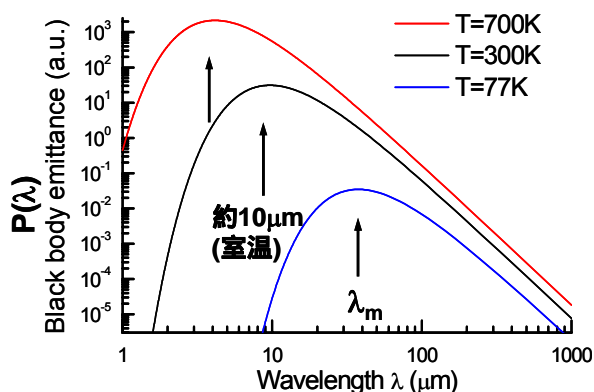


図 1.2.1 黒体からの輻射パワーの波長依存性。室温の 300K 付近では約 10μm 付近に輻射パワーピークがある。

フィルターの透過率などに含まれるさまざまな系統誤差があるので、THz 帯検出器の感度を高い精度で較正することは難しく、感度較正に数倍のばらつきができることも珍しくない。特に大きな誤差の原因となるのは、較正に用いる赤外域カット用のフィルターの特性である。図 1.2.1 の T=700K の黒体からの放射強度分布をみると、ピークの 3~4μm 付近の放射強度は 1THz(=300μm)付近の放射強度のおよそ 6 桁強いことが分かる。仮に 3~4μm 付近のフィルターの透過率が 10⁻⁶ 程度あれば、1THz 付近の検出器の感度較正に約数倍の誤差が出ることになる (3~4μm 付近の近赤外放射を THz 放射によるものとして較正することによる誤差)。

(b) シンクロトロン放射と自由電子レーザー

熱放射型以外で連続スペクトルを持つ光源としては、シンクロトロン放射光 (Synchrotron Orbital Radiation, SOR) が挙げられる。SOR は相対論的速度を持つ電子が、磁場中で軌道を曲げられることによって発生する制動放射で、そのスペクトル分布は、X 線や紫外線領域からマイクロ波領域までの広い範囲に及ぶ。X 線や紫外線領域では、高い輝度の優れた光源として有効に利用されている。ただし SOR の発生には、電子を加速するための大がかりな設備を必要とする。SOR の THz 領域での輝度は高圧水銀灯より約一桁強い程度で、画期的な大出力は得られていないが、最近コヒーレントシンクロトロン放射により米国のジェファーソン研究所などで数十 W レベルの THz 電磁波放射 [So1] が確認されている (ただしコヒーレントシンクロトロン放射自体はかなり以前に確認されている)。コヒーレントシンクロトロン放射による放射パワーは電子速度を v とすると以下の式で与えられる。

$$P_{coh} = \{N(1 - f(\omega)) + f(\omega)N^2\} \frac{e^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \gamma^4, \quad \text{シンクロトロン放射強度} \quad (1.2.3)$$

N : バンチ電子数, e : 電気素量, a : 加速度, c : 光速, ϵ_0 : 真空の誘電率, $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$
 ここで $f(\omega)$ は電子ビームバンチの形状因子で、電子分布 (進行方向) のフーリエ変換を規格化したものであり 0 ~ 1 の値をとる [So2]。また $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ は加速電子の質量と静止質量の比であり、たとえば 45MeV の電子に対しては $\gamma=75$ になる。(1.2.3) 式の第 1 項がインコヒーレントなシンクロトロン放射、第 2 項がコヒーレントシンクロトロン放射を表す。電子ビームバンチが放射電磁波の波長に比べて十分小さければ $f(\omega)=1$ となり、コヒーレントシンクロトロン放射のみとなる。一方、電子ビームバンチが放射電磁波の波長に比べて非常に大きければ $f(\omega)=0$ となり、インコヒーレントなシンクロトロン放射のみとなる。コヒーレントシンクロトロン放射では放射波長より短い領域に電子ビームが局在 (バンチング) することで電子数 N の自乗に比例したコヒーレント放射が得られる。たとえばバンチング電子数が 1,000 であれば、インコヒーレントな通常の SOR に比べてコヒーレント SOR の放射パワーは 1,000 倍になる。コヒーレント SOR の短波長限界は電子バンチサイズで決まる。逆にコヒーレント SOR のスペクトル

ある。したがって人体からも波長約 10μm をピークとして電磁波が放射されている。実際赤外線カメラで我々の体を見ると、温度の高い部分は光って見え (擬似カラーでモニターには表示される)、温度の低い鼻や指先は黒く見える。

黒体からの放射強度はプランクの放射公式 (1.2.1 式) を用いて定量的に計算できるので、熱型検出器の較正用光源 (市販品がある) として用いられる。黒体の温度、表面積、検出器への放射立体角、フィルターの透過率が分かれば、検出器に入射する放射パワーが計算できる。通常、背景放射の影響を避けるために、放射源の前にチョッパーなどを置いて変調を加え、背景放射 (~ 300K) と黒体放射 (1,000K 前後) の差を検出する。較正過程において、放射立体角や

を測定することで、電子ビームパンチの形状評価に利用できる。ちなみにフェムト秒レーザー励起の半導体素子からの THz 電磁波放射も小規模なコヒーレントシンクロトロン放射とみなすことができる。ただし、数十 MeV に加速された電子の γ 因子は数 10 程度であるのに対して（したがって放射パワーはその 4 乗で増強される）、半導体素子中の電子の場合は散乱のため相対論的速度にまで加速されず、 γ 因子はほぼ 1 なので、放射されるエネルギーは格段に小さくなる。SOR 光は光源としてのサイズが小さいので放射光ビームを集光しやすく、また小さなビーム広がり放射されるので、志向性が必要な応用には有利である。

自由電子レーザーは、光速に近い相対論的速度を持った電子ビームを、アンジュレーターまたはウィグラーと呼ばれる周期磁場発生装置により、蛇行運動させて発生するシンクロトロン放射光を、光共振器で共振・増幅させて発振を行うものである。周波数可変で出力も大きく、紫外から THz 帯まで非常に広い周波数で発振可能で単一波長光源としては万能光源といってよい。しかし、大きな加速器を必要とするため、全世界で稼動している自由電子レーザー施設はそれほど多くない。THz 帯で発振可能な自由電子レーザーはオランダの FELIX、米国の USCB など数えるほどしかない。日本ではたとえば、大阪大学の自由電子レーザー研究施設が 0.3 ~ 20 μm の波長を発振させている。

(c) 固体発振器

固体発振器には、GaAs 等の Gunn 効果による Gunn ダイオードや、アバランシェ励起されたキャリアの走行時間の遅れを利用した IMPATT ダイオード (IMPact-ionization Avalanche Transit Time diode) 等がある。これら発振器は基本周波数で、高周波側 200GHz ~ 300GHz までの発振が得られる。また逡倍器と組み合わせると、出力は弱くなるが 600GHz ~ 700GHz までの発振を得ることができる。その他、量子井戸中の共鳴トンネル現象を利用した共鳴トンネルダイオード (RTD, Resonant Tunneling Diode) があり、700GHz 程度までの発振が報告されている。

(d) 電子管型の光源

電子管型のものでは、クライストロン、後進波管 (BWO, Backward Wave Oscillator)、ジャイロトロンなどがある。クライストロンは古くから使われてきた発振器で、高周波側およそ 200GHz で数 mW の出力が得られる。BWO は何種類かの発振器で 40GHz ~ 1.3THz の広範囲をカバーでき、1THz 以上で 0.1 ~ 0.5mW の出力が得られる。作動させるために高圧電源を要し、高価で、寿命も短い（現在はもう少し改善されているようだが以前は数百時間程度だった）。ジャイロトロンは、パルス発振で、140GHz、1MW 級出力のものが、プラズマ加熱用のものが開発されている。また分光用のものでは、パルス動作で 100 ~ 850GHz（出力 100W）連続発振 (CW) で 140 ~ 660GHz（出力 ~ 10W）が得られている。

(e) レーザー

この周波数帯域のレーザーとしてはまず、CO₂ レーザー励起の分子気体レーザーがあげられる。出力が数 100mW ~ mW レベルの安定な発振が THz 帯のほぼ全域で、離散的に得られる。周波数を可変にするために、2 台の CO₂ レーザーを使い、両出力を MIM (Metal Insulator Metal) ダイオードの非線形性を使って差周波混合させて、その出力を利用する方法や、CO₂ レーザー励起分子気体レーザー出力と、クライストロン出力をショットキーバリアダイオードの非線形性を使って差周波混合し、クライストロンの周波数を変化させて、出力の周波数を可変にする方法等があるが、出力は小さい。固体レーザーとしては、9 THz より高周波側では混晶系半導体レーザー (Pb_{1-x}Sn_xTe, Pb_{1-x}Sn_xSe など) が実用化されているが、THz 領域では実用的なものは少ない。最近、注目されている THz 帯の固体レーザーとして、p-Ge レーザーと量子カスケードレーザーをあげることができる。

< p-Ge レーザー > [So3]

p-Ge レーザーは高純度の Ge 結晶に Ga や Be などのアクセプターをドーブし、磁場中で Ge の価電子帯の重い正孔帯と軽い正孔帯間に反転分布を作り出すことでレーザー発振する。図 1.2.2 のように p-Ge 結晶に電場と磁場を同時に印可する。電場と磁場が直交する場合をフォークト配置という。p-Ge 結晶は液体ヘリウムで冷却し、熱励起によるキャリアの励起と、音響フ

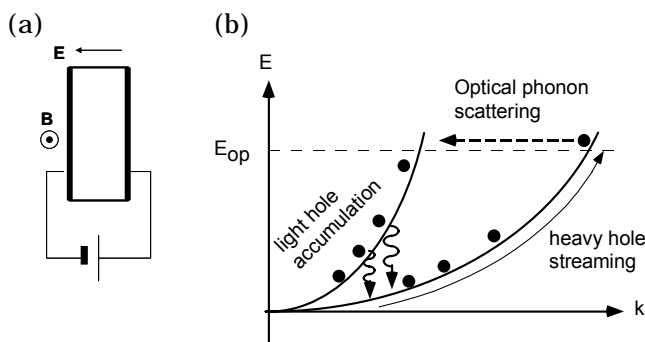


図 1.2.2 (a) p-Ge の構造と磁場と電界配置, (b) p-Ge 結晶の価電子帯のバンド構造(エネルギーの向きを通常とは反対にとってしていることに注意)と電場 x 磁場中での正孔の振る舞い。

オノンなどによるキャリアの散乱を小さくする。また、不純物による散乱もできるだけ小さくなるように、できるだけ純度の高い結晶を用いる必要がある。バイアス電界により重い正孔帯の正孔は図 1.2.2(b)に示されるように k 空間を重い正孔帯にそって加速される (Streaming 運動する)。一定の運動エネルギー以上に加速された正孔は光学フォノンにより軽い正孔帯へ散乱される。一方、軽い正孔帯の正孔は有効質量が小さいために、磁場によるサイクロトロン運動の回転半径が小さくなり、光学フォノンによる散乱を受ける閾値エネルギーまで重い正孔ほど効率的に加速されない。そこで、正孔

は軽い正孔帯に蓄積され、反転分布を起こす。重い正孔帯と軽い正孔帯のエネルギー差は k 空間で連続的に分布しているため、およそ 1 ~ 4 THz の広帯域のレーザー発振が可能である。発振周波数は結晶端面で形成される共振器の共鳴周波数で決まる。以上が p-Ge の基本的な動作原理であるが、アクセプターとしてドーブした不純物準位間でも発振する場合もある。このときレーザーの利得分布は不純物準位間のエネルギー差に対応してバンド状に分布する。p-Ge は結晶のバイアス電圧印可によるジュール熱による温度上昇のため連続発振はまだ実現されておらず、もっぱら数 ns ~ 数 ms のパルス発振で動作する。比較的狭い発振線幅を得ることができるので、高周波数分解の分光用光源に適している。発振周波数は外部共振器構成や印可するバイアス電界を微調することで変化させることができる。

< THz 帯量子カスケードレーザー > [So4]

テラヘルツ帯ではこれまで固体レーザー発振が困難であった。理由として(i)熱励起によるキャリアのため冷却しないと反転分布の実現が困難(300K~kT=25meV~6THz),(ii) 準位間エネルギー差が小さくレーザー利得が小さいことがあげられる。"a"状態と"n"状態間の振動子強度は次で与えられる。

$$f_{na} = \frac{2m\omega_{na}|\mu_{na}|^2}{3\hbar e^2}, \tag{1.2.4}$$

ここで μ_{na} は "a" 状態から "n" 状態への双極子遷移モーメントである。振動子強度は状態間の共鳴周波数 ω_{na} に比例していることが分かる。したがって周波数 ω_{na} が小さい THz 帯での利得は小さくならざるを得ない。そこで、半導体の量子井戸構造で THz 帯の遷移エネルギーをもつ人工的

なレーザー利得媒質を作製し、これを積層して用いることで、大きな利得を得ることが考えられた。量子井戸構造の設計により発振周波数は任意に選択することができる(ただし波長可変にはできない)。

図 1.2.3 に 3 量子井戸系の量子カスケードレーザーの 1 層分のバンド構造と発振原理の模式図を示す。図の左側の領域では超格子構造によりミニバンドとミニギャップが形成される。上位のミニバンドが電子のインジェクターとして働く。3 つの量子井戸は互いに薄い障壁層で隔てられており、それぞれの井戸中の電子状態は障壁層の薄さに応じて結合している。結合した量子井戸の準位を下から n=1, 2, 3 とする。2 次元量子井戸では面内方向(図の紙面垂直方向)には量子閉じ込めされていないので、面内方向での電子のエネルギー分散は自由電子のそれ ($E = \hbar^2 k^2 / 2m$: E は電子エネルギー, k は運動量) になり, n=1, 2, 3 は確定したエネルギー準位とはなっ

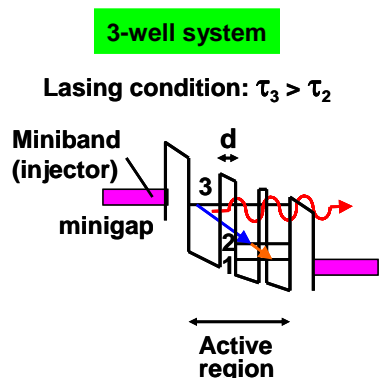


図 1.2.3 3 つの量子井戸をもつ量子カスケードレーザーのバンド構造。

いない。しかし簡単のため、面内方向のエネルギー分散は無視し、100%の効率でミニバンドから電子が $n=3$ 準位に注入されるとすると、 $n=3$ と $n=2$ の準位間で反転分布が起こる必要条件は

$$\tau_3 > \tau_2 \quad (1.2.5)$$

で与えられる。ここで τ_3 は $n=3$ 準位の寿命で τ_2 は $n=2$ 準位の寿命である。 $n=3$ から $n=1$ への無輻射散乱の影響は通常小さいのでこの影響を無視すると、反転分布が起こる条件は

$$\tau_{32} > \tau_2 \quad (1.2.6)$$

で与えられる。ここで τ_{32} は $n=3$ から $n=2$ への無輻射散乱時間である。この条件は $\tau_3 > \tau_2$ よりもゆるい条件となっている。

さて、 $n=3$ 準位の電子分布は左側と真ん中の井戸層の障壁層の厚さ d が比較的厚いと左側(および真ん中)の井戸層に主として局在することになる。真ん中の井戸と右側の井戸の間の障壁層の厚さと印可するバイアス電圧を調整して、 $n=2$ と $n=1$ の準位間のエネルギー差を光学フォノンのエネルギーに一致するようにしてやると光学フォノンによる共鳴散乱で $n=2$ から $n=1$ の遷移は効率的に起こり、 $\tau_3 > \tau_2$ あるいは $\tau_{32} > \tau_2$ の条件が満たされ、インジェクター領域から $n=3$ 準位に注入された電子は $n=3$ から $n=2$ に誘導放射により遷移する。また電磁波の閉じ込めが十分で誘導放射による利得が吸収と放射による損失を超える閾値でレーザー発振する。図 1.2.3 のような構造が 1 層のみでは、利得が小さいので 100~200 層程度を積層して利得を稼ぐ。発振波長は量子井戸の幅を制御することで、 $n=3$ と $n=2$ のエネルギー差を変化させ、任意に設計することができる。

量子カスケードレーザーは積層構造(はしご状構造)により電子のリサイクルが行われるということと、サブバンド間遷移を利用しているので電子遷移のみを使う(正孔は使わない)ユニポーラなデバイスであるという点で、他の通常の半導体レーザーと動作原理に大きな違いがある。また、同じ伝導帯の準位間の遷移なので遷移エネルギー幅がシャープになり、温度にあまり影響されない発振が可能である。真ん中の井戸層の障壁層の厚さ d が狭いほど $n=3$ と $n=2$ への遷移モーメントは大きくなり、利得が大きくなる。しかし d が大きくなるほど上位準位の寿命が短くなり反転分布を得るのが困難になる(したがって Trade-off がある)。THz 電磁波の閉じ込め機構には金属コートによる方法や、光学フォノンバンドによる反射を利用する方法などが提案されている。長波長側での発振は自由電子の吸収による損失が波長の自乗に比例すること、波長に比例して回折効果による放射損失が大きくなることなどにより発振が難しくなるが、長波長発振限界は究極的には量子レベルの幅で、すなわち半導体量子井戸作成の際の界面の制御性で決まる。したがって、長波長発振のためにはできるだけ界面を平坦にして界面での散乱を減らす必要がある。

現在報告されているうちで最も低周波数での量子カスケードレーザーの発振は MIT の Hu らによる 2.1THz (140 μm) での発振[So5]である。彼らは金属コートによる導波路構造で損失を減らし、THz 電磁波の閉じ込め効率高めることで 2.1THz での発振を実現している(連続発振では 40K 以下に冷却)。

イタリアのピサとケンブリッジ大のグループは DFB 構造を用いて 4.4THz で量子カスケードレーザーのシングルモード発振を実現している(デューティ比 1%, 200ns/20 μs , $T < 55\text{K}$)[So6]。

液体窒素温度(77K) 以上での CW 発振も実現されており、Kumar らは 94K で 3.2THz の連続発振を報告している[So7]。パルス動作では 137K での動作が報告されている[So8]。

参考文献(THz 光源の種類)

- [So1] G. R. Neil, et al: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: **507**, 537-540 (2003).
- [So2] C.J. Hirschmugl, M. Sagurton, and G. P. Williams: Phys. Rev. **A44**, 1316-1320 (1991).
- [So3] E. Brundermann: "Widely Tunable Far-Infrared Hot-Hole Semiconductor Lasers," Chap.6 of *Long-Wavelength Infrared Semiconductor Lasers*, pp.279-350 (Wiley, 2004)
- [So4] J. Faist and C. Sirtori: "InP and GaAs-based Quantum Cascade Lasers," Chap.5 of *Long-Wavelength Infrared Semiconductor Lasers*, pp.217-278 (Wiley, 2004)
- [So5] B.S. Williams, et al: Electron. Lett. **40**, 431 (2004).
- [So6] Lukas Mahler et al: Appl. Phys. Lett. **84**, pp. 5446-5448 (2004).
- [So7] Sushil Kumar, et al: Appl. Phys. Lett. **84**, 2494 (2004).
- [So8] B. S. Williams, et al: Appl. Phys. Lett. **83**, 5142 (2003).

1.2.2 THz 帯の検出器

THz 帯の検出器は、その検出機構から、熱型と量子型に大別される。一般に、熱型検出器は、広い波長範囲に亘って一定の感度を持っているが、応答速度は遅い。これに対して量子型検出器は、限られた波長域で波長依存性のある感度を持つが、応答速度は著しく速い。熱型の検出器としては熱電対、焦電センサー(Pyroelectric detector)、ボロメーター等がある。熱電対は光吸収による熱起電力変化、焦電センサーは光吸収による電気分極変化、そしてボロメーターは光吸収による電気抵抗の変化を利用したものである。熱電対や焦電センサーは常温で使用するが、最近よく使われる高性能のボロメーターは、液体ヘリウム温度に冷却して用いる。量子型では、不準物光伝導型の Ge:Ga 検出器(120 μm 以下)及び加圧型 Ge:Ga 検出器(240 μm 以下)、伝導帯電子の移動度の変化を利用した InSb ホットエレクトロンボロメーター等がよく用いられる。また、電波領域で使われているような、局部発振器とミキサーを使って IF(Intermediate Frequency)信号を得るヘテロダイン検出法があるが、THz 帯で動作する局部発振器とミキサーを必要とする。ミキサーとしては、ショットキーバリアダイオードや超伝導ミキサー等が用いられている。

第2章 レーザー励起による THz 電磁波発生・検出原理

2.1 光伝導アンテナによる発生と検出

電磁波は放射素子(アンテナ等)に電流変調を加えることにより発生させることができるが、通常の電気回路や発振器では 1 THz を超える変調は難しい。しかしながら、フェムト秒の超短パルスレーザーを用いて半導体中に光キャリアを発生させ、光伝導電流をサブピコ秒で変調することにより、容易に THz 電磁波を発生させることができる。すなわち光あるいはレーザーの助けを借りて半導体などの素子に THz の電流変調を引き起こすことで THz 電磁波を発生させるのである。電流の変調がサブピコ秒で起こるとすると発生する電磁波はサブピコ秒の時間幅を持つモノサイクルパルスとなり、そのスペクトルは数十 GHz から数 THz に及ぶ広帯域なものとなる。フェムト秒レーザーで励起するこのような半導体の素子を光伝導スイッチあるいは光伝導アンテナと呼ぶ(素子を考案した D. H. Auston にちなんで Auston スイッチと呼ばれることもある)。

2.1.1 光伝導アンテナ

< 光伝導アンテナによる電磁波発生の原理 >

図 2.1.1 にテラヘルツ電磁波を発生するための半導体光伝導アンテナ素子の例(ダイポール型)を示す。素子は高速応答する半導体基板上(低温成長 GaAs, イオン注入 Si など)につくられ、その構造は平行伝送線路(coplanar transmission line)とそれに接続するアンテナ(図 2.1.1 では平行伝送線路から垂直に突き出た部分)とからなる。アンテナの中央には微小なギャップ(数 μm)があり、ギャップ間には適当なバイアス電圧を印加する。このギャップに半導体のバンドギャップ E_g よりも大きな光子エネルギー($h\nu > E_g$)を持ったレーザーパルスを照射すると、半導体中に電子と正孔の自由キャリアが生成され、パルス状(サブピコ秒)の電流が流れる。この電流の時間変化に対応して電磁波が放射されるが、これが THz 電磁波(パルス)となる。

微小ダイポールアンテナによる電磁波の放射振幅はアンテナから十分離れた位置(far field)では、電気双極子 $p(t)$ の 2 次の時間微分、すなわち電流 $J(t)$ の時間微分に比例する。誘電率 ϵ の媒質中での微小ダイポール放射は次のように書ける。

$$E(r,t) = -\frac{1}{4\pi\epsilon c^2 r} \frac{\partial^2 p(t-r/c)}{\partial t^2} \sin\theta = -\frac{l_e}{4\pi\epsilon c^2 r} \frac{\partial J(t-r/c)}{\partial t} \sin\theta. \quad \text{双極子放射} \quad (2.1.1)$$

ここで、 $E(r,t)$ はダイポールからの距離 r 、時刻 t における放射電界、 c は光速、 l_e はダイポールの実効的長さ、 J は電流、 θ はダイポールの方向と放射方向のなす角度である。(2.1.1) 式の意味しているのは観測点 r で観測される電磁波は放射源である電気双極子の 2 次の時間微分 $\partial^2 p / \partial t^2$ あるいは電流の時間微分とダイポールの長さの積 $l_e \partial J / \partial t (= \partial^2 p / \partial t^2)$ の観測面(観測点を含み観測軸に垂直)へ、 $\Delta t = r/c$ 時間後に $-1/r$ 倍だけ縮小・反転(式のまへのマイナス符号に注意)した投影成分に比例しているということである。光伝導アンテナからの電磁波放射はア

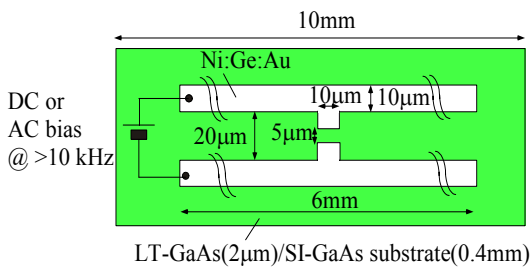


図 2.1.1 光伝導アンテナ素子(ダイポール型)の模式図。

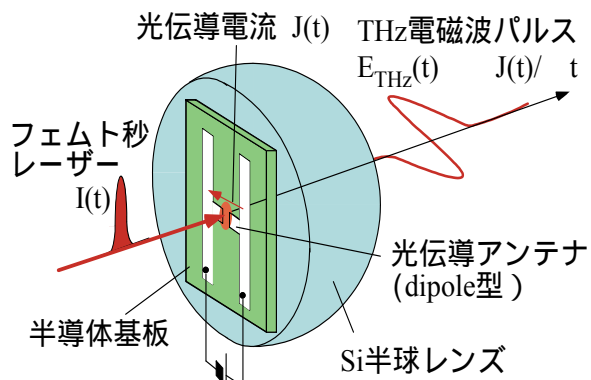


図 2.1.2 光伝導アンテナ素子のフェムト秒レーザー励起による THz 電磁波発生の模式図。

ンテナが載っている基板と空気界面での反射と干渉の影響で(2.1.1)式で示される放射パターン(ダイポールを含む面内で“8”の字状)とは異なったものとなる。放射パターンについては後の節で述べるが、いずれにせよ放射電磁波の振幅は電流の時間変化、あるいは電気分極の2次の時間微分に比例するので、光伝導アンテナに流れる電流 $J(t)$ が分かれば、放射電磁波の強度やスペクトルが推定できる。

今、光伝導アンテナのギャップにレーザーを照射したとき、光励起されたキャリアによる過渡的な光伝導電流密度を $j_{PC}(t)$ とする。光伝導ギャップにかけたバイアス電界を E_{bias} (一定値)、過渡的な光伝導率を $\sigma = \sigma(t)$ とすると $j_{PC}(t)$ は次のように書ける [PC6]。

$$j_{PC}(t) = \frac{\sigma(t)E_{bias}}{\frac{\sigma(t)Z_0}{1+n_d} + 1} \quad (2.1.2)$$

ここで Z_0 は真空の特性インピーダンス、 n_d は半導体の THz 領域での屈折率である。(2.1.2)式の名分母は励起された光キャリアによりバイアス電界 E_{bias} がスクリーニングされる効果を表している。微小ダイポールによる双極子放射で発生する電磁波は遠視野近似ではダイポールに流れる電流の時間微分とダイポールの実効長 l_e の積に比例することを(2.1.1)式で示した。したがって、光伝導アンテナの大きさが放射電磁波の波長に比べて十分小さく、微小ダイポールとみなせる場合は、(2.1.1)式における電流 $J(t)$ を光伝導アンテナに流れる電流、 l_e をアンテナ長とすることで THz 電磁波の放射振幅波形 $E_{THz}(t)$ を与える式を得ることができる。光伝導アンテナの大きさが有限で各点に流れる電流密度 $j_{PC}(t)$ を考慮しなければならないとき、(2.1.1)式の代わりに放射振幅波形 $E_{THz}(t)$ は次の式で与えられる。

$$E_{THz}(t, r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon c^2} \int_{+antenna}^{gap} \frac{\partial j_{PC}(t-r/c)}{\partial t} \frac{\sin\theta}{r} d^3x \quad (2.1.3)$$

ここで、電流密度の体積積分 $\int_{+antenna}^{gap} d^3x$ は光伝導ギャップ部分のみでなくアンテナ電極を含む全領域に対してとる。光伝導アンテナは大きさが小さいもので $30\mu\text{m}$ 程度、大きいもので $1\sim 2\text{mm}$ 程度である。ミリメートルサイズのアンテナの場合、大きさが無視できず、(2.1.1)式ではなく、(2.1.3)式を用いる必要がある。(2.1.3)式は電流の時間変化とその空間分布を含む一般的な形式になっている。電界、電流の時間変化をフーリエ展開すると

$$E_{THz}(t) = \int E_{THz}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.1.4a)$$

$$\begin{aligned} E_{THz}(\omega) &= \frac{1}{4\pi\epsilon c^2} i\omega \int_{+antenna}^{gap} j_{PC}(\omega, x) \frac{\exp(ikr)}{r} \sin\theta d^3x \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon c} \frac{1}{2} i\omega \int_{+antenna}^{gap} j_{PC}(\omega, x) \frac{\exp(ik|r_0 - x|)}{|r_0 - x|} \sin\theta d^3x \end{aligned} \quad (2.1.4b)$$

ここで $j_{PC}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int j_{PC}(t) e^{i\omega t} d\omega$ 、 $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ である。

アンテナの大きさが有限ではあるが、観測点までの距離 $r = |r|$ よりも十分小さい場合、積分の中の分母の $|r_0 - x|$ は $|r_0|$ で置き換えてよい。ここで r_0 はアンテナの中心位置 O から電磁波の観測点までの位置ベクトルである。また、電流の方向はバイアス電界の方向にそろっているとすると θ は位置 x には依存しないと考えるので、 $\sin\theta$ は積分の外へ出すことができる。したがって、

$$\begin{aligned} E_{THz}(\omega) &= \frac{1}{4\pi\epsilon c^2} i\omega \frac{\sin\theta}{r_0} \int_{+antenna}^{gap} j_{PC}(\omega, x) \exp(ik|r_0 - x|) d^3x \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon c^2} i\omega \frac{\sin\theta}{r_0} \exp(-ikr_0) \int_{+antenna}^{gap} j_{PC}(\omega, x) \exp(-ikx \cos\alpha) d^3x \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

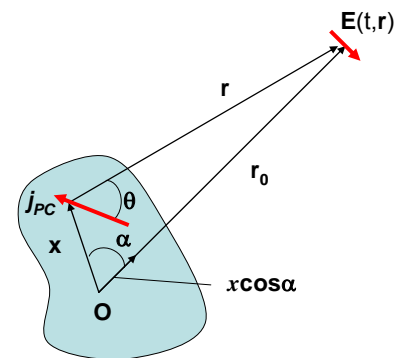


図 2.1.3 電流分布と放射電界

--- 光伝導アンテナに関する歴史的経緯 ---

光伝導スイッチ素子をレーザーパルスで励起することは、当初、超短電気パルスを発生させる方法として、Lee[PC1-2]または Auston[PC3-4]らによって提案された。Jayaraman と Lee[PC1]はピコ秒のモード同期 Nd ガラスレーザーを半絶縁性 GaAs に照射し、ピコ秒オーダーの光伝導応答を 1972 年に観測している。Auston[PC3]は 1975 年に、Si を光伝導体を用いて、マイクロストリップ線路上で約 10 ピコ秒の電気パルス発生とサンプリング検出を報告している。このようにして発生された電気パルスをアンテナ等を通じて空間中に放射させることができれば電磁波パルスを得ることができる。光伝導スイッチ素子を用いたピコ秒電磁波パルスの発生及び検出の最初の報告は 1984 年に Auston ら [PC5]によってなされている。Auston らはパルス幅 100fs の衝突パルス受動モード同期色素レーザーで、イオン注入 Si を用いた光伝導スイッチ素子を励起することにより、1.6ps のパルス幅の電磁波を観測している [PC5]。このとき電磁波の検出には同じ光伝導スイッチ素子をサンプリング検出器として用いており、その後、この方法は電磁波パルスを時間分解測定するための一般的手法となり、テラヘルツ時間領域分光法として応用されている。光伝導アンテナあるいは光伝導スイッチを最初に考案したのは Auston であるとされるが、ほぼ同じ時期に Lee や、フェムト秒レーザーの Chirped pulse amplification の考案で知られる J. Mourou など同様な仕事をしており、誰が最初であったかははっきりしない。筆者は、おそらく超短パルスレーザーが実験室で使えるようになった同時期にそれぞれ同じような着想を得て実験を開始したのだと推測している。ちなみにテラヘルツ電磁波パルスによる分光測定を最初に行ったのは D.Grischkowsky はであり、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) により分子気体や半導体などを測定している。

ところで、もっと歴史をさかのぼってみると電磁波は 1873 年に Maxwell により理論的にその存在が予言され、1887 年に Hertz がその実験的検証に成功している。Hertz は下の図のように真鍮のノブの間に誘導コイルを用いて火花放電を起こさせ、発生したノイズ状 (パルス) 電磁波をループアンテナの電極の小さな隙間に飛ぶ火花を顕微鏡で観察した。本文で説明した光伝導アンテナによるテラヘルツ電磁波の発生と検出と、フェムト秒レーザーを使わないこと以外は驚くほどによく似ている。歴史は繰り返すというべきか。

Hertz が 1887 年に電磁波の実験的検証に成功したときのエピソードが非常に面白い。Hertz が電磁波を発見したとき、何の役に立つのかと生徒に問われ、次のように答えたと言われている。

“It is no use whatsoever,” he replied.

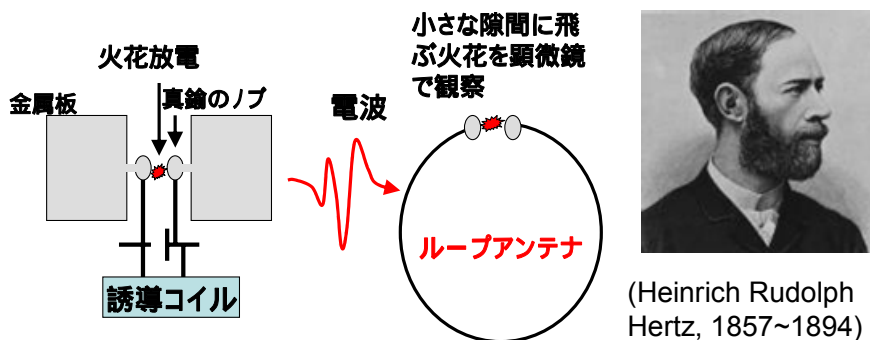
“This is just an experiment that proves Maestro Maxell was right, we just have these mysterious electromagnetic waves that we cannot see with the naked eye. But they are there.”

“So, what next?” asked one of his students at the University of Bonn.

Hertz shrugged. He was a modest man, of no pretensions and little ambition.

“Nothing, I guess.”

なんと Hertz は電磁波を発見したにもかかわらず、何かの役に立つことなど想像もしていなかったようである。Hertz は 30 歳のときに電磁波の検証実験に成功し、37 歳の若さで没している。



ヘルツの誘導コイルによる火花放電実験 (左) とヘルツの肖像写真 (右)

この式はアンテナからの電磁波の放射パターンは電流密度分布 $j_{PC}(\omega, x)$ と位相因子 $\exp(ikx\cos\alpha)$ に依存することを示している。ここで α は電流分布を表す位置ベクトル x と電磁波の放射方向のなす角度である。

一方、光伝導アンテナからの放射電磁波の波形あるいはスペクトルは電流密度 $j_{PC}(t)$ あるいは光伝導率 $\sigma(t)$ の時間変化で決まる。 $\sigma(t)$ の時間変化は光励起されたキャリア（電子と正孔）のキャリア寿命や移動度、および励起に用いるレーザーパルスの強度プロファイル $I(t)$ で決まる。光キャリアの寿命を τ_c とすると光キャリア密度 n の緩和関数は $\exp(-t/\tau_c)$ ($t > 0$) で記述されるので、光伝導率の時間変化は次で与えられる。

$$\sigma(t) = e\mu n(t) = \frac{e\mu}{h\nu\delta} \int_0^\infty I(t-t') \exp(-t'/\tau_c) dt' \quad (2.1.6)$$

ここで e は電子の素電荷、 $h\nu$ は光子のエネルギー、 μ は移動度である。また δ は半導体中のレーザーの吸収侵入長である。量子効率が 100% と仮定すると半導体表面に垂直方向 (z) への光キャリア分布は $I \exp(-z/\delta)/h\nu$ で与えられるが (2.1.6) 式では光キャリアの分布は吸収侵入長の範囲内で一定であるとしている。通常レーザーのパルス幅はキャリア寿命に比べて小さいので、光伝導率 $\sigma(t)$ の立ち上がりはレーザーのパルス幅 τ_p で決まり、立下りはキャリア寿命 τ_c で決まる。 $\tau_p \ll \tau_c$ の場合、THz 電磁波の高周波成分はキャリア寿命ではなくレーザーパルス幅で制限される。

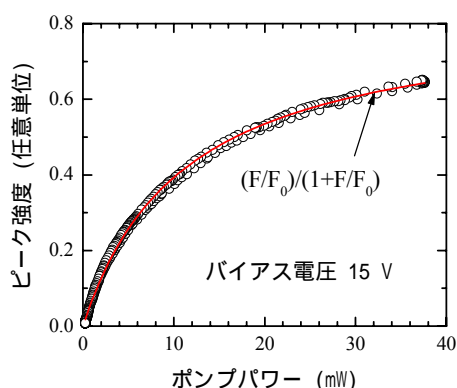


図 2.1.4 LT-GaAs のダイポール型光伝導アンテナ (ギャップ $5\mu\text{m}$) によって発生した THz 電磁波の振幅 (波形ピークでの値) のポンプ光強度にたいする依存性

光伝導電流密度 $j_{PC}(t)$ を表す (2.1.2) 式より THz 電磁波の振幅の大きさはバイアス電圧に比例する。したがって電磁波の放射強度 (パワー) はバイアス電圧の二乗に比例するはずである。実際、電磁波の振幅はバイアス電圧にはほぼ比例することが実験的にも確かめられている。一方、ポンプ光強度に対しては、ポンプ光強度が比較的弱い場合はポンプ光の強度にほぼ比例するが、ポンプ光強度を強くするにつれ、電磁波の発振強度は飽和する傾向を見せる。図 2.1.4 に LT-GaAs を基板に用いたダイポール型光伝導アンテナ (ギャップ $5\mu\text{m}$) によって発生した THz 電磁波の振幅 (波形ピークでの値) のポンプ光強度にたいする依存性を測定した結果を示す。このような発振電磁波出力の飽和は、励起された過剰キャリアによる電場の遮蔽効果で説明される。図 2.1.4 で示される電磁波の振幅のポンプ光強度依存性は次のような式で表される [PC7-9]。

$$E_{peak} \propto \frac{I_{pump} / I_s}{1 + I_{pump} / I_s} \quad (2.1.7)$$

ここで、 I_s は飽和強度でスクリーニングの強さを表す。(2.1.7) 式を実験データにフィットしたものを実線で示す。(2.1.2) 式と (2.1.6) 式の比較から I_s はキャリア移動度に反比例することが分かる。このような飽和効果は検出素子の信号強度のプロンプ光強度依存性にも同様に観測される [PC10]。

このように光伝導スイッチ素子による THz 電磁波の最大出力は、どれだけバイアス電圧が高くとれるかということ (耐電圧特性) と、ポンプ光強度に対する飽和特性で制限される。LT-GaAs の場合、最大破壊電界は 500kV/cm とされているが、実際の素子ではギャップにかかるバイアス電場の不均一さや、基板 (半絶縁性 GaAs) からのリーク電流などにより印加可能電圧はこの値よりも低くなる。

< 光伝導アンテナの放射パターンと基板レンズ >

通常アンテナが半導体基板上にあることから、基板 / 空気界面での全反射と干渉により、電

磁波放射のパターンは一様空間中での微小ダイポールの放射パターン(2.1.1)式あるいは有限サイズのアンテナの放射パターン(2.1.4b)式からも異なったものになる[PC11]。図 2.1.4 に屈折率 3.5(THz 帯の GaAs の屈折率に相当)の半無限誘電体と自由空間(真空)の界面に平行に置かれた微小ダイポールアンテナからの放射パターンを示す。自由空間側では $\sin^2\theta$ (H-plane) の放射パターンになっているのに対して、誘電体側では界面での全反射と干渉のために放射ピークは $\theta=\pi/2$ ではない角度に現れている。またボウタイアンテナの場合は微小ダイポールの場合よりも放射パターンが広がったものになる。スパイラルアンテナは $\theta=\pi/2$ の方向に志向性のよい放射パターンを示す。

ちなみに、厚みのある誘電体基板上的ダイポールアンテナからの放射電磁波のパワーは誘電率 ϵ の高い側(すなわち半導体基板側)に $\epsilon^{3/2}$ に比例して放出される[PC11]。通常半導体の THz 帯での誘電率は 10 前後(GaAs の場合 $\epsilon=12$) なので、電磁波のほとんどは基板(裏面)側に放射されると考えて良い。

図 2.1.4 に示されるように、一般にアンテナの放射パターンはアンテナ面に垂直な方向から数十度にわたる角度に広く分布する。このため基板/空気界面での反射損失を少なくし、放射パターンを改善するために半球又は超半球状の基板レンズ[PC11]に素子を接着(接触)させて用いる(図 2.1.5 参照)。基板レンズの材質は THz 帯で吸収が少なく、基板の GaAs と屈折率が近い高抵抗 Si($>1k\Omega \cdot cm$, $n=3.41$)を用いることが多い。基板レンズには単なる半球型(Hemispherical)、超半球型(Hyper-Hemispherical)、コリメーション型(楕円レンズ型)、などがある。それぞれのレンズの設計と THz ビームのコリメーションの様子を図 2.1.5 に示す。

半球レンズの場合、光源が球の中心にあるのでコリメーションの効果はないが、基板での全

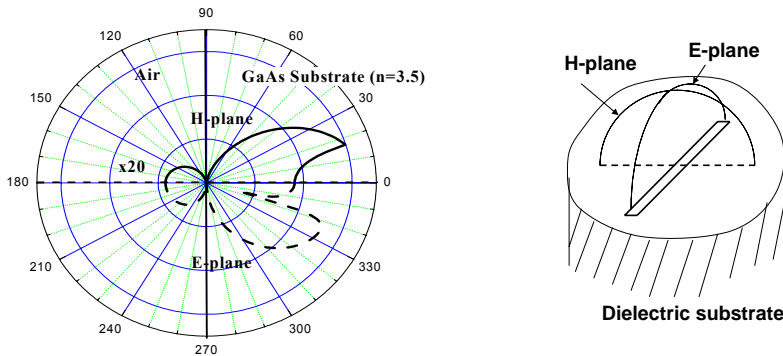


図 2.1.4 半無限誘電体と自由空間(真空)の界面に平行に分極を持つ微小ダイポールからの放射パターン。自由空間側の放射パワーは 20 倍で表示。誘電体の屈折率を 3.5(GaAs の THz 帯の屈折率に相当)とした。電磁波はほとんど誘電体側に放射される。また誘電体側の放射パターンは界面での全反射と干渉により、自由空間側の放射パターンと異なっている。

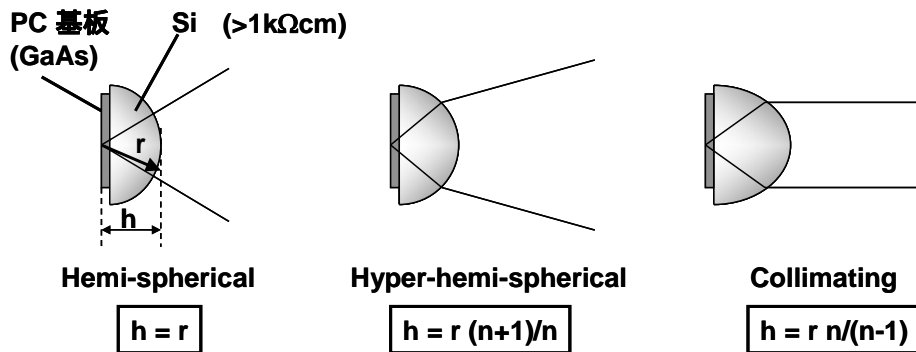


図 2.1.5 基板レンズの種類とそれぞれの設計。厚み h は光伝導アンテナの基板($\sim 0.4\text{ mm}$)も含めたもの。

反射による損失ロスを大幅に減らすことができる。GaAs の屈折率は 0~3THz において 3.6~3.65 である。Si の屈折率は 0~3THz においてほとんど分散もなく 3.42 である。GaAs と Si 界面の Fresnel 反射ロスは振幅で 2.6~3.2%、パワーで 0.07~0.1% である(垂直入射の場合)。実際には光伝導アンテナ基板と基板レンズの間のエアギャップ(あるいは接着剤による隙間)のために理想的な場合よりも大きな反射の影響がでることがある。半球レンズを用いる場合、THz ビームのコリメーションは軸外しの放物面鏡などで行う。超半球レンズ(Hyper-Hemispherical lens)はレンズの半径を r 、材質の屈折率を n とするとレンズの厚み(光伝導基板の厚みも含める)が

$$h = \frac{r(n+1)}{n} = r + \frac{r}{n} \quad (2.1.8)$$

となるように設計する。超半球レンズはコリメーション機能を持った基板レンズとして球面収差が最も少ない。THz ビームを平行ビームにコリメーションするにはやはり軸外放物面鏡などを用いるが、焦点位置は半球レンズの場合より軸外放物面鏡に近い位置にずれる。コリメーションレンズ(Collimating lens)は楕円レンズの面を球面に置き換えたものである(あるいは片側球面レンズの近軸近似による焦点位置に光源のアンテナが一致するように球面をカットしたものと考えてもよい)。コリメーションレンズ厚みは次で与えられる。

$$h = \frac{rn}{n-1} = r + \frac{r}{n-1} \quad (2.1.9)$$

コリメーションレンズは他の集光光学系を用いずに THz ビームを平行光束にすることができ、電磁波の放射・検出効率も高い。しかし、球面収差は3つの基板レンズのなかで一番大きくなり、光伝導アンテナの位置合わせ精度も必要になる(中心からのわずかなずれで放射方向が変化する)。

< 電磁波のスペクトルとアンテナ形状 >

電磁波の放射パターンは(2.1.5)式に示されるようにアンテナ形状に依存した電流分布とその位相で決まる。その放射スペクトルもアンテナ形状にも強く依存する。アンテナ長が長くなると、共振周波数が低周波数側にシフトし、低周波数での電磁波放射効率が大きくなる。一方、高周波数成分はその波長よりもアンテナ長が大きくなると逆位相成分間の干渉で相殺されて、効率が低下する。また電磁波放射効率は(2.1.1)式で示されるように、ダイポールアンテナの場合にはアンテナ長が長いほど放射強度が強くなる。結果として、アンテナ長が大きくなると低周波成分は増強されて、高周波成分は相対的に低下し、スペクトル分布は低周波側にシフトする[PC12]。アンテナ長が 50 μm 以下では、スペクトルはアンテナ長が短くなるにつれやや高周波側にシフトするものの、それほど大きく変化しないことが知られている。光伝導アンテナでは、得られるスペクトル分布の高周波側限界は通常約 4THz 程度である。

このように光伝導アンテナの発振帯域が制限される理由は、素子の RC 時定数、GaAs 基板による吸収(8THz 付近の TO フォノンと 4~5THz 付近でみられる 2 フォノン吸収により、4THz 以上では吸収が強くなる)、高周波成分間の干渉による相殺効果、THz ビーム系の不完全性による波面のゆがみや色収差の影響、などが考えられる。また、電流パルスの立ち上がり、電子移動度が有限であるために、励起レーザーパルス強度変化に追従せず、なまってしまうことも原因のひとつと考えられる。

光伝導アンテナには、ダイポール型(図 2.1.6(a))のほか周波数無依存の広帯域アンテナとして知られているボウタイアンテナ[PC13](図 2.1.6(c))、スパイラルアンテナ[PC14](図 2.1.6(d))、ログペリアンテナ[PC15]などが用いられることもある。これらのアンテナでは、ダイポールアンテナの場合よりも放射強度が格段に大きくなることが観測されているが、発振スペクトルのピークはかなり低周波側にシフトする。これは、先に述べたようにアンテナの大きさが大きくなることにより、電磁波の低周波成分が増大しているためである。1 THz 以上の成分は同様なポンプ光強度とバイアス電圧条件のもとでのダイポール型の光伝導アンテナの場合とあまり変わらない。その他、テーパ付きスロットアンテナ(Tapered slot antenna)[PC16]、フレア状ストリップラインアンテナ(Flared coplanar stripline antenna)(図 2.1.6(e))[PC17-19]なども報告されている。これらはいずれも高効率のアンテナであるが、電磁波の放射方向が基板と平行であるため空間への結合が難しいことから、最近はあまり利用されていない。

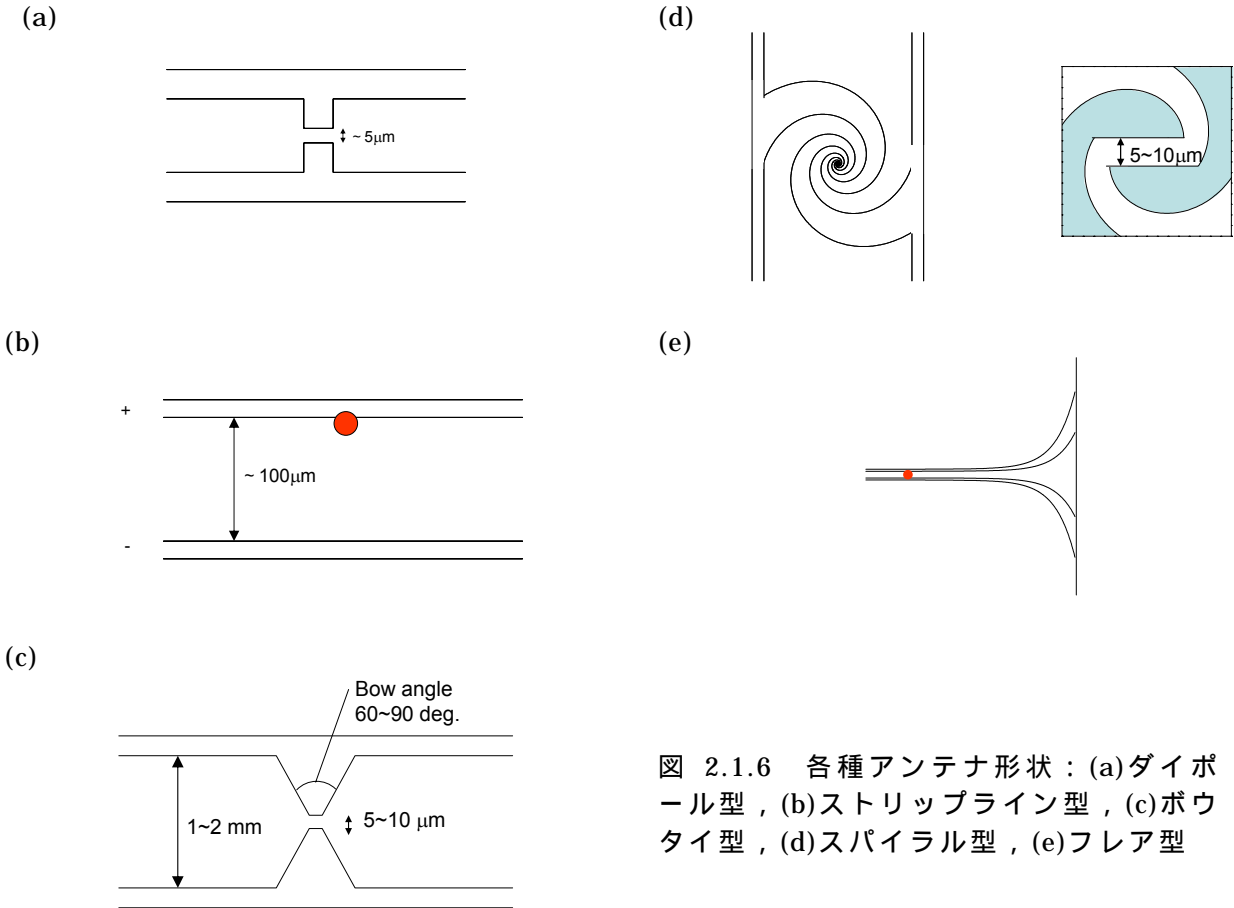


図 2.1.6 各種アンテナ形状：(a)ダイポール型，(b)ストリップライン型，(c)ボウタイ型，(d)スパイラル型，(e)フレア型

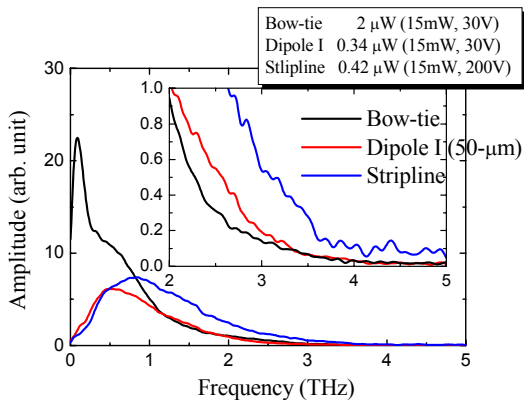


図 2.1.7 ボウタイ型，ダイポール型，ストリップライン型の光伝導アンテナからの THz 電磁波放射スペクトル。

比較的高効率で高い周波数スペクトルを持った電磁波を発生させる方法として、非常に高い正のバイアス電圧(数百 V)を印加したストリップライン(金属)と半導体の境界を励起することによる電磁波発生が報告されている(図 2.1.6(b)) [PC20-21]。このタイプの光伝導アンテナでは励起レーザーのパルス幅にも依存するが約 5~6 THz までスペクトル分布を持った電磁波を発生させることができる。

図 2.1.6 にダイポール型アンテナ($l_e = 50 \mu\text{m}$)、ボウタイ型($l_e = 2\text{mm}$, Bow angle $l_e = 60 \text{deg}$)、ストリップライン型(ライン間隔 $100 \mu\text{m}$)の光伝導アンテナのそれぞれからの THz 電磁波の放射(振幅)スペクトルを示す。検出には同じダイポール型光伝導アンテナを用いた。励起レーザーパワーはいずれの場合も 15mW 平均で、ダイポールとボウタイのバイアスは 30V、ストリップライン型には 100V を印可した。バ

イアス条件やアンテナを取り替えるときのレーザー・THz ビームのアラインメントのずれなどのため定量的な比較は難しいがボウタイ型の 1THz 以下の周波数成分は他の光伝導アンテナと比べて強いことが分かる。一方、ストリップライン型の照射スペクトルはおよそ 0.5THz 以上でダイポール型の光伝導アンテナのそれを上回っている。

< 光伝導アンテナのエネルギー変換効率と大口径光伝導ギャップ >

強い電磁波パルスを生じさせる方法として、大口径の光伝導ギャップ（数 mm～数 cm）に大きなバイアス電圧を印加し、増幅されたフェムト秒レーザーパルスで励起する方法がある [PC22-24]。電磁波の放射原理は光伝導アンテナと同じで、大面積の光伝導ギャップそのものが放射源であり、アンテナ電極がないだけである。例えば Youら [PC25] は、LT-GaAs 上に設けられた 1cm の幅のギャップに、増幅されたチタンサファイアレーザーのパルス光（幅 120fs, 10Hz 繰り返し）を照射することにより、電磁波パルスのエネルギーとしてはこれまで報告されているものでは最大の $0.8\mu\text{W}/\text{pulse}$ （パルス幅 500fs）を報告している。この場合のレーザーパルスのエネルギーと発生した THz 電磁波パルスのエネルギーの比、すなわち発生効率は約 2%であった。ところで次の節で述べる非線形光学効果による電磁波発生のように、近赤外光（～800nm）の光子 1 個が THz 電磁波の光子 1 個（およびもとの近赤外光よりも少し波長が短い光子 1 個）に変換されるような差周波発生のような過程だと、Manley-Rowe の関係式よりエネルギー変換効率の上限は発生光子の周波数 ω_{THz} と入射光子の周波数 ω_{opt} の比で与えられる。Youらの実験では入射光子の周波数は $\omega_{\text{opt}}=375\text{THz}$ ($\lambda_{\text{opt}}=800\text{nm}$) であり、発生した THz 電磁波の中心周波数を $\omega_{\text{THz}}=0.5\text{THz}$ とすると、発生効率の上限は $\omega_{\text{THz}}/\omega_{\text{opt}}=0.5/375=0.13\%$ となり、Youらが観測した効率よりもずっと小さくなる。これは光伝導アンテナあるいは光伝導ギャップからの THz 電磁波のエネルギーは励起レーザーの光子エネルギーが変換されたものでないことを示している。光伝導ギャップから放出される電磁波のエネルギーは、レーザー光からのものでなく、ギャップ領域に貯えられた静電エネルギーが、レーザー光による光伝導スイッチングで一部自由空間に開放されたものである。従って、放射エネルギーの上限は、半導体の誘電率を ϵ_s 、表面電場を E 、励起光が吸収される体積を V とすると

$$P_{\text{max}} = \frac{1}{2} \epsilon_s V E^2 = \frac{1}{2} \epsilon_s S d E^2 \quad (2.1.10)$$

で与えられる。ここで、 S と d はそれぞれ、励起光の照射面積及び吸収厚さである。このとき励起レーザーパルスは貯えられたエネルギーを開放するためのトリガーとして作用するだけなので、入射レーザー強度に対する電磁波の放射効率は非常に大きくなる。先に励起レーザー光強度に対しては、光伝導アンテナから放射振幅は光励起キャリアによりバイアス電界がスクリーニング（遮蔽）されることにより、励起レーザー強度に対して (2.1.7) 式で表されるような飽和依存を示すことを述べた。実はスクリーニング過程そのものが、電磁波の放射過程であり、飽和はバイアスの静電界が Deplete（枯渇）することを意味している。

以上のことから非線形光学過程（光整流、または差周波数発生）による THz 電磁波が光周波数から THz 周波数への Down-conversion 過程であるのに対して、光伝導アンテナあるいは光伝導ギャップからの THz 電磁波放射は DC 電界を THz 電界に変換する 1 種の Up-conversion 過程であるといえる。

< 光伝導材料 >

THz 電磁波を効率よく生じさせるためには、(2.1.2) 式より、できるだけ大きなバイアス電界を印加すること、(2.1.6) 式よりできるだけ大きなキャリア移動度の光伝導材料を用いること、が必要である。また、光伝導アンテナをサンプリング検出器として用いるときはキャリア移動度が大きいことと同時に、熱雑音を低くするためにキャリア寿命も短いほうがよい。したがって、素子を作製するための光導電性基板として

- ・耐電圧特性（高絶縁性）
- ・キャリア移動度
- ・キャリア寿命

などの特性が重要である。

表 2.1.1 にこれまでに光伝導スイッチ素子の光伝導基板として用いられたことのある半導体、または利用できる可能性のある半導体の特性を示す。一般にキャリア寿命を短くするためには、イオン注入等の方法により多数の欠陥を半導体中に導入するが、そのために移動度は小さくならざるを得ず、短いキャリア寿命と高い移動度は両立し難い。半絶縁性基板として使われる不純物（Cr など）添加によりキャリア補償した GaAs あるいは高純度の GaAs は高抵抗で移動度も高いが、キャリア寿命は一般に数百ピコ秒と長い。アモルファス Si のキャリア寿命はか

表 2.1.1 各種光伝導体の特性

種類	キャリア寿命 ps	移動度 cm ² /V/s	比抵抗 Ωcm (破壊電圧 V/cm)	バンドギャップ eV	参考文献
半絶縁性 GaAs	数 100	~1000	10 ⁷	1.43	a)
低温成長 GaAs	0.3	150-200	10 ⁶ (5x10 ⁵)	"	a),b),c),d)
半絶縁性 InP	数 100	~1000	4x10 ⁷	1.34	
イオン注入 InP	0.1-4	200	> 10 ⁶	"	c),e),f)
イオン注入 Si(RD-SOS)	0.6	30		1.1	g)
アモルファス Si	0.8-20	1	10 ⁷	"	a),h)
MOCVD CdTe	0.5	180		1.49	i)
低温成長 In _{0.52} Al _{0.48} As	0.4	5		1.45	c)
イオン注入 Ge	0.6	100		0.66	j)
ダイヤモンド		1800	10 ⁶ (10 ⁷)	5.5	k)

- a) S. Gupta, J. F. Whitaker, and G. A. Mourou: IEEE J. Quantum Electron. **28**, 2464-72 (1992).
 b) M. Tani, K. Sakai, H. Abe, S. Nakashima, H. Harima, M. Hangyo, Y. Tokuda, K. Kanamoto, Y. Abe, and N. Tsukada: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4807-4811 (1994).
 c) S. Gupta, P. K. Bhattacharya, J. Pamulapati, and G. Mourou: Appl. Phys. Lett. **57**, 1543-1545 (1990).
 d) G. L. Witt, Mat. Sci. Eng. **B22**, 9-15 (1993).
 e) K. F. Lamprecht, S. Juen, L. Palmethofer, and R. A. Hopfel: Appl. Phys. Lett. **59**, 926-928 (1991).
 f) P. M. Downey and B. Schwartz: Appl. Phys. Lett. **44**, 207-209 (1984).
 g) F. E. Doany, and D. Grischkowsky: Appl. Phys. Lett. **52**, 36-38 (1988).
 h) A. M. Johnson, D. H. Auston, P. R. Smith, J. C. Bean, J. P. Harbison, and A. C. Adams: Phys. Rev. B **23**, 6816-6819 (1981).
 i) M. C. Nuss, D. W. Kisker, P. R. Smith, and T. E. Harvey: Appl. Phys. Lett. **54**, 57-59 (1989).
 j) N. Sekine, K. Hirakawa, F. Sogawa, Y. Arakawa, N. Usami, Y. Shiraki, and K. Katoda: Appl. Phys. Lett. **68**, 3419-3421 (1996).
 k) P.-T. Ho, C. H. Lee, J. C. Stephenson, and R. R. Cavanagh: Opt. Commun. **46**, 202-204 (1983).

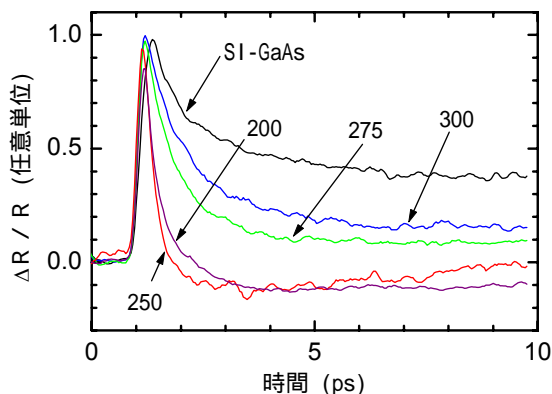


図 2.1.6 200°C から 300°C の間で成長温度を変化させて成長させたときの、LT-GaAs の時間分解反射率変化(キャリア寿命に相当)。

なり短くなるが、移動度は極めて低い。低温 (<300°C) で MBE (Molecular Beam Epitaxy) 成長させた GaAs (LT-GaAs) 中には過剰の As が含まれ、As_{Ga} (Ga サイトへの As 置換) 等の欠陥が多数存在し、これらがキャリアの捕獲または再結合中心となるため非常に短いキャリア寿命 (<0.5 ps) を示す [PC26-27]。また、移動度も比較的高く (150-200 cm²/V·s) [PC-28]、成長後アニールしたものは耐電圧特性も半絶縁性 GaAs (SI-GaAs) よりも良い。これらの特性から、LT-GaAs は光伝導スイッチ素子の基板として適しており、最も良く用いられる。

LT-GaAs のキャリア寿命は成長温度に強く依存する。図 2.1.6 に 200°C から 300°C の間で成長温度を変化させて成長させたときの、LT-GaAs の時間分解反射率変化の測

定結果を示す（成長温度の表示は試料ホルダー付近の温度を測定したもので、実際の成長温度とは数 10°C の系統的なずれがある）。それぞれの試料は成長後約 5 分間 600°C でアニールしてある。反射率の変化が、光励起されたキャリアの密度にほぼ比例すると考えると、図中では 250°C 成長のものが最もキャリア寿命が短く約 0.3ps である [PC29]。LT-GaAs 以前には、サファイア基板上の Si 薄膜にイオンを注入したもの (Radiation-Damaged Si on Sapphire, RD-SOS) がサブピコ秒のキャリア寿命を示すため [PC30]、光伝導膜として用いられることが多かったが [PC31]、移動度が LT-GaAs に比べて低く (~ 30 cm²/V·s) [PC32]、電磁波の発生及び検出の効率が約 1/5 程度であるので、現在 LT-GaAs ほど多くは用いられていない。Ge は間接遷移型のバンドギャップエネルギーが 0.66eV (室温) と低いので、1.55μm や 1.3μm の通信波長帯のレーザー光源が利用できる。イオン注入した Ge はサブピコ秒のキャリア寿命を示し、移動度も比較的良いことが報告されている [PC33]。また Ge を光伝導基板に用いた THz 電磁波発生も報告されている。しかし、バンドギャップが小さいために高抵抗になりやすく、大きなバイアスを印加することができない、熱励起によるキャリアで検出器として用いた場合ノイズが大きくなるなどの問題がある。LT-GaAs は 1.55-μm 帯でも不純物準位、あるいは 2 光子吸収を介した吸収があり、1.55-μm 帯でも動作する。1.55-μm 励起の場合は 800nm 励起の場合の約 10% 弱の効率が得られることが報告されている [PC34]。その他、イオン注入 InP、MOCVD 成長による CdTe、低温成長 MBE による In_{0.52}Al_{0.48}As などサブピコ秒のキャリア寿命または応答が報告されている (表 2.1.1 参照)。ダイヤモンドはギャップエネルギーが 5.5eV と非常に高いが、移動度が高く (1800 cm²/V·s)、抵抗あるいは耐電圧特性も非常に良いことから、光伝導体として利用することができるが、励起には紫外レーザーの 2 光子吸収などを利用する必要がある [PC35]。

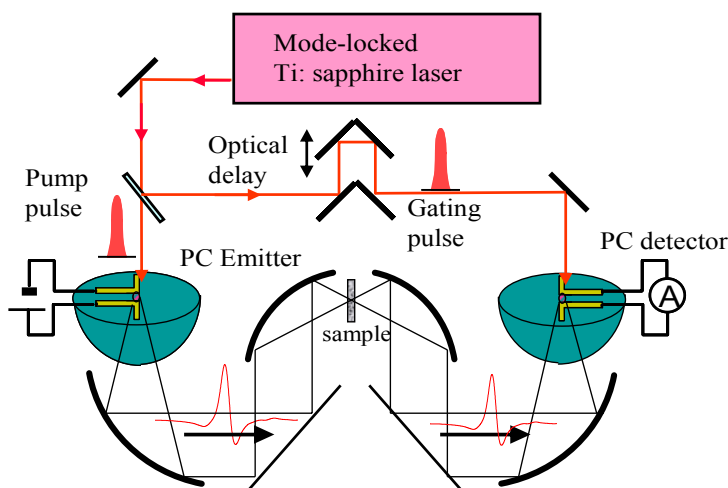


図 2.1.7 THz 電磁波パルスの発生と検出を行う実験装置 (THz-TDS) の装置構成。

2.1.2 光伝導アンテナによる電磁波検出の原理

THz 電磁波パルスの発生と検出を行う実験装置の概念図を図 2.1.7 に示す。励起レーザー光 (ポンプ光) を対物レンズを用いて電磁波発生素子の光伝導ギャップに照射する。発生した電磁波パルスは、基板レンズと一組の軸外し放物面鏡で検出素子に集光される。THz ビームの伝播経路は空気中の水蒸気の吸収の影響を避けるため、真空にするか乾燥窒素ガスを封入し水蒸気を除去する。検出素子には発生素子と同様の光伝導スイッチ素子を用い、ポンプ光の一部を分岐させたレーザー光 (プローブ光) でやはり光伝導ギャップを照射することによりゲートをかける。検出素子の光伝導ギャップ中に励起されたキャリアが電磁波の電場により加速され、微弱な電流パルスが流れる。この電流の平均値 $\bar{J}_{\text{det}}(\tau)$ (直流電流成分) は電磁波の波形 $E_{\text{THz}}(t)$ と光伝導アンテナの応答関数 $K_{\text{PC}}(t)$ のコンボリューションとなる。すなわち、

$$\bar{J}_{\text{det}}(\tau) = \frac{1}{T_{\text{int}}} \int_{-T_{\text{int}}/2}^{+T_{\text{int}}/2} E_{\text{THz}}(t) K_{\text{PC}}(t - \tau) dt \quad (2.1.11)$$

ここで τ は THz 電磁波とプローブ光の遅延時間、 T_{int} はレーザーの繰り返し間隔である。 $K_{\text{PC}}(t)$ は光伝導アンテナのアンテナ応答関数 $A(t)$ と光伝導ギャップの光励起による過渡的伝導度 $G_{\text{gap}}(t)$ の積で与えられる。

$$K_{\text{PC}}(t) = A(t) \cdot G_{\text{gap}}(t) \quad (2.1.12)$$

アンテナ応答 $A(t)$ はアンテナが電磁波の波長に比べて小さく、アンテナ全体にわたって一様(位

相差不い)である場合, アンテナ実効長 l_e で置き換えることができる。過渡的伝導度 $G_{gap}(t)$ は光伝導ギャップの伝導率 $\sigma(t)$ が一様とすると

$$G_{gap}(t) = \frac{S_{gap}}{l_{gap}} \sigma(t) = \frac{w\delta}{l_{gap}} \sigma(t) \tag{2.1.13}$$

ここで l_{gap} は光伝導ギャップの長さ(電流が流れる方向), $S_{gap} = w\delta$ は光伝導ギャップの断面積(電流が流れる方向と垂直), w と δ はそれぞれ光伝導ギャップの幅, 励起光の吸収長である。伝導率 $\sigma(t)$ は(2.1.6)式により与えられる。したがって, (2.1.11)式は次のように書き換えることができる。

$$\bar{J}_{det}(\tau) = \frac{1}{T_{int}} \frac{l_e}{l_{gap}} w\delta \int_{-T_{int}/2}^{+T_{int}/2} E_{THz}(t) \sigma(t-\tau) dt \tag{2.1.14a}$$

$$= \frac{l_e w}{l_{gap}} \int_{t=-T_{int}/2}^{t=+T_{int}/2} \int_{t'=0}^{\infty} E_{THz}(t) \frac{I(t-\tau-t')}{T_{int} h\nu} e\mu \exp(-t'/\tau_c) dt dt' \tag{2.1.14b}$$

ここで $l_e w/l_{gap}$ はアンテナの形状因子, $I(t)/T_{int} h\nu$ は励起レーザーによるキャリアの励起効率(パルス形状, 繰り返しに依存), $e\mu \exp(-t'/\tau_c)$ はキャリアの応答をそれぞれ表す。ポンプ光とプローブ光間の時間遅れ(τ)を走査することで, THz 電磁波の波形に対応した信号波形 $\bar{J}_{det}(\tau)$ が得られる。この信号波形は THz 電磁波の波形 $E_{THz}(t)$ そのものではなく, 検出器である光伝導アンテナの装置関数 $K_{pc}(t)$ が畳み込まれたものになっている。レーザーのパルス幅およびキャリア寿命が電磁波のパルス幅に比べて十分短ければ, $K_{pc}(t)$ はデルタ関数的になり, $\bar{J}_{det}(\tau)$ は電磁波の波形 $E_{THz}(t)$ を与えることになる。すなわち, 理想的な電磁波の電界に対するサンプリング検出器として動作する。実際にはレーザーのパルス幅は有限で時間分解能(検出帯域)はレーザーのパルス幅で決まる。キャリア寿命がレーザーのパルス幅に比べてずっと長い場合は

$K_{pc}(t)$ はステップ関数的になり, $\bar{J}_{det}(\tau)$ は電磁波の波形 $E_{THz}(t)$ を時間積分したものになる。このときの時間分解能(検出帯域)はやはりレーザーのパルス幅で決まる。実際に検出される信号波形は両者の中間的なものになるが, どちらかというとも後者の積分波形に近いものが得られる。

検出の際には, 時間遅延 τ の調整と, Si レンズやパラボラミラーのアラインメント調整を同時に行う必要があるため, まずレーザーで中心軸のパス合わせを行うなど, 少し工夫が必要である。検出素子の光伝導アンテナからの信号電流は微弱(pA ~ nA)であるので電流増幅器で増幅し, さらに S/N 比をよくするために, ポンプ光を光チョッパーで変調しロックインアンプで検出する。発生側の光伝導アンテナに印加するバイアスを 10kHz 以上で変調する方法もよく用いられる。後者のほうが励起レーザーの利用効率もよく, プラスとマイナスの両極性のバイアスを印加することでより放射効率を高めることもできる。ただし, バイアス電源には電圧を供給するラインのインダクタンスやキャパシタンスを考慮して十分な電流容量のものを用いないと, 所定の電圧が素子にうまく印加できていない場合もあるので注意を要する。

例として図 2.1.1 のようなダイポール型の素子を LT-GaAs 上に作製したものをを用いて電磁波を発生させ, 同様の素子を用いて検出した電磁波波形を図

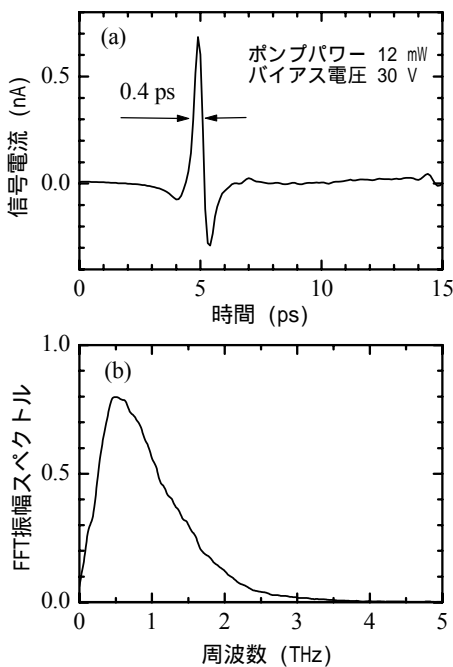


図 2.1.8 ダイポール型の素子を LT-GaAs 上に作製したものをを用いて電磁波を発生させ, 同様の素子を用いて検出した(a)電磁波波形, および(b)そのフーリエ変換スペクトル。

2.1.8(a)に示す。また、そのフーリエ変換スペクトルを図 2.1.8(b)に示す。電磁波パルスの主ピークでの半値幅は約 0.4ps である。そのスペクトルは 0~3 THz にわたる広い周波数範囲に分布しており、スペクトルのピークは約 0.5THz にある。この時のポンプ光の強度は 12mW で、バイアス電圧は 30V である。また、電磁波の平均出力は約 0.3 μ W(約 4 fJ/pulse)であった。このことから、光伝導スイッチ素子の入射ポンプ光に対する電磁波の放射効率 η は 10^{-4} ~ 10^{-5} 程度であることが分かる。

THz 電磁波の発生と検出は、キャリア寿命の長い半絶縁性 GaAs や半絶縁性 InP を用いた素子でも可能である [PC36-37]。この場合は先に述べたように検出器としての光伝導アンテナは積分型のサンプリング検出器として動作する。キャリア寿命の長い半導体を用いた場合、移動度が大きい分、励起に用いるレーザーパワーは相対的に小さくてすむ。しかし、発生できる電磁波のパワーは印加できるバイアスで決まるので、使用できるレーザーのパワーが十分ある場合にはより高いバイアスを印加できる半導体を光伝導アンテナの基板に選ぶのがよい。一方、検出素子にはキャリア寿命の長い半導体を用いると検出信号(電流)そのものは移動度が大きい分大きくなるが、キャリア寿命が長くなることで、電磁波を検出していない時間領域までキャリアが残っているため、キャリアによる熱雑音 (Johnson ノイズとも呼ばれる) が大きくなり、S/N 比が悪くなる。したがって、キャリア寿命の長い基板は検出用の光伝導アンテナには適さない [PC36]。

< 光伝導アンテナによる超広帯域 THz 電磁波検出 > [PC38-40]

(2.3.13)式をみれば分かるように光伝導アンテナによる電磁波検出の応答関数は基板のキャリア寿命 τ_c とトリガーに用いるレーザーの強度プロファイル(パルス幅) $I(t)$ で決まる。キャリア寿命 τ_c が検出する電磁波の振動周期より長い場合、高周波数側の応答はほとんどレーザーの強度プロファイルのみで決まる。大雑把に言って光伝導アンテナの検出帯域は、フェムト秒レーザーのパルス幅の逆数に比例する。図 2.1.9 に例として、パルス幅約 18 フェムト秒のレーザーで ZnTe 結晶中(厚さ約 12 μ m)の光整流効果で発生し、LT-GaAs の光伝導アンテナ(ダイポール型)で検出したテラヘルツ電磁波の(a)波形と(b)その FFT 振幅スペクトルを示す。THz パルスのピークからピークまでの時間が 27fs で、そのスペクトルの裾野がおよそ 40THz 付近まで広がっていることが分かる。実キャリアを用いた光伝導アンテナが 10THz 以上の検出帯域を持ち得ることは非常に驚くべきことである。しかし、この広帯域特性は束縛電子が光励起によって瞬時に自由電子の状態に励起されることに起因しており、電子の半導体中のキャリア輸送にかかわる緩和時間(キャリア寿命、散乱時間など)とは無関係であると考えれば理解できる。

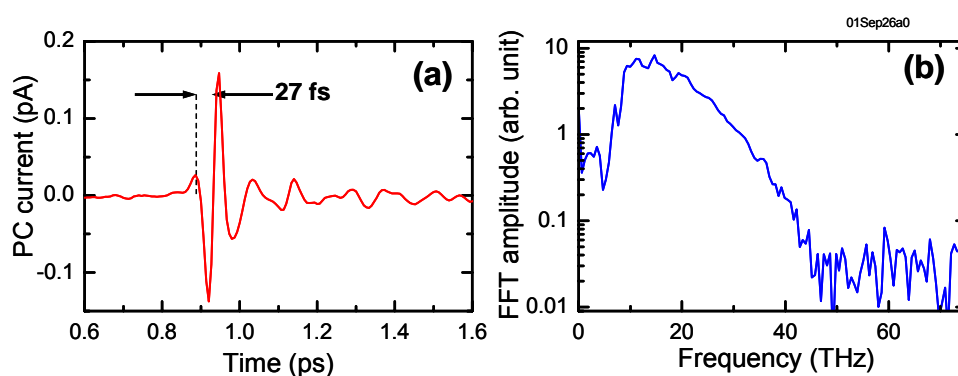


図 2.1.9 パルス幅約 18 フェムト秒のレーザーで ZnTe 結晶中(厚さ約 12 μ m)の光整流効果で発生し、LT-GaAs の光伝導アンテナ(ダイポール型)で検出したテラヘルツ電磁波の(a)波形と(b)その FFT 振幅スペクトル。

< 励起用フェムト秒レーザーについて >

励起用レーザー光源には、市販のモード同期チタンサファイアレーザーかフェムト秒のファイバーレーザーを用いる。モード同期色素レーザーを用いることができるが、固体のレーザー

媒質を用いる場合に比べて、液体をレーザー媒質として用いるため、一般に安定度があまりよくなく、メンテナンスも複雑であるため、600nm帯での励起が必要でなければ、ほとんど用いられない。モード同期チタンサファイアレーザーのパルス幅は通常約100フェムト秒前後で、発振波長は可変で約720-1080nmの範囲で利用できる。繰り返し周期は共振器内を光が往復する時間で決まるが100MHz前後で動作するものが多い。

Erドープのファイバーレーザーは通信波長の1.55 μm (石英ファイバーでのロスが一番小さい波長)でモード同期発振し、最短のもので200fs程度である。ファイバーアンプを多段に使うことで市販のもので50~100mW程度(繰り返しは50MHz前後)が得られている。この1.55- μm のファイバーレーザーの出力を非線形光学結晶でSHG(Second Harmonic Generation, 第2高調波発生)変換することで、パルス幅150fs程度、中心波長780nmで約20mWのフェムト秒出力が得られる。ファイバーレーザーは非常にコンパクトで手のひらに載るサイズのものも市販されており、可搬型のTHz時間領域分光装置を構成するのに用いられる。価格もモード同期チタンサファイアレーザーの価格(励起レーザーを含む)の約半分である。

参考文献(光伝導アンテナ)

- [PC1] S. Jayaraman and C. H. Lee: Appl. Phys. Lett. **20**, 392-395 (1972).
- [PC2] C. H. Lee: Appl. Phys. Lett. **30**, 84-86 (1977).
- [PC3] D. H. Auston: Appl. Phys. Lett. **26**, 101-103 (1975).
- [PC4] D. H. Auston: Picosecond Optoelectronic Device ed. C. H. Lee, Academic Press, 73-117, (1984).
- [PC5] D. H. Auston, K. P. Cheung, and P. R. Smith: Appl. Phys. Lett. **45**, 284-286 (1984).
- [PC6] A. J. Taylor, P. K. Benicewicz, and S. M. Young: Opt. Lett. **18**, 1340-1342 (1993).
- [PC7] J. T. Darrow, X.-C. Zhang, D. H. Auston, and J. D. Morse, IEEE J. Quantum Electron. **28**, 1607-1616 (1992).
- [PC8] P. K. Benicewicz and A. J. Taylor, Opt. Lett. **18**, 1332 (1993).
- [PC9] A. J. Taylor, P. K. Benicewicz, and S. M. Young, Opt. Lett. **18**, 1340-1342 (1993).
- [PC10] M. Tani, K. Sakai and H. Mimura: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1175-L1178 (1997).
- [PC11] D. B. Rutledge, D. P. Neikirk and D. P. Kasilingam: *Infrared and Millimeter Waves* **10**, 1 (1983).
- [PC12] M. Tani, S. Matsuura, and K. Sakai: Appl. Opt. **36**, 7853-7859 (1997).
- [PC13] H. Harde and D. Grischkowsky: J. Opt. Soc. Am. **B 8**, 1642-1651 (1991).
- [PC14] Y. Pastol, G. Arjavalingam, and J.-M. Halbout: Electronics Lett. **26**, 133-134 (1990).
- [PC15] D. R. Dykaar, et al: Appl. Phys. Lett. **59**, 262-264 (1991).
- [PC16] A. P. DeFonzo, M. Jarwala, and C. Lutz: Appl. Phys. Lett. **50**, 1155-1157 (1987).
- [PC17] A. P. DeFonzo and C. Lutz: Appl. Phys. Lett. **51**, 212-214 (1987).
- [PC18] G. Arjavalingam, et al: IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, **38**, 615-621 (1990).
- [PC19] W. M. Robertson, G. Arjavalingam, and G. V. Kopcsay: Appl. Phys. Lett. **57**, 1958-1960 (1990).
- [PC20] N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky: Appl. Phys. Lett. **58**, 222-224 (1991).
- [PC21] S. E. Ralph, and D. Grischkowsky: Appl. Phys. Lett. **60**, 1070-1072 (1992).
- [PC22] B. B. Hu, et al: Appl. Phys. Lett. **56**, 886-888 (1990).
- [PC23] J. T. Darrow, et al: Optics Lett. **15**, 323-325 (1990).
- [PC24] J. T. Darrow, et al: IEEE J. Quantum Electron. **28**, 1607-1616 (1992).
- [PC25] D. You, et al: Opt. Lett. **18**, 290-292 (1993).
- [PC26] S. Gupta, J. F. Whitaker, and G. A. Mourou: IEEE J. Quantum Electron. **28**, 2464-2472 (1992).
- [PC27] G. L. Witt, Materials Science and Engineering, B22, 9-15 (1993).
- [PC28] D. C. Look, Thin Solid Films, 231, 61-73 (1993).
- [PC29] M. Tani, et al: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4807-4811 (1994).
- [PC30] F. E. Doany, D. Grischkowsky and C.-C. Chi: Appl. Phys. Lett. **50**, 460-462 (1987).
- [PC31] P. R. Smith, D. H. Auston, and M. C. Nuss, IEEE J. Quantum Electron. **24**, 255-260 (1988).
- [PC32] M. van Exter, Ch. Fattinger, and D. Grischkowsky: Appl. Phys. Lett. **55**, 337-339 (1989).
- [PC33] N. Sekine, et al: Appl. Phys. Lett. **68**, 3419-3421 (1996).
- [PC34] M. Tani, Kwang-Su Lee and X.-C. Zhang: Appl. Phys. Lett., **77**, 1396-1398 (2000).
- [PC35] H. Yoneda, et al: Appl. Opt. **40-36**, 6733 (2001).
- [PC36] M. Tani, K. Sakai and H. Mimura: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1175-L1178 (1997).

- [PC37] F. G. Sun, G. A. Wagoner, and X.-C. Zhang: Appl. Phys. Lett. **67**, 1656-1658 (1995).
 [PC38] S. Kono, M. Tani, P. Gu and K. Sakai: Appl. Phys. Lett. **77**, 4104-4106 (2000).
 [PC39] S. Kono, M. Tani, and K. Sakai: Appl. Phys. Lett. **79**, 898-900 (2001).
 [PC40] S. Kono, M. Tani and K. Sakai: IEE Proceedings - Optoelectronics, **149**, 105 (2002).

2.2 非線形光学結晶による発生と検出

2.2.1. 光整流(Optical Rectification)効果による THz 電磁波発生

< 光整流効果と差周波発生 >

超短パルスレーザーを用いた THz 電磁波の発生法として、非線形結晶中での光整流作用(optical rectification)によるものがある[[NL1-3](#)]。非線形光学結晶に単一周波数 ω の光が入射したとき、2次の非線形分極には $\omega+\omega=2\omega$ の成分のほか、 $\omega-\omega=0$ の直流成分が現れる。後者による分極が光整流である。すなわち、

$$P_i^{(2)}(0) = 2\varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(0 = \omega - \omega) E_j(\omega) E_k^*(\omega) \quad (2.2.1)$$

$P_i^{(2)}$ は2次の $i(=x, y, z)$ 方向の分極成分、 $\chi_{ijk}^{(2)}$ は2次の非線形感受率テンソル、 $E_j(\omega)$ は j 方向の光の振幅をそれぞれ表す。(3.1)式は光整流効果による2次の非線形分極が光強度

$$I = 2n\varepsilon_0 c E E^* = 2n\varepsilon_0 c |E|^2 \quad (2.2.2)$$

に比例していることを示している。フェムト秒レーザーを2次の非線形感受率を持つ非線形光学結晶に入射させると、その強度プロファイル $I(t)$ に比例した分極が光整流効果により発生し、消滅する。すなわち、(2.2.1)式は時間領域で

$$P(t) = \frac{1}{cn} \chi^{(2)} I(t) \quad (2.2.3)$$

と書くことができる。ここで c は真空の光速、 n はレーザー波長における媒質の屈折率である。この過渡的な非線形分極の2次の時間微分に比例した振幅の電磁波が(2.1.1)式にしたがい放射される。これが光整流効果による THz 電磁波放射の定性的な説明である。しかし、(2.2.1)式で表されているのは厳密には DC (時間変化しない)の分極であり、電磁波を放射しない。したがって、(2.2.1)式から(2.2.3)式を直接導くことはできない。厳密には光整流効果による THz 電磁波放射は広帯域なフェムト秒レーザーの周波数成分間のコヒーレントな差周波発生(Difference Frequency Generation, DFG)で説明され、(2.2.3)式が実際に成り立つことを次に示そう。

まず、入射レーザーの電場を次のように表現する。周波数 ω の単色波の場合

$$\text{単色波: } \tilde{E}(t) = E \exp(-i\omega t) + c.c. \quad (E \text{ は定数}) \quad (2.2.4)$$

$\tilde{E}(t)$ の頭についているチルダ(波線)は光の周波数で早く振動する量であることを表し、光の周波数よりもゆっくり変化する振幅の場合はチルダをつけず、 E などの記号で表すことにする。c.c.は complex conjugate (複素共役)を表す。スペクトル分布を持つ場合には各周波数成分を積分した形(あるいはフーリエ展開形)で書くことができ

$$\text{広帯域: } \tilde{E}(t) = \int_0^\infty E(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega + c.c. \quad (2.2.5)$$

ここで $E(-\omega) = E(\omega)^*$ (*は複素共役の意味)と決めておくと

$$\tilde{E}(t) = \int_{-\infty}^\infty E(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (2.2.6)$$

と書くことができる。非線形分極は入射波 $\tilde{E}(t)$ が(2.2.6)式で与えられるスペクトル分布を持つ場合

$$\begin{aligned} \tilde{P}^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^\infty E(\omega_1) \exp(-i\omega_1 t) d\omega_1 \int_{-\infty}^\infty E(\omega_2) \exp(-i\omega_2 t) d\omega_2 \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \{E(\omega_1) \exp(-i\omega_1 t) + E^*(\omega_1) \exp(i\omega_1 t)\} d\omega_1 \int_0^\infty \{E(\omega_2) \exp(-i\omega_2 t) + E^*(\omega_2) \exp(i\omega_2 t)\} d\omega_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E(\omega_1) E(\omega_2) \exp\{-i(\omega_1 + \omega_2)t\} d\omega_2 d\omega_1 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E^*(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(i(\omega_1 + \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 \\
&+ \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E^*(\omega_1) E(\omega_2) \exp(-i(-\omega_1 + \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 \\
&= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E(\omega_1) E(\omega_2) \exp\{-i(\omega_1 + \omega_2)t\} d\omega_2 d\omega_1 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E^*(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(i(\omega_1 + \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 \\
&+ \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E^*(\omega_1) E(\omega_2) \exp(-i(-\omega_1 + \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1
\end{aligned} \tag{2.2.7}$$

最初の2項は和周波発生(SFG)に対応している。第3,4項が差周波発生(DFG)に対応している。しかし位相整合条件は2つの非線形光学過程では同時に満たされないので,ここでSFG成分は無視すると,DFGによる非線形分極は

$$\begin{aligned}
\tilde{P}^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E^*(\omega_1) E(\omega_2) \exp(-i(-\omega_1 + \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 \\
&= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E(-\omega_1) E^*(-\omega_2) \exp(-i(-\omega_1 + \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 \\
&= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^0 E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1 \\
&= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) d\omega_2 d\omega_1
\end{aligned} \tag{2.2.8}$$

で与えられる。

さて, $P^{(2)}(t)$ を周波数成分 $P(\Omega)$ に分解して書くと (P についての2次の非線形成分をあらわす添字(2)は省略)

$$P(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty P(\Omega) \exp(-i\Omega t) d\Omega \tag{2.2.9a}$$

$$P(\Omega) = \int_{-\infty}^\infty \tilde{P}(t) \exp(i\Omega t) dt \tag{2.2.9b}$$

(2.2.9b)の $\tilde{P}(t)$ に(2.2.8)を代入すると

$$P(\Omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{t=-\infty}^{t=\infty} dt \int_{\omega_1=-\infty}^{\omega_1=\infty} d\omega_1 \int_{\omega_2=-\infty}^{\omega_2=\infty} d\omega_2 E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp\{i(\Omega + \omega_1 - \omega_2)t\} \tag{2.2.10}$$

ここで時間 t に関する積分は $\Omega + \omega_1 - \omega_2 = 0$ の条件を満たす成分以外はゼロになる。

したがって

$$\tilde{P}(\Omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{\omega_1=-\infty}^{\omega_1=\infty} \int_{\omega_2=-\infty}^{\omega_2=\infty} E(\omega_1) E^*(\omega_2) \delta(\omega_1 - \omega_2 + \Omega) d\omega_1 d\omega_2 \tag{2.2.11a}$$

$$= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^\infty E(\omega_1 = \omega_2 - \Omega) E^*(\omega_2) d\omega_2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \langle |E|^2(\Omega) \rangle,$$

$$\langle |E|^2(\Omega) \rangle = (E^* E^*) = \int_{-\infty}^\infty E(\omega_1 = \omega_2 - \Omega) E^*(\omega_2) d\omega_2 \tag{2.2.11b}$$

ここで $\langle |E|^2(\Omega) \rangle = (E^* E^*)$ は $E(\omega)$ の Auto-correlation function (自分自身のコンボリューション) である。ここで Fourier 変換の定理

$$F(f * g) = f(t)g(t) \quad (F \text{ は Fourier 変換を行うことを意味する}) \tag{2.2.12}$$

を(2.2.11a)に用いると

$$P(t) = F(P(\Omega)) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} F(E^* E^*) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E(t) E^*(t) = \frac{1}{nc} I(t) \quad (\text{チルダは省いた}) \tag{2.2.13}$$

が得られ, (2.2.3)が成り立つことが示された。

さて, 遠視野では双極子放射の電界の強さ E_{THz} は分極 P の2次の時間微分に比例する。

$$E_{THz}(t) \propto \frac{\partial^2 P(t)}{\partial t^2} \propto \frac{\partial^2 I(t)}{\partial t^2} \tag{2.2.14}$$

したがって

$$E_{THz}(\Omega) \propto \Omega I(\Omega) \propto \Omega^2 P(\Omega) \tag{2.2.15}$$

すなわち, 光整流効果で放射される電磁波のスペクトルは遠視野では, 励起レーザーパルスの

強度プロファイルのフーリエ変換 $P(\Omega)$ に周波数の自乗がかかった形で得られる。(2.2.14), (2.2.15)式から分かるように光整流効果による THz 電磁波発生ではレーザーパルスの幅が狭いほど発生する電磁波のパルス幅も狭くなり, より広帯域なスペクトルが得られることが分かる。ただし実際の帯域はあとで述べる位相整合条件で制限される。

さて上の式においては P も E もスカラー量として記述しているが実際にはベクトル量であるので $\chi^{(2)}$ は 3 階のテンソルになる。ベクトル的な表現で(2.2.9), および(2.2.11)式を書くと,

$$\mathbf{P}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{P}(\Omega) \exp(-i\Omega t) d\Omega \quad (2.2.16)$$

$$P_i(\Omega) = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\Omega) \int_{-\infty}^{\infty} E_j(\omega_1 = \Omega + \omega_2) E_k^*(\omega_2) d\omega_2 \quad (2.2.17)$$

(2.2.17)式は光整流効果による DC 分極 $P(\Omega=0)$ を表す(2.2.1)式と同じ形をしているが $E_k^*(\omega)$ は $E_k^*(\omega_2)$ で置き換えられ, また ω_2 による積分形になっている。係数の 2 が消えているが, これは ω_2 についての積分が正の周波数のみでなく, 負の周波数にまで拡張されているためである ($- \sim 0$ と $0 \sim +$ の積分は同じ値を与える)。

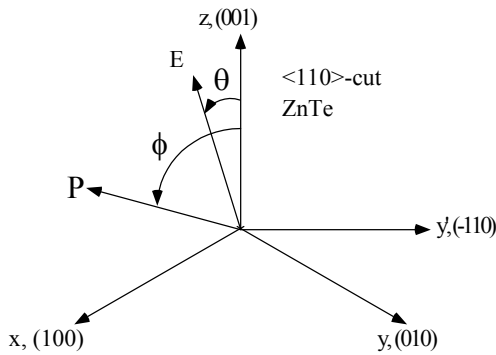


図 2.2.1 結晶座標 (x, y, z) および実験室座標 $(x', y', z'=z)$ の関係, 及び入射電界 E と非線形分極 P の方向。

< 電磁波発生 of 結晶方位依存 > [NL4]

光整流効果による THz 電磁波発生では ZnTe (II-VI 族の化合物半導体。その結晶は zinc-blende 型で $\bar{4}3m$ の対称性をもつ。バンドギャップは 2.28eV@300K) が良く用いられる。ZnTe 結晶のゼロでない 2 次の非線形感受率テンソル成分は $2d_{14} = \chi_{123}^{(2)} = \chi_{132}^{(2)} = 2d_{25} = \chi_{231}^{(2)} = \chi_{213}^{(2)} = 2d_{36} = \chi_{312}^{(2)} = \chi_{321}^{(2)}$ である。行列表現で書くと

$$d_{ijk} = d_{il} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix} \quad (2.2.18)$$

したがって

$$\begin{bmatrix} P_x(\Omega) \\ P_y(\Omega) \\ P_z(\Omega) \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle E_x E_x^*(\Omega) \rangle \\ \langle E_y E_y^*(\Omega) \rangle \\ \langle E_z E_z^*(\Omega) \rangle \\ \langle E_y E_z^*(\Omega) \rangle + \langle E_y^* E_z(\Omega) \rangle \\ \langle E_z E_x^*(\Omega) \rangle + \langle E_z^* E_x(\Omega) \rangle \\ \langle E_x E_y^*(\Omega) \rangle + \langle E_x^* E_y(\Omega) \rangle \end{bmatrix} \quad (2.2.19)$$

ここでレーザーが ZnTe の (110) 面に垂直に入射する場合を考える。このときレーザーの偏光方向と結晶の z 軸 ($\langle 001 \rangle$ 方向) とのなす角を θ とする (反時計回りを正)。このとき結晶座標系 (x, y, z) における入射電場は

$$\tilde{E}(t) = (E_x(t), E_y(t), E_z(t)) = E(t)(\sin \theta / \sqrt{2}, -\sin \theta / \sqrt{2}, \cos \theta) \quad (2.2.20)$$

$$|E| = \sqrt{E_x^2 + E_y^2 + E_z^2} = E$$

で与えられる。このとき結晶座標系での非線形分極は

$$\begin{bmatrix} P_x(\Omega) \\ P_y(\Omega) \\ P_z(\Omega) \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 d_{14} \begin{bmatrix} \langle E_y E_z^*(\Omega) \rangle + \langle E_y^* E_z(\Omega) \rangle \\ \langle E_z E_x^*(\Omega) \rangle + \langle E_z^* E_x(\Omega) \rangle \\ \langle E_x E_y^*(\Omega) \rangle + \langle E_x^* E_y(\Omega) \rangle \end{bmatrix} = \frac{2}{cn} d_{14} I(\Omega) \begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta \cos \theta \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta \cos \theta \\ -\frac{1}{2} \sin^2 \theta \end{bmatrix} \quad (2.2.21)$$

で与えられる。実験室座標を (x', y', z') として x' 軸//レーザービーム ($\langle 110 \rangle$ 方向), y' 軸 レーザービーム, z' 軸 = z 軸 ととる (図 2.2.1 参照)。すなわち

$$x' = \frac{x}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}}, \quad y' = -\frac{x}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}}, \quad z' = z \quad (2.2.22)$$

である。実験室座標では非線形分極は次のように表される。

$$\begin{bmatrix} P_{x'}(\Omega) \\ P_{y'}(\Omega) \\ P_{z'}(\Omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(P_x(\Omega) + P_y(\Omega)) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(-P_x(\Omega) + P_y(\Omega)) \\ P_z(\Omega) \end{bmatrix} = \frac{1}{cn} d_{14} I(\Omega) \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \sin \theta \cos \theta \\ -\sin^2 \theta \end{bmatrix} \quad (2.2.23)$$

$$= \frac{1}{cn} d_{14} I(\Omega) \begin{bmatrix} 0 \\ \sin 2\theta \\ -\frac{1}{2} + \frac{\cos 2\theta}{2} \end{bmatrix} = \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_1(\theta),$$

$$\mathbf{P}_0 = \frac{1}{cn} d_{14} I(\Omega) \left(0, 0, -\frac{1}{2} \right)^t, \quad \mathbf{P}_1(\theta) = \frac{1}{cn} d_{14} I(\Omega) \left(0, \sin 2\theta, \frac{\cos 2\theta}{2} \right)^t \quad (2.2.24)$$

したがって、非線形分極はレーザー入射方向 (x' 軸方向) と垂直な面内にある。非線形分極 \mathbf{P} はレーザーの偏光方向に依存しない \mathbf{P}_0 (z 軸方向成分のみを持つ) と、レーザーの偏光方向と z 軸のなす角度 θ に依存して 2θ で回転する非線形分極成分 $\mathbf{P}_1(\theta)$ の和で与えられる。角度依存を図示すると図 2.2.2 のようになる。

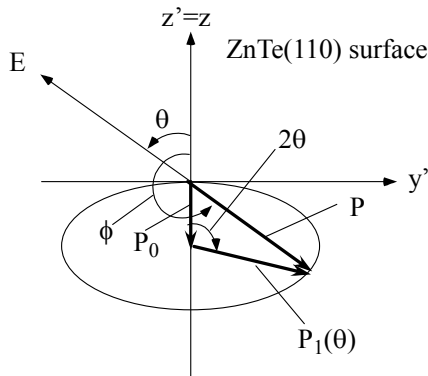


図 2.2.2 非線形分極 \mathbf{P} の入射電界 \mathbf{E} の方向依存。 \mathbf{P} には \mathbf{E} の方向に依存しない \mathbf{P}_0 成分と \mathbf{E} の方向に依存して回転する \mathbf{P}_1 成分がある。

最初レーザーの偏光方向が z' 軸に一致しているとすると、このとき非線形分極 \mathbf{P} はゼロである ($\mathbf{P}_1(\theta)$ は \mathbf{P}_0 と逆向きで大きさが等しい)。偏光方向を z' 軸に対して反時計回りに θ 回転させると、角度依存成分 $\mathbf{P}_1(\theta)$ は \mathbf{P}_0 を中心に z' 軸方向に短軸, y' 軸方向に長軸を持ち楕円率 $1/2$ の楕円を描いて z' 軸と時計回りに 2θ をなす方向へ回転する。角度関係を式で表すと

$$\frac{-P_{y'}}{P_{z'}} \equiv \tan \phi = 2 \cot \theta \quad (2.2.25)$$

ここで ϕ は z 軸と \mathbf{P} のなす角 (反時計回りを正) である。

また、非線形分極 $\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_1$ の大きさは

$$\begin{aligned} |\mathbf{P}| &= \frac{1}{cn} d_{14} I \left\{ \sin^2 \theta (4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \right\}^{1/2} \\ &= \frac{1}{cn} d_{14} I \left\{ \sin^2 \theta (1 + 3 \cos^2 \theta) \right\}^{1/2} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{cn} d_{14} I \left\{ \sin^2 \theta (4 - 3 \sin^2 \theta) \right\}^{1/2} = \frac{1}{cn} d_{14} I \left\{ -3 \left(\sin^2 \theta - \frac{2}{3} \right)^2 + \frac{4}{3} \right\}^{1/2} \quad (2.2.26)$$

より $\sin^2 \theta = 2/3$ ($\cos^2 \theta = 1/3$) となる角度, すなわち $\theta_m = \pm 54.7^\circ$ ($\tan \theta_m = \pm \sqrt{2}$) で最大値

$$|P|_{\max} = \sqrt{\frac{4}{3}} \frac{1}{cn} d_{14} I \quad (2.2.27a)$$

をとる。

$$\text{また } \tan \phi_m = 2 \cot \theta_m = 2 \frac{\cos \theta_m}{\sin \theta_m} = 2 \frac{\sqrt{1/3}}{\pm \sqrt{2/3}} = \pm \frac{\sqrt{2/3}}{\sqrt{1/3}} = \tan \theta_m \text{ より}$$

$$\phi_m = \theta_m \text{ または } \phi_m = \pi + \theta_m \quad (2.2.27b)$$

を得る。すなわち, P が最大値をとるとき, 励起レーザーの偏光方向と非線形分極の方向は一致する。

< 位相整合条件 >

以上で励起レーザーパルスの強度プロファイル $I(t)$ と発生する非線形分極 (THz 電磁波) のスペクトルの関係, 及び励起レーザーの偏光方向と結晶方位依存性について述べた。しかし光整流効果による THz 電磁波発生効率にとって, より重要なのは励起レーザーと発生する THz 電磁波の位相整合である。差周波発生などの場合のように 3 つの波が相互作用する場合, それらの波の波数ベクトルを k_1, k_2, k_3 (周波数をそれぞれ $\omega_1, \omega_2, \Omega = \omega_1 - \omega_2$) とすると, 位相不整合因子は

$$\frac{\sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2} = \text{sinc}^2(\Delta k L / 2\pi) = \text{sinc}^2(L / 2L_c), \quad (2.2.28)$$

$$(\text{sinc}(x) \equiv \sin(\pi x) / \pi x)$$

で与えられる。ここで L は結晶の厚さ, $\Delta k = |k_1 - k_2 - k_3|$ は 3 つの波の位相のずれである。また L_c はコヒーレンス長で次で定義される。

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} \quad (2.2.29)$$

光整流効果による THz 電磁波の発生効率はこの位相不整合因子に L^2 を乗じたもので与えられる。すなわち

$$L^2 \text{sinc}^2(L / 2L_c), \quad (2.2.30)$$

(2.2.30) 式で与えられる効率は, 結晶の厚さ L に対して $2L_c$ を周期とする周期関数であり, $L = (2m+1)L_c$ ($m = 1, 2, 3, \dots$) で最大

値 1 をとる。しかし実際には結晶中の吸収のため, 効率が最大となるのは, $m = 1$ の場合すなわち, 結晶の厚みがコヒーレンス長と等しくなるとき ($L = L_c = \pi / \Delta k$) である。ここで $\omega_1, \omega_2 \gg \Omega = \omega_1 - \omega_2 > 0$ とすると

$$k_1 = k_2 + \left. \frac{\partial k}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_1} \Omega = k_2 + \frac{1}{v_g} \Omega \quad (2.2.31)$$

と近似できる。ここで v_g は周波数 ω_1 におけるレーザーパルスの群速度である。したがって

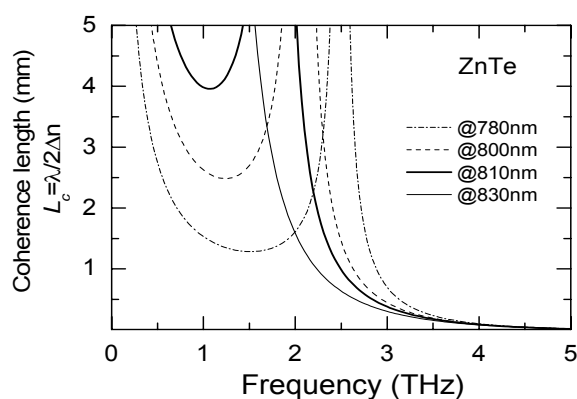


図 2.2.3 ZnTe におけるコヒーレンス長 L_c の THz 周波数依存。入射レーザーパルスの中心波長 800 nm 付近で 0 ~ 2 THz における L_c は 2 mm 前後になる。

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\pi}{|k_1 - k_2 - k_3|} = \frac{\pi}{|\Omega/v_g - k_3|} = \frac{\pi}{|2\pi c/v_g \lambda_{THz} - 2\pi n_{THz} / \lambda_{THz}|}$$

$$= \frac{\lambda_{THz}}{2|c/v_g - n_{THz}|} = \frac{\lambda_{THz}}{2|n_g - n_{THz}|} \quad (2.2.32)$$

ここで n_{THz} は周波数 Ω における非線形結晶の屈折率, λ_{THz} は真空中の周波数 Ω の THz 電磁波の波長, $n_g = c/v_g$ は励起レーザーパルスの群屈折率である。

ZnTe の場合にいくつかの励起レーザーの波長に対して, 差周波数 Ω に依存するコヒーレンス長 L_c を計算したものを図 2.2.3 に示す。この図から ZnTe のコヒーレンス長はチタンサファイアレーザーの波長である 800 nm あたりで大きくなっていることが分かる。例えば励起レーザーの中心波長約 810 nm の場合, 2 THz 以下の周波数ではコヒーレンス長が 4 mm 以上なので, 2 THz 程度の帯域の電磁波発生には 4 mm 程度の厚みの ZnTe 結晶を用いればよい事が分かる。

2.2.2 電気光学 (EO) 効果による THz 電磁波の検出

先に光伝導アンテナは THz 電磁波の放射素子としてだけでなく, 検出素子としても利用できることを述べたが, 非線形光学結晶の場合も電気光学効果 (Pockels 効果) を利用して THz 電磁波をサンプリング検出することが可能である。ちなみに電気光学効果を表す 1 次の電気光学係数と 2 次非線形感受率の間には, 次の関係がある。

$$r_{ijk} = -\frac{2}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega; \omega + 0) = -\frac{4}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} d_{kji}(0; \omega - \omega) \quad (2.2.33)$$

あるいは縮約表現を使うと

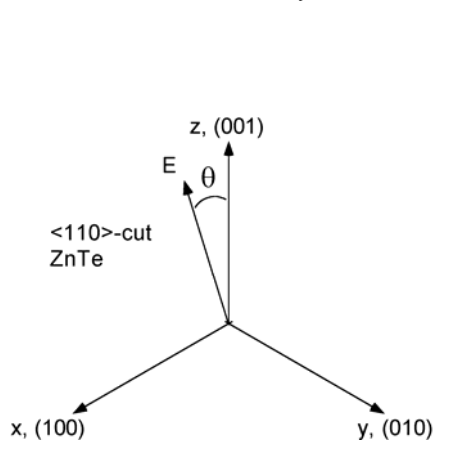
$$r_{lk} = -\frac{4}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} d_{kl}(0; \omega - \omega) \quad (2.2.34)$$

例えば r_{41} について

$$r_{41} = -\frac{4}{\epsilon^2} d_{14} \quad (2.2.35)$$

という関係が得られる ($\epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon$ とした)。ここで電気光学係数と非線形係数とは添え字の k と l の順序が入れ替わっていることに注意しよう。これは電気光学係数のテンソル行列が (定数因子を除き) 非線形係数の転置行列になっていることに対応している。

電気光学効果による THz 電磁波検出も発生と同様, チタンサファイアレーザーの波長 800nm 付近で位相整合がよい ZnTe 結晶を用いることが多い。ZnTe のような zinc-blende タイプの電気光学結晶の EO 係数 r_{ij} は次で与えられる。



$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{41} \end{bmatrix} \quad (2.2.36)$$

電気光学結晶に任意の電界 $E = (E_x, E_y, E_z)$ が印加されたとき, 屈折率楕円体は次の式で与えられる。

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} + 2r_{41}E_x yz + 2r_{41}E_y zx + 2r_{41}E_z xy = 1 \quad (2.2.37)$$

図 2.2.4 ZnTe 結晶の (110) 面へ THz 電磁波の偏光軸が z 軸 (<001> 方向) と角度 θ をなして入射する場合。

結晶軸方向と座標軸には $\langle 100 \rangle \rightarrow x$, $\langle 010 \rangle \rightarrow y$, $\langle 001 \rangle \rightarrow z$ の対応関係があるとする (結晶座標系)。

発生の場合と同様, ZnTe の (110) 面に THz 電磁波が垂直に入射する場合を考える。図 2.2.4 に示されるよう

に THz 電磁波は直線偏光でその偏向方向と ZnTe の<001>方向(z 軸方向)とは角度 θ をなしているとする(反時計回りを正)。このとき結晶座標系での電界は次のように表される。

$$E = (-E_0 \sin \theta / \sqrt{2}, E_0 \sin \theta / \sqrt{2}, E_0 \cos \theta),$$

$$|E| = E_0 \tag{2.2.38}$$

(2.2.38)式で与えられる電界に対する屈折楕円体は

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} - \frac{2r_{41}E_0 \sin \theta}{\sqrt{2}} yz + \frac{2r_{41}E_0 \sin \theta}{\sqrt{2}} zx + 2r_{41}E_0 \cos \theta xy = 1 \tag{2.2.39}$$

となる。

いま実験室座標系(x', y', z')を x' 軸が(110)面に垂直、 y' 軸が<1-10>方向に、 $z'=z$ となるようにとる(結晶座標を z 軸を中心に 45 度回転)。すなわち

$$x = \frac{x'}{\sqrt{2}} - \frac{y'}{\sqrt{2}}$$

$$y = \frac{x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}} \tag{2.2.40}$$

$$z = z'$$

実験室座標における屈折率楕円体は(2.2.39)および(2.2.40)式から次のように変形される。

$$\frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{n_0^2} - 2r_{41}E_0 \sin \theta y'z' + r_{41}E_0 \cos \theta (x'^2 - y'^2) = 1 \tag{2.2.41}$$

サンプリングビームが感じる屈折率、すなわち(110)面= $y'-z'$ 面の屈折率楕円は $x'=0$ と置くことで得られ、

$$\frac{y'^2 + z'^2}{n_0^2} - 2r_{41}E_0 \sin \theta y'z' - r_{41}E_0 \cos \theta y'^2 = 1 \tag{2.2.42a}$$

あるいは

$$\left(\frac{1}{n_0^2} - r_{41}E_0 \cos \theta \right) y'^2 + \frac{z'^2}{n_0^2} - 2r_{41}E_0 \sin \theta y'z' = 1 \tag{2.2.42b}$$

で与えられる。この式から屈折率楕円の主軸の方向(= ϕ)と屈折率変化の大きさが分かる。

(2.2.42)式で表される屈折率楕円は実験室座標(x', y')を回転させて、主軸に一致するようにとった主軸座標系(y'', z'')では

$$\frac{y''^2}{n_y^2} + \frac{z''^2}{n_z^2} = ay''^2 + bz''^2 = 1 \quad \left(a = \frac{1}{n_y^2}, b = \frac{1}{n_z^2} \right) \tag{2.2.43}$$

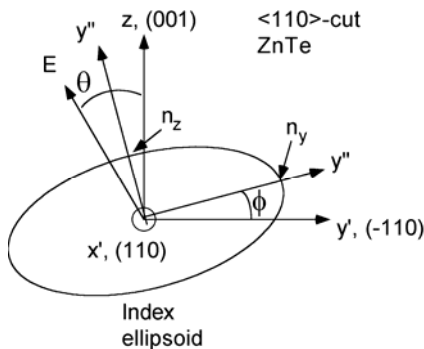


図 2.2.5 屈折率楕円(110)面内の屈折率楕円の主軸と実験室座標系。

のように表すことができるはずである。実験室座標と主軸座標の間の回転角を ϕ とすると

$$y'' = y' \cos \phi + z' \sin \phi,$$

$$z'' = -y' \sin \phi + z' \cos \phi \tag{2.2.44}$$

と書ける(図 2.2.5 参照)。(2.2.44)式を(2.2.43)式に代入すると

$$(a \cos^2 \phi + b \sin^2 \phi) y'^2 + (a \sin^2 \phi + b \cos^2 \phi) z'^2 - 2(a-b) \cos \phi \sin \phi y'z' = 1 \tag{2.2.45}$$

を得る。(2.2.43)式と(2.2.45)式を比較すると次の関係が得られる。

$$\frac{1}{n_0^2} - r_{41}E_0 \cos \theta = a \cos^2 \phi + b \sin^2 \phi \tag{2.2.46a}$$

$$\frac{1}{n_0^2} = a \sin^2 \phi + b \cos^2 \phi \quad (2.2.46b)$$

$$2r_{41}E_0 \sin \theta = 2(a-b) \cos \phi \sin \phi = (a-b) \sin 2\phi \quad (2.2.46c)$$

(2.2.46a)+(2.2.46b)より

$$\frac{2}{n_0^2} - r_{41}E_0 \cos \theta = a + b = \frac{1}{n_y^2} + \frac{1}{n_z^2} \quad (2.2.46d)$$

が得られ, (2.2.46b) - (2.2.46a)より

$$r_{41}E_0 \cos \theta = (b-a)(\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) = (b-a) \cos 2\phi \quad (2.2.46e)$$

が得られる。(9c)²+(9e)²より

$$r_{41}^2 E_0^2 (\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta) = (a-b)^2 (\cos^2 2\phi + \sin^2 2\phi) = (a-b)^2 \quad (2.2.46f)$$

が得られる。ここで $b > a$ ($n_y > n_z$)を仮定すると(2.2.46f)式より

$$b-a = \frac{1}{n_z^2} - \frac{1}{n_y^2} = \Delta \left(\frac{1}{n^2} \right) = r_{41}E_0 \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta} = r_{41}E_0 \sqrt{(5-3 \cos 2\theta)/2} \quad (2.2.47)$$

を得る。この式は屈折率楕円の2つの主軸方向(長軸と短軸)の屈折率変化の差を与えている。

$\Delta n = n_y - n_z \ll n_y \cong n_z \cong n_0$ とすると

$$\Delta \left(\frac{1}{n^2} \right) = -2 \frac{\Delta n}{n_0^3} = \pm r_{41}E_0 \sqrt{(5-3 \cos 2\theta)/2} \quad (2.2.48)$$

を得る。主軸方向については(2.2.46c)/(2.2.46e)より

$$2 \tan \theta = -\tan 2\phi \quad (2.2.49)$$

を得る。この式は電磁波の偏光方向に依存した屈折率楕円の方位を決める。

電磁波の偏光がz軸に垂直となる $\theta=90^\circ$ のとき $\phi = \pm \pi/4$ で, 屈折率楕円の主軸はz軸に平行である。また屈折率変化 Δn は最大となり,

$$|\Delta n_{\max}| = n_0^3 r_{41} E_0 \quad (\theta = \pi/2, \phi = \pm \pi/4) \quad (2.2.50a)$$

である。電磁波の偏光がz軸に平行となる $\theta=0$ のとき $\phi = 0$ で, 屈折率楕円の主軸はz軸に対して45度の方向を向いている。また, 屈折率変化は最小となり,

$$|\Delta n_{\min}| = n_0^3 r_{41} E_0 / 2 \quad (\theta = 0, \phi = 0) \quad (2.2.50b)$$

で与えられる。 $\theta=0$ および $\theta=90^\circ$ のときの屈折率楕円の変化の様子をそれぞれ図 2.2.6(a), (b)に示す。

図 2.2.7 に屈折率楕円の主軸方向 ϕ と屈折率変化 Δn の THz 電磁波の偏光角 θ に対する依存性を示す。図 2.2.7(a)より主軸方向 ϕ は THz 電磁波の偏光が180度回転すると90度回転し, 長軸と短軸が入れ替わることが分かる。屈折率変化 Δn は $\theta=0$ で最小値をとり, $\theta=90^\circ$ で最大値をとるまで, 単調に増加する。 Δn_{\min} はゼロではなく Δn_{\max} の半分の値なので, THz 波の偏光方向にかかわらず, EO 検出することは可能である。

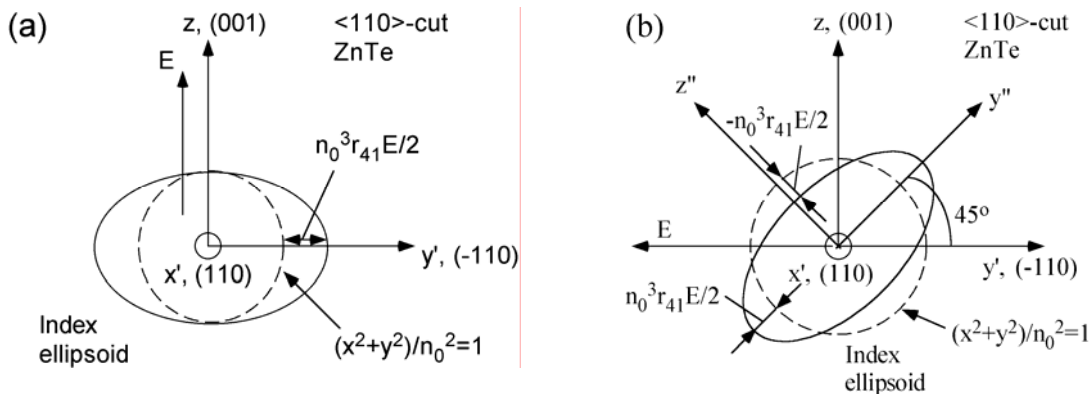


図 2.2.6 (a) THz 電界が<001>方向と平行な場合の屈折率楕円の様子, (b) THz 電界が<001>方向と垂直な場合の屈折率楕円の様子。

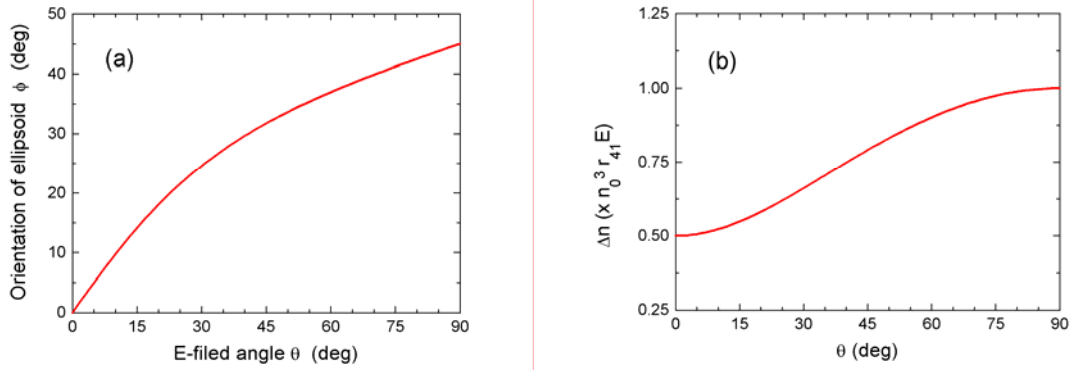


図 2.2.7 (a) 屈折率楕円の主軸と<001>方向とが成す角 ϕ ， および (b) 屈折率変化 Δn の THz 電界 E の角度(θ)依存。

さて，厚さ d の ZnTe 結晶を THz 電磁波と同時に円偏光のプロブレーザー光（波長 λ ，角周波数 ω ，強度 I_0 ）が透過したとする。プロブレーザー光の ZnTe の屈折率楕円の長軸方向の直線偏光成分（強度 I_s とする）と短軸方向の偏光成分（強度 I_p とする）間の位相遅れ (Phase retardation) を $\Delta\Gamma$ とすると， I_s および I_p は次で表される。

$$I_s = I_0 \sin^2\left(\frac{\Delta\Gamma + \pi/2}{2}\right) = I_0 \frac{1 - \cos 2(\Delta\Gamma/2 + \pi/4)}{2} = I_0 \frac{1 + \sin \Delta\Gamma}{2} = I_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta\Gamma}{2}\right) \quad (2.2.51a)$$

$$I_p = I_0 \cos^2\left(\frac{\Delta\Gamma + \pi/2}{2}\right) = I_0 \frac{1 + \cos 2(\Delta\Gamma/2 + \pi/4)}{2} = I_0 \frac{1 - \sin \Delta\Gamma}{2} = I_0 \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta\Gamma}{2}\right) \quad (2.2.51b)$$

ここで $\Delta\Gamma$ は1より十分小さいと仮定した。これらの式から I_s と I_p の差分をとることにより， $\Delta\Gamma$ が求められることが分かる。すなわち

$$\Delta I \equiv I_s - I_p = I_0 \Delta\Gamma, \text{ あるいは } \frac{\Delta I}{I_0} = \Delta\Gamma \quad (2.2.52)$$

一方，位相遅れ $\Delta\Gamma$ は次であらわされる。

$$\Delta\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d = \frac{\omega}{c} \Delta n d \quad (2.2.53)$$

(2.2.52)と(2.2.53)より

$$\frac{I_s - I_p}{I_s + I_p} = \frac{\Delta I}{I_0} = \Delta\Gamma = \frac{\omega}{c} \Delta n d \quad (2.2.54)$$

を得る。THz 電磁波の偏光が<-110>方向に平行なときに $\Delta I/I_0$ は最大値をとり，(2.2.50a)より

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{\omega}{c} r_{41} E_{THz} d n_0^3 \quad (2.2.55)$$

で与えられる。ここではプロブレーザーパルスの群速度と THz 電磁波の位相速度は ZnTe 内で等しく，したがって位相不整合はないと仮定している。位相不整合による検出効率及び帯域の低下は光整流効果による THz 電磁波発生の場合とまったく同様である。

参考文献(非線形光学結晶による発生と検出)

[NL1] D. H. Auston: Appl. Phys. Lett. **43**, 713-715 (1983).
 [NL2] D. H. Auston, et al: Phys. Rev. Lett. **53**, 1555-1558 (1984).
 [NL3] D. H. Auston and M. C. Nuss, IEEE J. Quantum Electron. **24**, 184-197 (1988).
 [NL4] Q. Chen, M. Tani, Z. Jinag, X.-C. Zhang: J. Opt. Soc. Am. **B18**, 823-831 (2001).

2.3 光パラメトリック発生・発振

ナノ秒のパルスレーザーで非線形光学結晶を励起し，光パラメトリック発生・発振により単一波長のナノ秒テラヘルツ電磁波パルスを得ることができる。この手法は1970年代にStanford大学のグループ[OP1-2]や日本では矢島ら[OP3]によって先駆的な仕事が行なわれているが，1970年代後半のサブミリ波帯で発振する気体分子レーザーの出現で，その後あまり顧みられることがなかった。しかし，1990年代より東北大学の伊藤・川瀬らのグループによる精力的な研究[OP4-7]で独自の進展を見せている。THz帯の光パラメトリック発振は広い波長可変性を持ち，励起光源のQスイッチYAGレーザーがフェムト秒レーザーよりも安価であることなどの利点がある。THz電磁波の検出にはボロメーターや焦電検出器を用いる。

<差周波発生，光パラメトリック増幅，光パラメトリック発振>

THz帯の光パラメトリック発振について述べる前に，差周波発生，光パラメトリック増幅，光パラメトリック発振のそれぞれの過程について簡単に説明しておく。

差周波発生(Difference Frequency Generation, DFG)は次の形の非線形分極で記述される(テンソル表記は省略)。

$$P^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 - \omega_2) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 - \omega_2) E(\omega_1) E^*(\omega_2) \quad (2.3.1)$$

この場合は発生する波の周波数は入射波 ω_1 と ω_2 の差 $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ である(図2.3.1a)。DFGは2つの異なる波長の可視・近赤外光からより長波長の赤外光を任意の波長で得るために用いられる。

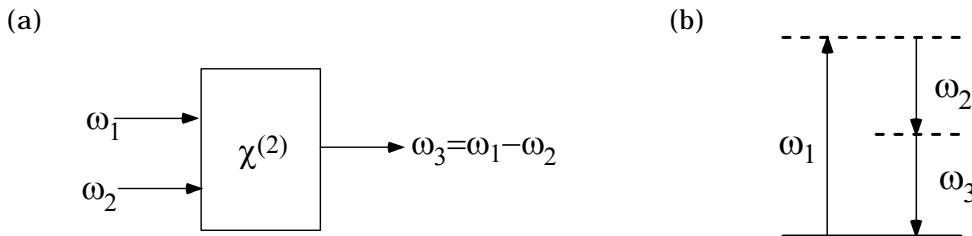


図 2.3.1 (a) 差周波発生の様子。 (b) 差周波発生におけるエネルギーレベル

表面的にはDFGとSFGは似ているように見える。しかし図2.3.1(b)にみられるように，量子過程としてのDFGはSFGと様相を異にする。すなわちDFG過程は ω_1 の光子が消滅し， ω_2 と ω_3 の光子が新たに発生する過程である(ω_3 だけでなく ω_2 の光子が作られている!)。これは周波数の低いほうの入射波 ω_2 が増幅されていることを意味する。このとき入射波の ω_2 の光子は ω_1 の光子が ω_2 と ω_3 の光子分裂するのを助ける触媒のような働きをする。このためDFG過程は光パラメトリック増幅(Optical Parametric Amplification, OPA)としても知られている(ω_2 の周波数の入射波は ω_1 の入射波よりもずっと弱い場合)。図2.3.1(b)のエネルギー準位図では基底状態の原子がまず ω_1 の光子を吸収し，高いほうの仮想励起状態へ遷移する。そして，この励起状態は入射波の ω_2 の光子に刺激(誘導)されて， ω_1 と ω_2 の光子を同時に放出して基底状態へ緩和する(Stimulated emission)。この2光子放出過程は ω_2 の光子が最初なかったとしても起こる。この場合は2光子の仮想励起状態からの自然放出過程(Spontaneous two photon emission)なので，発生する ω_3 と ω_2 の波の強度は弱い。この過程はパラメトリック蛍光(Parametric Fluorescence)と知られている。

DFG過程では ω_2 または ω_3 の光子の存在が他方の光子の放出を誘発することを述べた。もし，このような過程で用いられる非線形結晶を光共振器の中に入れて(図2.3.2)， ω_2 または ω_3 の波

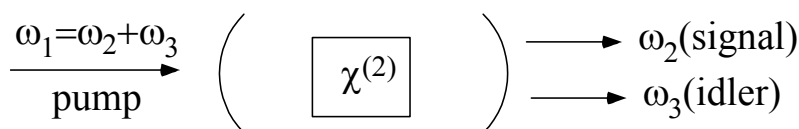


図 2.3.2 光パラメトリック発振器

は共振器のなかで成長・蓄積され非常に大きな強度になりうる。このような光共振器を光パラメトリック発振器(Optical Parametric Oscillator)という。光パラメトリック発振器は波長可変の光源が得にくい赤外域で利用されることが多い。入射波の ω_1 はポンプ(Pump)周波数, 得たいほうの周波数, たとえば ω_2 をシグナル(Signal)周波数, もう一方の必要でないほうの周波数 ω_3 をアイドラー(Idler, 車のアイドリングと同じで, idle は“無駄な”とか“遊びの”と言う意味)周波数という。シグナルとアイドラーの区別はどちらを必要としているかで決まるが, 物理的には両者は等価である。

< THz 帯光パラメトリック発生・発振 >

THz 帯の光パラメトリック発生あるいは発振では LiNbO₃ 結晶, あるいは MgO をドープした LiNbO₃ 結晶がよく用いられる。LiNbO₃ 結晶は非線形光学係数が大きい($d_{33}=98 \text{ esu} = 41 \text{ pm/V}$)とともにポンプレーザ光に対するダメージ閾値が大きい。MgO をドープしたものはこれらの特性がさらに改善される。LiNbO₃ は 1 軸性結晶で, 7.5THz に A₁ 対称性の TO フォノン(横光学フォノン)を持つ。THz 電磁波は LiNbO₃ 結晶中ではこの TO フォノンによる分散と吸収の影響を受ける。すなわち, 電磁波は TO フォノンと結合し, フォノンポラリトンを形成する。このフォノンポラリトン相互作用のために THz 帯の光パラメトリック発生の効率は増強される。別の言い方をすると, TO フォノン周波数付近の光パラメトリック発生は, ポラリトンによる誘導ラマン散乱(3 次の非線形光学過程)により増強される。図 2.3.3 はフォノンポラリトン分散と光パラメトリック発生過程を模式的に示したものである。光パラメトリック発生・発振では

エネルギー保存則

$$\omega_{THz} = \omega_p - \omega_i \tag{2.3.2}$$

と波数保存則

$$k_{THz} = k_p - k_i \tag{2.3.3}$$

が同時に満たされなければならない。LiNbO₃ 結晶は TO フォノンによる強い分散のために波数整合条件は THz ビームと Pump ビームがコリニア(平行)な配置では満たされず, THz 電磁波の進行方向は Pump ビームあるいは Idler ビームから大きくそれた方向になる。

東北大の川瀬らが用いている THz 電磁波発生用の光パラメトリック発振の装置構成図を図 2.3.4 に示す [OP4]。共振器は回転ステージの上に載っており, その角度を調整

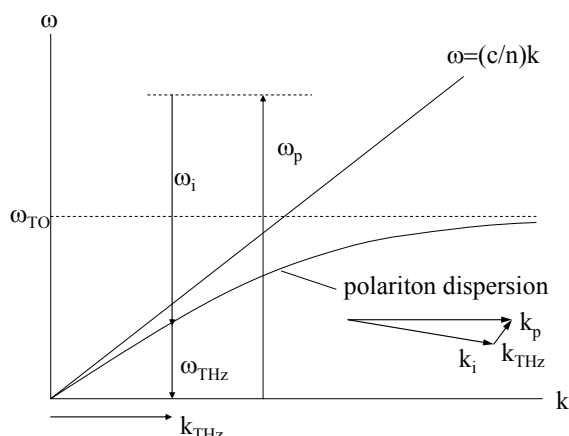


図 2.3.3 ポラリトン分散とパラメトリック発生

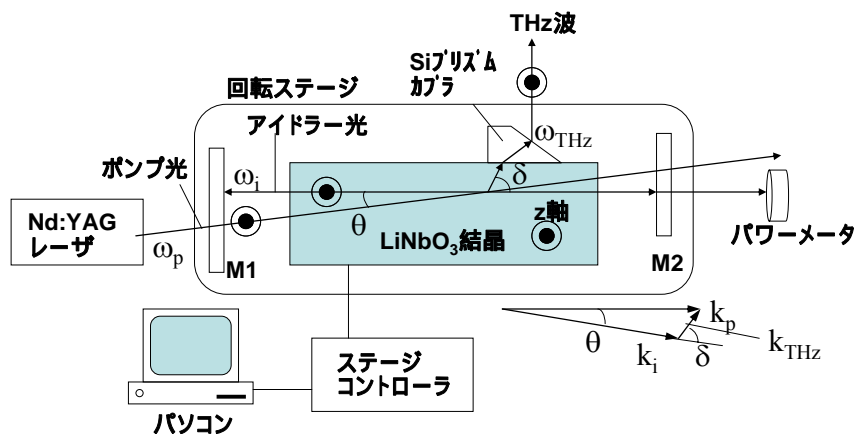


図 2.3.4 テラヘルツ波発生用光パラメトリック発振器の構成

することで発振周波数を変化させることができる。また LiNbO₃ 結晶から THz 波を自由空間に取り出すために Si のプリズムカップラを用いている。プリズムカップラを用いることで、THz 波の発振周波数を変化させても、放射方向がほとんど変化しないように設計されている。LiNbO₃ 結晶内での THz 波の吸収が非常に強いため、Pump ビームが結晶表面すれすれを透過するように結晶位置を微調整する。励起光源の Q スイッチ Nd:YAG レーザーは繰り返し 10 ~ 200Hz、波長 1.064μm で発振する。発生する THz 波のスペクトル線幅は 50 ~ 100GHz 程度で、さらに線幅を小さくするためには周波数安定化（およびレーザーのモード安定化）のためのインジェクションシーダーを用いる。インジェクションシーダーを用いた場合で THz 波のスペクトル線幅で約 100MHz が報告されている[OP8]。共振器構造を用いない光パラメトリック発生では発生する THz 波の線幅は 500GHz を超えるブロードなものとなるが、装置構成が簡便で比較的強い THz 出力が得られるので、高周波数分解が不要な応用に利用できる。LiNbO₃ を用いた THz 光パラメトリック発振の閾値はおよそ数 10mJ/pulse であり、Pump 光から THz 波への変換効率は 10⁻⁸ ~ 10⁻⁷ 程度である。

図 2.3.4 の Fabry-Perot 型の共振器構成のほかに東北大学の伊藤・南出らはリング共振器によるものも考案している[OP9]。この場合、共振器全体を回転させずに、共振器ミラーの角度を変化させることで発振周波数を変化できるような工夫されており、高速の THz 周波数走査が可能になっている。

参考文献(光パラメトリック発生・発振)

- [OP1] F. Zernike, Jr. and P. R. Berman: Phys. Rev. Lett. **26**, 999-1001 (1965).
- [OP2] D. A. Faries, K. A. Gehring, P. L. Richards, and Y. R. Shen : Phys. Rev. **180** 363-365 (1969).
- [OP3] T. Yajima and N. Takeuchi: Jpn. J. Appl. Phys. **9**, 1361-1371 (1970).
- [OP4] K. Kawase, J. Shikata, and H. Ito: J. Phys. D: *Applied Physics*, **35**, R1-14 (2002).
- [OP5] K. Kawase, M. Sato, T. Taniuchi, and H. Ito: Appl. Phys. Lett. **68**, 2483 (1996).
- [OP6] K. Kawase, M. Sato, K. Nakamura, T. Taniuchi, H. Ito: Appl. Phys. Lett. **71**, 753 (1997).
- [OP7] J. Shikata, K. Kawase, K. Karino, T. Taniuchi, H. Ito: IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **48**, 653 (2000).
- [OP8] K. Imai, Kodo Kawase, Hiroaki Minamide, Hiromasa Ito: Opt. Lett. **27**, 2173-2175 (2002).
- [OP9] 南出泰亜, 他: レーザー研究 **29**, 744 (2001).

2.4 半導体・超伝導体からの THz 電磁波放射

2.4.1 半導体バルク結晶表面からの THz 電磁波放射

バルクの半導体表面にフェムト秒レーザーを照射することでも THz 電磁波が放射される。当初、半導体表面からのテラヘルツ電磁波放射は光伝導スイッチ素子からのものよりも弱く、実用的な光源としてよりも、むしろ基礎科学あるいは物性科学としての興味から研究されていた。しかし、1998 年に分子研の猿倉らが磁場を印加することで、InAs バルク表面からのテラヘルツ電磁波放射のパワーが 2 桁近く増大することを見出し[Sel-2]、その放射メカニズムの解明のため、あるいは実用的な光源として利用の観点から、注目を集めるようになった。

この節では、フェムト秒レーザー照射による半導体表面からのテラヘルツ電磁波放射について、(1)その放射メカニズム、(2)フォノン及びプラズモンの影響(3)磁場印加による InAs からの放射強度の増大、などについて解説する。

<半導体表面からの THz 電磁波放射メカニズム>

フェムト秒レーザーを半導体バルク表面に照射した際の THz 電磁波放射のメカニズムは大きく分けて、表面での超高速過渡電流と光整流効果と呼ばれる 2 次の非線形光学効果の 2 つが考えられている。後者は入射レーザーの偏光方向に対する結晶方位の角度に依存するので、前者のメカニズムと容易に区別がつく。半導体表面の超高速過渡電流の発生メカニズムは、さらに表面空乏層電界による光励起キャリアの加速と、光デンプー効果と呼ばれる電子と正孔の拡散速度の違いによる 2 つのメカニズムに大別される。

図 2.4.1(a)と(b)にそれぞれ、n 型、p 型半導体の表面付近のエネルギーバンドの折れ曲がり構造と、空乏層電界によるキャリアの加速の様子を模式的に表したものを示す。半導体表面は、多くの場合高密度の表面準位を持ち、n 型(p 型)半導体の場合は伝導帯(価電子帯)中の電子(正孔)を捕獲し、表面のフェルミ準

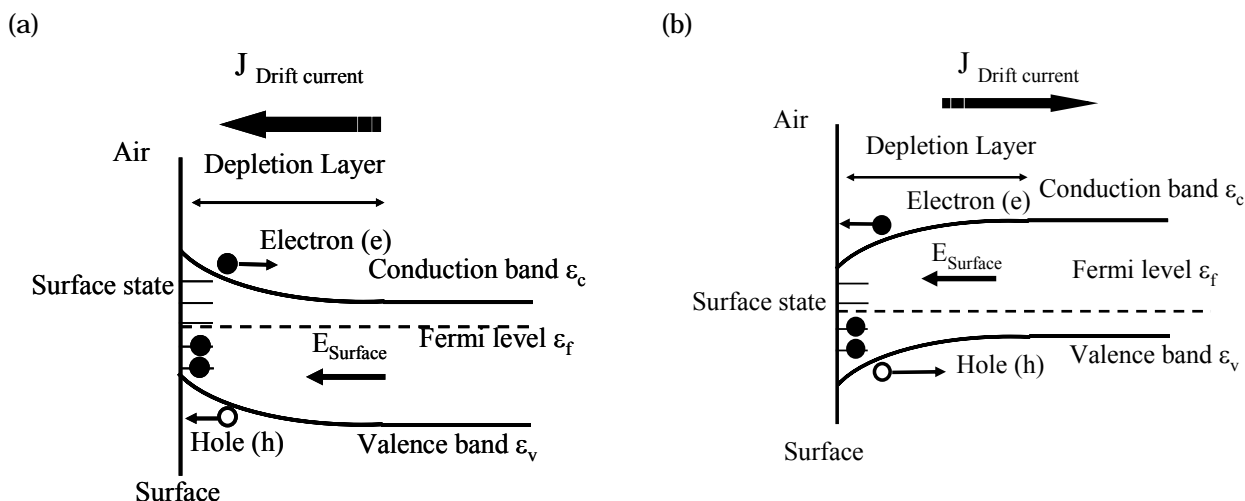


図 2.4.1 (a) n 型半導体表面におけるバンド状態と表面過渡電流，及び(b) p 型半導体表面におけるバンド状態と表面過渡電流の模式図。n 型と p 型とでは表面空乏層の電界の向きが互いに逆であるため，過渡電流の向きも逆。

位は表面準位にピン止めされることになる。このため，エネルギーバンドは表面近傍で曲げられ，空乏層を形成し，表面電場が発生する。表面電場の強さ E_d は，表面からの距離を x とすると

$$E_d = \frac{eN_i}{\epsilon_d \epsilon_0} (W - x), W = \sqrt{\frac{2\epsilon_d \epsilon_0}{eN_i} (V - kT)} \quad (2.4.1)$$

で与えられる。ここで， N_i はドナーまたはアクセプターとなる不純物濃度， ϵ_d は半導体の比誘電率， ϵ_0 は真空の誘電率， W は表面空乏層の幅， V はポテンシャル障壁， kT は熱エネルギーである。たとえば， $N_i = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ， $\epsilon_s = 12$ ， $V - kT/e = 0.5 \text{ V}$ とすると，表面空乏層の幅は約 30nm となり，表面電場の強さは $< 4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ となる。

このように表面電場が形成されている半導体表面にフェムト秒レーザーパルスを照射すると，レーザーにより励起されたキャリア（電子と正孔）が半導体表面の電場で加速され，空乏層中を過渡電流が流れることによって，THz 電磁波が発生する [Se3-4]。n 型，p 型半導体表面ではフェルミエネルギーレベルの違いから，エネルギーバンドの曲がる方向は互いに逆であり，そのため表面空乏層電界は互いに逆になる。したがって，表面空乏層電界による光励起キャリアの加速による電磁波放射の極性も n 型と p 型とでは互いに逆になる。これは，半導体表面から放射される電磁波を観測することにより，表面空乏層電界の向きや大きさを推定できることを意味する。一般に GaAs や InP などの比較的バンドギャップの大きな半導体の場合は表面空乏層

電界による放射が支配的になるが，InSb や InAs などのバンドギャップの狭い半導体の場合は光デンバー効果による放射が支配的となる。光デンバー効果とは半導体中に励起された電子と正孔の拡散速度の違いにより，電荷分布に勾配ができ，起電力あるいは電界が発生する現象である（図 2.4.2 参照）。

バンドギャップの狭い半導体では (i) 励起光（ $\sim 800 \text{ nm}$ ）に対する吸収侵入長が短く（ $\sim 100 \text{ nm}$ ），表面深さ方向に大きなキャリア密度の勾配ができる。(ii) また，励起光の光子エネルギーに比してバンドギャップ励起に消費されるエネルギーは小さく，余剰のエネルギーは熱緩和過程でキャリアの運動エネルギーに変換され，過渡的なキャリア温度，特に電子温度が高くなる。(iii) 一般にバンドギャップの狭い半導体では正孔の移動度に比して電子は非常に大きい。(iv) 熱励起されたキャリア密度が大きく表面空乏層は吸収侵入長よりも小さくなり，表面空乏層電界による電流の寄与は小さ

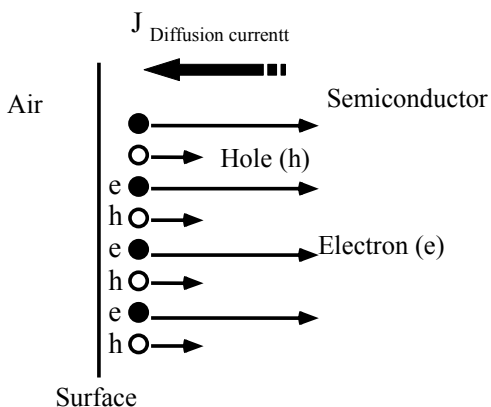


図 2.4.2 電子と正孔の拡散速度の差により拡散電流が流れる（光デンバー効果）

くなる。これらの特徴はすべて光デンバー効果を増大させ、相対的に表面空乏層電界による放射の寄与が小さくなる。光デンバー効果による電磁波放射は n 型と p 型とでは電磁波の極性は反転しない。

半導体表面からの THz 電磁波放射分布は半導体表面の各点で生成される電流パルス（または電気双極子変化）の位相関係で決まり、その空間放射分布のピーク方向は一般的なスネルの法則で記述される。すなわち、空気（または真空）の屈折率を n_1 、半導体の屈折率を n_2 とすると、

$$n_1(\omega_{op})\sin\theta_{op} = n_2(\omega_{el})\sin\theta_2 = n_1(\omega_{el})\sin\theta_1 \tag{2.4.2}$$

で与えられる。ここで、 ω_{op} はレーザー光の周波数、 ω_{el} は THz 電磁波の周波数、 θ_{op} は励起レーザーの入射角、 θ_2 は THz 電磁波の透過方向への放射角、 θ_1 は THz 電磁波の反射方向への放射角である。 $n_1(\omega_{op})=n_1(\omega_{el})=1$ として通常差し支えないので、 $\theta_{op}=\theta_1$ となり、従って、電磁波の反射方向での空間放射分布のピーク方向は鏡面反射の方向とほぼ等しい。

電磁波の放射強度は励起レーザーの入射角 θ に依存する。表面空乏層電界、光デンバー効果の場合、表面に生成される過渡分極あるいは過渡電流の方向が表面に垂直なので、表面に垂直方向には放射されない。その入射角 θ 依存は、表面に垂直な電気双極子の放射分布の θ 方向への放射率 ($\sin\theta$) とフレネルの透過率を掛け合わせたものになる。通常、入射角がブリュースター角になるあたりで放射効率は最大になる。放射効率は励起レーザー光の吸収、及び電磁波の透過率の入射角依存性を掛け合わせたものになる。大まかに言うと、その半導体の屈折率 n で決まるブリュースター角付近 ($\theta_{opt} + \theta_2 = \theta_1 + \theta_2 = 90$ 度) で最大となる。図 2.4.3 のような測定装置を用いて測定した InSb ($E_g=0.17$ eV)、InAs ($E_g=0.36$ eV)、および InP ($E_g=1.34$ eV) 表面からの THz 電磁波放射の波形を図 2.4.4(a) ~ (c) にそれぞれ示す [Se5]。InSb と InAs の場合は n 型と p 型とでは電磁波の波形の極性は反転していないが、InP の場合は反転しているのがわかる。これは InSb と InAs からの THz 電磁波放射は主として光デンバー効果であるのに対して、InP からの THz 電磁波放射は表面空乏層電界によるキャリアの加速によるものであることを示唆している。

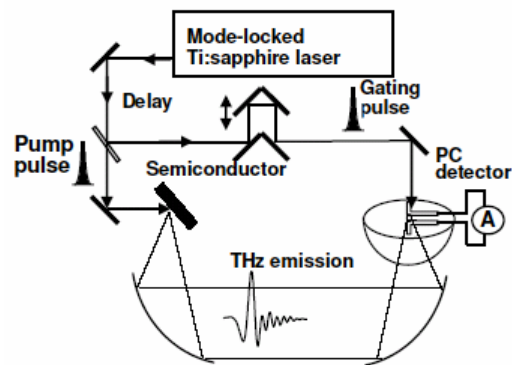


図 2.4.3 半導体表面からの THz 放射測定装置構成図。

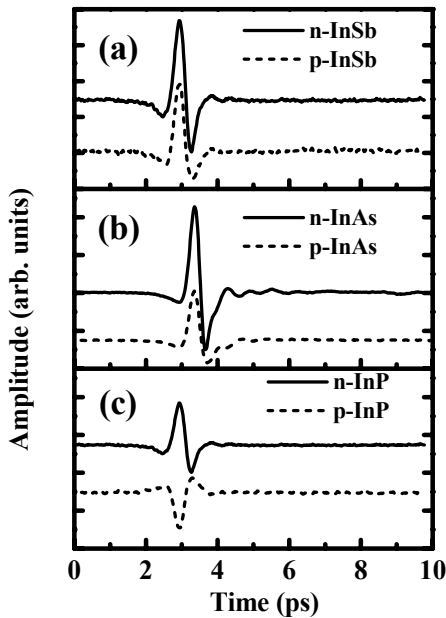


図 2.4.4 バルク半導体表面をフェムト秒レーザー（パルス幅 ~ 50 fs、波長 ~ 800 nm）で励起したときに放射される電磁波の波形。(a) n 型と p 型の InSb(100) 表面、(b) n 型と p 型の InAs(111) 表面、(c) n 型と p 型の InP(100) 表面。

<フォノン及びプラズモンの影響>

表面空乏層電界の光キャリアの加速、あるいは光キャリアの拡散により生じた表面過渡分極は縦光学 (LO) フォノン (Longitudinal Optical Phonon) と結合し、LO フォノン周波数付近で電磁波放射が増強される効果が報告されている。このとき励起されるフォノンは熱的に励起されたフォノンとは異なり、フェムト秒レーザーで励起されたフォノンが同位相でコヒーレントに振動するのでコヒーレントフォノンと呼ばれている。コヒーレントフォノンは屈折率など半導体の巨視的な性質を振動とともに変化させるので、Pump-Probe 的な手法で観測することができる。赤外活性な LO フォノンモード (LO フォノン - プラズモン結合モードも含む) のコヒーレントフォノンは電磁波を放射するので、コヒーレントフォノンによる電磁波放射を観測することができる。

コヒーレントフォノンによる電磁波放射は最

初, Dekorsy[Se6-7]らによって観測された。DekorsyらはTe(六方晶)が持つ光学フォノンがラマン活性のみのモード(A_1 , 3.6THz), ラマン活性かつ赤外活性なモード(E'_{TO} /2.76THz, E'_{LO} /3.09THz, E''_{TO} /4.22THz, E''_{LO} /4.26THz), 赤外活性のみのモード($A_{2,TO}$ /2.6THz, $A_{2,LO}$ /2.82THz)を持つことから, 反射型ポンプ・プローブ法, EOサンプリング法及びTHz電磁波測定法のそれぞれでコヒーレントフォノンの観測を行い, 赤外活性のみのモードは反射ポンプ・プローブ法では観測されず, THz電磁波測定で観測されることを確認した(ただしTOフォノンは観測されない)。また, 全対称モードの A_1 モードは反射ポンプ・プローブ法では観測されるが, EOサンプリング法では観測されないことも確認した。その後, Taniらは他の半導体のコヒーレント(L0)フォノンからも同様にTHz電磁波放射が観測されることを示した[Se8]。

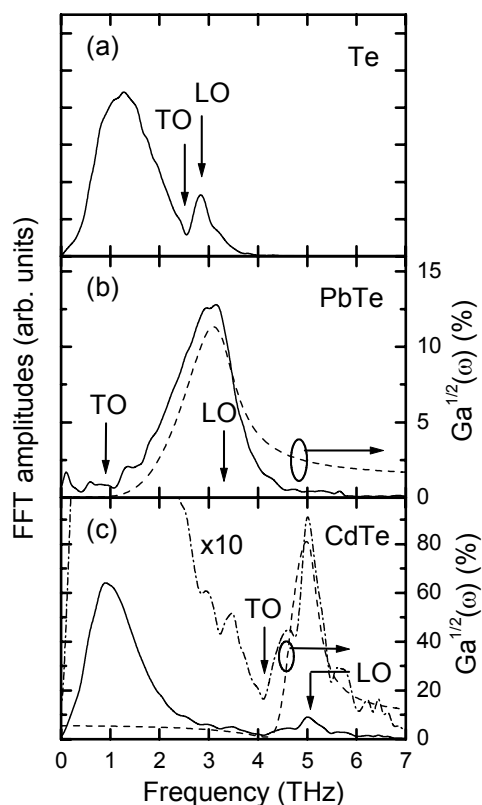


図 2.4.5 (a)Te, (b) PbTe, (c)CdTe 表面からの THz 電磁波放射スペクトル。点線は光学フォノン分散を考慮して計算した放射能率。

図 2.4.5 に Tani らが観測した, Te 化合物 (Te, PbTe, CdTe) からの電磁波放射スペクトルを示す。Te 化合物は Te の原子量が大きいため, 光学フォノン周波数が低くなり, 検出器の光伝導アンテナの応答帯域内に来るので測定に好都合である。その後より一般的な化合物半導体の GaAs や InP などについても高速の EO サンプリング法を用いて, コヒーレント L0 フォノンからの電磁波放射が確認されている。図 2.4.5 のスペクトルは図 2.4.3 の実験配置で半導体表面をフェムト秒レーザーで 45 度方向から励起 (平均パワー約 200mW) し, 光伝導アンテナで電磁波の波形をサンプリング検出し, その波形をフーリエ変換することによって得られたものである。上から順に Te, PbTe, CdTe からの放射スペクトル (振幅スペクトル) である。Te の場合については Dekorsy らの観測結果とほぼ一致しており, スペクトルのピークは 2.83THz の A_2 モード (赤外活性モードでラマン非活性モード) の L0 フォノン振動数に対応している。PbTe についても L0 フォノン (赤外活性でラマン非活性) 振動数 (3.2THz) のところにスペクトルのピークが観測されている。CdTe の場合はその光学フォノンは赤外活性であると同時にラマン活性でもあるが, やはり L0 フォノン振動数 (5.1THz) においてスペクトルピークが観測される (ピーク強度が相対的に弱く見えるが, これは検出器の感度が 3THz 以上で急激に減衰するため, L0 フォノン付近の放射強度は実際には見かけよりかなり強い)。

透明な媒質 (半導体) のコヒーレントフォノンの励起はインパルス誘導ラマン散乱 (ISRS) 過程, すなわちフェムト秒レーザーによる誘導ラマン散乱で説明されることが多いが, これらの THz 電磁波放射ではラマン非活性のフォノンモードも観測されているので, 不透明媒質の半導体励起の場合は, コヒーレントフォノンの生成メカニズムはインパルス誘導ラマン散乱 (ISRS) 過程だけでは説明されないことを示している。

また, 電磁波放射を観測するこの手法は, ラマン活性なモードに感度のある反射型ポンプ・プローブ法や, EO サンプリング法とは相補的な測定手段となっている。したがって原理的には電磁波放射を観測することにより, そのスペクトルピークからコヒーレントフォノンの振動数, ピークの広がりから緩和速度を求めることが可能であるはずであるが, 次のような点に注意する必要がある。ひとつは光伝導アンテナの感度が大きな周波数依存性を持つことと, もうひとつは放射スペクトルが光学フォノンによる分散の影響を非常に強く受けることである。前者は検出器の感度でデータ補正することである程度軽減することができる。後者の半導体分散の影

響については Tani らが詳細に検討している [Se8]。Tani らは誘電体表面に置かれた、表面と垂直方向に振動する電気双極子を仮定し、その強度放射能率 G_s をモデル計算し、図 2.4.5 の点線で示されるような結果を得た。放射能率 G_s は屈折率が大きくなる TO フォノン振動数付近で急激に低下し、屈折率が極小になる LO フォノン付近で大きな値をとることが示される。励起レーザービームの半導体表面でのスポット径が放射される電磁波の波長より大きいときは、微小双極子近似による放射モデルよりも電磁波の平面近似による放射モデルがより有効になり、放射スペクトルの屈折率分散依存性はやや緩和される。図 2.4.5 において TO フォノン振動数付近のスペクトルが窪んでいるのは、この屈折率分散の効果のためであると解釈できる。

< LO フォノン - プラズモン相互作用 >

LO フォノンは半導体中のプラズモンと結合し、LO フォノン - プラズモンモードを形成する。図 2.4.6 に GaAs の場合の LO フォノン - プラズモンモードのダンピングはないと仮定したときのキャリア密度に依存した周波数変化を示す。キャリア密度が小さい場合は、LO フォノンはキャリアによる遮蔽効果を受けないことがないので、周波数の大きいほうの L_+ モードは通常の LO フォノンとあまり変わらず、フォノンのモードであり、周波数の低いほうの L_- モードはプラズモンのモードであるといえる。キャリア密度が増加し、プラズマ周波数が TO (LO) フォノン周波数に近づいてくると LO フォノンとプラズモンの結合が強くなり、どちらのモードもフォノン、プラズモン両方の性質を持つようになる (一種の Anti-crossing)。さらにキャリア密度が大きくなり、プラズマ周波数が LO フォノン周波数よりもずっと大きくなると、周波数の大きいほうの L_+

モードがプラズモンのモードになり、逆に L_- モードがフォノンのモードになる。キャリア密度が大きくなると L_- モードはフォノンの縦分極による長距離のクーロン力相互作用が遮蔽されるので、TO フォノン周波数に近づく (TO と LO の差がなくなる)。ちなみに TO フォノン周波数に近づくといっても L_- モードが縦モードであることに変わりはない。したがって、 L_- および L_+ モードから電磁波が放射され、それぞれの振動数は電子密度 N_e あるいはプラズマ振動数 $\omega_p = \sqrt{e^2 N_e / (\epsilon^* m_e)}$ (ϵ^* : 半導体の誘電率, m_e : 電子の有効質量, e : 電子の素電荷) に依存する。Gu らはドープされた InSb からの LO フォノン - プラズモンモードに対応するスペクトルを観測している [Se9]。

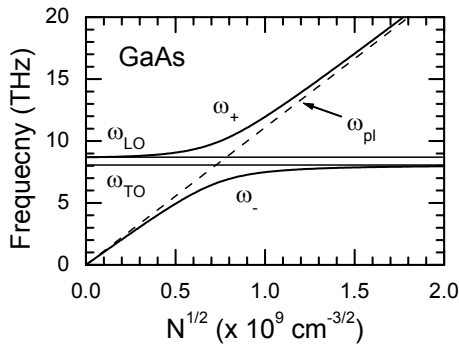


図 2.4.6 GaAs の LO フォノン - プラズモンモードのキャリア密度 N 依存。ただし、ダンピングはないと仮定。

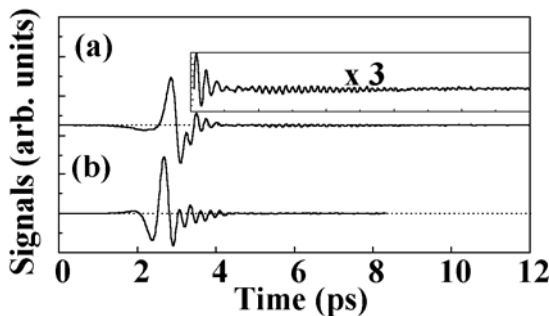


図 2.4.7 ドープされた InSb 表面からの放射電磁波波形：(a)反射配置と(b)透過配置による測定。

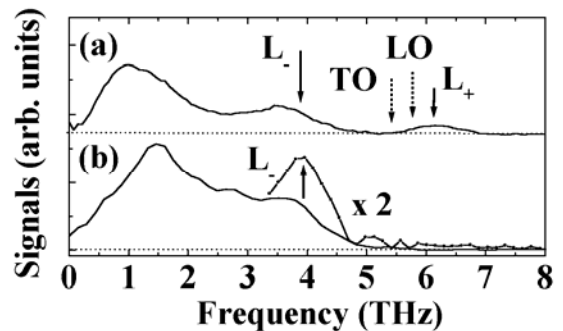


図 2.4.8 図 2.4.7 の波形をフーリエ変換して得られたスペクトル。4THz 付近と 6THz 付近に観測されるピークは、ドープ量(キャリア密度)から計算される LO フォノン・プラズモン結合モード、 L_- と L_+ の周波数に一致している。

図 2.4.7 は(a)反射配置と(b)透過配置(基板を通して観測)で観測された InSb 表面からの THz 電磁波の信号波形である。図 2.4.8 にはそれぞれに対応するフーリエ変換スペクトルが示されている。放射スペクトルは計算された L₋モードと L₊モードの周波数でピークを示しており, L₀ フォノンとプラズモンの結合モードによる THz 電磁波放射に対応していると考えられる(透過配置では基板による吸収の影響で L₊モードは観測されていない)。

< InAs からの THz 放射と磁場印加による放射強度の増大 >

表 2.4.1 に各種の半導体表面から放射される THz 電磁波パルスのピーク強度の比較を示す [Se10]。InP の放射強度を 100 としてその他の半導体による電磁波放射の相対的強さ(振幅で比較)を示している。InAs からの THz 電磁波放射は, ドープ量や n 型, p 型の別などに依存するが, これまで報告されている半導体表面からの電磁波放射ではもっとも大きな放射パワーが得られている。InAs のうちでも比較的 low キャリア密度の p 型 InAs が最も放射効率が高いようである [Se11]。また, InAs に磁場を印加することで, 放射パワーは 2 桁近く増大することが分子研の猿倉らにより報告されている。THz 放射パワーはボロメータの感度校正の系統誤差が大きいためあまり精密な議論はできないが, 1 W のフェムト秒レーザー励起(~800nm, ~100fs, 繰り返し 80MHz)で約 1T の磁場印加により, およそ 50μW の THz 電磁波放射が報告されている [Se1]。猿倉らのグループは, さまざまな磁場強度, 磁場配置における InAs からの THz 電磁波放射について詳細な報告を行っている [Se2]。磁場による THz 電磁波放射強度の増大は, 主として表面過渡電流あるいは過渡分極がローレンツ力で, 表面垂直方向から表面平行方向に傾くことで, 放射効率が改善されるためである [Se12]。

表 2.4.1 各種半導体表面からの電磁波放射の強さの比較(参考文献[Se11]より)。InP の場合を 100 としてある。放射の振幅を比較しているため, パワーでの比較ではそれぞれを自乗したものになる。InAs はドープ量や n 型か p 型かにも依存する。

試料	InAs	InP	GaAs	CdTe	CdSe	InSb	Ge	GaSb	Si	GaSe
信号強度 (振幅)	200 ~ 300	100	71	33	11	8	7	2	0.5	<0.1

< 量子井戸及び超格子からの THz 電磁波 >

半導体量子井戸中または半導体超格子中のコヒーレントな電荷振動を利用して, THz 電磁波を発生させることができる [Se13-15]。最初の報告は Roskos らによる非対称 2 重量子井戸中に励起された電子波束の振動によるコヒーレント放射の観測である。非対称 2 重量子井戸中の電荷振動は 4 光波混合を用いたポンプ・プローブ法による測定で, それ以前にその存在は確認されていたが, 電磁波放射を測定することにより, より直接的に電荷振動を観測できる。図 2.4.9 に非対称量子井戸のエネルギーダイアグラムを示す。適当なバイアス電圧下で広い方の量子井戸(WW)の第 1 電子準位と狭い方の量子井戸(NW)の第 1 電子準位はエネルギー的に共鳴する。このとき, 双方の波動関数は両方の井戸に互いに分散し, 2 つの状態間の共鳴的相互作用により,

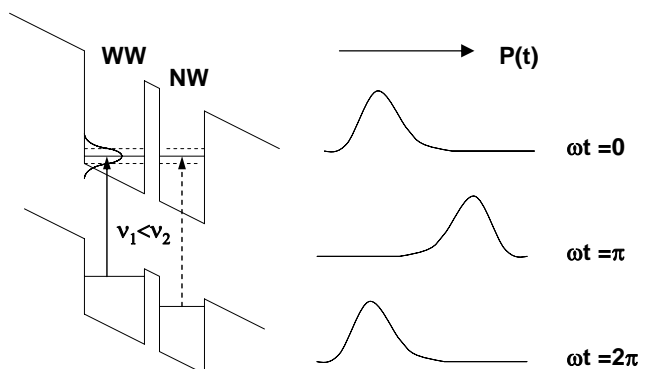


図 2.4.9 非対称 2 重量子井戸での波束の励起と電荷振動の様子。

新たにエネルギー E_+ と E_- を持った対称及び反対称準位に分裂する。一方, WW 及び NW の価電子帯にある重い正孔 (heavy hole) と軽い正孔 (light hole) の第 1 準位は, バイアス電圧によりエネルギー準位が開き, 波動関数もそれぞれの井戸に局在したままである。WW の第一電子状態の励起エネルギー ($E=h\nu_1$) にレーザーの周波数を合わせ量子井戸を励起すると, 励起パルス光のスペクトル幅が, 電子状態の共鳴分裂エネルギー $\Delta E (=E_- - E_+)$ よりも広く, WW と NW の正孔の準位間のエネルギー差 ($h\nu_2-h\nu_1$) よりも狭い場

合，励起された電子の波束は準位 E_- と準位 E_+ の波動関数のコヒーレントな重ね合わせで表される。波束は最初 WW 内のみ局在しているが，その後， $\nu = \Delta E / h$ の振動数で WW と NW の間を，波動関数のコヒーレンスが失われる（位相緩和する）まで振動することになる。このような電子の波束の振動は電気分極 P の振動を伴うので，電磁波が放射されることになる（ $E_{THz} \propto \partial^2 P(t) / \partial t^2$ ）。

Roskos らは約 10K に冷却した非対称量子井戸 (145 GaAs / 25 Al_{0.2}Ga_{0.8}As_{0.2} / 100 GaAs x10 周期) 表面にフェムト秒レーザーを 45° で入射させ，ダイポールアンテナ型の光伝導スイッチ素子 (RD-SOS) で電磁波の波形をサンプリング検出し，1.5THz のコヒーレント放射を約 14 周期観測している [Se14]。

その後，量子井戸や超格子中の電荷振動によるコヒーレント放射についての興味深い報告が数多くなされている。例えば，Planken らは 1 つの量子井戸中にコヒーレントに励起された重い正孔と軽い正孔の波動関数間の干渉による電荷振動及びそれに付随する電磁波の放射を観測している [Se13]。また，Waschke ら [Se16] は半導体超格子中に光励起された電子のブロッホ振動による電磁波放射を観測している。半導体量子井戸中の電荷振動を多重光パルスで励起し，電荷振動の制御を行った実験も報告されている [Se15]。

これらのコヒーレントな電荷振動を観測するには通常試料を低温に冷やす必要があり，一般にその放射強度も小さく実用的な光源とはなりにくい。しかし，量子井戸などのメソスコピック系におけるキャリアのコヒーレンスやダイナミクスを探る重要な手法であるといえる。

2.4.2 超伝導体からの THz 電磁波放射

YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO) などの高温超伝導体を用いた光スイッチ素子による THz 電磁波の発生も報告されている [Su1-3]。高温超伝導体を用いた光スイッチ素子では超伝導電流をレーザーパルスにより高速に変調（遮断）することにより電磁波を発生させる。超伝導電流を流すために，素子を極低温に冷却する必要があり，実用的な光源とはなりにくい，高温超伝導体のキャリアダイナミクスを探る上で興味深い研究対象である。

斗内ら [Su4-5] は高温超伝導体にトラップされた磁束にまわりついている超伝導電流からの放射を観測しており，またレーザー照射により，磁束あるいは磁束電流を制御できることも報告している [Su6]。また萩行らは超伝導電流に比例して THz 電磁波放射が強くなること，および超伝導電流の方向に放射電磁波の偏光が向くことを利用して超伝導電流のベクトルマッピングに成功している [Su7]。

参考文献(半導体・超伝導体からの THz 電磁波放射)

- [Se1] N. Sarukura, H. Ohtake, S. Izumida, Z. Liu: J. Appl. Phys. **84**, 654 (1998)
(論文では 1T の磁場と 1W の励起パワーにおいて 1mW 近い THz 波パワーを得たことを報告しているが，後に検出に用いたボロメータの感度の再較正により，実際のパワーは約 50 μ W 程度であったことが著者ら自身により報告されている)
- [Se2] H. Takahashi, *et al*: J. Appl. Phys. **95**, 4545-4550 (2004).
- [Se3] X.-C. Zhang, *et al*: Appl. Phys. Lett. **56**, 1011-1013 (1990).
- [Se4] X.-C. Zhang and D. H. Auston: J. Appl. Phys. **71**, 326-338 (1992).
- [Se5] Ping Gu, *et al*: J. Appl. Phys. **91**, pp.5533-5537, (2002).
- [Se6] T. Dekorsy, *et al*: Phys. Rev. Lett. **74**, 738 (1995).
- [Se7] T. Dekorsy, H. Auer, H. Bakker, H. Roskos, H. Kurz: Phys. Rev. B **53**, 4005 (1996).
- [Se8] M. Tani, *et al*: J. Appl. Phys. **83**, 2473-2477 (1998).
- [Se9] P. Gu, M. Tani, K. Sakai and T.-R. Yang: Appl. Phys. Lett., **77**, 1798-1800 (2000).
- [Se10] X.-C. Zhang and D. H. Auston, J. Appl. Phys. **71**, 326-338 (1992).
- [Se11] R. Adomavicius, *et al*: Appl. Phys. Lett. **85**, 2463-2465 (2004).
- [Se12] M. B. Johnston, *et al*: Opt. Lett. **27**, 1935 (2002).
- [Se13] P. C. M. Planken, *et al*: Phys. Rev. Lett. **69**, 3800-3803 (1992).
- [Se14] H. G. Roskos, *et al*: Phys. Rev. Lett. **68**, 2216-2219 (1992).
- [Se15] I. Brener, *et al*: J. Opt. Soc. Am. **B 11**, 2457-2469 (1994).
- [Se16] C. Waschke, *et al*: Phys. Rev. Lett. **70**, 3319-3322 (1993).
- [Su1] M. Tonouchi, *et al*: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 2624 (1996).
- [Su2] M. Hangyo, *et al*: Appl. Phys. Lett. **69**, 2122-2124 (1996).

- [Su3] M. Tani, *et al*: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L1184-1187 (1996).
 [Su4] M. Tonouchi, *et al*: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L93-L95 (1997).
 [Su5] M. Tonouchi, *et al*: Physica C **293**, 82-86 (1997).
 [Su6] M. Tonouchi, *et al*: Appl. Phys. Lett. **71**, 2364-2366 (1997).
 [Su7] S. Shikii, *et al*: Appl. Phys. Lett., **74**, 1317-1319 (1999).

2.5 光混合法による連続波発生

90年代前半にMITのBrownらのグループによって、光ビートを光伝導アンテナに照射することで連続波（continuous wave, CW と略す）のTHz電磁波発生が報告された[Px1-2]。この手法は光混合(Photomixing)と呼ばれるもので、40年ほど前にすでにコヒーレントな(単色の)マイクロ波を発生させる方法として提案されている[Px4]。しかし、LT-GaAsという短キャリア寿命で、高耐電圧、かつ比較的高い移動度を示す光伝導材料が開発されてからはじめてTHz帯での光混合によるTHz電磁波発生が可能になった。Brownらの光混合によるTHz電磁波発生の研究については参考文献 [Px2-3, 5-12]を参照していただくと良い。

光混合によるTHz電磁波発生の利点は広い波長可変性にある。発振周波数がわずかに異なる2つのレーザー光を重ね合わせることで、その差周波に対応する光ビートを生成することができる。差周波数はレーザーの発振周波数を可変にすることで、任意に調整することが可能で、したがって、光混合によるTHz電磁波の周波数は任意に調整可能である。現在のレーザー技術ではDCから数THzの差周波数を連続可変に変化させ、その発振線幅も10MHz以下に抑えることはそれほど難しいことではない。

一方、THz電磁波発生の効率はパルス励起の場合に比べてそれほど大きくない。これは光伝導アンテナの電磁波発生効率がコヒーレント放射の性質からレーザー平均パワーを一定とするとその光ビートあるいはパルス光のピーク強度の自乗に比例するからである[Px13]。

光混合によるTHz電磁波発生はフェムト秒レーザー励起の場合と原理的には同じである。しかしフェムト秒レーザー励起ではパルスの立ち上がりでTHz電磁波放射が起こるので、光伝導体のキャリア寿命は発振帯域にはそれほど大きな影響は与えなかったが、光混合では発振帯域を決める重要な因子となる。

以下に光混合によるTHz電磁波発生の概略と効率化のために留意しなければならない点について述べる。より詳しい説明はDuffy *et al* [Px14-15], Pearson *et al* [Px16], Matsuura *et al* [Px17], Tani *et al* [Px18]などの解説を参照することをお勧めする。

2.5.1 光混合によるTHz電磁波発生の原理

2つの異なる周波数の光波を重ね合わせることで、その差周波数で強度が変動する光ビートを生成することができる。いま ω_1 および ω_2 で振動する2つの光波を考え、次のように表す。

$$\tilde{E}_1(t) = E_1(z) \exp(i\omega_1 t + \delta) + c.c. = 2E_1(z) \cos(\omega_1 t + \varphi) \quad (2.5.1a)$$

$$\tilde{E}_2(t) = E_2(z) \exp(i\omega_2 t) + c.c. = 2E_2(z) \cos(\omega_2 t) \quad (2.5.1b)$$

(c.c. は複素共役を表す)

ここで振幅 $E_i(z)$ は実数と仮定し φ は相対位相である。2つの光波を重ね合わせたときの瞬間的な強度をそれらの振幅の和の自乗で定義すると

$$\begin{aligned} \tilde{I}(t) &= E_1^2 \cos^2(\omega_1 t + \varphi) + E_2^2 \cos^2(\omega_2 t) + 2E_1 E_2 \cos(\omega_1 t + \varphi) \cos(\omega_2 t) \\ &= \frac{E_1^2}{2} + \frac{E_2^2}{2} + E_1^2 \frac{\cos(2\omega_1 t + 2\varphi)}{2} + E_2^2 \frac{\cos(2\omega_2 t)}{2} \\ &\quad + E_1 E_2 \cos\{(\omega_1 + \omega_2)t + \varphi\} + E_1 E_2 \cos\{(\omega_1 - \omega_2)t + \varphi\} \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

と書ける。もしこの光強度に瞬時に応答し、分極あるいは電流を生じる物質あるいは素子があるとすると光整流(最後の式の第1項と第2項)、第2高調波(SHG, 第3項と第4項)、和周波発生(SFG, 第5項)、差周波発生(DFG, 第6項)がそれぞれ得られる。2次の非線形感受率をもつ非線形光学結晶がそのような場合に相当する。ただし位相整合条件がすべての過程に満たされないため、いずれかひとつの過程に対応した周波数への変換が起こる。光伝導アンテナの場合はSHG, SFGに対応する変調には追従できず、平均化されてその寄与はゼロになる。光整流の項はCW励起の場合は電磁波を放射しない(平均光強度に相当する)ので、電磁波の放射は差周波数 $\omega_1 - \omega_2$ に相当する第6項による。光混合器(光伝導アンテナに)(2.5.2)式の混合光波が照射されると通常の意味での光強度、すなわち周波数 ω_1 あるいは ω_2 の周期よりも十分長い時間の平

均エネルギー流束（ホインティングベクトルの平均値）は次で表される。

$$P(t) = \int cn\epsilon_0 I(t) dS = P_1 + P_2 + 2\sqrt{mP_1P_2} \cos\{(\omega_1 - \omega_2)t + \varphi\} \quad (2.5.3)$$

$$P_i = \int cn\epsilon_0 \frac{E_i^2}{2} dS, (i=1 \text{ or } 2) \quad (2.5.4)$$

ここで m は 2 つの光波ビームの空間的な混合効率， P_i は 2 つのビームの長時間平均， c は光速， n は媒質の屈折率， ϵ_0 は真空の誘電率であり， (4) 式の積分はビーム断面について行う。空間結合効率 m は 0 (重なりなし) から 1 (完全な重なり) の値をとる。差周波数 $|\omega_1 - \omega_2|$ を THz 帯の周波数に調整することで， (3) 式の最後の項により THz 帯の光伝導電流変調を引き起し， 連続波の THz 電磁波を発生させる。

光伝導電流における正孔の寄与を無視し， キャリア(電子)の散乱時間が光ビートの周期よりもずっと短いと仮定すると， 移動度を定義できるので， 光伝導アンテナの光伝導度 $G(t)$ は移動度 μ と光伝導ギャップに励起されたキャリア数 $N(t)$ の積に比例する。伝導度の定義より

$$G(t) = e\mu n(t) S_{gap} / l_{gap} = e\mu n(t) V_{gap} / l_{gap}^2 = e\mu N(t) / l_{gap}^2 \quad (2.5.5)$$

で与えられる。ここで e は素電荷， S_{gap} はギャップの電流方向と垂直な断面積， l_{gap} はギャップの幅， $V_{gap} = S_{gap} l_{gap}$ は光キャリアが励起されたギャップ領域の体積である。キャリア数 $N(t)$ は励起パワーを P ， キャリアの励起効率を η ， キャリア寿命を τ_c とすると次のレート方程式を満たす。

$$\frac{dN(t)}{dt} + \frac{N(t)}{\tau_c} = \eta P(t), \quad (2.5.6)$$

$P(t)$ を (2.5.3) 式で与え， (2.5.6) 式に代入して $N(t)$ についての微分方程式を解き， (2.5.5) の $N(t)$ と $G(t)$ の比例関係を用いると

$$G(t) = G_0 \left(1 + \frac{2\sqrt{mP_1P_2} \sin\{\omega t + \alpha\}}{P_0 \sqrt{1 + (\omega\tau_c)^2}} \right), \quad (2.5.7)$$

を得る。ここで G_0 は平均パワー平均 $P_0 = P_1 + P_2$ に対する伝導度， $\omega = \omega_1 - \omega_2$ は光ビート周波数， $\alpha = \tan^{-1}(1/\omega\tau_c)$ はキャリア寿命で決まる位相シフトである。

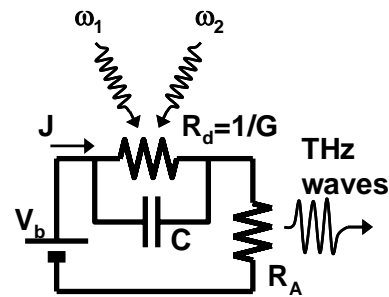


図 2.5.1 光伝導アンテナ上の光混合における等価回路。

光伝導アンテナに流れる電流 $J(t)$ を求めるために， 図 2.5.1 で示される等価回路を考える。このとき光伝導電流 $J(t)$ は次の式で記述される。

$$J(t) = C \frac{dV(t)}{dt} + G(t)V(t) = \frac{V_b - V(t)}{R_A}, \quad (2.5.8)$$

ここで C は光伝導ギャップのキャパシタンス， $V(t)$ は実際にギャップにかかる電圧， V_b はバイアス電圧(一定)， R_A はアンテナの放射抵抗である。この微分方程式は閉じた形では解けないが， 適当な近似を導入することにより近似解を求めることができる。すなわち， $V(t)$ は調和振動的な振る舞いをするとし， 位相シフト α を無視する。このとき THz 電磁波の放射パワー $P_{THz}(\omega)$ についての近似解は次で与えられる [Px2-3]。

$$P_{THz}(\omega) = \frac{\frac{1}{2}(V_b G_0 \beta)^2 R_A [(1 + G_0 R_A)^2 + (\omega R_A C)^2]}{(1 + G_0 R_A)^2 [(1 + G_0 R_A)^2 + (\omega R_A C)^2] - \frac{1}{2}(G_0 R_A \beta)^2}, \quad \beta = \frac{2\sqrt{mP_1P_2}}{P_0 \sqrt{1 + (\omega\tau_c)^2}} \quad (2.5.9)$$

$G_0 R_A \ll 1$ となる小信号利得の極限では次のように簡略化される。

$$P_{THz}(\omega) = \frac{J_0^2 R_A}{2[1 + (\omega\tau_c)^2][1 + (\omega R_A C)^2]} \quad (2.5.10)$$

ここで $J_0 (= G_0 V_b)$ は光伝導電流の DC 成分である。この式は光伝導アンテナによる光混合の効率についての基本特性を示している。THz 電磁波の放射パワーは放射抵抗に比例し， 直流電気伝導度の自乗 G_0^2 およびバイアス電圧の自乗 V_b^2 に比例する。 G_0 はキャリア移動度， キャリア寿命に比例するので， G_0 は移動度とキ

キャリア寿命が励起起による温度上昇や電子間相互作用の影響がでない比較的弱い励起強度の場合には、励起パワー P_0 にも比例する。自己相補的(self-complementary)なスパイラルやログペリアンテナの場合のように放射抵抗 R_A が周波数に依存しない広帯域アンテナの場合、キャリア寿命と素子のRC時定数が光混合の周波数帯域を制限することになる。つまり、 $\omega\tau_c \gg 1$ および $\omega R_A C \gg 1$ となる高周波極限では小信号利得の(2.5.10)式は

$$P_{THz}(\omega) \approx \frac{1}{2} G_0 V_b R_A / \omega^4 (\tau_c R_A C)^2 \tag{2.5.11}$$

になる。したがって、THz波の放射パワーは高周波極限では-12dB/octaveで減衰することになる。

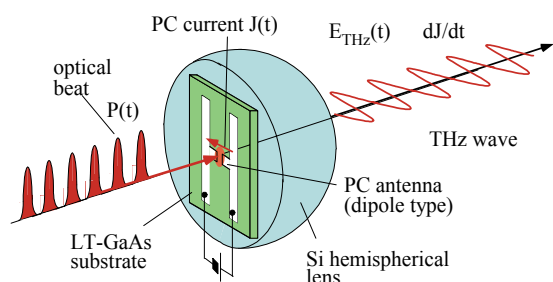


図 2.5.2 光伝導アンテナによる光混合による CW-THz 電磁波発生の様式図。

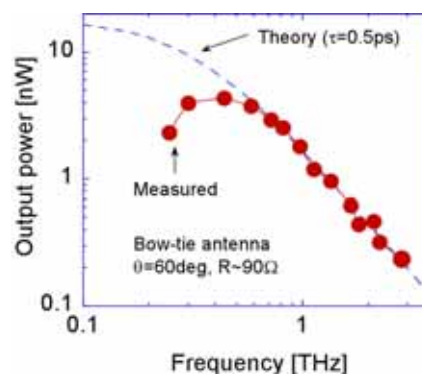


図 2.5.3 ボウタイ型光伝導アンテナによる光混合出力の周波数依存。

図2.5.2に光伝導アンテナを用いた光混合によるCW-THz電磁波発生の様式図をしめす。図2.5.3に光混合によるTHz電磁波発生の様式図の例としてボウタイ型光伝導アンテナによる出力の周波数依存を示す。低い周波数域では出力特性はほぼフラットだが、高周波数域ではキャリア寿命の制限で減衰する。RC時定数(0.05以下と見積もられた)を無視し、キャリア寿命を0.5psとして、(2.5.10)式を用いて計算した出力依存性を図2.5.3の破線で示した。[Px10].

光混合により発生したTHz電磁波は液体ヘリウム冷却のボロメーターなど熱型検出器でパワー検出することもできるが、フェムト秒レーザー励起の場合と同じように励起に用いた光ビートを検出側の光伝導アンテナに照射し、(2.1.11)式で表される光伝導度変調とTHz電磁波(この場合はCW)の相互相関あるいは光ホモダインにより検出することができる。ただし、ピークレーザー強度がフェムト秒レーザーの場合のように強くないので、検出効率はあまりよくない(特に高周波数側)。

光混合により発生した狭帯域のTHz電磁波は高分解分子分光に用いられる。半導体レーザーを光源に用いる場合は、モードホップなどの問題があるが、原理的にDC付近から3THz付近まで連続波長可変の高分解分光用光源としては唯一のものといつてよい。

参考文献(光混合)

[Px1] E. R. Brown, *et al*: Appl. Phys. Lett. **62**, 1206-1208 (1993).
 [Px2] E. R. Brown, *et al*: J. Appl. Phys. **73**, 1480-1484 (1993).
 [Px3] E. R. Brown, *et al*: Appl. Phys. Lett. **64**, 3311-3313 (1994).
 [Px4] R. H. Pantell, M. DiDomenico, Jr., O. Svelto, and J. N. Weaver: *Proceedings of the Third International Conference on Quantum Electronics*, edited by P. Grivet and N. Bloembergen (Columbia University Press, New York, 1964), Vol. 2, p. 1811.
 [Px5] E. R. Brown, *et al*: Appl. Phys. Lett. **64**, 3311-3313 (1994).
 [Px6] E. R. Brown, *et al*: Appl. Phys. Lett. **66**, 285-287 (1995).
 [Px7] K. A. McIntosh, *et al*: Appl. Phys. Lett. **67**, 3844-3846 (1995).
 [Px8] S. Verghese, K. A. McIntosh and E. R. Brown: IEEE Trans. Microwave Theory and Tech. **45**, 1301-1309 (1997).
 [Px9] S. Verghese, K. A. McIntosh and E. R. Brown: Appl. Phys. Lett. **71**, 2743-2745 (1997).

- [Px10] S. Matsuura, M. Tani, and Kiyomi Sakai: Appl. Phys. Lett. **70**, 559-561 (1997).
- [Px11] Pin Chen, *et al*: Appl. Phys. Lett, **71**, 1601-1603 (1997).
- [Px12] K. A. McIntosh, *et al*: Appl. Phys. Lett. **70**, 354-356 (1997).
- [Px13] O. Morikawa, *et al*: Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **38**, pp.1388-1389 (1999).
- [Px14] S. M. Duffy, *et al*: IEEE Trans. Microwave Theory and Tech. **49**, 1032-1038 (2001)
- [Px15] S. M. Duffy, S. Verghese and K. A. McIntosh: *Sensing with Terahertz Radiation* (Springer-Verlag, Berlin, ed. D. Mittleman, 2003) pp.193-236.
- [Px16] J. C. Pearson, K. A. McIntosh, and S. Verghese: Continuous THz generation with Optical Heterodyning, *Long-wavelength Infrared Semiconductor lasers*, Ed. Hong K. Choi (John Wiley & Sons, Inc., 2004)
- [Px17] Shuji Matsuura and Hiroshi Ito: Generation of CW terahertz radiation with photomixing, in *Terahertz Optoelectronics*, Topics in Applied Physics, Vol. 97, pp.157-197, Sakai, Kiyomi (Ed.) (Springer, 2005)
- [Px18] M. Tani, *et al*: Semicond. Sci. Technol. Vol.20, pp.S151-S163 (2005).

第3章 テラヘルツ電磁波の分光応用

3.1 テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)

2章で紹介した THz 電磁波の発生と検出システムは時間領域の分光システム (テラヘルツ時間領域分光法, Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS) として応用できる。すなわち, THz ビームの伝播経路に測定したい試料を挿入し (図 2.1.7 参照), 試料を透過したときの電磁波の波形と試料なしの場合の電磁波の波形を測定し, 両者のフーリエ変換スペクトルの比から, THz 帯の広い範囲にわたる, 透過または吸収スペクトルを得ることができる。これまで, すでに気体分子の吸収 [Sp1-6], 誘電体 [Sp7-8] あるいは半導体基板の複素屈折率 [Sp9-10], 超伝導薄膜の複素伝導率 [Sp11-13] などが THz-TDS による測定されている。

いま, 電磁波の振幅波形を $E(t)$ とすると, そのフーリエ変換スペクトルは

$$E(\omega) = r(\omega) \exp(i\theta(\omega)) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (3.1.1)$$

$$r(\omega) = |E(\omega)|, \quad \theta(\omega) = \arg E(\omega)$$

と書ける。試料を挿入したときと, 挿入しない時のフーリエ変換スペクトルをそれぞれ添字 sam 及び ref で表すとすると, 振幅透過率 $t(\omega)$ は次で与えられる。

$$t(\omega) \equiv \frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} \equiv \frac{r_{sam}}{r_{ref}} \exp(-i(\theta_{sam} - \theta_{ref})) \quad (3.1.2)$$

いま試料が固体でその複素屈折率を $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - ik(\omega)$, 試料の厚さを d とし, THz 電磁波パルスの試料内での多重反射を無視できるとすると

$$t_1(\omega) = t_{as} t_{sa} \exp\left\{-\frac{i\omega d(\tilde{n}(\omega) - 1)}{c}\right\} = \frac{4\tilde{n}(\omega)}{(\tilde{n}(\omega) + 1)^2} \exp\left\{-\frac{i\omega d(n(\omega) - 1)}{c}\right\} \exp\left\{-\frac{\omega d\kappa(\omega)}{c}\right\} \quad (3.1.3)$$

と書くことができる。ここで t_{as} , t_{sa} はそれぞれ空気(真空)から試料へ, 試料から空気側への振幅透過率でそれぞれ次で与えられる。

$$t_{as} = \frac{2}{\tilde{n}(\omega) + 1}, \quad t_{sa} = \frac{2\tilde{n}(\omega)}{\tilde{n}(\omega) + 1} \quad (3.1.4)$$

多重反射を無視できるのは, 試料の厚さ d が大きく測定の時間窓に THz 電磁波パルスの多重反射の信号が入らないか, 試料内の吸収が強く多重反射で THz 電磁波が無視できるほど減衰してしまう場合などである。試料内での m 回多重反射を考慮する場合, 振幅透過率 $t(\omega)$ は次で与えられる。

$$t_m(\omega) = t_1(\omega) \sum_{l=0}^{m-1} r_{as}^{2l} \exp\left\{-\frac{i2l\omega d\tilde{n}(\omega)}{c}\right\} \quad (3.1.5)$$

ここで r_{as} は空気と試料の界面での振幅反射率である。

$$r_{as} = r_{sa} = \frac{\tilde{n}(\omega) - 1}{\tilde{n}(\omega) + 1} \quad (3.1.6)$$

無限回反射の場合は

$$t_{\infty}(\omega) = \frac{t_1(\omega)}{1 - r_{as}^2 \exp\left\{-\frac{i2\omega d\tilde{n}(\omega)}{c}\right\}} \quad (3.1.7)$$

となる。無限回反射は試料の厚さが THz 電磁波のパルス幅に比べて十分小さい場合に適用できる。一般に(3.1.3), (3.1.5), (3.1.7)は陽には解けないので, 適当な式変形を行い逐次的に解(複素屈折率)を求める。

ここで, 複素屈折率と吸収係数, 複素誘電率, 複素電気伝導度の関係を示しておく。透過強度透過率 $T(\omega)$ または吸収 $A(\omega)$ の周波数依存は振幅の減衰から,

$$T(\omega) \equiv t^2(\omega) = 1 - A(\omega) = \frac{r_{sam}^2}{r_{ref}^2} = \exp\left(-2\frac{\omega dk(\omega)}{c}\right) \equiv \exp(-\alpha(\omega)d) \quad (3.1.8)$$

で与えられる。上式で $\alpha(\omega) = 2\omega k(\omega)/c$ は吸収係数である。

また, 複素比誘電率 $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega)$ および複素電気伝導度 $\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) - i\sigma_2(\omega)$ と複素屈折

率とは以下の関係がある。

$$\tilde{n}(\omega)^2 = \tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty - i \frac{\tilde{\sigma}(\omega)}{\omega \varepsilon_0} \quad (3.1.9)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2 \quad (3.1.10a)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (3.1.10b)$$

ここで、 ε_∞ は十分高周波での試料の誘電率、 ε_0 は真空誘電率である。

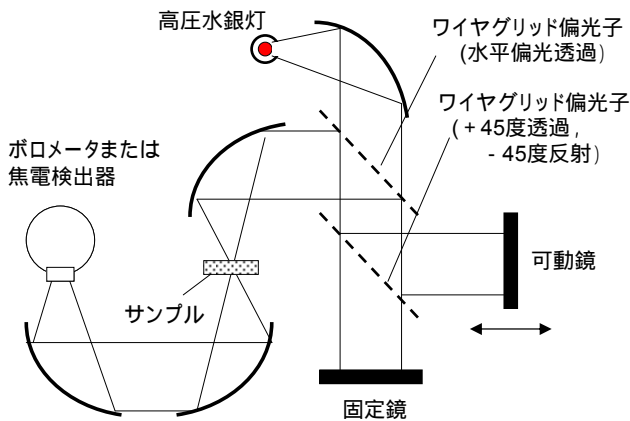


図 3.1.1 ワイヤグリッド偏光子を 2 枚用いたマーチンパレット型遠赤外 FTIR 分光装置の模式図。

< 遠赤外 FTIR と THz-TDS との比較 >

THz-TDS が用いられる以前は、遠赤外領域 (12 ~ 0.3 THz) ではフーリエ分光法 (FTIR) がもっぱら用いられていた。マーチンパレット型遠赤外 FTIR の装置構成の例を図 3.1.1 に示す。遠赤外 FTIR では光源として高圧水銀灯を用い、検出器には焦電検出器あるいは冷却ボロメータを用いる。マーチンパレット型干渉計ではワイヤグリッド偏光子を 2 枚使い、最初の 1 枚で偏光を直線偏光に整え (水平または垂直偏光)、2 枚目の偏光子で +45 度偏光を透過、-45 度偏光を反射 (あるいはその逆) させ、一方の干渉計のアームを動かして干渉形 (インターフェログラムと呼ばれる) を測定する。サンプルを挿入したときと、しないときのインターフェログラムをそれぞれフーリエ変換し、

得られたスペクトルの比からパワー透過率を求める。以上の手続きは THz-TDS と非常に良く似ている (THz-TDS が FTIR と似ているというべきかもしれないが)。THz-TDS の時間領域波形が FTIR のインターフェログラムに対応している。しかし THz-TDS における時間領域波形が振幅波形であるのに対して、FTIR のインターフェログラムは強度波形なのでフーリエ変換で得られるのは強度スペクトルのみで位相スペクトルは得られない。

FTIR 分光法は回折格子やプリズムを用いた分散型分光法と比べて次のような優位性があるといわれている。

(i) Fellgett の優位性 (Multiplex Advantage) : 光束を分散させずに単一光束のまま測定するために光束利用効率 (エネルギー利用効率が高い。分散型の分光器において N 個のスペクトル要素に分割して測定する場合に対して FTIR では S/N 比が $\sqrt{N}/2$ 倍向上する。

(ii) Jacquinot の優位性 (Throughput Advantage) : 分散型分光器の場合、一定の分解能を得るために分光器のスリット幅を制限しなければならないが、FTIR の場合分解能に対するそのような制限が緩和され、同じ分解能の回折格子分光器に対して数 100 倍明るくなる (したがって S/N 比が良くなる)。

(iii) Conne's の優位性 (Frequency Precision) : 分散型分光器の場合は周波数精度は、別の周波数標準による校正の精度、及び回折格子あるいはスリットをどれだけ再現性良く動かせるかに依存している。一方、FTIR では自動ステージの位置精度 (あるいは He-Ne レーザーを使って光路差を自動校正する場合はそのサンプリング精度) で決まるので周波数精度があがる。これを Conne's の優位性という。FTIR では干渉アームの光路差の逆数で周波数分解能が決まる。例えば 20cm の光路差 (自動ステージ移動量で 10cm) で 0.05cm^{-1} の周波数分解能が得られるが周波数精度として 0.01cm^{-1} の周波数精度を得ることはそれほど困難ではない。また分散型分光器では定期的に周波数精度 (絶対周波数) を校正する必要があるが、FTIR では再校正する必要はない。

以上、FTIR の分散型分光器に対する優位性はすべて THz-TDS にも当てはまる。それでは

THz-TDS の FTIR に対する優位性あるいは違いはなんだろうか？その主な点をあげると以下のようなになる。

- (a) 低周波数測定 (30cm^{-1})でも検出器を冷却せずに、高い S/N 比でデータが取得できる。これは THz 電磁波のパルス特性、即ちピーク強度が高いため熱雑音の影響を受けにくいことによる。
- (b) 時間領域の振幅波形を測定できるので、複素振幅スペクトル、すなわち振幅（吸収に対応）と位相（屈折率に対応）情報が同時に得られる。強度スペクトルから屈折率分散の情報を得るためには Kramers-Kronig 変換を用いなければならない。Kramers-Kronig 変換は複素屈折率の虚部と実部を積分変換で結ぶものであるが、その積分範囲は屈折率実部を求めたい周波数域よりもかなり広い範囲に設定しなければ誤差が大きくなる。
 実は FTIR に置いても位相シフトに対応するスペクトルを得ることができる。図 3.1.1 の干渉計において干渉計の外にサンプルを置くのではなく、干渉計の一方のアームの光路にサンプルを挿入したときとしないときのインターフェログラムから THz-TDS の場合と同様に位相シフトスペクトルが得られ、したがって屈折率分散を求めることができる。この方法は分散型(Dispersive) FTIR と呼ばれる[Sp14]。しかし、実用的にはほとんど用いられていない。おそらく、干渉計のアームにサンプルを挿入すると、光束のずれによる系統誤差が大きくなることや、平行光束部にサンプルを挿入するためにはかなり大面積のサンプルを準備しなければならないなどが原因であろう。
- (c) FTIR で用いる高圧水銀灯は光源部の表面積を小さくすると遠赤外領域での輝度が弱くなるので、波長に比してかなり大きな光源になる。それに対して THz-TDS で用いる光源は波長以下か同程度であるので理想的な点光源（波長より小さい）に近い。従って光束を絞りやすく、回折限界の空間分解能が容易に得られる。
- (d) THz-TDS ではパルス電磁波を用いるので、励起レーザーを Pump 光とし、THz 電磁波パルスを Probe 光として、物質の THz 帯吸収・分散スペクトルの過渡的変化をピコ秒程度の時間分解能で測定することが可能である。

ちなみに他の分光測定手段として、通常のフーリエ赤外分光（ 100cm^{-1} 以上で測定可能、ただし、S/N 比をあげるためには冷却ポロメーターを使用したほうが良い）、ラマン散乱分光（偏光分析ができる点があり）があるので、相補的に利用すべきと考えられる。そのほか装置の使い勝手に問題があるが、中性子散乱法によっても THz 帯の振動スペクトル(状態密度分布)が測定可能である。

参考文献(テラヘルツ時間領域分光法)

- [Sp1] H. Harde and D. Grischkowsky, *J. Opt. Soc. Am.* **B8**, 1642-1651 (1991).
 [Sp2] M. van Exter, Ch. Fattinger, and D. Grischkowsky, *Optics Lett.* **14**, 1128-1130 (1989).
 [Sp3] H. Harde, S. Keiding, and D. Grischkowsky, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1834-1837 (1991).
 [Sp4] H. Harde, N. Katzenellenbogen, and D. Grischkowsky, *J. Opt. Soc. Am.* **B11**, 1018-1030 (1994).
 [Sp5] H. Harde, N. Katzenellenbogen, and D. Grischkowsky, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1307-1310 (1995).
 [Sp6] R. A. Cheville and D. Grischkowsky, *Optics Lett.* **20**, 1646-1648 (1995).
 [Sp7] M. van Exter and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1694-1696 (1990).
 [Sp8] N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 840-842 (1992).
 [Sp9] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. van Exter, and Ch. Fattinger, *J. Opt. Soc. Am.* **B7**, 2006-2014 (1990).
 [Sp10] D. Grischkowsky and S. Keiding, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1055-1057 (1990).
 [Sp11] M. C. Nuss, *et al.*: *J. Appl. Phys.* **70**, 2238-2241 (1991).
 [Sp12] R. Buhleier, *et al.*: *Phys. Rev. B* **50**, 9672-9675 (1994).
 [Sp13] S. D. Brorson, *et al.*: *J. Opt. Soc. Am.* **B13**, 1979-1993 (1996).
 [Sp14] P. R. Griffith and J. A. de Haseth: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Chap.11, pp.369-385 (John Wiley & Sons, 1986)

3.2 気体分子

気体のアセトニトリル(CH_3CN)の吸収を測定した例を紹介する。図 3.2.1(a)と(b)はそれぞれ、真空に近い状態を透過した参照用電磁波波形と長さ約 20cm の気体分子測定用のセルに 13 Torr の圧力で封入したアセトニトリルを透過した電磁波波形である。また、図 3.2.1(c)と(d)はそれぞれの波形をフーリエ変換して得られたスペクトルである。参照波形の主パルスはほぼモノサイクルで(内挿図参照)、その主パルスのあとに見られる振幅の小さいパルスは試料セルの窓などにおける多重反射成分である。測定は光学系を収める容器内を排気して行っているが、わずかに水蒸気の吸収の影響が観測される(図 3.2.1(c)に見られるシャープな吸収線)。アセトニトリルを透過した電磁波の波形には主パルスのあとにほぼ等間隔に複数のパルスが観測されている。これは多重反射の影響ではなく、あとで述べる基底状態の回転遷移によるものである。アセトニトリルのスペクトル(図 3.2.1(d))は波形における多重パルスを反映して、ほぼ等間隔の吸収線が 0.2~1.3THz において多数観測される。これらの多重パルスは窓材などでの多重反射ではなく、パルス電磁波で励起されたアセトニトリルの分子から自由誘導減衰(free induction decay, FID)によって放射される電磁波である。

図 3.3.2 に信号波形(図 3.3.1(d))と参照波形(図 3.3.1(c))の比から求めた吸収スペクトル(振幅)を示す。吸収スペクトルにはアセトニトリルが対称こま型分子であるため基底状態の回転準位に対応した等間隔の吸収線が現れている。信号波形に現れる周期的なパルス列は次のように解釈することができる。THz 電磁波パルスでアセトニトリル分子はその基底状態の回転準位が同時に多数励起される。それらの励起準位は THz 電磁波パルス透過直後、一斉に同位相で FID により電磁波を放射する。それぞれの準位からの放射の周波数は等間隔に分布している。この状況は共振器の往復光路長の逆数で決まる多数の縦モードが位相同期して発振する場合(モードロック発振)と同じである。したがって、多数の回転遷移による FID 放射がコヒーレントに重なって図 3.3.1(c)に見られるような多重パルス列(モード同期パルスに相当)として観測される。

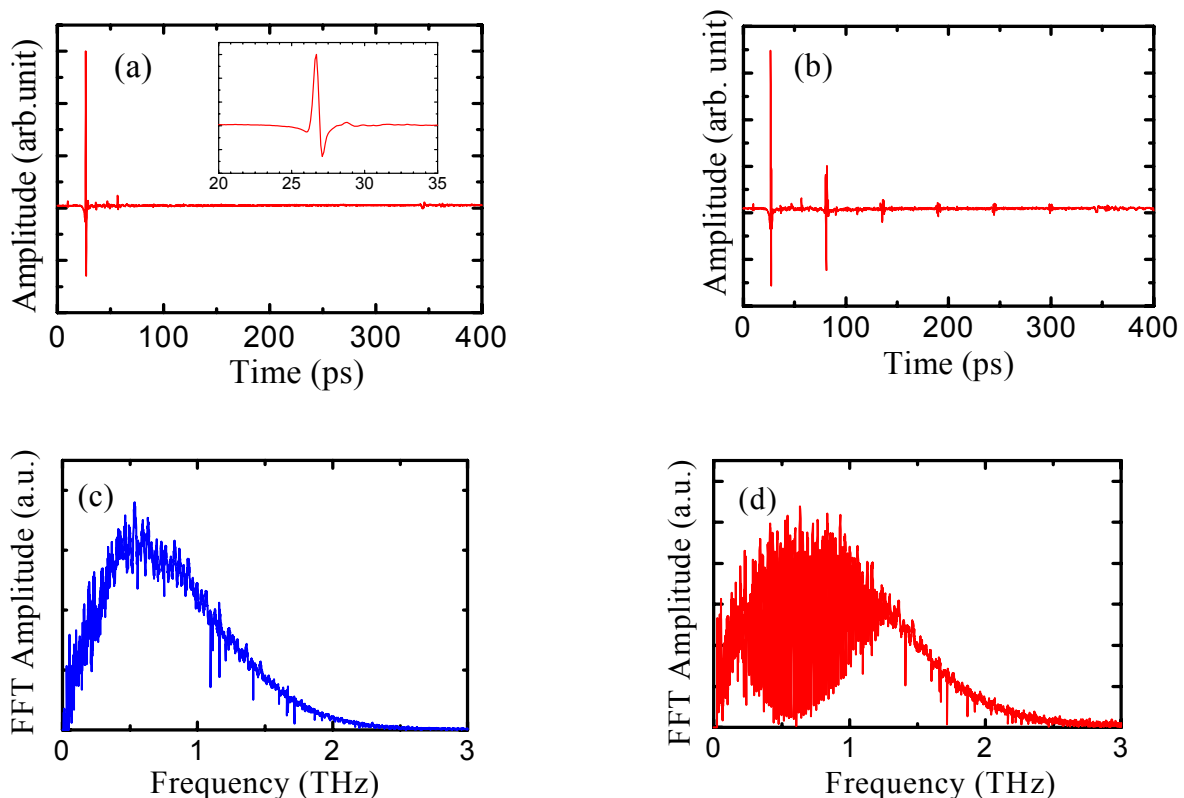


図 3.2.1 (a)参照波形(サンプルなし), (b)13Torr のアセトニトリル (CH_3CN) を封入した約 20cm のサンプルセルを透過した THz 電磁波の信号波形, (c)参照波形をフーリエ変換した振幅スペクトル, (d)信号波形をフーリエ変換した振幅スペクトル。
 測定の周波数分解能 $\Delta\nu$ はポンプ光とプローブ光の時間遅れの走査幅 Δt の逆数で与えられる

($\Delta\nu=1/\Delta t$)。図 3.2.1 での周波数分解は約 2.5 GHz ($\Delta t= 400\text{ps} = 120 \text{ mm}$)である。図 3.2.1 の挿入図は 0.5 ~ 0.6THz の周波数範囲を拡大表示したものである。周波数分解に比して各吸収線の幅が広いので、圧力広がり (13 Torr) により広がっている。

対称コマ型分子の基底状態の回転エネルギー E_{rot} は J を全角運動量量子数, K を分子対称軸方向への射影(図 3.2.2 参照)とすると

$$E_{rot} = BJ(J+1) - D_{JK}K^2J(J+1) - D_JJ^2(J+1)^3 \tag{3.2.1}$$

で表される。ここで B は対称軸周りの回転に対する回転係数, D_J と D_{JK} は分子回転による遠心力場に関する係数である。回転遷移の選択則は

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta K = 0 \tag{3.2.2}$$

である。対称コマ型分子 (分子の慣性主軸まわりの 3 つの慣性モーメントのうちの 2 つが等しい分子) の双極子モーメントは分子の対称軸の方向にあるので, $\Delta K = \pm 1$ の遷移は起こらない。したがって, $\Delta J = 0$ の遷移も起こらない。したがって, 回転遷移による吸収線の周波数 ν は次の式で表される。

$$\nu = 2B(J+1) - 2D_{JK}K^2(J+1) - 4D_J(J+1)^3 \tag{3.2.3}$$

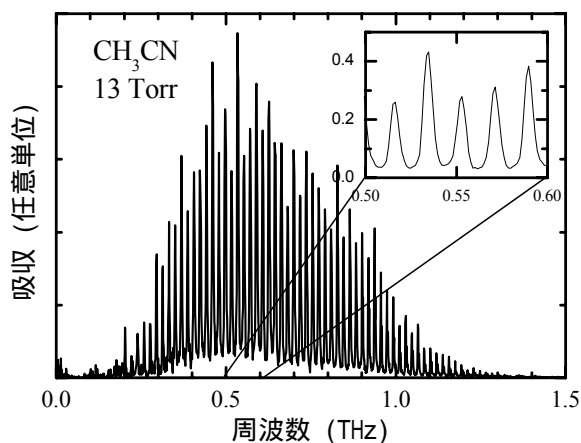


図 3.2.2 THz-TDS で測定したアセトニトリル分子 (CH_3CN) の吸収スペクトル。

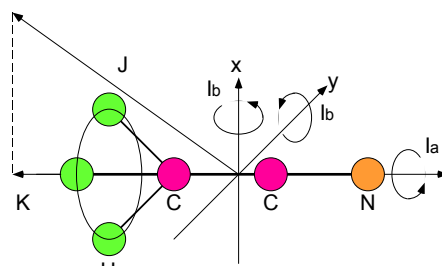


図 3.2.3 対称コマ型分子 CH_3CN の分子構造と角運動量量子数。

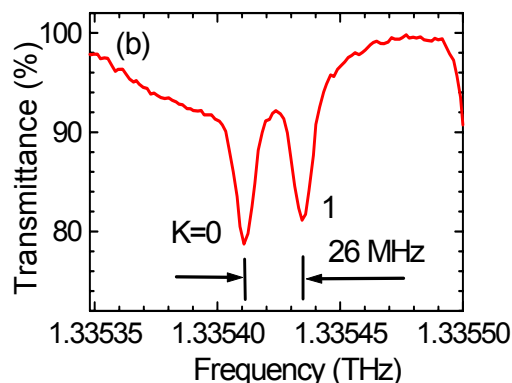
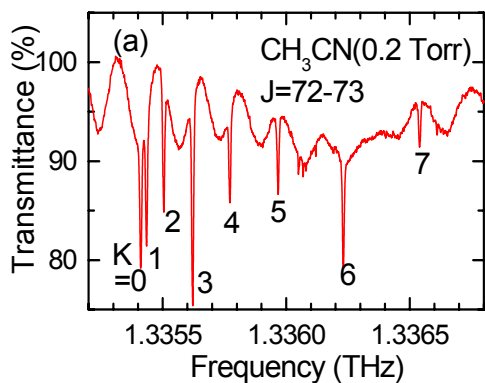


図 3.2.4 光混合法により発生させた狭帯域の THz 電磁波を用いて測定したアセトニトリルの (a) $J=72 - 73$ 遷移付近の微細構造スペクトル。 (b) $K=0, K=1$ にそれぞれ対応する $J=72 - 73$ 遷移の回転線。

D_J と D_{JK} は係数 B に比べて非常に小さいので, 図 3.2.2 に見られるように回転線は周波数 $2B$

でほぼ等間隔に観測される。すなわち

$$\nu \cong 2B(J+1) \quad (3.2.4)$$

観測された回転線の周波数は文献値の B , D_J および D_{JK} 係数 [Ai1-2] を用いて計算されたものを実験誤差の範囲で良く一致しており, $J=12-59$ のものに対応している。

図 3.2.1 の測定では 13Torr で測定されており, 圧力広がりにより, K 量子数の違いによる微細構造は重なって観測されないが, 圧力を下げ, 高い周波数分解で測定すると K 量子数による違いが観測できる。THz-TDS では 100MHz 以下の周波数分解で測定するためには自動ステージを 1.5m 以上走査する必要があり, ステージの機械精度や光学的アラインメントにかなりの精度が要求されるので, 技術的に困難である。したがって, 特定の周波数域の高分解分光には THz-TDS よりも狭帯域の光源を用いたほうがよい。図 3.2.4 は光混合法により発生させた狭帯域の THz 電磁波を用いて測定した 0.2Torr のアセトニトリルの $J=72-73$ 遷移付近の微細構造スペクトルである [Ai3]。用いた励起光源は回折格子を外部共振器に用いたシングルモードの半導体レーザーで 2 つのレーザーのうち一方の波長を回折格子の角度を微調することで走査している。 $K=0$ と $K=1$ に対応する回転線の分離の程度から, 光混合による THz 電磁波の周波数安定度は 10MHz 程度と見積もられる。

線形分子 (HCl , CO , HCN , NNO , など) の回転遷移の吸収線の周波数は (3.2.3) 式と同様な式で表される。線形分子のうち双極子モーメントを持たない H_2 , N_2 , CO_2 , などの回転スペクトルは吸収スペクトルとしては観測されない。ただし, O_2 は磁気双極子モーメントを持つので回転スペクトルが観測される。

線形分子, 対称コマ型分子以外の分子, すなわち慣性主軸まわりの慣性モーメントが 3 つとも異なっている分子の回転遷移による吸収線の周波数は対称コマ型分子のように解析的な表現ができない。その代表的かつ重要なものは水分子である。水分子は THz 帯に多数の吸収線を持っている。

ちなみに, 大気中の水分子, すなわち水蒸気による吸収は一般に THz-TDS に限らず, 遠赤外領域の吸収分光の妨げになる。そこで分光装置に乾燥空気を流し込むか, 真空引きをしてから乾燥窒素を流すなどの工夫が必要である。分光測定用に乾燥空気の発生器が売られている。乾燥空気の大気圧での露点温度は -40 以下が望ましい。1THz 以下の周波数では吸収線の密度は小さくなるので, 1THz 以下であまり高分解を必要としない分光では水蒸気吸収の影響がそれほど重要でない場合もあるが, 2THz 以上の高周波数域を測定する場合には, 水蒸気の影響を低減することが, 分光目的の測定には必須となる。

電子励起に関するスペクトルは THz 帯のエネルギーに比べて非常に大きいので, 積極的に放電や光励起を行わないがぎり, THz 波分光ではほとんど考慮しなくてよい。振動励起も分子量の小さな分子では振動励起状態のエネルギーは高いので, THz 波分光では通常観測されない。しかし, 分子量の大きな分子の場合は, 振動回転スペクトルとして観測される。すなわち振動量子数を ν とすると $\Delta\nu=1, 2, \dots$ の振動スペクトルが回転状態 (J, K) による微細構造をもつバンドスペクトルになる。振動回転スペクトルにおいて $\Delta J=-1, 0, 1$ の遷移をそれぞれ P ブランチ (低周波数側), Q ブランチ (中心), R ブランチ (高周波数側) という。対称コマ型分子では回転エネルギーが K にも依存するので, 各ブランチは K による成分も含み複雑なスペクトルを示す。非対称コマ型分子ではさらに複雑なスペクトルが観測される。

参考文献(気体分子)

- [Ai1] P. Venkateswarlu, *et al*: J. Mol. Spectrosc. **6**, 215-228, (1961).
 [Ai2] P. A. Steiner, *et al*: J. Mol. Spectrosc. **21**, 291-301, (1966).
 [Ai3] S. Matsuura, *et al*: J. Mol. Spectrosc. **187**, 97-101 (1998).

3.3 固体

3.3.1 強誘電体の分光

固体の THz-TDS 分光の例として, 強誘電体の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Bismuth Titanate, BIT) の測定例 [Sd1] を以下に示す。BIT は強誘電体メモリ (FeRAM) の材料として注目されている。BIT 結晶は単斜晶 (monoclinic) で 2 軸性結晶である。強誘電相では室温で 28 cm^{-1} (0.93 THz) に光学フォノンモードが観測され, $A'(x,z)$ および $A''(y)$ モードはともに赤外活性であり, それぞれ a 軸, およ

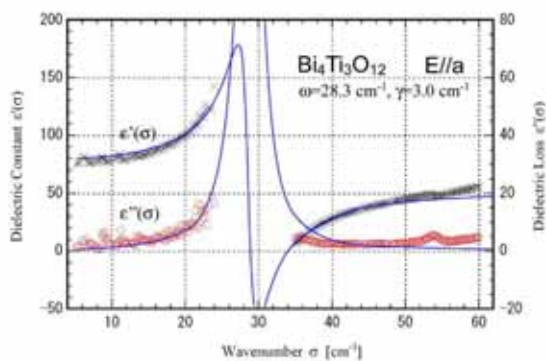


図 3.3.1 Bi₄Ti₃O₁₂(BIT)の a 軸平行方向の複素誘電率。サンプルとして c 軸垂直な単結晶基板(15x15mm², 厚さ 0.225mm)を用いて室温での測定を行った。光学フォノン周波数 $\omega=28.3 \text{ cm}^{-1}$, ダンピング係数 $\gamma=3.0 \text{ cm}^{-1}$ の場合の理論曲線。

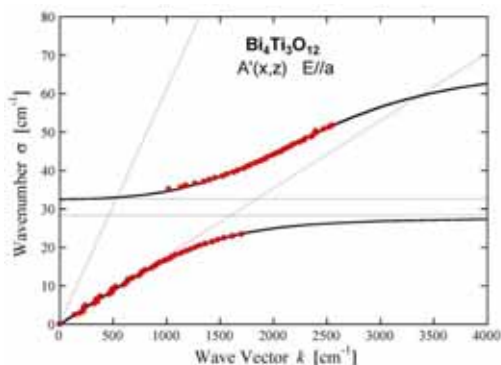


図 3.3.2 BITのフォノン-ポラリトンの分散関係 (a 軸平行)

表 3.3.1 黒川の式をフィッティングして得られたBITの光学フォノン周波数と誘電率定数。

Modes	$A'(x,y)$ polariton ($E//a$)	$A'(y)$ polariton ($E//b$)
ν_{TO1}	28.3 cm^{-1}	35.9 cm^{-1}
ν_{LO1}	34.42 cm^{-1}	42.0 cm^{-1}
ν_{TO2}	53.76 cm^{-1}	85.0 cm^{-1}
ν_{LO2}	53.78 cm^{-1}	98.4 cm^{-1}
ν_{TO3}	70.5 cm^{-1}	
ν_{LO3}	74.5 cm^{-1}	
$\epsilon(\infty)$	6.76	6.76
$\epsilon(1)$	45.97	74.74
$\epsilon(0)$	75.99	146.41

のである。参照用の試料がない時の時間波形も比較のために示している(最上部の波形)。試料を透過すると波形のピークに時間遅れが生じ、振幅も小さくなっているのがわかる。温度を室温から下げていくと、100 K 付近から振幅が大きくなり、試料内部を多重反射して透過して

び b 軸に平行方向に分極している(z 軸が a 軸に対応)。

THz-TDSで測定したBITの a 軸平行方向の複素誘電率の周波数依存を図 3.3.2 に示す(複素透過率振幅より (3.1.5)式および(3.1.10)式を用いて導出)。b 軸平行方向の複素誘電率の周波数依存も同様に測定される。図中の実線は実験データにフォノン分散の理論式をフィッティングして得られた理論曲線である。光学フォノン周波数として 28.3 cm^{-1} , ダンピング係数として 3.0 cm^{-1} が得られている。

図 3.3.1 で得られた複素誘電率の周波数依存はフォノン - ポラリトン分散によるものである。波数 k と屈折率の関係

$$\tilde{k}(\omega) = \omega \tilde{n}(\omega) \tag{3.3.1}$$

を用いてフォノン - ポラリトン分散 $k-\omega$ 関係に変換すると図 3.3.2 のようになる。得られたフォノン - ポラリトン分散は黒川の式 [Sd2] を用いて次の式でよく記述できる。ダンピングはないとし、LO フォノン, TO フォノンの周波数を ω_{LOi} および ω_{TOi} として

$$k(\omega) = \frac{\sqrt{\epsilon(1)}}{c} \omega \prod_{i=1}^2 \left(\left\{ \frac{\omega_{LOi} - \omega^2}{\omega_{TOi} - \omega^2} \right\}^{1/2} \right) \tag{3.3.2}$$

と書くことができる。ここで $i \geq 3$ の光学フォノンによる寄与は係数

$$\epsilon(1) = \epsilon(\infty) \prod_{i=3}^N \frac{\omega_{LOi}^2}{\omega_{TOi}^2} \tag{3.3.3}$$

の中に含めている。実線は図 3.3.1 のデータに (3.3.2)式および(3.3.3)式で与えられる理論式をフィッティングして得られた理論曲線である。表 3.3.1 に理論式をデータにフィッティングすることで得られた光学フォノン周波数および誘電率定数を示す。

このように強誘電体の複素誘電率の測定, 光学フォノン周波数の評価などを THz-TDS を用いて容易に行うことが可能である。

3.3.2 半導体の分光

半導体の THz 分光では複素屈折率から複素電気伝導度が求められる。また, ドルーデモデルなど適当なモデルを仮定することで, キャリア密度と移動度を評価できる。典型的な例としてドーピングされたシリコンの測定結果を以下に示す[Sd3]。

試料は, 室温での比抵抗 $1.1 \text{ } \Omega\text{cm}$, 厚さ $400 \text{ } \mu\text{m}$ の(100)面シリコンウエハである。図 3.3.3 はサンプル透過後の時間波形の温度変化を示したも

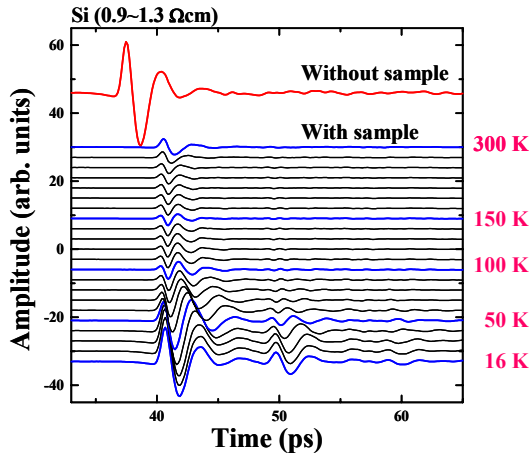
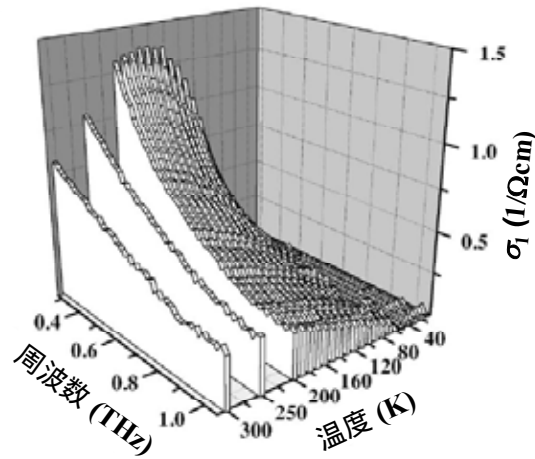


図 3.3.3 比抵抗 1.1 Ωcm(P 型, 室温), 厚さ 400 μm の(100)面シリコンウエハの温度依存の透過波形。一番上はサンプルなしの場合の参照波形。

(a)



(b)

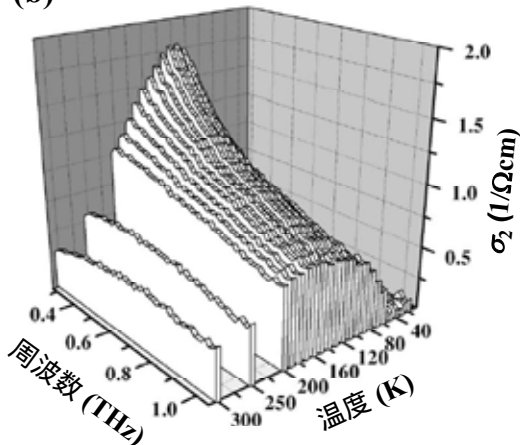


図 3.5.4 図 3.5.3 の時間波形より求めた比抵抗 1.1 Ωcm の Si の複素電気伝導率の周波数・温度依存の 3 次元プロット。(a)に実部, (b)に虚部を示す。

る第 2 パルスが見えている。この波形の複素フーリエ変換を行い, (3.1.5)式を用いて複素屈折率を求め, さらに(3.1.9)式により複素電気伝導度を求めた結果が図 3.3.4 である。シリコンのような単純な半導体の場合には, 電気伝導度の周波数依存性はドルーデモデルにより比較的良く記述され, 実部は周波数とともに単調に減少する。図 3.3.4 の低周波数の極限では, 温度低下とともに電気伝導度の実部は一旦増加し, さらに温度が低下すると急速に減少する。これは, それぞれ温度の低下による移動度の増大とキャリアの凍結に対応している。キャリア密度と移動度をパラメータとするドルーデモデルによるフィッティングから, それらの温度依存性が導出できるが, キャリア密度はフェルミ分布を仮定した理論計算に, また, 移動度は類似のキャリア密度の試料で測定されたホール移動度の温度依存性に良く一致する。以上のことから, THz-TDS により, 非接触でホール効果測定のような磁場も必要なく, しかも, ビームを絞ることにより 1 mm 程度の空間分解で半導体試料のキャリア密度と移動度を測定できることがわかる。低温では, ドルーデモデルからのずれも見出されており, 従来, 直流測定から得られた移動度のみに議論されてきたキャリアダイナミクスが, 温度-周波数域での振舞いからより詳細に議論することが可能になると考えられる。

参考文献(固体)

[Sd1] S. Kojima, N. Tsumura, M. W. Takeda, S. Nishizawa: Phys. Rev. B **67**, 035102 (2003).
 [Sd2] T. Kurosawa: J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 1298 (1961).
 [Sd3] S. Nashima, O. Morikawa, K. Tanaka, and M. Hangyo: J. Appl. Phys. **90**, 837 (2001).

3.4 液体・溶液

液体・溶液系を測定する場合は個体試料の場合と異なり, 適当な窓材を用いた溶液セルを使用する必要がある。溶液により, また周波数帯により吸収の強さが大きく異なるので, 溶液セルは試料部分の厚さが可変にできるものが, 厚さの異なる溶液セルを複数用意する必要がある。極性分子からなる液体は吸収が強いので非常に薄い溶液セルを用いるか, 反射配置による THz-TDS 測定を行う必要がある。反射配置の THz-TDS 測定における最大の問題点は参照用に用いる反射面(金属など)を試料の面とマイクロオーダーの位置精度で一致させる必要があることである。強度反射率のみの測定であれば, 参照面の位置精度は問題とならないが, 強度反射率のみからでは直接複素屈折

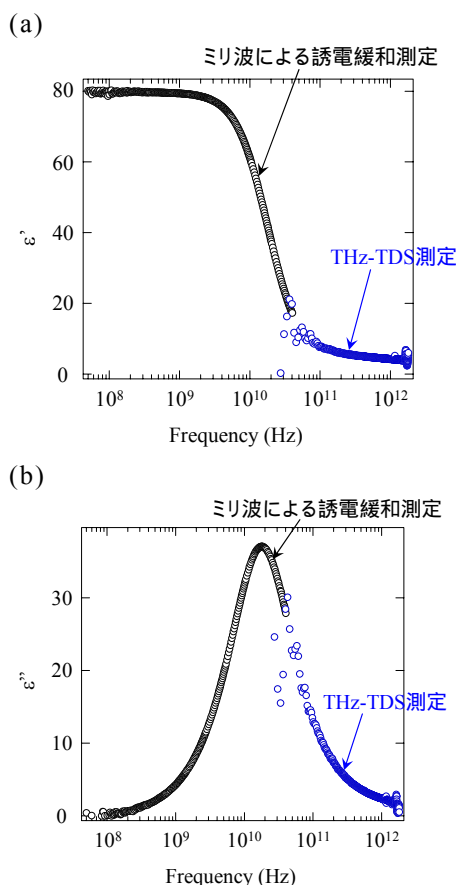


図 3.5.5 ミリ波誘電率測定装置，および THz-TDS による水の複素誘電率測定結果。(a)実部，(b)虚部。

率を得ることができず THz-TDS の特徴が生かせない。参照面の位置が正確でないと位相シフトスペクトルに誤差を生じ，屈折率実部のみでなく，虚部の消衰係数にも大きな誤差が生じる。

極性液体のなかでもっとも重要な物質はいうまでもなく水である。水の複素誘電率をミリ波装置（東北大水野研究室による）および THz-TDS で測定した結果を図 3.5.5 に示す。ミリ波測定の結果と THz-TDS の結果はミリ波測定が困難となる 300GHz 付近を境にしてほぼ連続的につながっており，両者の測定が高い精度で行われていることがわかる。

THz 帯では液体の吸収・分散は THz 帯より高い周波数にある分子の振動励起，電子励起による共鳴分散からの影響と，マイクロ波・ミリ波領域の低い周波数にある誘電分散の影響を受けている。水のような軽い分子の場合は分子振動モードはかなり高い周波数にあるので，その周波数依存は無視することができて，その寄与は定数 ϵ_∞ で置き換えることができる。誘電緩和を記述する最も簡単なモデルである，単一緩和常数 τ_D によるデバイ (Debye) 緩和モデルでは誘電率は次のように記述される。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} \quad (3.4.1)$$

ここで ϵ_s は静的な誘電率である。 ϵ_∞ は周波数が十分高いときの誘電率で，分子の振動，電子共鳴による寄与はこの項のなかにすべて含めてしまっている。水の誘電分散はマイクロ波帯 (<60GHz) では (3.4.1) 式でよく記述され，図 3.5.5(b) 図のピーク位置 (~19GHz) より (3.4.1) 式の緩和時間 τ_D は約 52ps (誘電率虚部のピーク周波数に対応) と見積もられる。ミリ波帯以上の周波数の分散をより正確に記述するためには (3.4.1) 式にさらにもうひとつのデバイ緩和の項を補正項として付け加えることが多い。

液体の誘電分散の，より一般的な記述は次の形式で与えられる [Li1]。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \sum_{j=1}^n \frac{g_j}{[1 + (i\omega\tau_j)^{1-\alpha_j}]^{\beta_j}} \quad (3.4.2)$$

ここで g_j は n 個の種類異なる緩和過程についての重みであり，次で定義される。

$$g_j = \frac{\epsilon_{s(j)} - \epsilon_{\infty(j)}}{\epsilon_s - \epsilon_\infty}; \quad \epsilon_{\infty(j)} = \epsilon_{s(j+1)}, \quad \epsilon_{s(1)} = \epsilon_s, \quad \epsilon_{\infty(n)} = \epsilon_\infty \quad (3.4.3)$$

パラメータ α_j と β_j のとり方により，(3.4.2) 式は次のような緩和モデルに対応する。

- (i) デバイ (Debye) 型: $\alpha_j = 0, \quad \beta_j = 1$
- (ii) Cole-Cole 型: $0 \leq \alpha_j < 1, \quad \beta_j = 1$
- (iii) Cole-Davidson 型: $\alpha_j = 0, \quad 0 < \beta_j \leq 1$

また，電解質の溶液の場合は，半導体などの複素電気伝導度と同じく，溶液の電気伝道度を $\tilde{\sigma}(\omega)$ として (3.1.9) 式により記述することができる。

これまでに THz-TDS では水のほか，メタノール，アセトン，アセトニトリルおよびそれらの混合液 [Li2]，ベンゼン [Li3]，トルエン [Li4] などの測定報告がある。

参考文献(液体・溶液)

- [Li1] J. Barthel and R. Buchner: Puer&Appl. Chem, **63**, 1473-1482 (1991).
 [Li2] D. S. Venables, A. Chiu and C. A. Schmuttenmaer : J. Chem. Phys. **113**, 3243-3248 (2000).
 [Li3] T. M. Nymand, C. Rønne, and S. R. Keiding: J. Chem. Phys. **114**, 5246-5255 (2001)
 [Li4] C. Rønne *et al*: J. Chem. Phys. **113**, 3749-3756 (2000).

3.5 生体関連分子

タンパク質などの生体分子は、水素結合やファンデルワールス力、疎水性相互作用など非常に弱い相互作用を媒介として、機能発現に必要な固有構造を形成あるいは変化させており、その相互作用のエネルギーが THz 帯に対応している。例えば、室温の 300 K を周波数に換算すると約 6 THz (= 200 cm^{-1}) であるが、タンパク質は室温での熱揺らぎ程度の大きさのエネルギーで機能発現あるいは構造変化を行っている。したがって 6 THz 付近またはそれ以下の周波数の大振幅振動モードが生体分子の構造変化と機能に大きく関与しているのではないかと推定される。

このようなことから THz 帯の吸収スペクトルはタンパク質を含む生体分子の機能やダイナミクスを探る上で重要な情報を提供するものと考えられる。

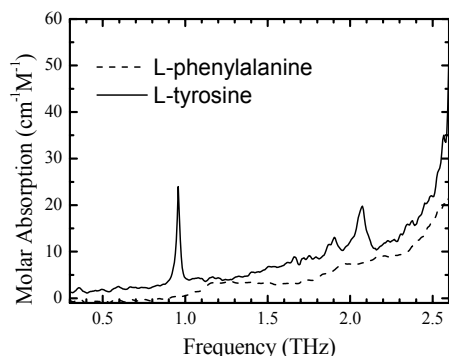


図 3.5.1 . L-phenylalanine(破線)と L-tyrosine(実線)の THz 帯吸収スペクトル。

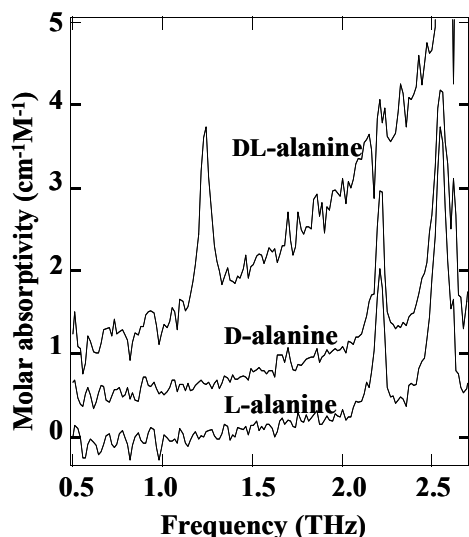


図 3.5.2 . L-alanine, D-alanine および DL-alanine の THz 帯吸収スペクトル。縦軸は見やすいように少しずつ任意にずらしてある。

すでに THz-TDS を用いて初歩的な分光スペクトルがいくつかの生体関連分子に対して測定されている。Malkerz らは DNA の THz 帯吸収スペクトルを測定している[Bi1]。Brucherseifer らは DNA の二重らせん状態とらせんを形成していない状態の吸収の違いを検出することに成功しており[Bi2]、同グループの Nagel らはストリップライン型共振器構造を THz-TDS に導入しフェムトモル程度の微量 DNA の同様な吸収の違いを検出することに成功している[Bi3]。この吸収の違いは DNA の二重らせん構造を形成している水素結合に起因していると考えられている。また、視物質のロドプシンに含まれるレチナールは光吸収により構造異性化する(11-*cis*-retinal \rightarrow all-*trans*-retinal)ことが知られているが、それぞれの構造異性体における THz 吸収スペクトルが異なっていることが Walther らによって報告されている[Bi4]。このことは THz 帯の吸収スペクトルが生体分子の分子構造に敏感であることを示している。

< アミノ酸の THz-TDS 測定 >

アミノ酸はよく知られているようにタンパク質の構成分子(タンパク質に含まれるものは全部で 20 種類)であり、最近ではビタミンなどとともに栄養補助剤としても注目されている。アミノ酸の結晶は $\text{N-H}\cdots\text{O}$ や $\text{C-H}\cdots\text{O}$ などの水素結合ネットワークにより形成されている。したがって、アミノ酸は生体分子内や分子間の水素結合の特性や、その他の弱い相互作用の影響を調べるのに都合が良い。以下にアミノ酸の THz-TDS 測定結果について紹介する。

アミノ酸の微結晶粉末はポリエチレンまたは MgO 粉末と混合し、油圧式プレスでペレット状に成型した(直径 13 mm, 厚さは 1 mm 前後)。モル吸光係数を算出するために同じ面密度のポリエチレンサンプルを用意し、その参照波形のデータも同時に測定した。

図 3.5.1 に L-phenylalanine と L-tyrosine のモル吸光係数スペクトルを示す(ポリエチレン粉末と混合したサンプルを使用)。L-phenylalanine はアミノ酸の $\text{R-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 構造の R 部分に $-\text{CH}_2-$ フェニル基(ベンゼン環)がついたもの

であり, L-tyrosine は L-phenylalanine のフェニル基にさらにヒドロキシ基 (-OH) がついたものである。両者の違いは OH が付くか付かないかだけの違いであるが, 図 3.5.1 のスペクトルから分かるように L-tyrosine には 2.1 THz 付近と 0.95 THz 付近に鋭い吸収ピークが現れているのに対して, L-phenylalanine にはそのような吸収ピークは現れていない。したがって, THz 帯の吸収スペクトルが分子種の化学構造に非常に敏感であることが分かる。

図 3.5.2 は L-alanine, D-alanine および DL-alanine (ラセミ化合物) の吸収スペクトルである (MgO 粉末と混合したサンプルを使用) [Bi5]。20 種類のタンパク質構成アミノ酸のうち glycine を除いてはすべて光学活性であり, D および L の鏡像異性体(Enantiomer)が存在している。生物のタンパク質を構成しているのはすべて L 体のアミノ酸である。DL-alanine は D 体と L 体が等量混合されたものであるが, alanine の場合は溶液から結晶化させた場合, 単なる混合物(ラセミ混合物)ではなく, D 体と L 体が対をなして規則正しい配列しているラセミ化合物となっている。

DL-alanine の吸収ピークは 1.24 THz に 1 箇所現れているのに対して L-alanine または D-alanine では 2.21 THz と 2.55 THz の 2 箇所に現れている。このように L 体(または D 体)と DL 体では吸収ピークの現れる位置が全く異なっているが, これはこれらの吸収ピークが, 分子結晶のフォノンモードに起因していることを示唆している。我々は alanine 同様に leucine(ロイシン), asparic acid(アスパラギン酸), methionine, tyrosine, tryptophan などでも L 体(または D 体)と DL 体で吸収スペクトルが顕著に異なることを確認している。このことは生体関連分子の鏡像異性体の結晶構造にも THz 帯吸収スペクトルは敏感であることを示している。

L-alanine に観測された吸収ピーク周波数の温度依存性を測定した結果を図 3.5.3 に示す。低波周波数側の吸収ピークを (a) に, 高波周波数側の吸収ピークを (b) に, とともに白丸で示している。室温では 2.21 THz 及び 2.55 THz であったピーク周波数は 10 K 付近では 2.24 THz 及び 2.61 THz にそれぞれシフトしているのが分かる。

半導体などの無機結晶における格子振動モード, すなわちフォノン振動数の温度依存性は, 対応するポテンシャルの調和性からのずれ(anharmonicity)で説明されることが多い。Kortnerら[Bi6]はバイオチン(biotin)の 0.2 ~ 3.5 THz における吸収スペクトルの温度依存性を波長可変の狭帯域 THz 光源(光混合素子)を用いて測定し, 温度依存のスペクトル変化が振動モードの anharmonicity によりうまく説明できることを報告している。しかし, 我々が観測した温度変化によるアミノ酸の吸収ピークのシフトは, 図 3.5.3b に示した alanine の 2.5 THz 付近の振動モードのように非常に大きい場合があり, 必ずしも anharmonicity だけでは説明できないように思われる。これは他の生体関連分子の場合も同様で, 例えば, Waltherら[Bi7]はグルコース(単糖類), フルクトース(単糖類), スクロース(ショ糖, 二糖類)の吸収スペクトルを THz-TDS で測定しているが(糖類の結晶もアミノ酸同様, 水素結合ネットワークにより形成されている), 測定された THz 帯のいくつかの振動モードの周波数は温度に対して単調に変化するのではなく, ある温度で周波数が極大値を持つことを報告している。生体関連分子の吸収スペクトルに現れるこのような特異な振る舞いは, 水素結合など弱い相互作用を通じて, 分子結晶構造が温度に対して, ひずんだり, 安定点が変化することなどが原因ではないかと推測されるが, その原因はまだよく理解されてい

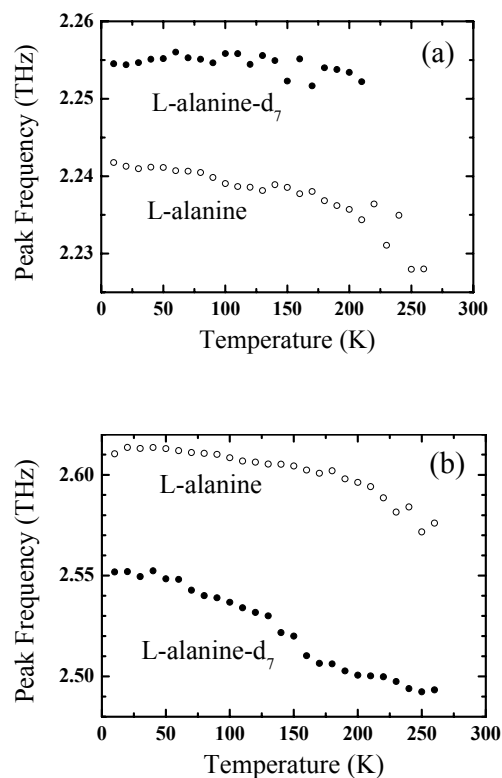


図 3.5.3. L-alanine と L-alanine-d₇ の吸収ピーク周波数の温度依存。(a) L-alanine の最低周波数モード(○)及び全重水素置換した L-alanine-d₇ (●)の吸収ピークの温度依存。(b) L-alanine の 2 番目の最低周波数モード(○)及び全重水素置換した L-alanine-d₇ (●)の吸収ピークの温度依存。L-alanine-d₇ に対する周波数は質量比 $\sqrt{M_{Ala-d7} / M_{Ala}}$ を乗じて規格化してある。

ない。

分子を構成する特定の原子をその同位体で置換することにより、振動モードの特性に関する情報を得ることができる。同位体置換では原子の質量は変化するが、原子あるいは分子の化学的性質はほとんど変わらないことが多い。したがって、同位体置換により振動モードに関与する原子団の質量が M_{nor} から M_{iso} に変化すると、その振動モードの周波数は $\sqrt{M_{nor}/M_{iso}}$ 倍変化することになる。例えば、 $A-H \cdots B$ という水素結合が重水素置換により $A-D \cdots B$ となった場合、 $A-H$ の伸縮振動モードの周波数は $\sqrt{M_H/M_D} = \sqrt{1/2}$ 倍に周波数が変化する。もし、観測されたモード周波数がこの質量比からの予想とずれている場合は、考えている振動モードが他の振動モードと結合していたり、想定した原子団の振動ではない可能性があるなど、振動モードに関する情報を得ることができる。

我々は L-alanine の水素原子をすべて重水素置換した L-alanine- d_7 について L-alanine 同様に THz-TDS で吸収スペクトルを測定した。観測されている振動モードが純粋な分子間振動モードであれば、周波数は $\sqrt{M_{Ala}/M_{Ala-d7}} = \sqrt{89.1/96.1} = 0.963$ 倍変化(低周波数側にシフト)するはずである。L-alanine- d_7 の 2 つ吸収ピークの周波数の温度依存を測定した結果を図 3.5.3 に黒丸で示した。純粋な分子間振動モードからのずれが見やすいように、観測した周波数に $1/0.963$ を乗じてプロットしてある。L-alanine と質量比で規格化した L-alanine- d_7 のピーク周波数の間には、2.2 THz 付近の振動モードでは、+0.01 THz、2.6 THz 付近の振動モードでは -0.06 THz 程度のずれがあることが分かる。また温度依存の傾向も異なっている。この結果から、観測されている振動モードには分子内振動モードあるいは分子内自由度の寄与があり、分子を剛体とみなした 100%純粋な分子間振動モードではないこと、及び重水素の置換により水素結合の化学的特性がある程度変化している可能性があることが分かる。

生体分子の THz 帯の振動モードの吸収スペクトルは、1970 年代初期から 1980 年代前半(THz-TDS 以前)にかけて、フーリエ分光器を用いた測定がすでに行われていた[Bi8]。しかし当時は、遠赤外域での分光器の作製や検出器の冷却などで多大な労力を必要としたようである。そのためか THz 帯の生体関連分子の吸収スペクトルの測定例はこれまで非常に限られたものであった。しかし、THz-TDS の出現により測定が非常に簡便になり、さまざま分子種について大量のデータを比較的短期間に蓄積できるようになった。今後は THz-TDS により得られた分光スペクトルから生体関連分子の機能及び構造にとって有用な情報を引き出す手法の確立が必要である。特にアミノ酸や糖類のような分子量の小さい分子だけではなく、タンパク質のようなマクロ生体分子の分光・分析をどのように行っていくかということが大きな課題である。タンパク質の場合、その構造は水化した水分子との相互作用を切り離して考えることができず、水溶液中あるいは水分を十分に制御した環境下で THz 吸収スペクトルを測定する必要がある。最近、京都大学の田中らのグループが報告している THz-TDS の ATR (Attenuated Total Reflection) 分光が水溶液中の生体分子分光には有用であると思われる[Bi9]。

生体分子分光文献

- [Bi1] A. G. Markelz, A. Roitberg and E. J. Heilweil: Chem. Phys. Lett. **320**, 42 (2000).
 [Bi2] M. Brucherseifer, *et al*: Appl. Phys. **77**, 4049 (2000).
 [Bi3] M. Nagel, *et al*: Appl. Phys. Lett. **80**, 154 (2002).
 [Bi4] M. Walther, *et al*: Chem. Phys. Lett. **332**, 389 (2000).
 [Bi5] M. Yamaguchi, *et al*: Appl. Phys. Lett. **86**, 053903 (2005).
 [Bi6] T. M. Korter and D. F. Plusquellic: Chem. Phys. Lett. **385**, 45 (2004).
 [Bi7] M. Walther, B. M. Fischer, and P. Uhd Jepsen: Chem. Phys. **288**, 261 (2003).
 [Bi8] アミノ酸関連では例えば以下のようなものがある。
 W. J. Shotts and A. J. Sievers: Biopolymers, **13**, 2593 (1974).
 J. Bandekar, *et al*: Spectrochimica Acta, **39A**, 357 (1983).
 また日根野らは 50 cm^{-1} 以下の領域で糖類の測定を低温で行っている。
 M. Hineno and H. Yoshinaga: Spectrochim. Acta, **28**, 2263 (1972).
 M. Hineno and H. Yoshinaga: Spectrochim. Acta, **29A**, 301 (1973).
 M. Hineno and H. Yoshinaga: Spectrochim. Acta, **29A**, 1575 (1973).
 M. Hineno and H. Yoshinaga: Spectrochim. Acta, **30A**, 411 (1974).
 M. Hineno: Carbohydrate Research, **56**, 219 (1977).
 [Bi9] H. Hirori, *et al*: Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L1287 (2004).

第4章 各種計測応用

4.1 イメージング応用

最近では分光応用のみでなく THz 電磁波を用いた計測・イメージングへの応用も検討され、盛んに研究されている。THz 電磁波は金属や水などの極性液体は透過しないが、半導体などの誘電体や紙、プラスチック、乾燥食品、医薬品などの薬物などを透過するので透過(透視)イメージを計測することが可能である。THz 電磁波は波長が長いので X 線のような高い空間分解能は得られないが、THz 電磁波のパルス特性や物質が持つ THz 帯の特徴的な吸収や分散を利用した分光イメージングが可能である。最近ではテロや犯罪などの多発で安全管理に関する技術的要請が高まってきているが、THz 電磁波は麻薬や覚せい剤などの違法薬物[Im1-2]や封筒などに隠されたプラスチック爆弾の非破壊検出[Im3]などへの応用も検討されている。また米国ではスペースシャトルの事故原因とされるシャトルの機体を覆う断熱材の発泡材中に形成される気泡の検出に有効であるとして、発泡材の気泡検出のための THz イメージ計測システムの開発などが進められている[Im4]。また米国のレンセラー工科大学では 2 次元的なイメージだけではなく、深さ方向の情報も THz 電磁波パルスの遅延時間を利用して測定する THz トモグラフィーとも言うべき手法を詳細に研究している[Im5]。THz トモグラフィーにより THz 電磁波を透過する物体の 3 次元断層画像を得ることができるので、欠陥検出や非破壊の検査応用などが検討されている。

THz 電磁波によるイメージングの最初の研究報告は 1995 年に Hu と Nuss[Im6]によって行われている。木の葉の水分量の違いやプラスチックのパッケージの中の IC 回路のイメージが報告されているが、イメージデータの取得のために試料を THz 電磁波ビームの焦点面で走査することが行われている。

Hu と Nuss による THz 電磁波イメージングの方法は、THz 電磁波の波形検出のための光学遅延自動ステージの走査し、かつサンプルの 2 次元走査を行う 3 次元走査の測定である。このため、1 つのイメージデータ取得のためにかなりの時間がかかっている(画像のピクセル数と遅延時間走査の幅に依存するが、数分～数時間)。その後イメージの取得時間を短縮する手法としてレンセラー工科大の Wu ら[Im7]は赤外の CCD カメラと THz 電磁波の EO サンプルング検出を組み合わせることで、試料の 2 次元走査をすることなしに THz 電磁波のイメージを取得する方法を考案している。この 2 次元 EO サンプルングの手法により大幅にイメージの取得時間を短縮できるが、EO サンプルングに用いられる非線形光学結晶の ZnTe の結晶ドメインの不均一性や、2 次元面を同時に THz 電磁波で照射するために必要とされる高強度の THz 電磁波発生のために用いる低繰り返しレーザー増幅器の強度揺らぎによるノイズ成分の増大が問題となっている。

2 次元 EO サンプルングのための THz 電磁波発生には繰り返しが kHz 程度のフェムト秒レーザー増幅器が用いられる。一般に低繰り返しのレーザーのパルス強度は数%程度の揺らぎがありこのレーザーの強度変動のため信号レベルが変動しイメージデータの S/N 比が低下する。これを避けるために Jiang[Im8]らは変調器を用いて励起レーザーに変調を掛け THz 電磁波のあるときとないときの EO 信号の差分をとり、かつその差分信号をレーザー強度の平均値で規格化する

ことを行った。この方法により Jiang らは S/N 比の大幅な改善を報告している。彼らの用いたチタンサファイアレーザー増幅器は 250kHz の繰り返しがあり、用いた CCD カメラを露光時間 5ms で動作させた場合、1 frame に対して 1000 回のレーザーパルス数の積算が可能である。しかしより大きな領域のイメージングにはより強度の強いフェムト秒パルスが必要でそのためにはより繰り返し周波数の低

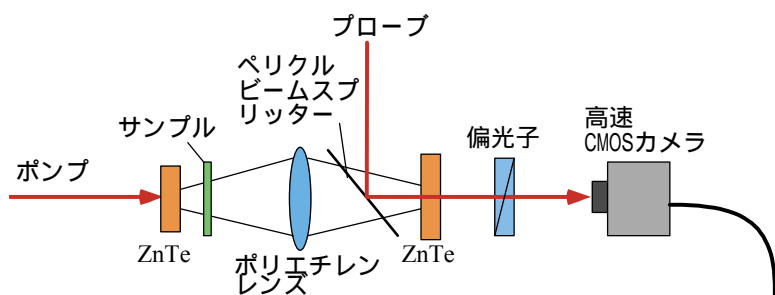


図 4.1.1. THz 電磁波の 2 次元 EO サンプルングの装置構成。

いレーザーを使わざるを得ない。例えば 1kHz 繰り返しのレーザーは、250 kHz 繰り返しの場合と比べて、平均化の回数が同じ露光時間に対して 1/250 に減少するので単純にランダムノイズが積算回数の平方根の逆数に比例して減少すると同じ露光時間では S/N 比は約 1/15 になる。したがってフレームレートの遅い CCD カメラを用いた場合、積算効果による S/N 比の向上はあまり期待できない。

そこで積算効果による S/N 比を改善する代わりにレーザーの繰り返し周波数以上のフレームレートを持つ高速カメラを用いることでレーザー強度の揺らぎをショットごとに補償すれば測定時間を長くせずに、S/N 比を向上させることができる。高速カメラを用いることで、THz 電磁波の波形掃引に要する時間も短縮することができる。以下に著者らが行った高速 CMOS カメラを用いた EO サンプリングによる THz イメージング S/N 比改善の試み [Im9] を以下に紹介する。

赤外カメラとしては浜松ホトニクス社製の CMOS カメラ (Model C8201) を用いた。このカメラはピクセル数 128 x 128 (カメラ受光部 5.12 x 5.12 mm²) で、我々が用いている繰り返し 1kHz のチタンサファイア増幅器と同期して、1 k frame/sec で動作させることが可能である。実験装置の構成は図 4.1.1 と同じであるが、ポンプレーザーはレーザーの繰り返しに同期した光チョッパーにより 500Hz で変調される。CMOS カメラは 1kHz で EO 結晶と偏光フィルターを透過してくるプローブレーザーパルスショット毎に撮影し、各プローブパルスの強度で規格化し、隣り合うショット間の差分イメージを出力する。隣り合う 2 つのイメージの一方には背景光に加えて THz 電磁波パルスによる EO 信号成分、もう一方には背景光成分のみが含まれているので、両者の差分をとることで THz 電磁波パルスによる EO 信号成分のみが取り出される。また各イメージはサンプリングに用いたプローブレーザーパルスで規格化しているため、プローブレーザー強度の揺らぎによる影響は補正される。これを式で表すと

$$\text{Img}_{\text{sig}}[i] = \left(\frac{\text{Img}_{\text{THz}}[i]}{I[2i]} - \frac{\text{Img}_{\text{bkg}}[i]}{I[2i+1]} \right) \frac{1}{g(\Gamma_0, I[2i])} \quad (4.1.1)$$

となる。ここで $I[2i]$ 及び $I[2i+1]$ は $2i$ 番目、及び $2i+1$ 番目のプローブレーザーパルスの強度である。 $\text{Img}_{\text{THz}}[i]$ と $\text{Img}_{\text{bkg}}[i]$ はそれぞれ i 番目の THz 電磁波による EO 信号を含む CMOS カメライメージ (128 x 128 pixel のデータ) 及び背景光のみの CMOS カメライメージである。 $g(\Gamma_0, I[2i])$ は $2i$ 番目のポンプレーザーパルスで発生した THz 電磁波の強度揺らぎを補正する因子である。レーザー強度が比較的小さい場合は、発生する THz 電磁波の振幅はレーザーの強度に比例するが、増幅器を用いた場合のレーザー光強度は非常に強く 2 光子吸収などの影響で、THz 電磁波の振幅はレーザーの強度に比例しない (飽和傾向を示す)。また EO 信号の強さは位相バイアス Γ_0 の大きさにも依存し [Im10]、必ずしも THz 電磁波の電界振幅の強さに比例しない。したがって g は $I[2i]$ に対して非常に複雑な関数となる。そこで簡単のために $g=1$ と置き規格化を行った。

図 4.1.2 に高速の CMOS カメラを用いて測定した 2 次元 EO イメージの例を示す。THz 電磁波は $15 \times 15 \times 3 \text{mm}$ の (110)ZnTe 結晶をパルスエネルギー 140 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ で励起し、光整流効果により発生させた。放出させた THz 電磁波を一對の軸外し放物面鏡で 7.5 倍に拡大しビーム径が約 40mm の THz 光源とした。EO 検出には厚さ 3mm、直径 50mm の (110)ZnTe 結晶を用いた。EO 結晶上での THz 電磁波ビーム径は $f=60\text{mm}$ と $f=120\text{mm}$ のポリエチレンレンズを用いた 2:1 の縮小結像系により約 20mm になっている。レーザーパルスの繰り返し周期は 1kHz で、100 パルスの積算を行い 10 flames/s とした。この時の S/N 比は約 40 である。サンプルは OHP シートで作成した直径 21.5mm の“ニコチャン”

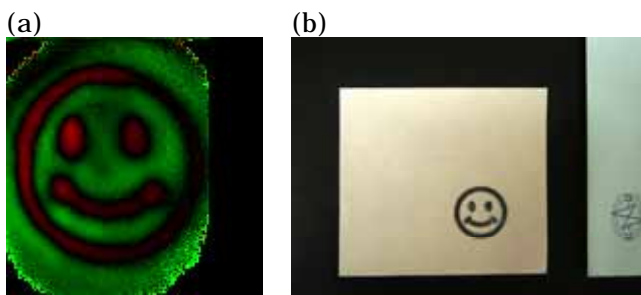


図 4.1.2. 高速 CMOS カメラを用いた 2 次元 EO サンプリングで測定したリアルタイム THz イメージ。サンプルは OHP シートで作成した“ニコチャン”マーク。イメージ領域はおよそ $25 \times 32 \text{mm}^2$ で封筒に入れた状態でイメージングをしている。

ニコチャン”

マークであり，封筒の中に入れた状態で THz 動画イメージを取得している。緑色の領域は EO 信号の極性が赤色の領域に対して反転していることを示している。図 4.1.2 に示すイメージはリアルタイム（遅延時間固定）で測定されており，このように高速の CMOS カメラを 2 次元 EO サンプリングに用いてダイナミックな規格化と差分検出を行うことにより，長い積算時間を要することなく高 S/N 比の THz 電磁波のイメージを取得することができる。

THz 電磁波パルスによるイメージではピクセルごとの時間領域信号からスペクトル情報も得ることができるので，分光イメージングが可能である。本システムでは波形信号を高速に取得できるので，分光イメージングを数 10 秒で取得することが可能である。このようなイメージ取得時間の短縮により THz 電磁波イメージングの応用範囲も大きく広がると期待される。

参考文献(イメージング応用)

- [Im1] K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe, and H. Inoue: Optics Express, **11**, 2549–2554 (2003).
- [Im2] K. Kawase, Optics & Photonics News, October Issue, p.34 (2004).
- [Im3] K. Yamamoto, *et al*: Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L414-L417 (2004).
- [Im4] N. Karpowicz, *et al*: Appl. Phys. Lett. **86**, 054105 (2005).
- [Im5] S Wang and X-C Zhang: Phys. D: Appl. Phys. **37**, R1–R36, (2004).
- [Im6] B. B. Hu and M. C. Nuss: Opt. Lett. **20**, 1716-18 (1995).
- [Im7] Q. Wu, F. G. Sun, Q. Chen and X.-C. Zhang: Appl. Phys. Lett. **69**, 1026-1028 (1996).
- [Im8] Z. Jiang, X. G. Xu and X.-C. Zhang: Appl. Opt. **39**, 2982-2987 (2000).
- [Im9] F. Miyamaru, T. Yonera, M. Tani and M. Hangyo: Jpn. J. Appl. Phys., **43**, L 489-L491 (2004).
- [Im10] Z. Jiang, F. G. Sun, Q. Chen, and X.-C. Zhang, “Electro-optic sampling near zero optical transmission point,” Appl. Phys. Lett. vol. 74, no.9, pp.1191-1193 (1999).

4.2 危険物の探知

THz 電磁波は紙，プラスチック，木材などの非金属，アルコールや油脂など極性の小さい液体を部分的に透過するので，封筒，小包，その他のパッケージに入れられた物体や，容易に内部覗き見ることが困難な物体や物質を非破壊，非接触で，検出・イメージングすることが可能である。ただし，金属はたとえアルミ箔のような薄いものでも，THz 電磁波をほぼ 100% 反射するので金属製の容器に入れられたものは検出不可能である。このようなことから，X 線のようにあらゆる物体を透視することはできない。しかし，(i) X 線に対しては屈折率の違いが小さく，コントラストが得にくい物体のイメージが得られること，(ii) 多くの物質が THz 帯で特徴的な吸収を示すことから，それを物質の“指紋”とすることで，物体の材質の同定や，分光情報を利用した分光イメージングが可能であること，などの利点も有している。したがって，THz 電磁波を用いた計測・イメージング応用は X 線モニターなどの補助的検査装置，あるいは特定の目的に特化した検査・費用が装置として今後産業利用される可能性がある。

< プラスチック爆薬の探知 >

THz 電磁波を用いた危険物探知応用の例として，阪大の山本らによる C-4 爆薬の非破壊・非接触検出およびイメージング [Da1] について紹介する。C-4 爆薬とはプラスチック爆薬のひとつであり，現在軍用爆薬として使用されている破壊力の非常に強力な爆薬である。C-4 爆薬の主成分は 1,3,5-トリニトロ-1,3,5-トリアザシクロヘキサン (RDX) である。その分子構造を図 4.2.1 に示す。C-4 爆薬は，空港などで利用されている X 線検査機や金属探知機では検出することができず，蒸気圧が非常に低い ($\sim 10^{-11}$ Torr) ため，犬などの動物を使った検出も非常に困難であるので，封筒爆弾によるテロなどを事前に防ぐために，新たな非破壊，非接触検出法が求められている。

図 4.2.2 に封筒に C-4 爆薬を入れ，C-4 爆薬がある部分とない部分のテラヘルツ吸収スペクトルを測定した結果を示す。C-4 爆薬がある部分には RDX の吸収スペクトルに対応して 6 つの吸収バンドが現れているのに対して，封筒のみの部分は，吸収も少なく，単調なスペクトルになっている。したがって，あらかじめ危険な爆薬の吸収スペクトルをデータベース化しておき，郵便物の THz 帯透過スペクトルを測定することで，爆薬の有無を判定できる。

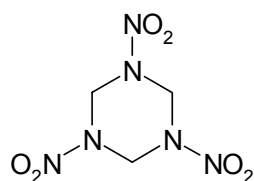


図 4.2.1 C-4 爆薬の主成分（1,3,5-トリニトロ-1,3,5-トリアザシクロヘキサン）の分子構造。

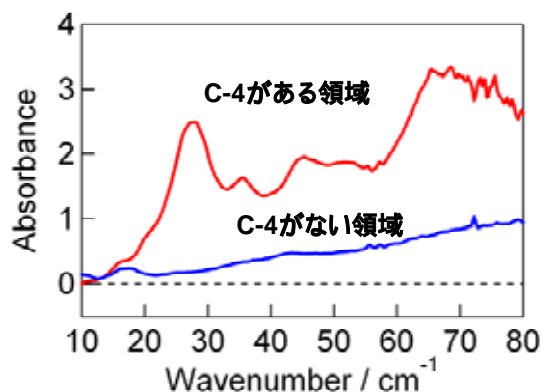


図 4.2.2 (a) C-4 爆薬を密閉した擬似プラスチック封筒爆弾の写真。(b) C-4 爆薬が入っている部分のテラヘルツ帯吸収スペクトルと(上の曲線), 封筒のみのテラヘルツ帯吸収スペクトル(下の曲線)

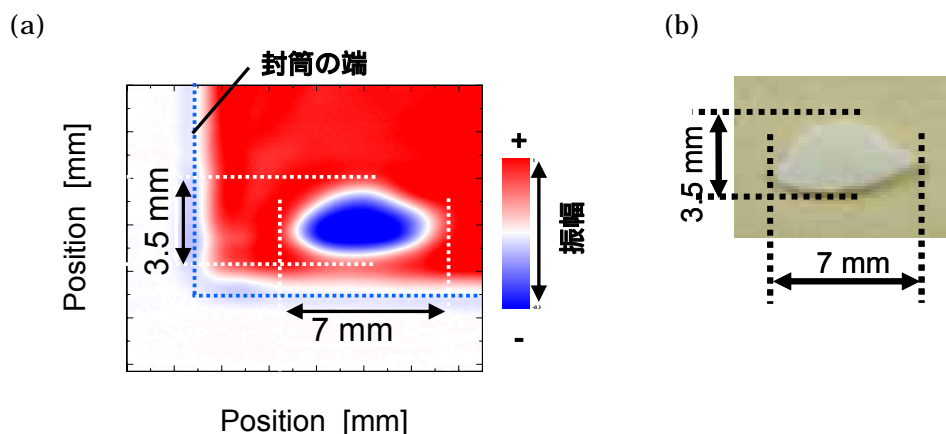


図 4.2.3 (a) 封筒中の C-4 爆薬のテラヘルツイメージ。(b) 封入する前の C-4 爆薬の写真。

図 4.2.3 は C-4 爆薬が入った封筒(擬似プラスチック封筒爆弾)の一部を 2 次元イメージングしたものである。このイメージングは、テラヘルツエミッターとテラヘルツ検出器に照射するポンプ光の遅延時間を固定して、封筒全体を 2 次元スキャンしたものである。C-4 爆薬が存在する部分を透過するテラヘルツ電磁波パルスは、存在しない部分を透過するテラヘルツ電磁波パルスに比べて検出器に到達する時刻(位相)が遅れるために、図 4.2.3 のように C-4 爆薬の形状をイメージングすることができる。C-4 爆薬かどうかは THz 吸収スペクトルによって判断し、位置や厚さを含む形状、総量をイメージングにより判定できる。C-4 爆薬の厚さが増すと C-4 爆薬による吸収強度が増大するため、テラヘルツ電磁波が透過しなくなる。この場合、反射型テラヘルツ測定を行うことができる。

山本らはプラスチック爆薬のほかにも、引火性液体と水の吸収・分散が大きく異なることを利用して、THz-TDS によりペットボトルに入ったままの状態、ガソリンなどの引火性液体をお茶・ジュースなどと判別することが可能であることを報告している [Da2]。

参考文献(危険物探知)

[Da1] K. Yamamoto, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. 43, L414-L417 (2004).

[Da2] T. Ikeda, *et al.*: “Investigation of inflammable liquids by terahertz spectroscopy,” to be published in Appl. Phys. Lett.

4.3 結晶多形

テラヘルツ帯の吸収スペクトルが結晶多形に敏感であることが知られるようになり、医薬品などの結晶多形管理のための簡便な検査法として応用が検討されている。

有機化合物の結晶多形を特定、制御することは医薬品の開発、油脂精製、生物資源利用にとって非常に重要である。例えば、アスピリンは開発されて100年以上になる医薬品であるが、長年ドイツのバイエル社のアスピリンはよく効くことで知られていた。その理由は化学構造式ではなく結晶多形によるものであることが最近明らかにされている。医薬品のみならず、食品産業でもTAG(トリアシルグリセロール：アイスクリーム、チョコレートなどに含有されている油脂)などの油脂結晶の結晶多形の抑制あるいは制御は重要な技術課題となっている。余談だがチョコレートがうまい具合に口の中で溶けておいしく味わえるのも、チョコレートの中に含まれている油脂の結晶多形を製造過程で制御しているからである。

以上のようなことから、結晶多形の制御と共に、結晶多形を簡便に検出し、同定する測定・分析手法が求められている。現在用いられている結晶多形測定法には、X線回折、示差熱分析、核磁気共鳴(NMR)、赤外吸収測定などがある。THz-TDSを用いることで、従来よりも簡便に結晶多形の検出、モニタリングができる可能性がある。

THz帯では結晶多形を決める主要因である水素結合など弱い相互作用に関与する分子間振動あるいは結晶格子の振動モードを直接観測できることから、中赤外域での吸収スペクトルよりも結晶多形に敏感で、かつより多くの情報を得ることができると期待される。

THz-TDSによる結晶多形の観測例を以下に示す。

< アスパラギン水和物の結晶多形 >

結晶多形の例として、アミノ酸の一種であるアスパラギンとアスパラギン一水和物($C_4H_8N_2O_3 \cdot H_2O$)の測定例を紹介する。水和による結晶構造の違いは厳密には結晶多形ではなく擬似結晶多形と呼ばれる。

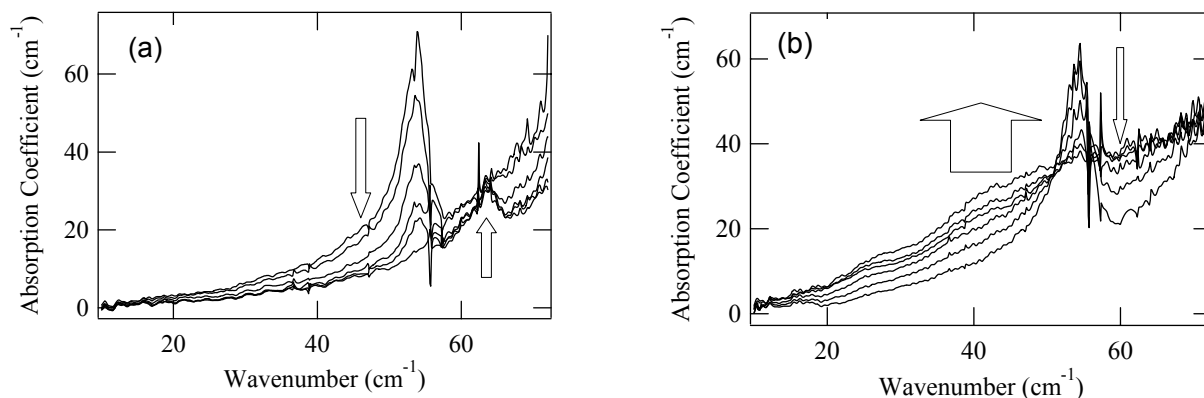


図 4.3.1 L-アスパラギン一水和物結晶のテラヘルツスペクトル(吸収係数)の脱水過程における変化。(a)加熱による場合(矢印の方向が加熱による変化の方向)。(b)減圧による場合(矢印の方向が減圧後の変化の方向)。波数単位の 10 cm^{-1} は 300 GHz である。

L-アスパラギン水溶液をゆっくり蒸発させると斜方晶($P2_12_12_1$)系の一水和物結晶を生成する。この結晶はアスパラギン分子間及びアスパラギン分子-水分子間で水素結合を作って3次元の水素結合ネットワークを形成している。結晶を、減圧または加熱すると水和していた水分子が蒸発し、結晶構造が変化する。加熱による場合は 71°C 付近で脱水により結晶構造が変化することが示差熱分析の結果から分かっている。図1にTHz-TDSにより測定したL-アスパラギン一水和物(微結晶23%とポリエチレン77%の混合物をペレット化したもの)のテラヘルツ吸収スペクトル(吸収係数でプロット)を示す。図1(a)は温度を 71°C にまで上昇させた後の変化を約9時間後まで観測したもので、図1(b)はサンプルセル内を減圧(常温)した後のスペクトル

変化を約 63 時間後まで観測したものである。加熱脱水の場合には、 53 cm^{-1} (1.6THz)付近の強い吸収バンドが消失し、 63 cm^{-1} (1.9THz)付近に新たなバンドが現れている。これらのバンドは分子間振動モードあるいは光学フォノンモードに対応すると考えられ、その吸収の強さや周波数は結晶構造に強く依存すると考えられる。一方、減圧脱水の場合、 53 cm^{-1} (1.6 THz)付近のバンドが消失し、新たなバンドが現れる代わりに連続的な吸収成分が増加していることがわかる。この結果は次のように解釈される。加熱脱水の場合、水分子が抜けたあとアスパラギン分子は結晶形変化に対応するポテンシャル障壁を乗り越えて再配置し、別の結晶形へと変化する。一方、減圧脱水では温度が低いため、ポテンシャル障壁を乗り越えるための十分な運動エネルギーが供給されないため分子は再配置することができず、また水分子の助けなしにもとの結晶構造を維持できずアモルファス化する。実際 X 線回折スペクトルより、減圧脱水ではアスパラギンがアモルファス化していることが確認されている。

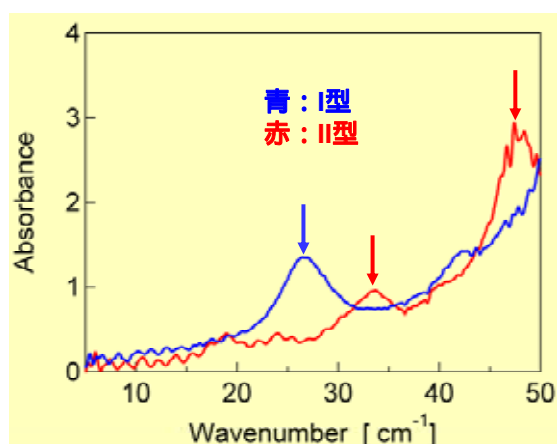


図 4.3.2 ステロイド系薬剤の結晶多形測定。多形 I 型を青，多形 II 型を赤で示している。I 型は 27 cm^{-1} 付近に II 型は 34 cm^{-1} 付近と 47 cm^{-1} 付近に吸収バンドが見られる。

最後にステロイド系薬剤の結晶多形測定の例を紹介しておく。この薬剤には I 型と II 型の結晶多形があることが分かっている。THz-TDS で測定したそれぞれの吸収スペクトルを図 4.3.2 に示す。I 型は 27 cm^{-1} 付近に II 型は 34 cm^{-1} 付近と 47 cm^{-1} 付近に吸収バンドが見られ、まったく異なるスペクトルを示すことがわかる。

以上のようにテラヘルツ電磁波の吸収スペクトル(光学フォノン吸収)は結晶多形に敏感であり、結晶多形の検査法、逐次観察法として利用できることを示唆している。したがって THz-TDS は医薬品などさまざまな有機化合物の結晶多形管理のための簡便な検査手法として有望と思われる。

第5章 おわりに

THz-TDS は基本的には遠赤外の吸収分光であるが、屈折率あるいは分散を直接測定できること、早い現象の時間分解測定が可能であることなど従来の遠赤外 FTIR と比べて、分光法として有利な点を数多く持っている。ただし、現在市販の THz-TDS システムも販売されているが、従来の遠赤外 FTIR と比べてもやや高価である。原因は光源に用いるフェムト秒レーザーが高価であるためである。しかし、レーザー技術は研究者の予想を超える速度で、進歩しているので、より安価なフェムト秒レーザーを励起光源として使用した廉価な THz-TDS システムが近い将来実現される可能性は十分ある。

THz 帯のタンパク質を含む生体関連分子の分光は非常に興味深い研究領域である。すでにいろいろな分子についての測定が報告されているが、タンパク質などの高分子では分子のやわらかさに起因した不均一広がり (Conformation の多様さ、また室温程度では Conformation が揺らぐことなどに起因)、および多数のモードの重なりのために、非常にブロードな吸収バンドまたは単調な吸収ペクトルしかいまのところ観測されていない。そのようなブロードなスペクトルの中から機能や固有構造の形成・変性に重要な大振幅の非調和なモードの情報をいかに抽出することができるかが大きな課題となっている。また生体分子を自然状態で観測する場合、水の吸収の問題が THz 電磁波吸収分光にはどうしても付きまとう。THz 帯のラマンスペクトルは赤外吸収スペクトルに対して相補的な情報を与えてくれるので、今後 THz 帯の生体分子分光は低波数 (THz 帯) のラマン分光と THz-TDS を併用して進めていくべきではないかと感じている。低波数のラマン散乱には試料からの蛍光・散乱やフィルターの帯域などの装置的な制約もあり、必ずしも生体分子分光では容易な測定法となっていない。東北大の四方・伊藤らは低波数の CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) 分光の研究を行っており、まだ S/N 比などに改善の余地はあるが、すでにいくつかの生体関連分子の低波数測定を報告している。CARS は Stokes 散乱を用いるため、蛍光の影響を受けにくく、誘導ラマン散乱により信号強度が通常のラマン散乱よりも格段に大きいなどの利点がある。

生体分子の THz 帯のスペクトルは水素結合などの弱い相互作用によるものなので、精度よく吸収スペクトルを理論的に計算することが難しく、モードの帰属など、理論と実験の対比から情報を得ることが困難な場合が多い。今後、生体分子 THz 帯スペクトルの有効な計算法や理論的な扱いの進歩が期待される。

一方、THz-TDS は分光学的な研究ツール以外に、計測・検査応用への発展が期待できそうである。危険物・違法薬物探知、皮膚癌診断、薬剤の結晶多形管理などの応用研究が大学のプロジェクト研究あるいは大学・企業間の連携研究として現在進められつつある。

以上、非常に雑駁な内容となってしまったが、本テキストがテラヘルツ電磁波を用いた分光・計測研究に興味を持つ学生・研究者の入門書として利用していただくことができれば幸いである。

さらに深く勉強するために

< 学会誌解説 >

- [Rev1] 応用物理, 第 68 巻, 第 12 号 (1999) 技術ノート< 最近の THz 光発生技術 >
 「パラメトリック発振による THz 光の発生」(川瀬晃道, 伊藤弘昌)
 「光伝導スイッチによる THz 波の発生」(萩行正憲, 斗内政吉)
 「フォトミキシングによる CW テラヘルツ電磁波の発生」(阪井清美, 顧萍, 松浦周二)
 「高強度テラヘルツ電磁波の発生法」(大竹秀幸, 猿倉信彦)
- [Rev2] 応用物理, 第 70 巻, 第 2 号, p.149-155 (2001) 解説「テラヘルツ光エレクトロニクス」
 (阪井清美, 谷 正彦)
- [Rev3] 応用物理, 第 71 巻, 第 2 号, p.167-172(2002) 解説「テラフォトニクス光源 —波長
 可変 THz 波の発生と応用可能性—」(川瀬晃道, 伊藤弘昌)
- [Rev4] 応用物理, 第 74 巻, 第 6 号 p.709-717(2005) 解説「テラヘルツ波応用技術」(萩行正
 憲, 谷正彦, 長島健)

< ハンドブック >

- [HB1] 「量子工学ハンドブック」 大津元一 他編 (朝倉書店, 1999 年) 第 4 章 10 節, 「テ
 ラヘルツ電磁波の発生と検出」(谷 正彦・阪井清美)
- [HB2] 「実験物理学講座 9 レーザー測定」 櫛田孝司 編 (丸善, 2000 年) 7-5 節, 「テ
 ラヘルツ電磁波の発生と応用」(大竹秀幸, 猿倉信彦)
- [HB3] 「超高速光エレクトロニクス技術ハンドブック」監修 小林 孝嘉 (サイベック(株),
 2003 年) 第 6 章 「テラヘルツ波の発生」(谷正彦)
- [HB] レーザーハンドブック第 2 版(レーザー学会編, オーム社, 2005 年), 18 章 8 節, pp.400-405,
 「THz 電磁波への変換」(谷正彦)

< 単行本 >

- [Bk1] J.M. Chamberlain, R. E. Miles, *New Directions in Terahertz Technology*, Kluwer Academic
 Publishers (Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Chateau de Bonas,
 Castera-Verduzan, France, June 30-July 11, 1996)
- [Bk2] R. E. Miles, P. Harrison, D. Lippens: *Terahertz Sources and Systems*, Kluwer Academic
 Publishers (Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Chateau de Bonas, France,
 22-27 June 2000)
- [Bk2] *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids*, G. Gruner (Ed.), Springer (1998)
- [Bk3] E. Gonik and R. Kersting, "Coherent THz Emission in Semiconductors", Chap. 8 of *Ultrafast
 Physical Processes in Semiconductors* (Semiconductors and Semimetals Volume67), pp.389-440,
 Ed. K. T. Tsen, (Academic Press 2001)
- [Bk4] D. Mittleman, *Sensing with Terahertz Radiation*, Springer
- [Bk5] K. Sakai(Ed.), *Terahertz Optoelectronics* (Springer, Topics in Applied Physics, 2005)
- [Bk6] 西澤潤一編著「テラヘルツ波の基礎と応用」(工業調査会, 2005 年)

< Journal 論文特集号 >

- [JL1] J. P. Heritage and M. C. Nuss: Special Issue on Ultrafast Optics and Electronics, IEEE J.
 Quantum Electron., Vol.28 (1992), pp.2084-2542
- [JL2] D. R. Dykaar and S. L. Chuang (Eds): Terahertz Electromagnetic Pulse Generation, Physics and
 Applications, Journal of Optical Society of America, Vol. 11, (1994), Special Issue on Terahertz
 Electromagnetic Pulse Generation, Physics, and Applications, pp.2454-2585
- [JL3] IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 2, No.3, The Issue On Ultrafast
 Electronics, Photonics, And Optoelectronics, (1996).
- [JL4] IEE Proceedings, Optoelectronics, Vol. 149, No. 8, (2002), Special Issue on Ultrafast
 Optoelectronics Photomixing
- [JL5] Physics in Medicine & Biology, Vol. 47, No. 21(2002): Proceedings of the First International
 Conference on Biological Imaging and Sensing Applications of THz Technology (BISAT)