2021/9/21 マイクロ固体フォトニクス研究会 @ 分子研
第６回 レーザー学会「小型集積レーザー」専門委員会
第６回 科学技術交流財団「ジャイアント･マイクロフォトニクス」研究会

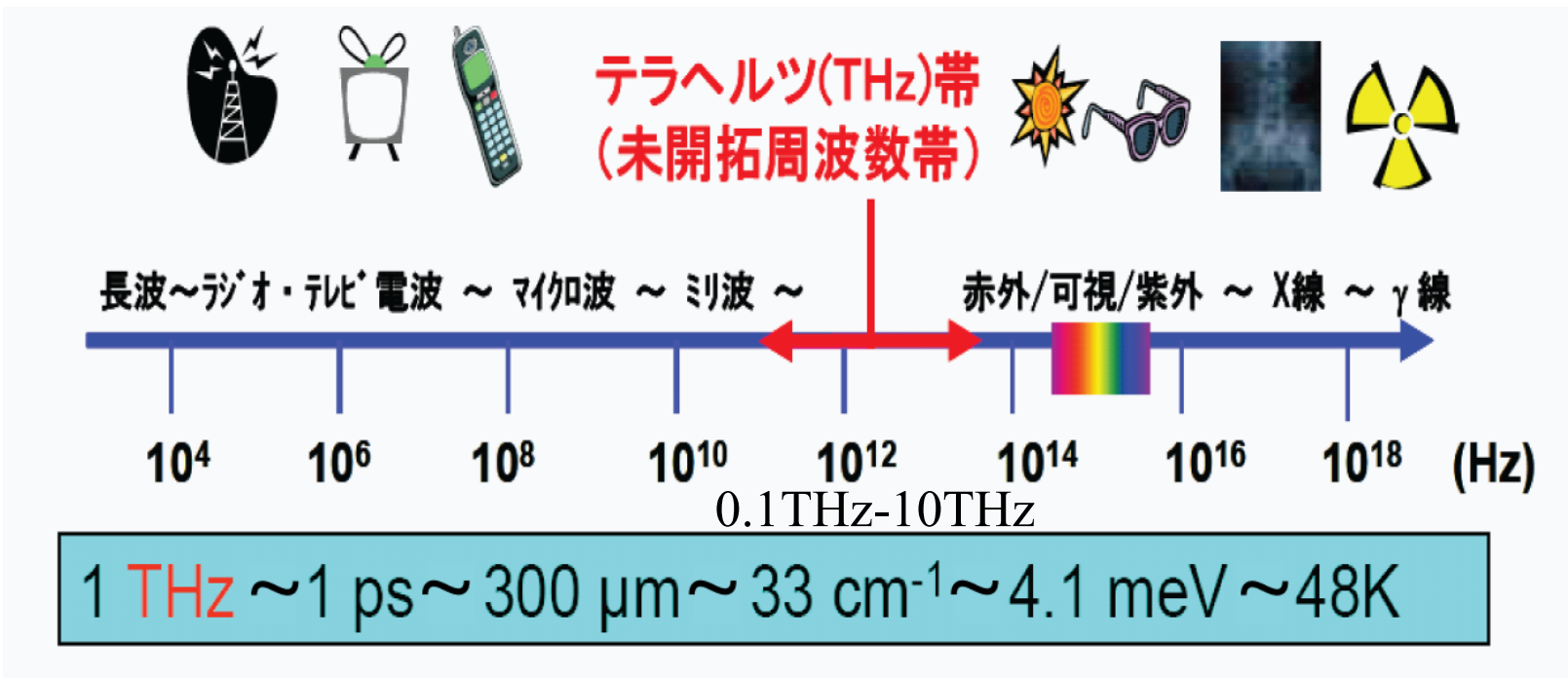
UNIVERSITY OF FUKUI

テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）の基礎と応用

福井大学遠赤外領域開発研究センター

谷　正彦

背景



1 THz ~1 ps~ 300 μm~ 33 cm^{-1}~4.1 meV ~48K

・物質への透過性が比較的高い(非破壊かつ非接触で内部まで測定が可能)

・X線のような人体への危険性がない

・テラヘルツ帯特有の指紋スペクトル

・水分に敏感

THz分光法が材料、食品、セキュリティー、バイオ、医療など多岐にわたる分野で分析、非破壊な品質管理手段として注目されている。

テラヘルツ/遠赤外分光の歴史

20世紀前半　　白色光、プリズム、スリットを使った分光

日本におけるテラヘルツ / 赤外分光
1958年　三石明善らが大型回折格子分光器を完成
1965年　フーリエ分光法
（コンピューター技術の進歩、スループットの改善）

1984年　Austonらによって光伝導スイッチを用いたテラヘルツ波の発生
（フェムト秒レーザー技術の進歩）

THz-TDS (テラヘルツ時間領域分光法)

THz-TDSの利点
- 高いS/N
- フーリエ変換によって、振幅スペクトル、位相スペクトルを同時に取得できる → 一度の測定で屈折率、吸収係数を同時に知ることができる

テラヘルツ領域における様々な分光法

(1) 低波数ラマン分光法

高性能のノッチフィルターを用いて、数cm^{-1}までの低波数ラマン測定を可能にしたもの。最近ではTHzラマン分光装置として市販品もあるある。

(2) 遠赤外フーリエ[変換]分光法(FT-FIR)

検出器、ビームスプリッタ等を遠赤外領域対応のものにして、100cm^{-1}以下の領域を測定できるようにしたもの。

(3) 周波数走査型のTHz分光法

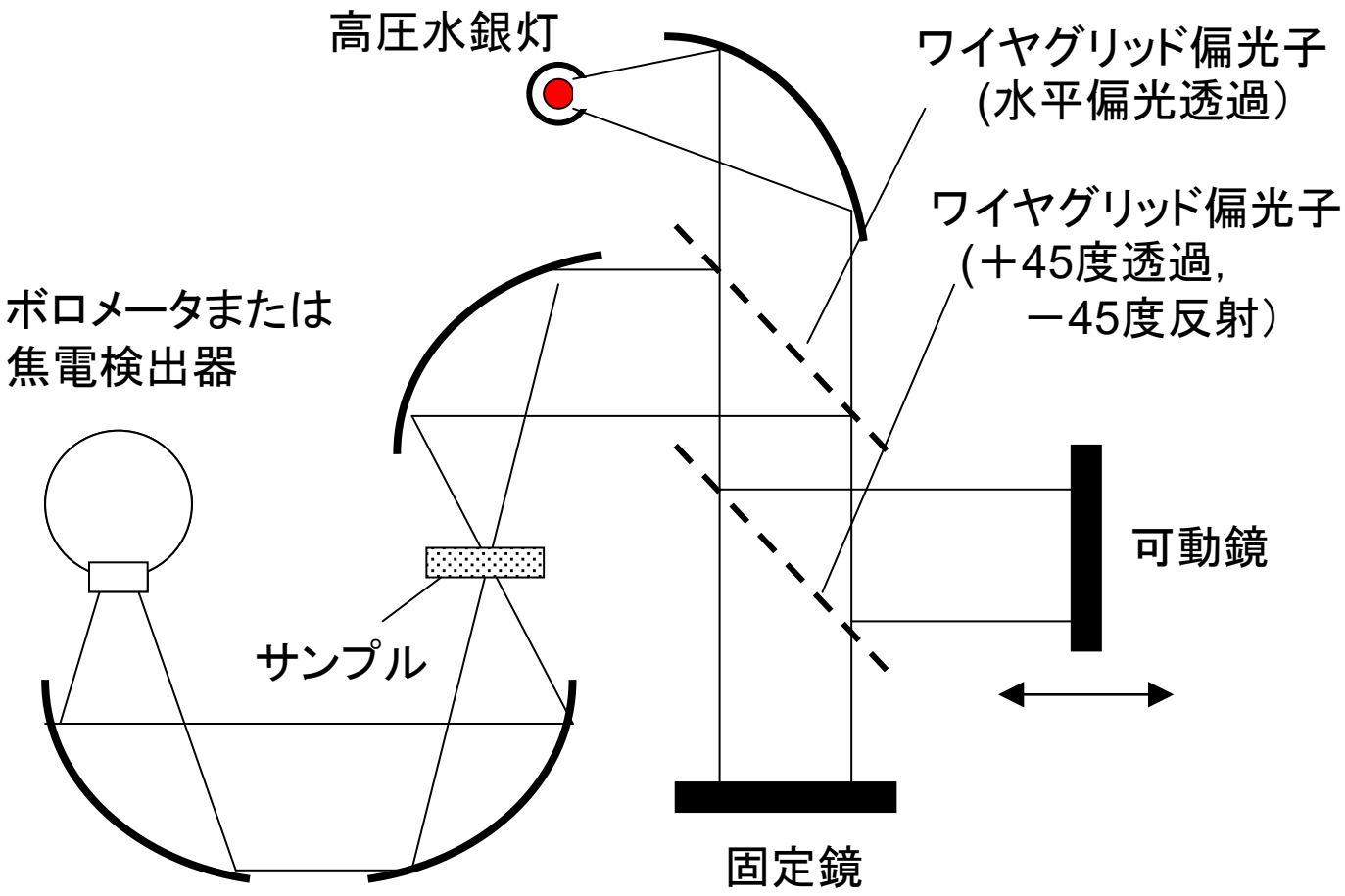
単一周波数発振の光源の周波数を掃引することでTHz帯吸収スペクトルを得る手法。

(4) テラヘルツ時間領域分光法

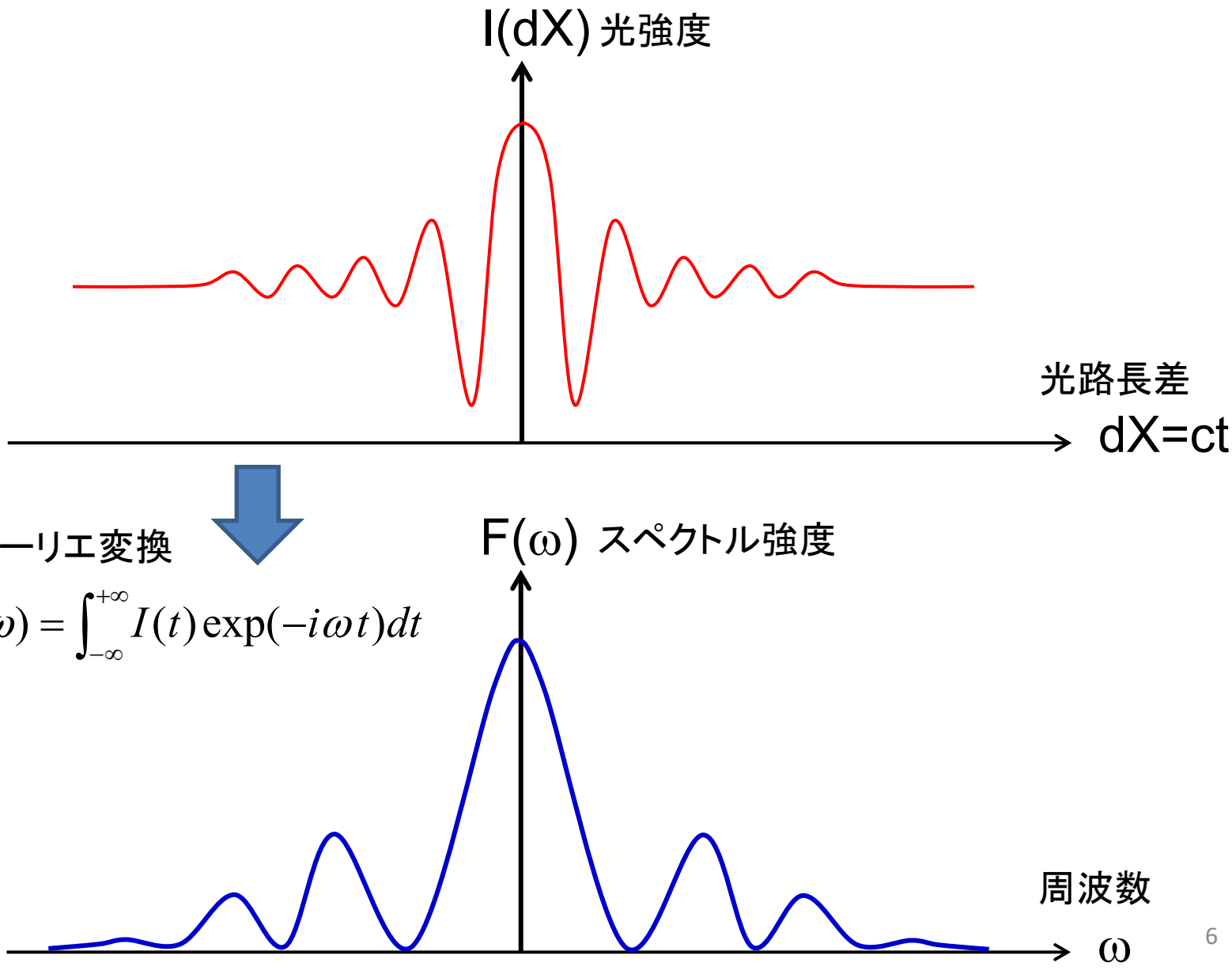
フェムト秒レーザーでサブピコ秒のTHzパルスを発生させ、その時間振幅波形をサンプリング検出する手法。

マーチン・パプレット(Martin-Pupplett)型干渉計

ワイヤグリッド偏光子を2枚用いたマーチンパプレット型遠赤外FTIR分光装置



インターフェログラムとフーリエ変換



走査型回折格子分光器に対するフーリエ分光器の優位性

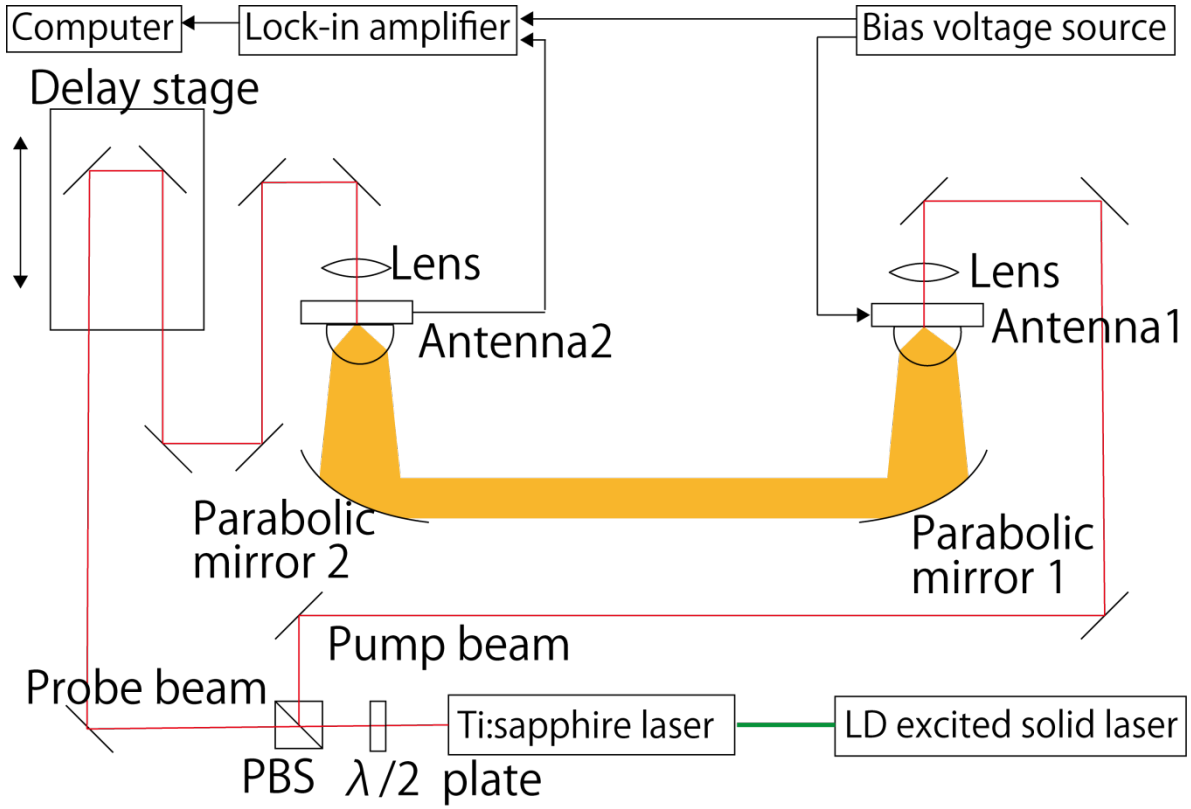
走査型回折格子分光器に比べて

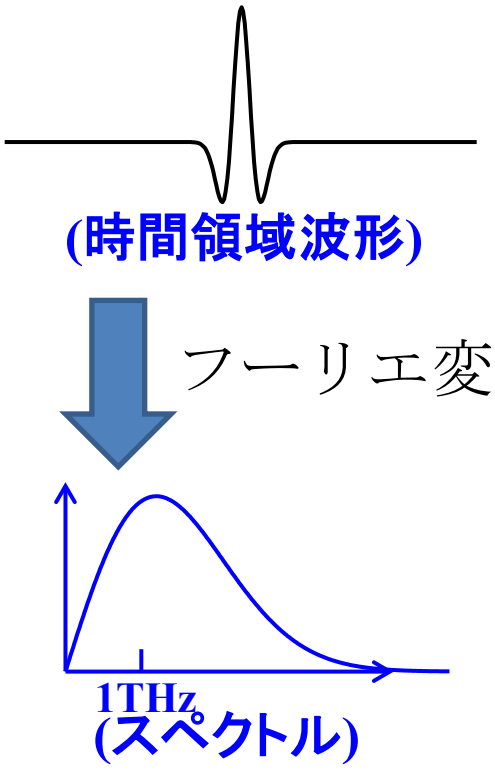
Fellgettの優位性(Multiplex Advantage)
同時測光により1つのスペクトル要素あたりの観測時間を長くとることができ，N個のスペクトル要素に対しS/N比が $N^{1/2}/2$倍向上する。

Jacquinotの優位性（Throughput Advantage）
分光器が利用できる光束の立体角が大きい（回折格子分光器より明るい）

Conne'sの優位性(Frequency Precision)
周波数精度が高い（自動ステージの位置決め精度による）

THz-TDS (テラヘルツ時間領域分光法)





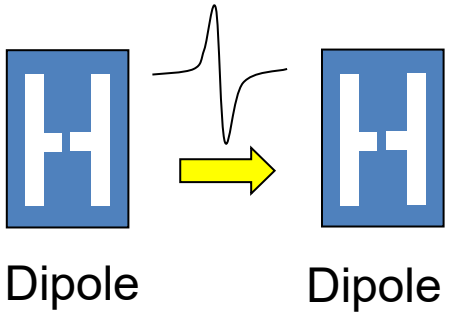
振幅スペクトル→吸収係数
位相スペクトル→屈折率

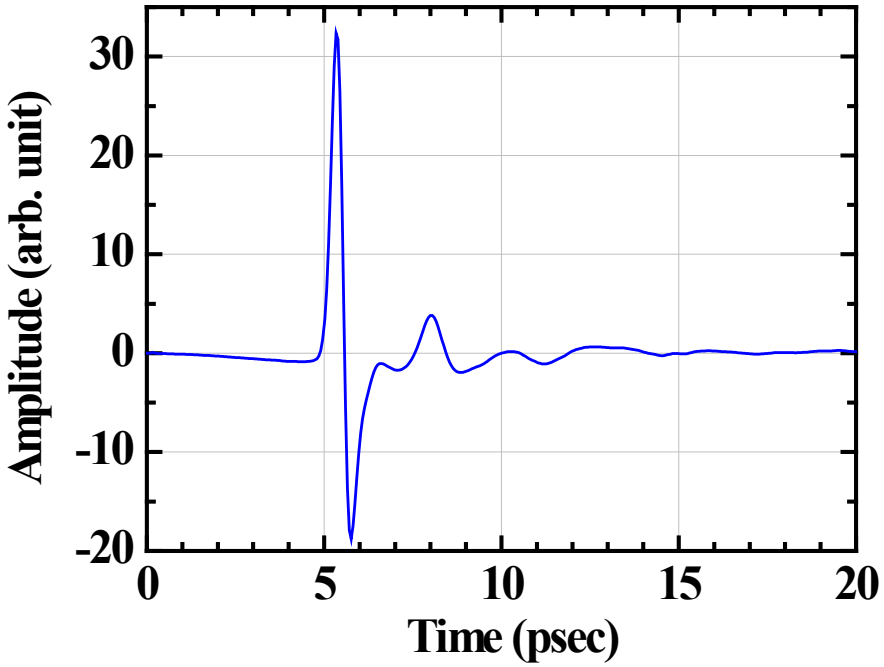
テラヘルツ波の検出法

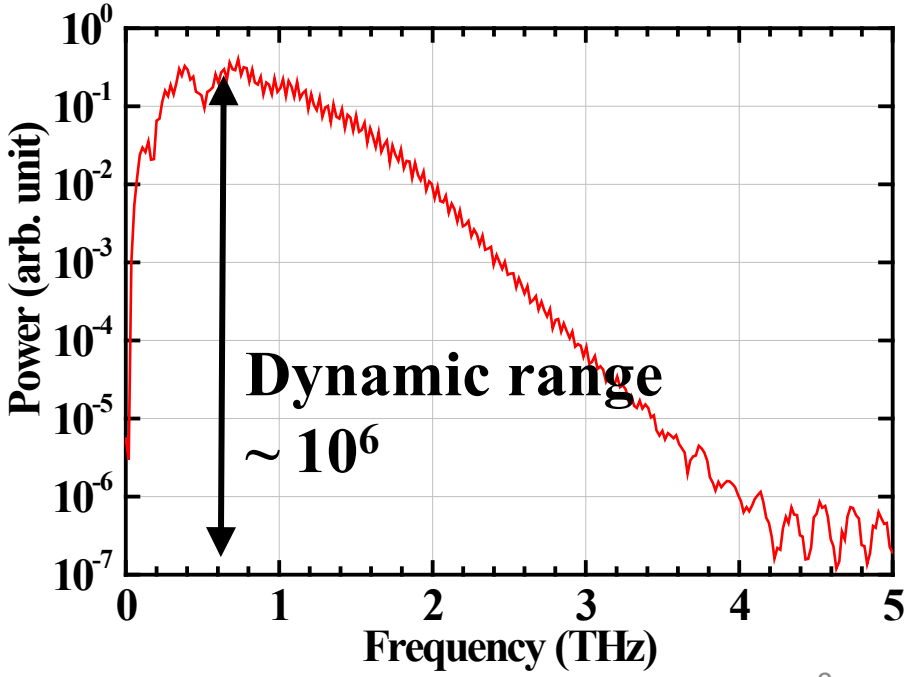
- 光伝導（PC）アンテナ
- 電気光学（EO）サンプリング

光伝導アンテナによるTHz時間領域波形の測定例

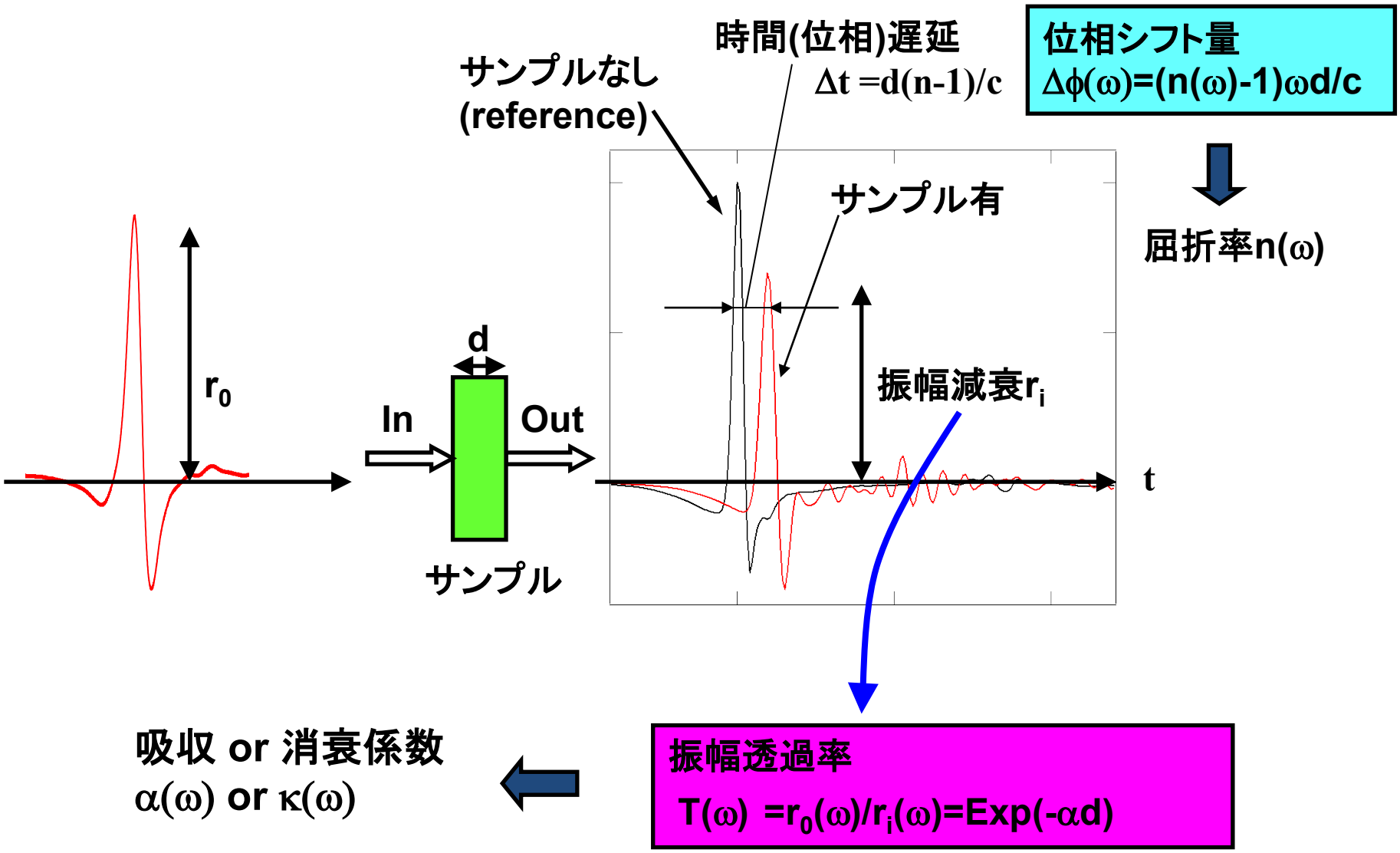
Emitter&Detector: 30-μm　PC dipole antennas
Laser pulse width: ~80fs
Pump&Probe　power: 12~13 mW
Bias: 60V_{p-p}
Slow scan with a stepper motor stage (~ 5 min)







テラヘルツ時間領域分光の原理



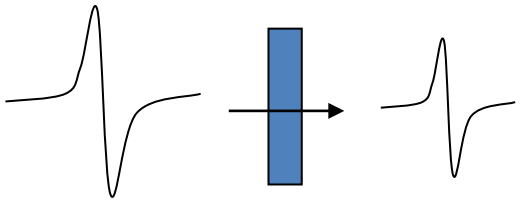
THz-TDSと遠赤外フーリエ変換分光法(FT-FIR)の比較

項目	THz-TDS	FT-FIR
測定領域	**0.06-6 THz** (2 cm^{-1} ～200 cm^{-1}) [レーザー、素子の選択により高い周波数も可]	**0.06-18 THz** (2cm^{-1} ～600(2cm^{-1}) [周波数領域によって検出器、BSを選択する]
光源	光伝導アンテナ、非線形光学結晶、等	高圧水銀灯
検出器	光伝導アンテナ、EO結晶等（常温、サンプリング検出）	焦電検出器、ボロメータ等熱検出器（高感度検出のためには**要冷却**）
検出量	**電場振幅**の時間波形	干渉**強度波形**（インターフェログラム）
測定速度	◎	△
屈折率分散測定	直接測定可	Kramers-Kronigの関係式を用いて可能
時間分解計測	ps領域の時間分解／時間分割測定可能	原則不可

備考： **100 cm^{-1} = 3 THz**

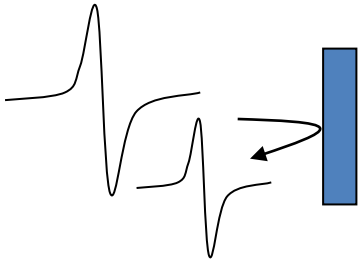
分光測定のタイプ:透過型，反射型，全反射減衰法(ATR)

透過型



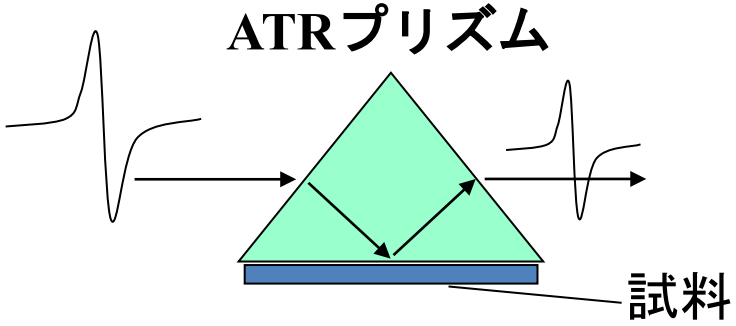
試料の厚さは吸収に応じて適度なものを選ぶ必要がある。屈折率測定には試料の厚さ情報が必要。

反射型



吸収の強い試料に利用。屈折率測定には参照反射面の位置をサブミクロンの精度で試料面の位置とあわせる必要がある。

全反射減衰法(ATR)

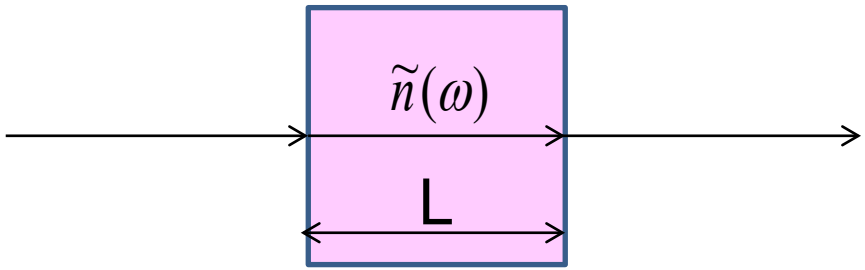


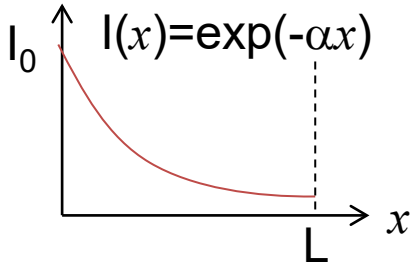
反射測定の1種。参照面の位置合わせ不要。吸収強度の周波数依存が透過測定のように大きくない。

S偏光，P偏光をそれぞれ測定するエリプソメトリも可能

透過測定：強度透過率

平行平板試料において多重反射を考慮しない場合。





振幅反射率

$$r = \frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1} = r_{10} = -r_{01}$$

強度透過率：

$$T(\omega) = \frac{I_s(\omega)}{I_0(\omega)} = \left| 1 - r(\omega)^2 \right|^2 \exp(-\alpha(\omega) L)$$

$$= \left| 1 - \left(\frac{\tilde{n}(\omega)-1}{\tilde{n}(\omega)+1} \right)^2 \right|^2 \exp(-2\omega\kappa(\omega) L / c)$$

テラヘルツ時間領域波形のフーリエ変換

時間領域波形を $E(t)$ とするとその複素フーリエ変換は次で与えられる。

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t)\exp(-i\omega t)dt$$

$$= E(\omega)\exp\{-i\phi(\omega)\}$$

振幅スペクトル　　位相スペクトル

複素振幅透過率 $\tilde{t}(\omega) = \dfrac{\tilde{E}_{\mathrm{ref}}(\omega)}{\tilde{E}_{sam}(\omega)}$

参照波形のフーリエ変換

試料透過波形のフーリエ変換

$$= t(\omega)\exp\{-i(\phi_{ref} - \phi_{sam})\}$$

振幅透過率実部：反射損失，試料内部での吸収による減衰

位相差：　試料の真空(空気)との屈折率差 n-1 と試料厚さに依存

透過測定：振幅透過率、無限回反射

振幅透過率
（複素数）

$$\tilde{t}(\omega)=\frac{\tilde{E}_{\mathrm{ref}}(\omega)}{\tilde{E}_{sam}(\omega)}=t(\omega)\exp\{-i(\phi_{ref}-\phi_{sam})\}$$

$$=\frac{4\tilde{n}(\omega)}{(1+\tilde{n}(\omega))^2}\exp\left[-\frac{\omega}{c}\kappa(\omega)L\right]\exp\left[-i\frac{\omega}{c}(n(\omega)-1)L\right]$$

試料厚さ

試料の表面と裏面
での反射損失

試料内部での吸収
による減衰

試料を透過する
ことによる位相変化

薄膜など，無限回多重反射を考慮する場合は次の因子を乗じる。

$$\frac{1}{1-\left[\left(\frac{\tilde{n}(\omega)-1}{\tilde{n}(\omega)+1}\right)\exp\left(-i\frac{\omega}{c}\tilde{n}(\omega)d\right)\right]^2}$$

THz-TDSでは複素振幅透過率を測定するので，正確に複素屈折率を決定することができる。これは従来の赤外分光法ではできなかったことで，THz-TDSが非常に強力な分光手段であることを示している。

THz-TDSによって得られる物理量

複素屈折率

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$$

吸収係数

$$\alpha(\omega) = 2\frac{\omega}{c}\kappa(\omega)$$

伝搬定数（波数）

$$\tilde{k}(\omega) = \frac{\omega}{c}\tilde{n}(\omega) = \frac{\omega}{c}\left(n(\omega) + i\kappa(\omega)\right)$$

複素誘電率

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2 \qquad \varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega)$$

Gauss beam and Gouy phase shift

W_0: Radius of beam waist
Θ: Beam divergence
b: Confocal parameter
z_R (=b/2): Rayleigh length

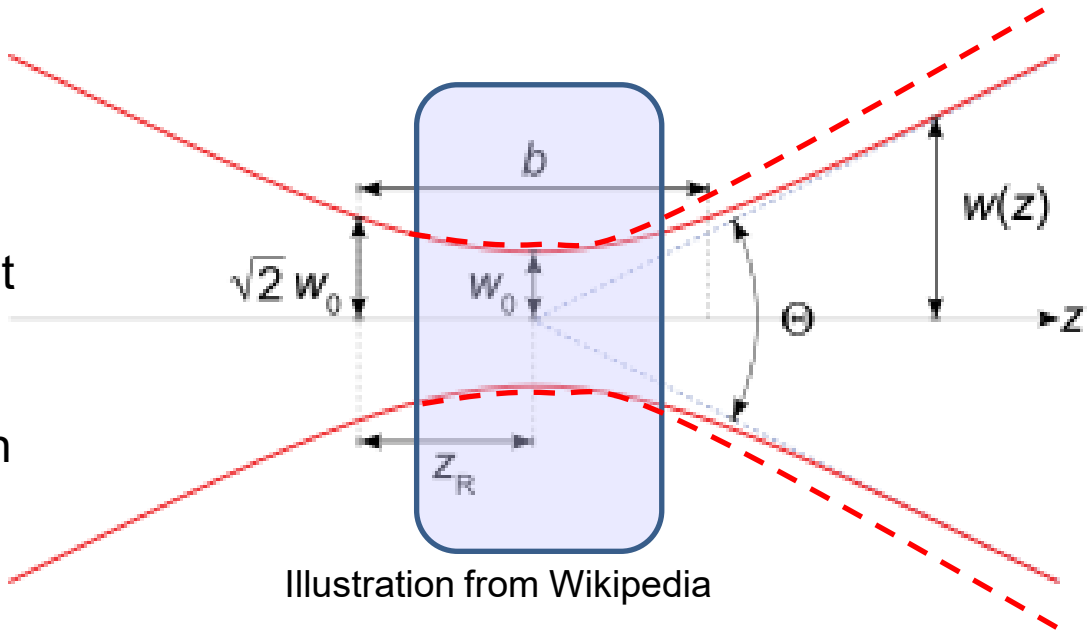


Illustration from Wikipedia

参考：Gouy phase develops at the focal point:

- ✓ Centro symmetric focusing: π phase shift
- ✓ Cylindrical focusing: π/2 phase shift

分厚い試料を測定する場合集光光学系では，ビームの拡散角が試料の挿入により変化する。そのため透過率に誤差がでる。

➔ 平行ビームを用いる。

測定例

気体分子

極性（永久双極子モーメントを持つ）分子
プラズマ，燃焼ガス
煙

液体

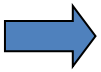
水，アルコール，引火性液体，
イオン液体，超臨界液体，他

有機・生体分子

アミノ酸
ペプチド
たんぱく質
DNA
糖類
薬物
プラスチック爆薬

固体（誘電体），各種工業材料

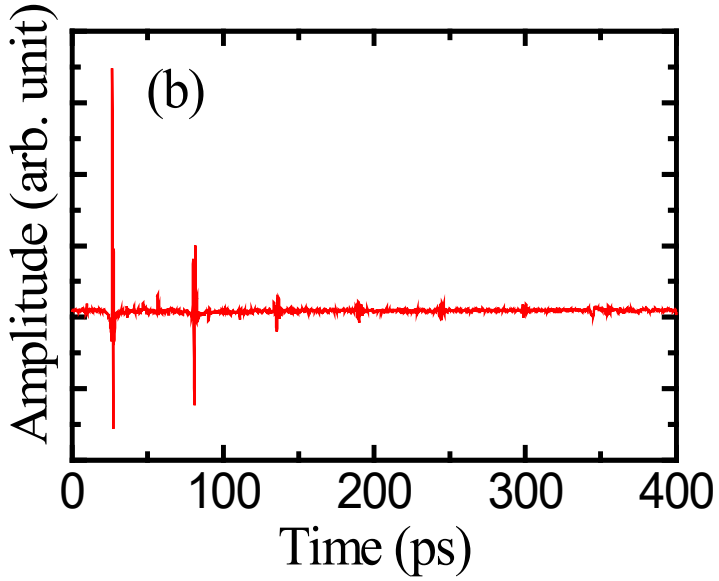
半導体，強誘電体，ポリマー，液晶，紙・布地など複合材料，顔料，他

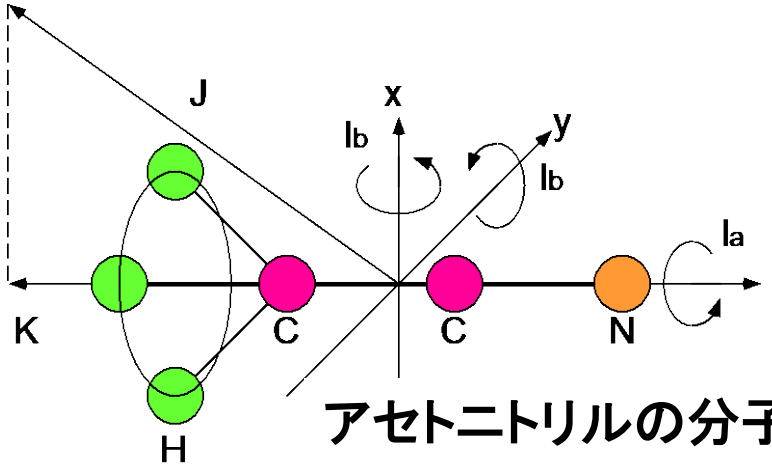


NICT福永による顔料のデータベース

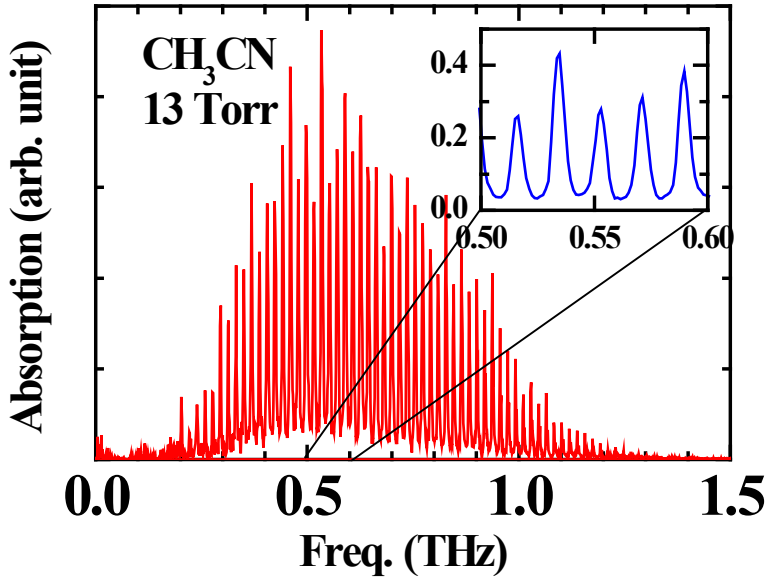
http://www.thz-spectra.com/

気体分子スペクトルの例：アセトニトリル（CH_3CN）



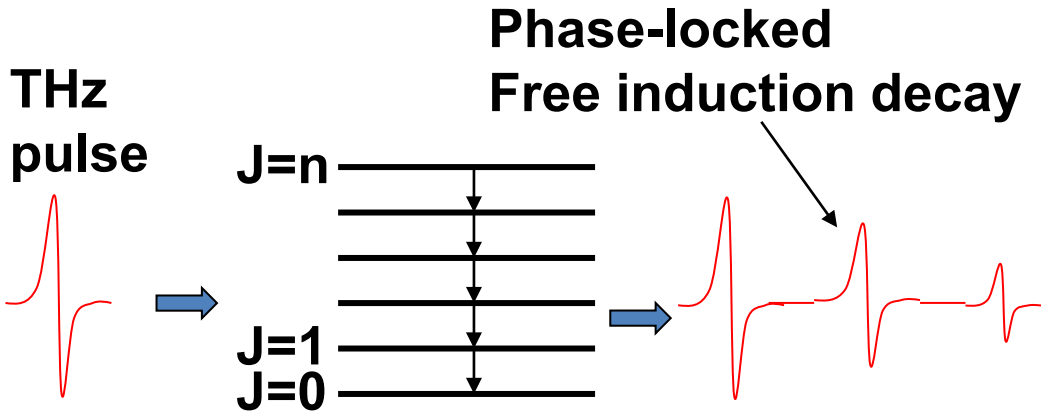


アセトニトリルの分子構造

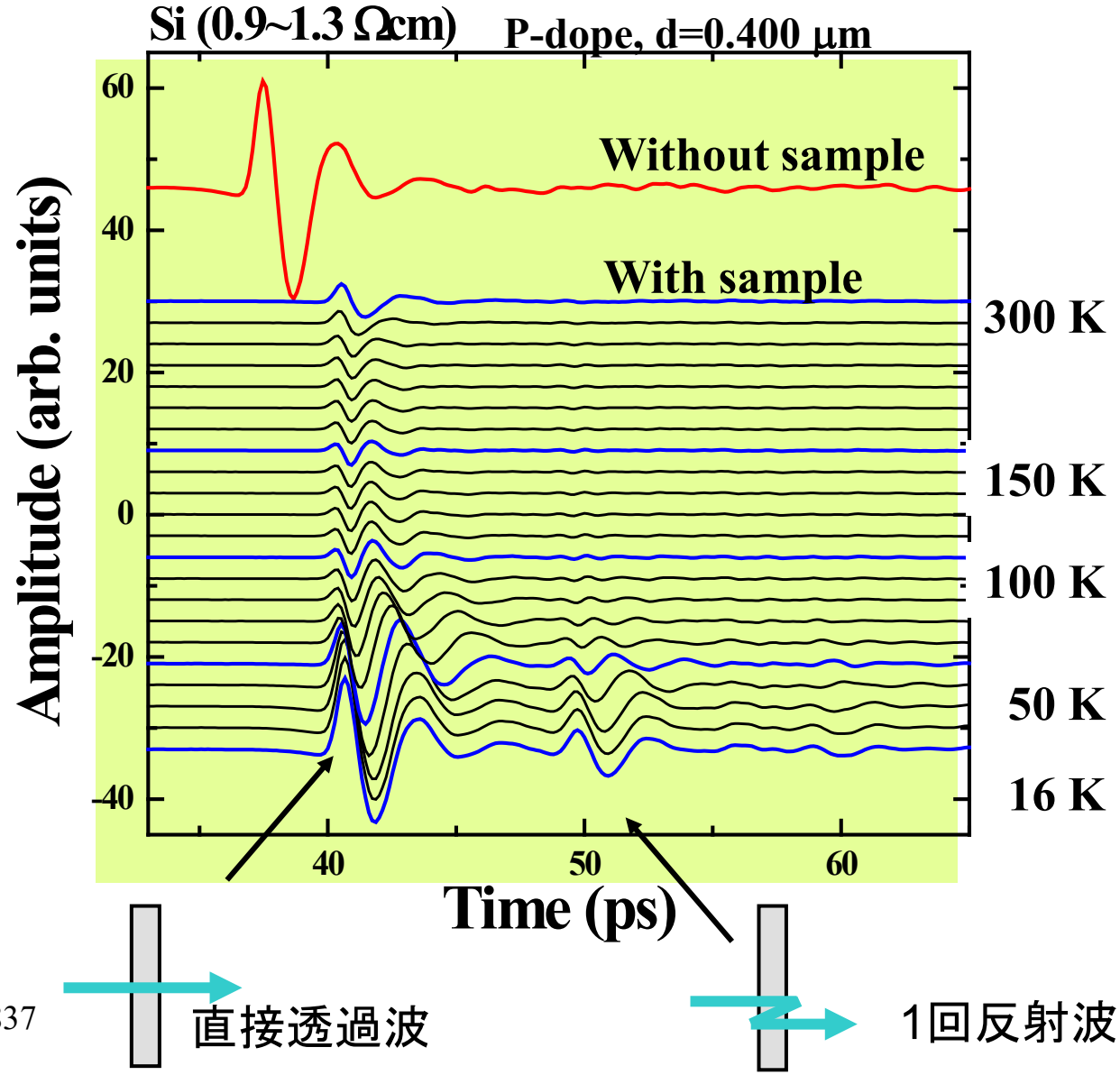


$$\nu_{J-J+1} \cong 2B(J+1)$$

周波数間隔2Bで等間隔な吸収線



p型SiのTHz-TDS

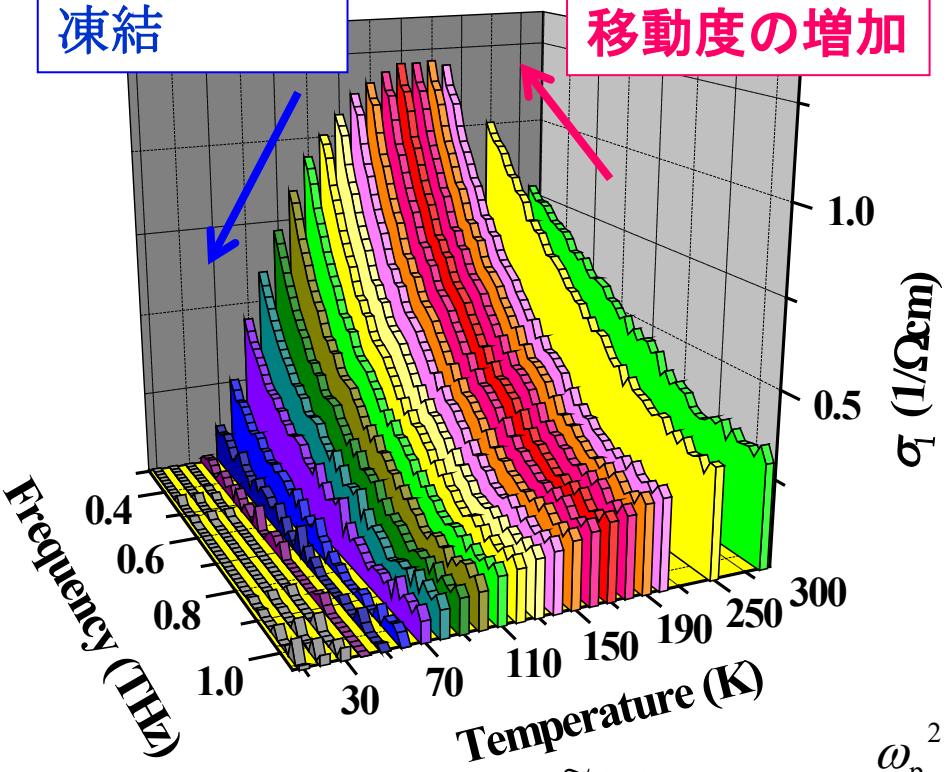


S. Nashima *et al.*,
J. Appl. Phys. **90** (2001) 837

p型Siの複素伝導率の温度依存

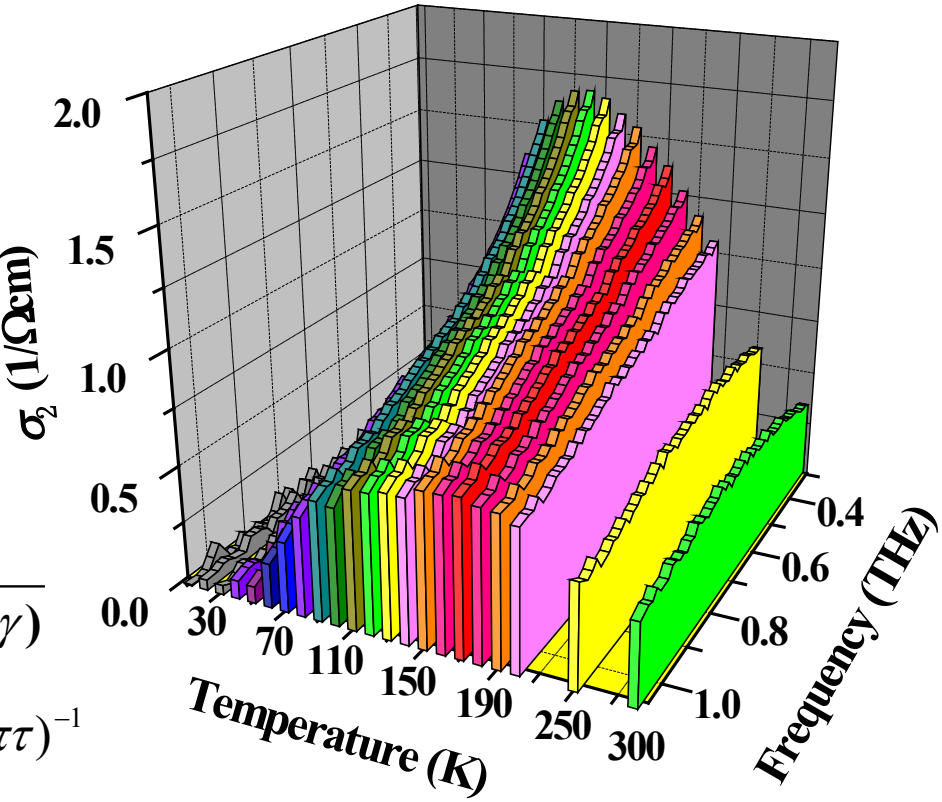
キャリアの凍結

移動度の増加



$$\sigma_1(\omega)\text{-}i\sigma_2(\omega)$$

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\mathrm{Si}} + i\tilde{\sigma}(\omega)/\omega\varepsilon_0$$



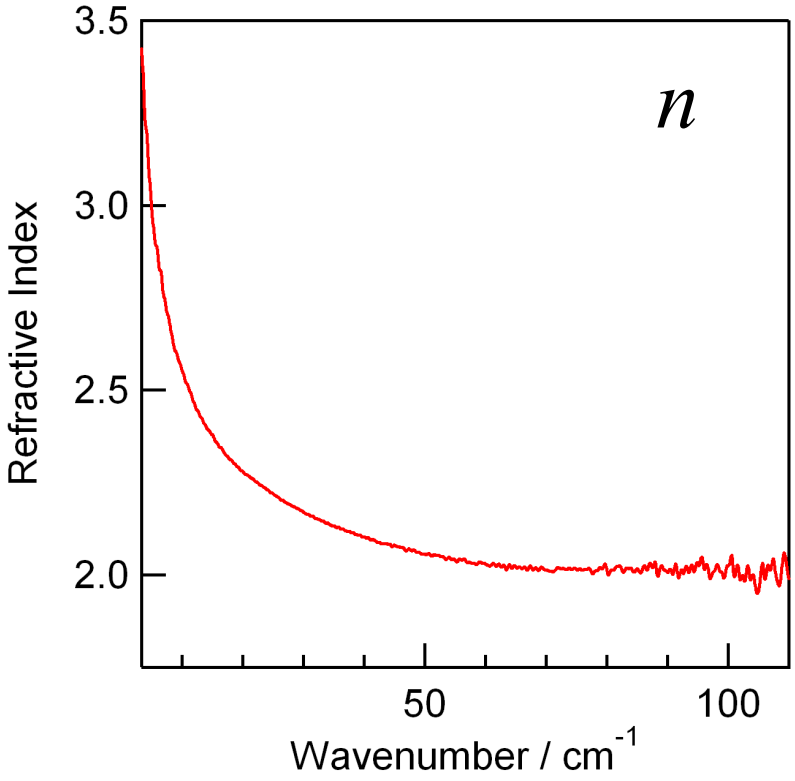
$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\mathrm{Si}} - \frac{\omega_{\mathrm{p}}^{\ 2}}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

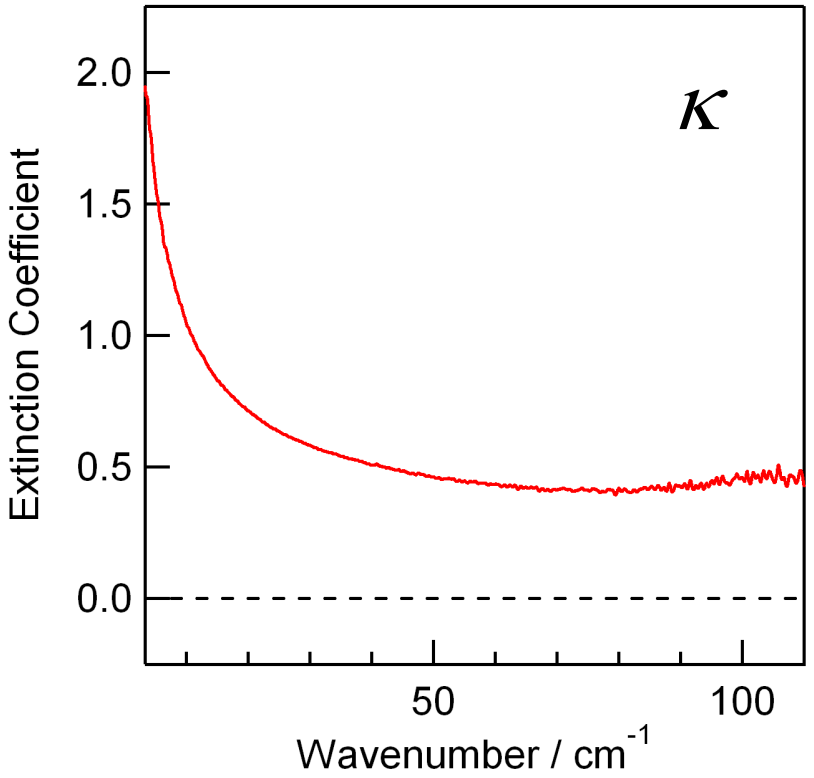
半導体プラズマ(自由電子)による分散式(ドルーデモデル)

$$\omega_{\mathrm{p}}^{\ 2} = \frac{n_c e^2}{\varepsilon_0 m^*},\quad \gamma = (2\pi\tau)^{-1}$$

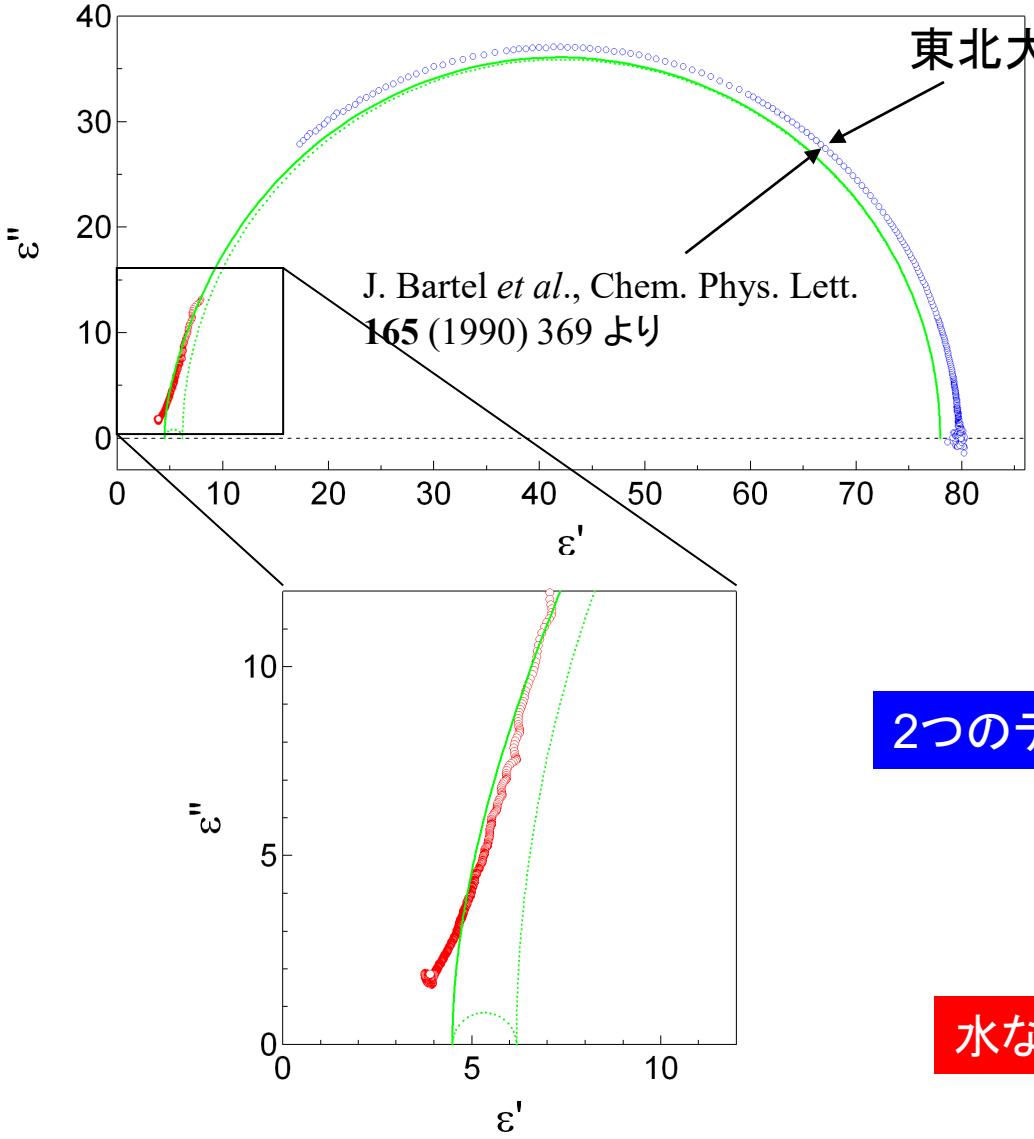
複素伝導率 σ_1 及び σ_2 が非接触で決定できる。
ドルーデモデルによりキャリア密度と移動度の導出も可能。

水の影響：テラヘルツ帯での水の複素屈折率





水の誘電率のCole–Coleプロット



Debye formula

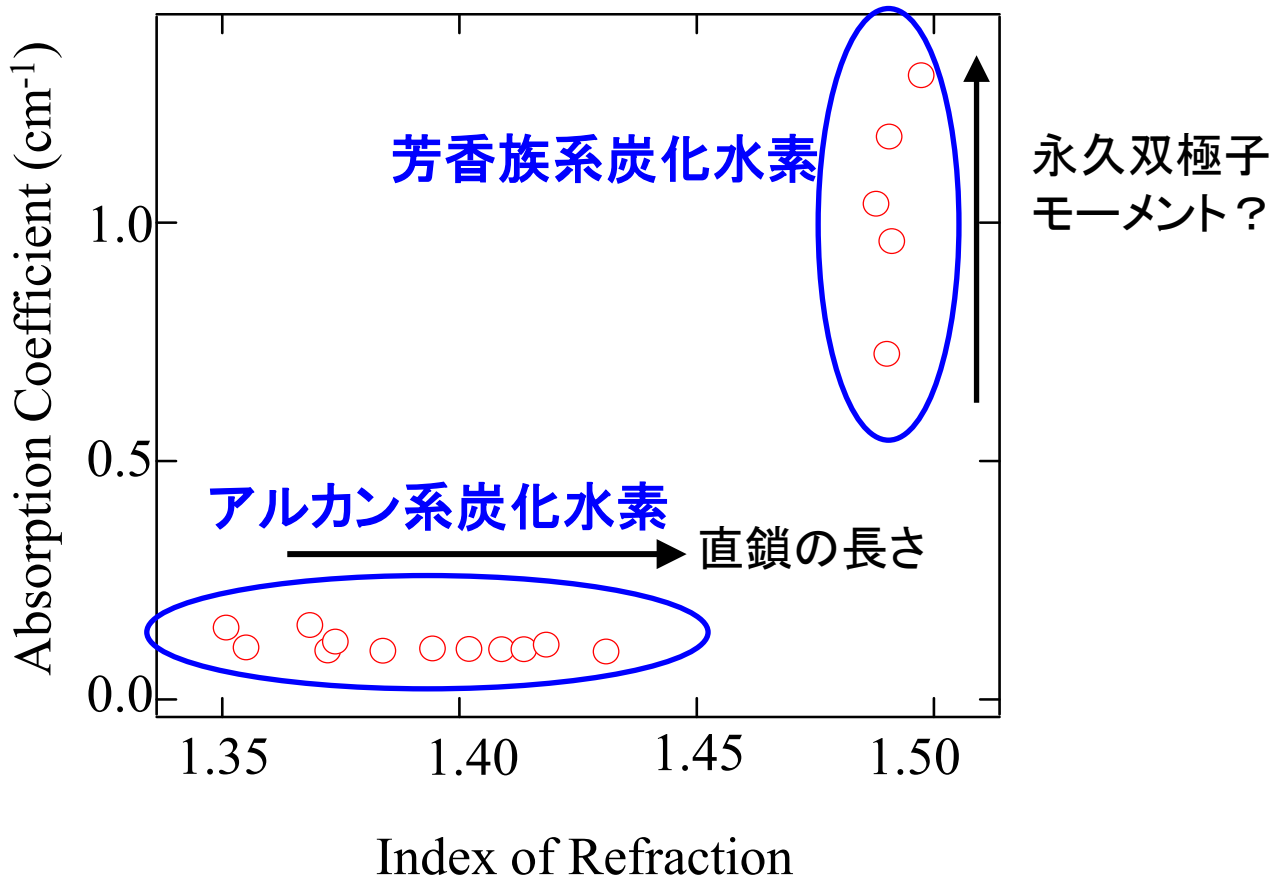
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

2つのデバイモデルの和で表すことは難しい

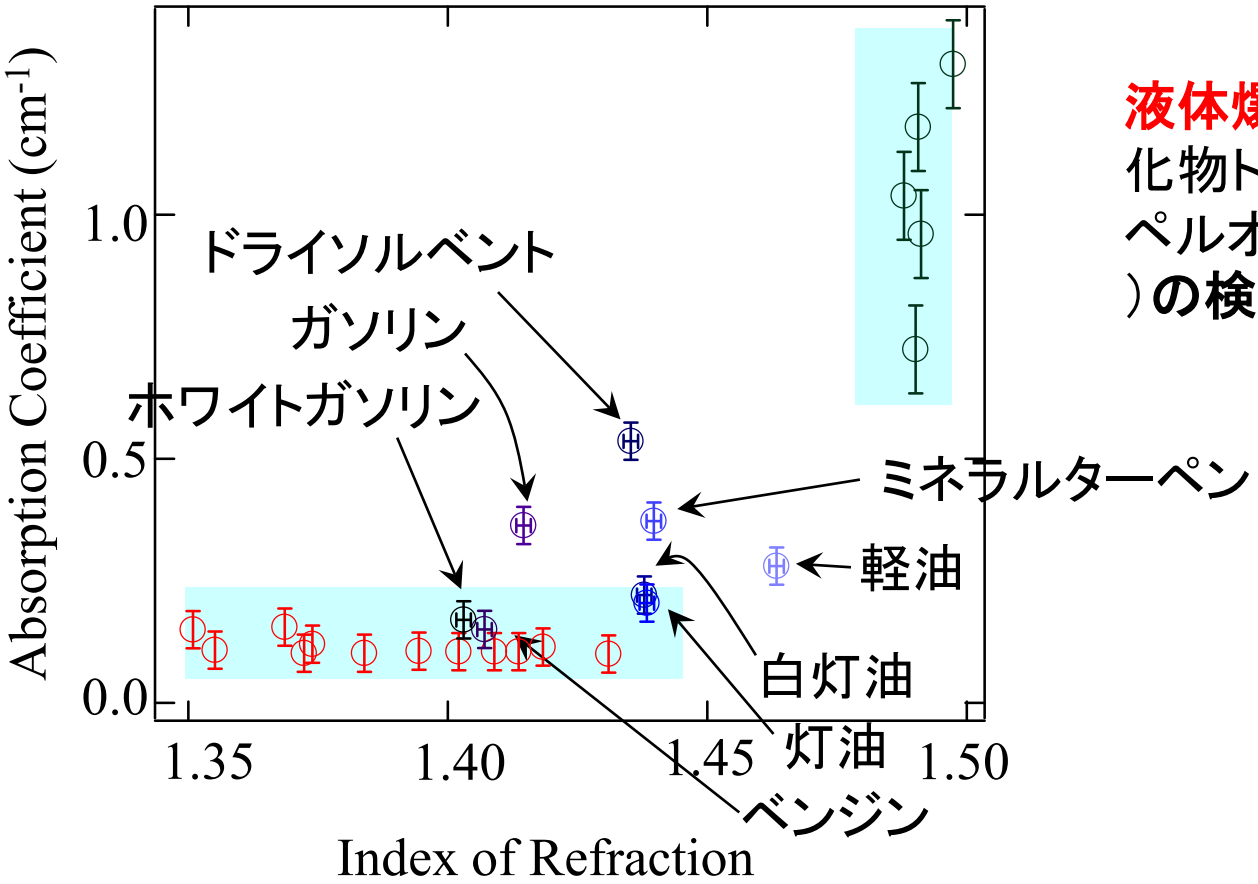
水などの液体の物理化学への応用

有機溶媒（引火性液体の主成分）の複素屈折率

屈折率と吸収係数(30 cm^{-1})の2次元プロット



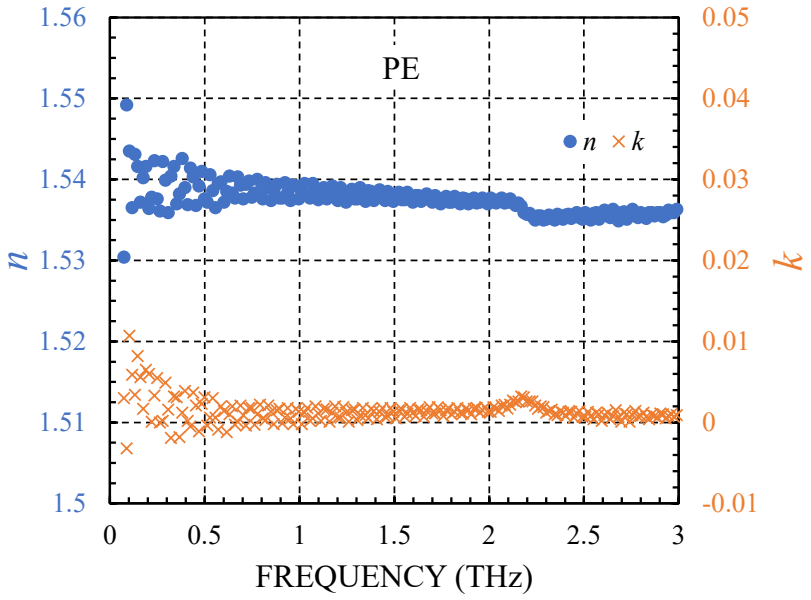
引火性液体の複素屈折率による分類

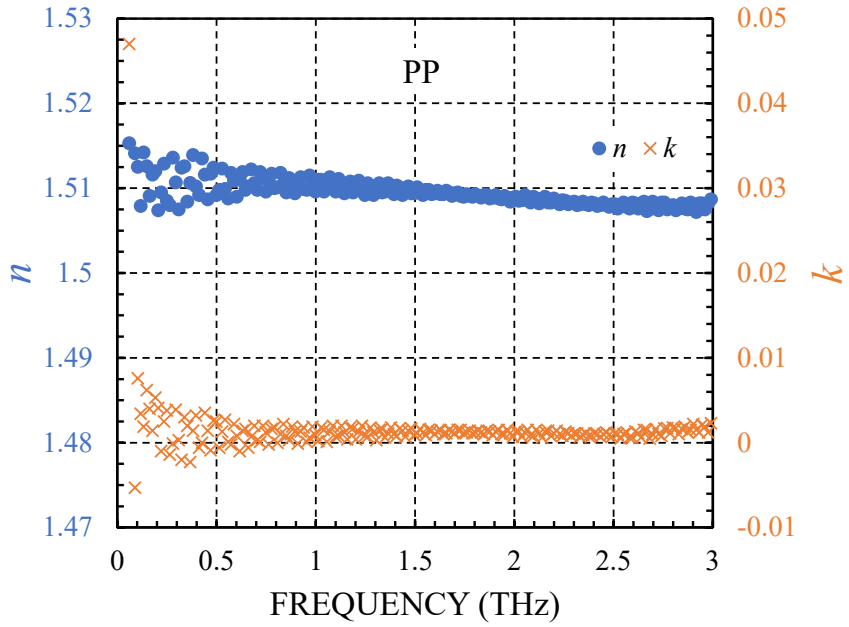


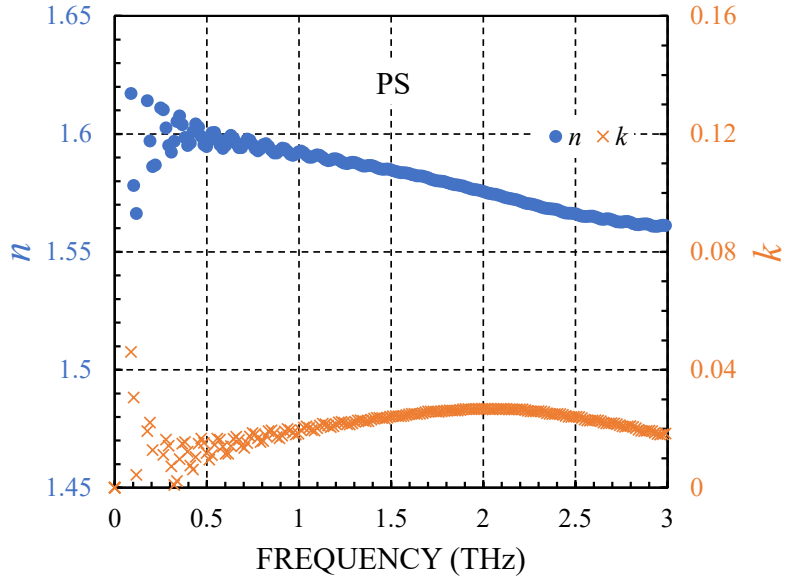
液体爆弾、有機過酸化物トリアセトントリペルオキシド（TATP）**の検出も可能？**

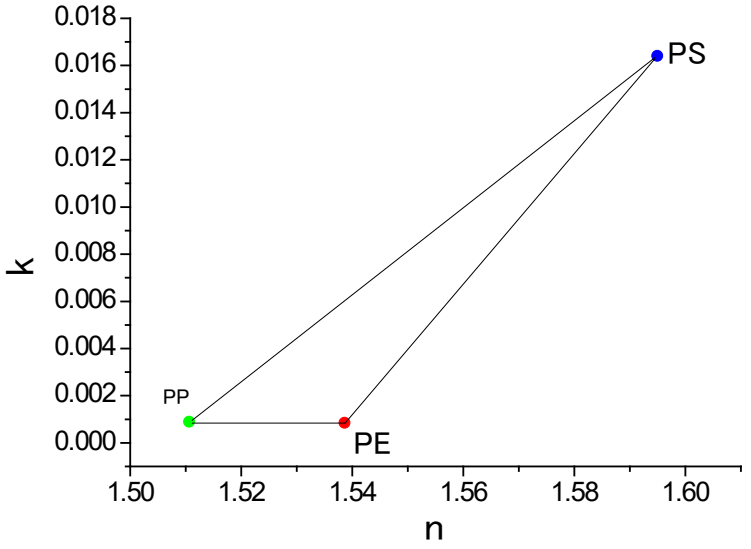
屈折率と吸収係数(30 cm^{-1})の2次元プロット

PE, PP, PS の複素屈折率測定

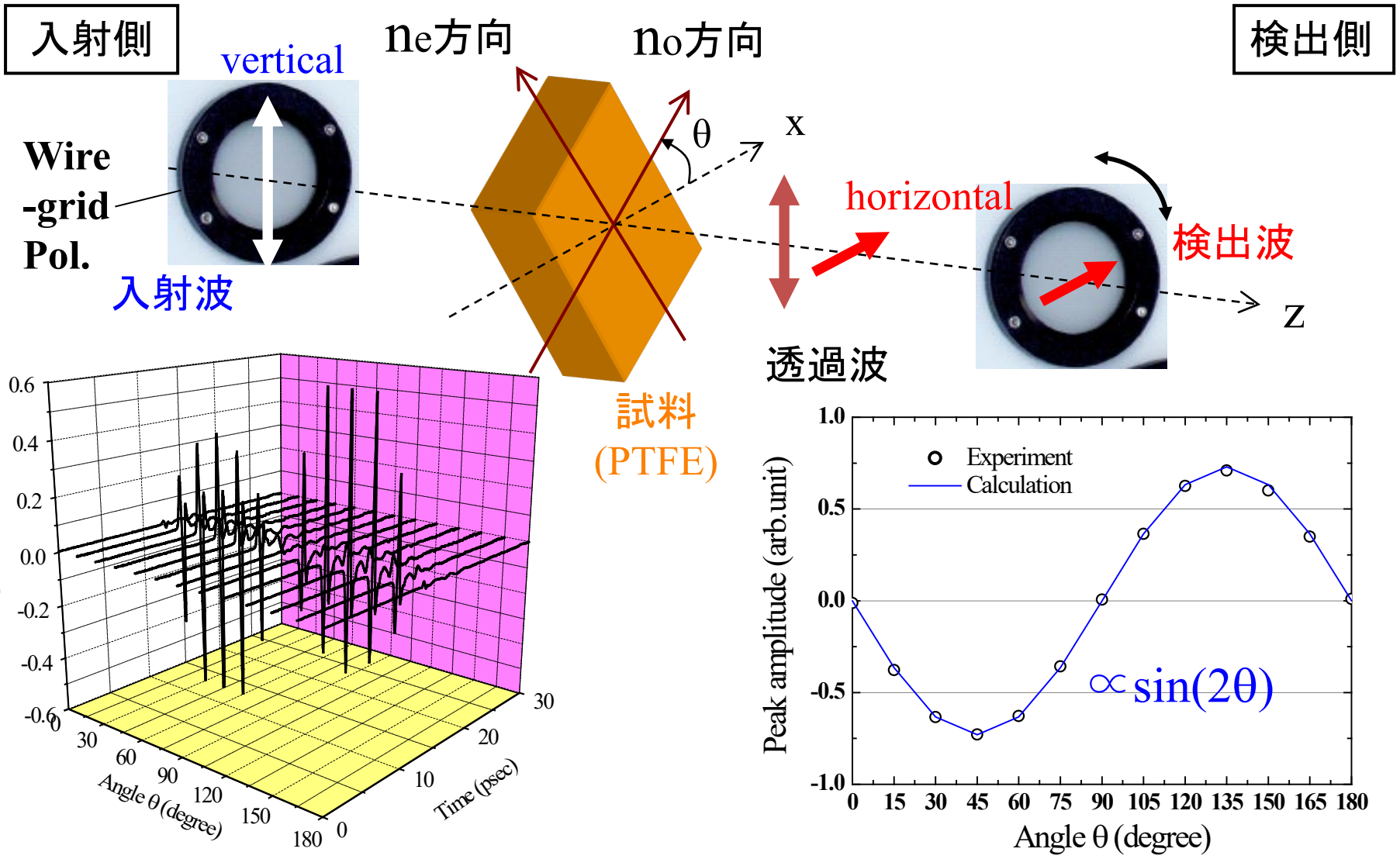






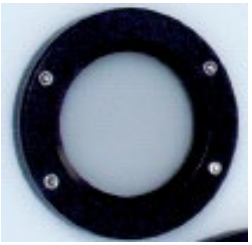


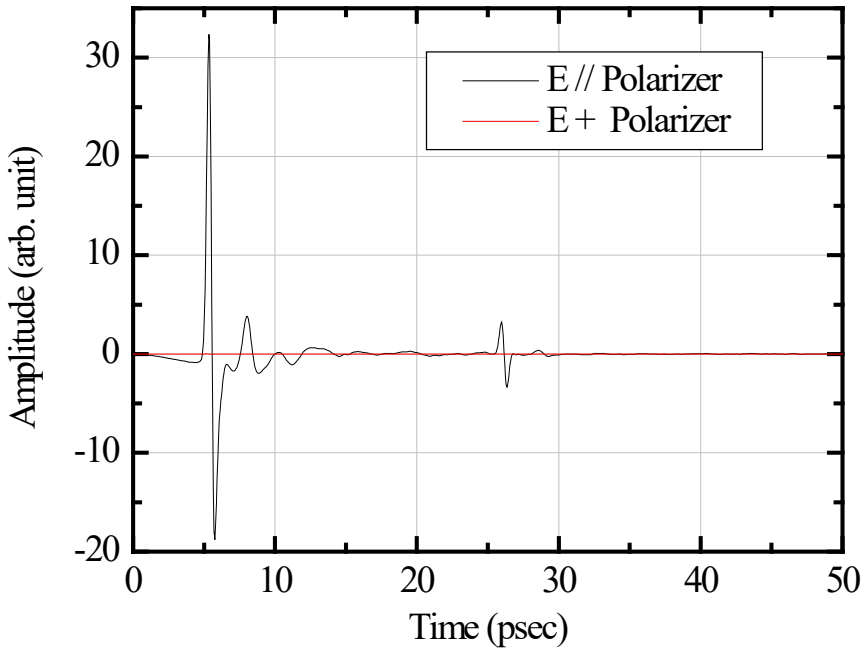
THz帯複屈折の測定

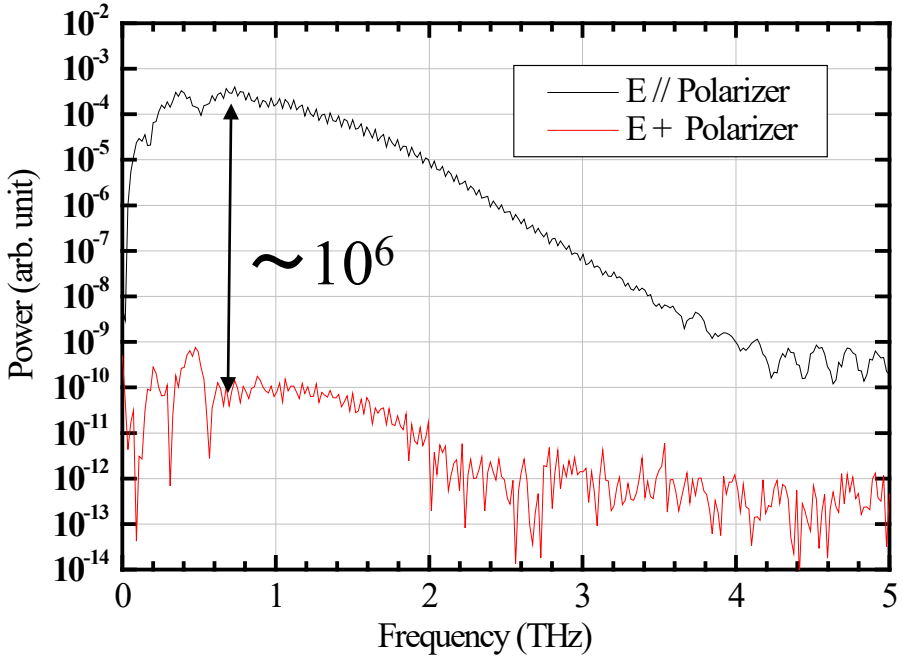

入射側
検出側
ne方向
no方向
vertical
horizontal
Wire
-grid
Pol.
入射波
θ
x
z
検出波
透過波
試料
(PTFE)
Amplitude (arb.unit)
Angle θ (degree)
Time (psec)
Peak amplitude (arb.unit)
Experiment
Calculation
∝sin(2θ)
Angle θ (degree)

Wire-grid偏光子の消光比

ワイアグリッド偏光子(２枚重ね）をTHz電磁波の偏光と垂直，および平行に透過させた場合





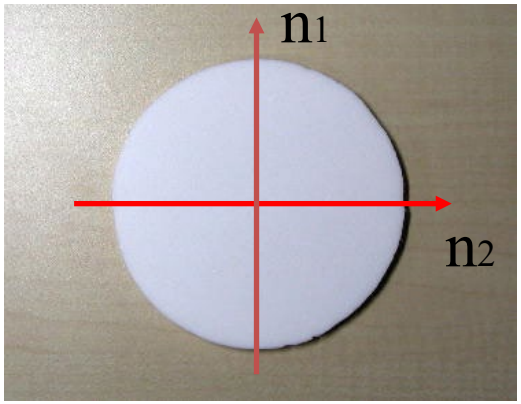


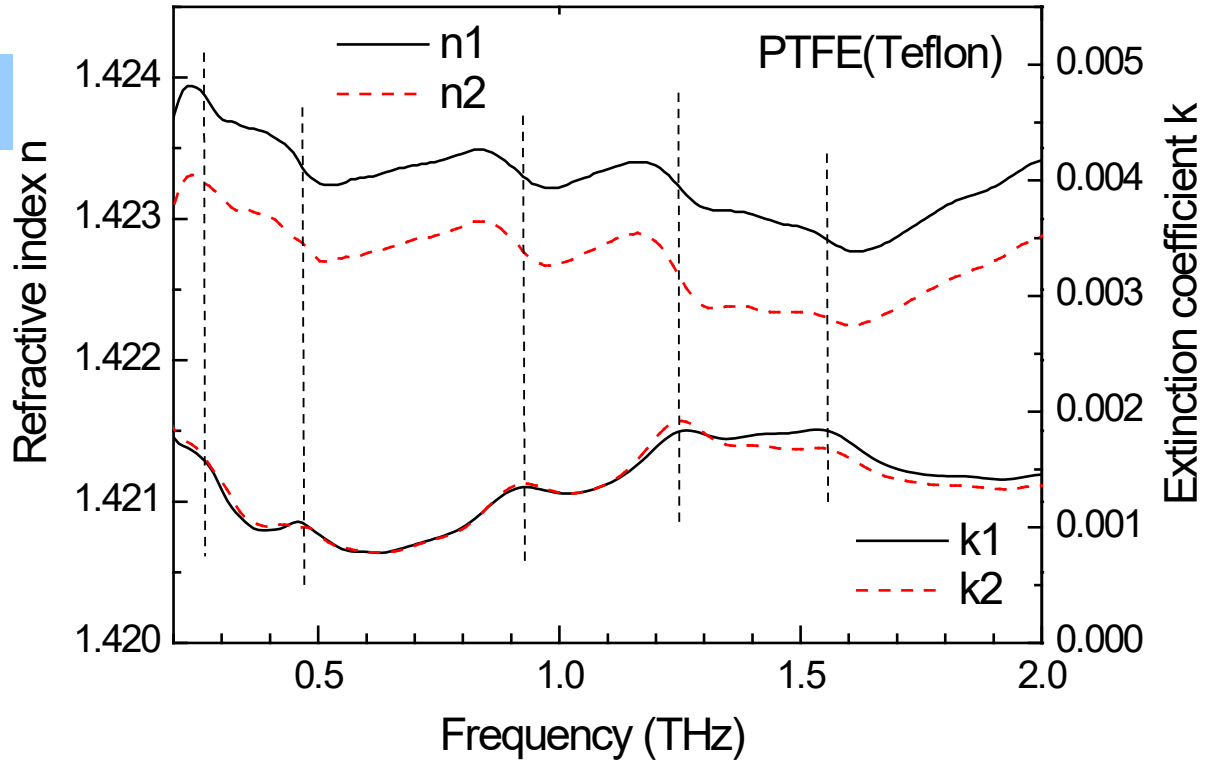
ポリマーの複屈折測定

ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）板

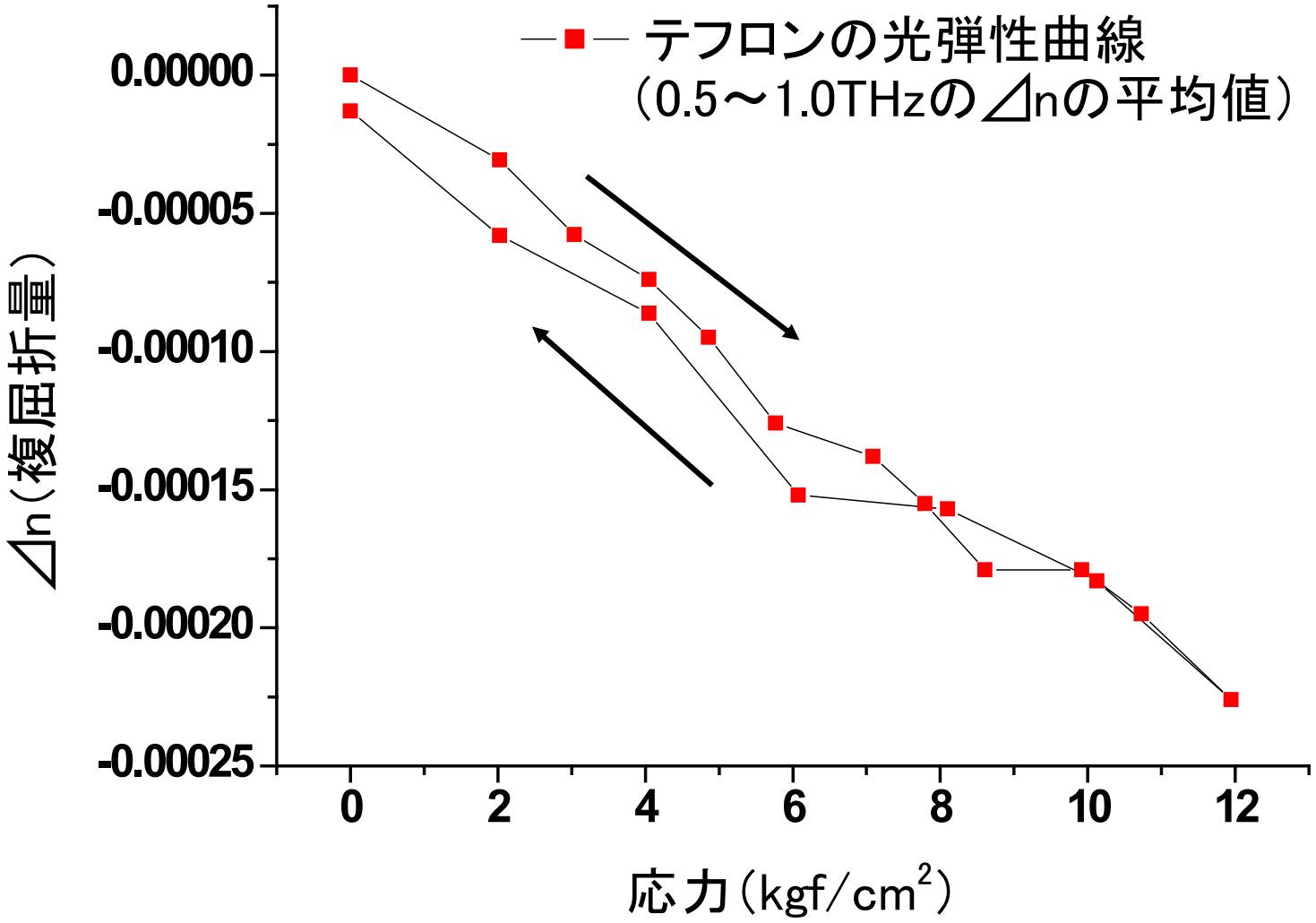
（淀川ヒューテック製ヨドフロンシート　スカイブ品（板物）：厚さ5.2mm）

$\Delta n = n_1 - n_2 \approx 0.0005$





THz帯の光弾性効果



（4）テラヘルツ光学特性の測定と計測応用

シリカガラスのテラヘルツ帯光学特性の評価

（都築聡　2016年3月　学位論文　資料より）

S. Tsuzuki *et al*, "Influence of OH-group concentration on optical properties of silica glass in terahertz frequency region,"
Applied Physics Express **8**, 072402 (2015)

1.背景
2.動機
3.シリカガラスの製造方法による分類
4.OH基濃度の定量方法
5.光学特性の定量方法
6.実験結果
7.考察
8.まとめ

背景

テラヘルツ領域における光学材料は、Siが広く使われている

- THz帯で屈折率分散がない ($n = 3.41$)
- 複屈折性がほとんどない
- 吸収がない

Siの屈折率は3.41と非常に高く、境界面の反射が大きくなり、反射損失の少ないプリズムをSiで作ることは難しい

テラヘルツ帯域において

- Siよりも低屈折率
- 複屈折性のない
- できるだけ吸収の少ない

屈折率が約1.96[1]のシリカガラスに着目

[1] D. Grischkowsky, *et al*: J. Opt. Soc. Am. B Vol. 7, No. 10 p.102006 (1990).

シリカガラスの製造方法による分類[1]

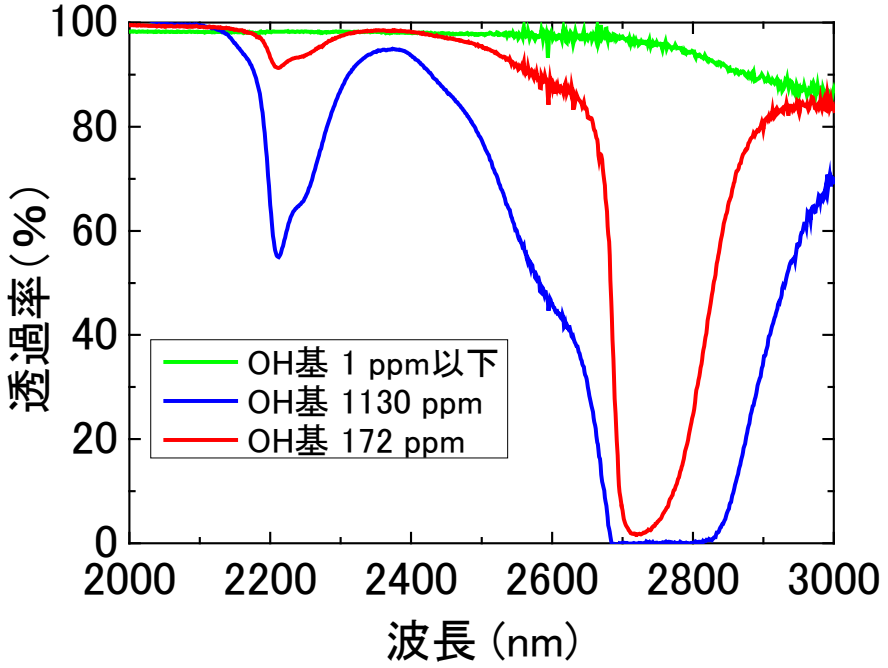
分類		溶融		合成				溶融
種別（タイプ）		電気溶融（Ⅰ）	火炎溶融（Ⅱ）	直接法（Ⅲ）	プラズマ法（Ⅳ）	スート法	ゾル・ゲル法	合成溶融シリカガラス
原料		水晶	水晶	$SiCl_4$	$SiCl_4$	$SiCl_4$	アルキルシリケート	合成粉シリカガラス
製造方法	多孔質体合成					スート合成	ゾル→ゲル化→乾燥	
	ガラス化	・アークプラズマ ・電気炉（真空または不活性ガス）	酸水素火炎溶融	酸水素火炎加水分解による直接体積ガラス化	高周波誘導プラズマ（O_2, Ar+O_2）	電気炉（He中）	電気炉	・アークプラズマ ・電気炉（真空または不活性ガス）
不純物	OH（ppm）	～10	100～300	500～1500	＜5	＜1～200	＜2	少ない
	金属（ppm）	10～100	＜100	＜1	＜1	＜0.1	＜1	少ない
光学的性質	紫外線吸収帯	あり	あり	なし	あり	低OH品でのみあり	なし	
	赤外線吸収帯（2.7μm）	小	やや大	大	なし	なし～やや大	なし	
用途		・半導体製造用（炉心管、治具） ・ランプ材	・半導体製造用（炉心管、治具、洗浄槽） ・シリカガラス繊維	・フォトマスク ・光学材料（レンズ、プリズム）	・光ファイバー	・光ファイバー ・光学材料（紫外～近赤外） ・TFT基板 ・フォトマスク	・シリカガラス繊維	

産業で広く用いられていることもあり、さまざまな種類が存在する

[1] 葛生伸：石英ガラスの世界 p.42

OH基濃度の定量方法

一般に広く用いられている手法



紫外可視近赤外分光光度計
UV-3101PC(SHIMADZU製)

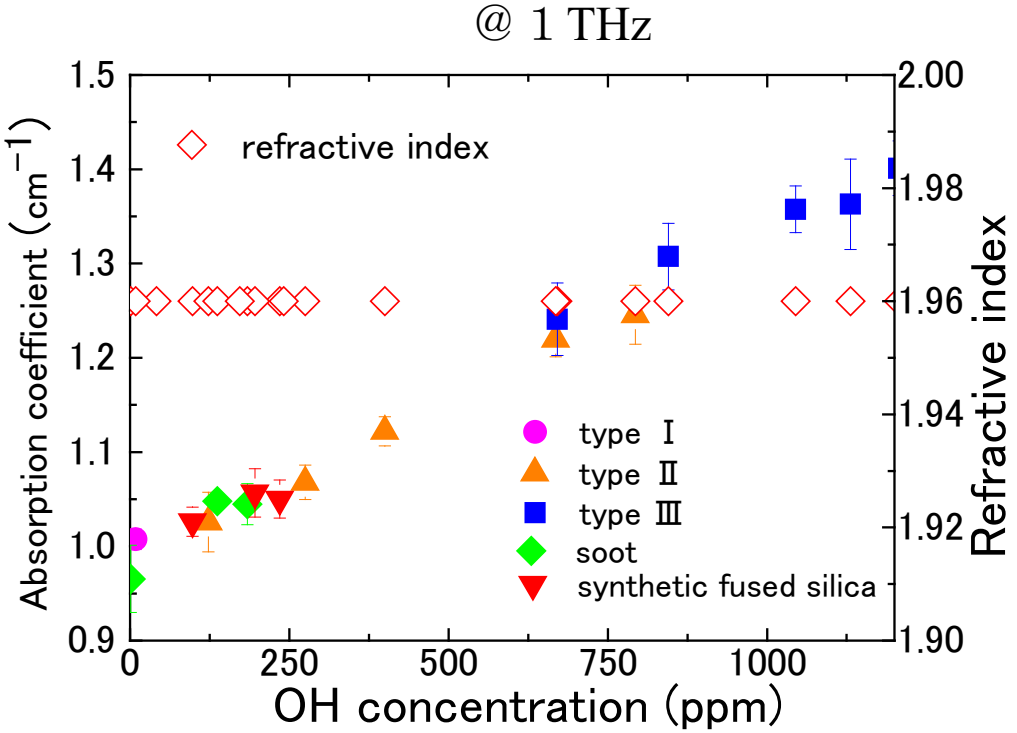
2200 nmにおけるOH濃度

吸光度（abs.）/試料厚 [mm]×45050 (定量項)

様々な種類のシリカガラスを用意してテラヘルツ帯域をテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)を用いて測定した

屈折率、吸収係数のOH基濃度依存性

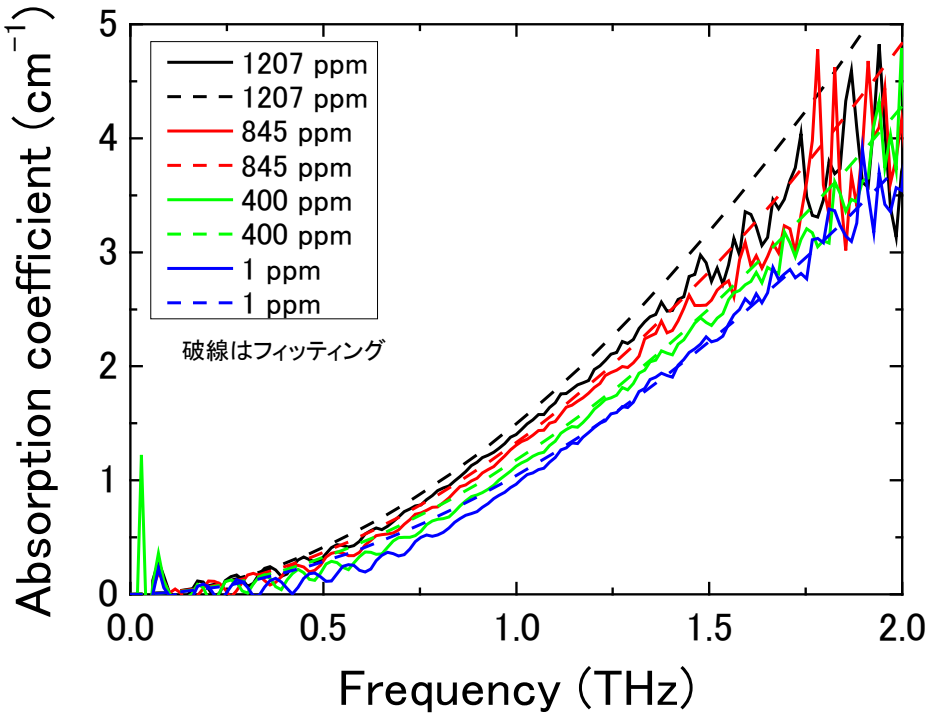
THz-TDSを用いた吸収係数の測定結果



吸収係数の違いは製造方法には関係なく、
OH基濃度に依存すると結論づけた

OH基濃度による吸収係数の違い

THz-TDSを用いた吸収係数の測定結果



デバイライクモード[6]

$$n(\nu)\alpha(\nu) = K\nu^{\beta}$$

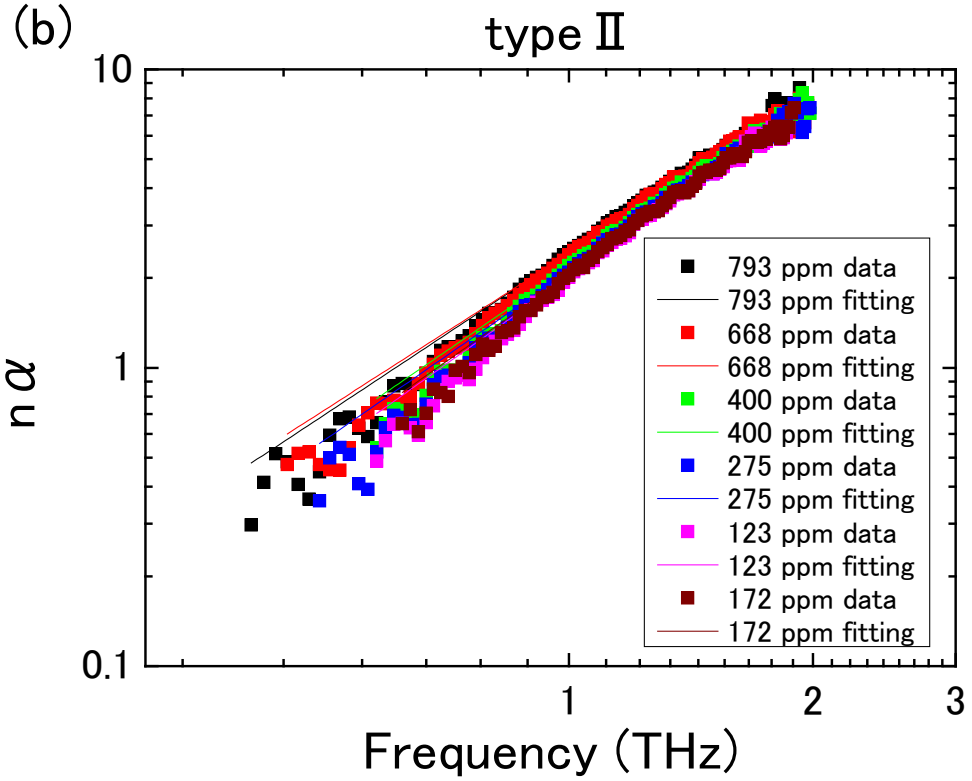
に従う

実験値 n, α から
Kとβを計算で導出

- OH基の濃度に対応して吸収が増える
- 吸収係数の増え方：周波数が大きくなるにつれて増加する

[6] U. Strom, *et al*, Solid state communications, 15 pp.1871 (1974).

K, β の導出



両対数をとり、それぞれのK, βを

$$n(\nu)\alpha(\nu) = K\nu^{\beta}$$

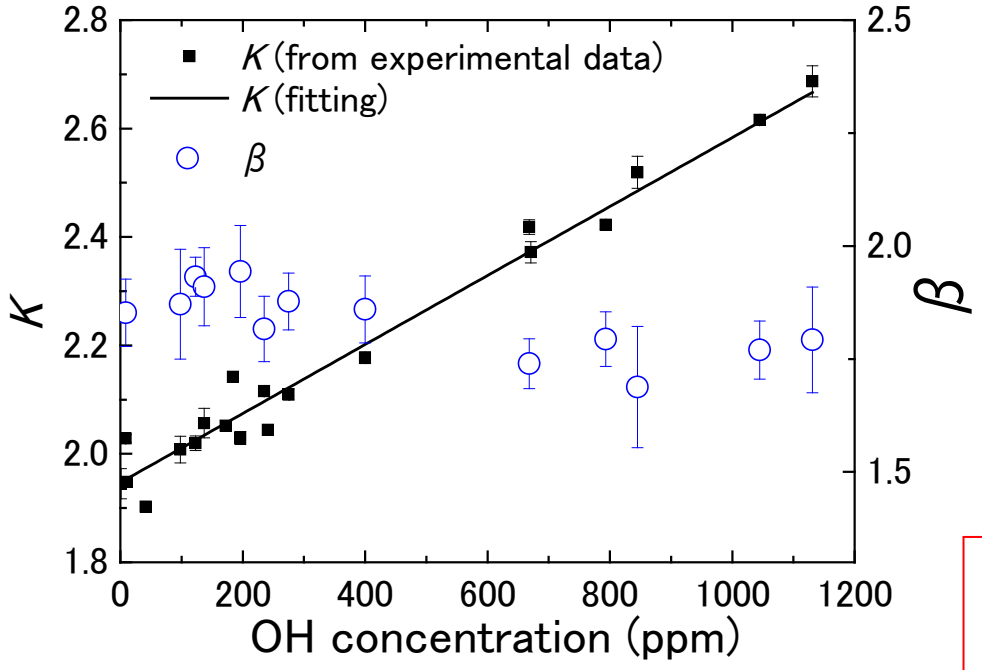
でフィッティング（実線）

グラフの傾き：K

縦軸の切片：β

K, β のOH基濃度依存性

KのOH基濃度依存性：あり
βのOH基濃度依存性：無し



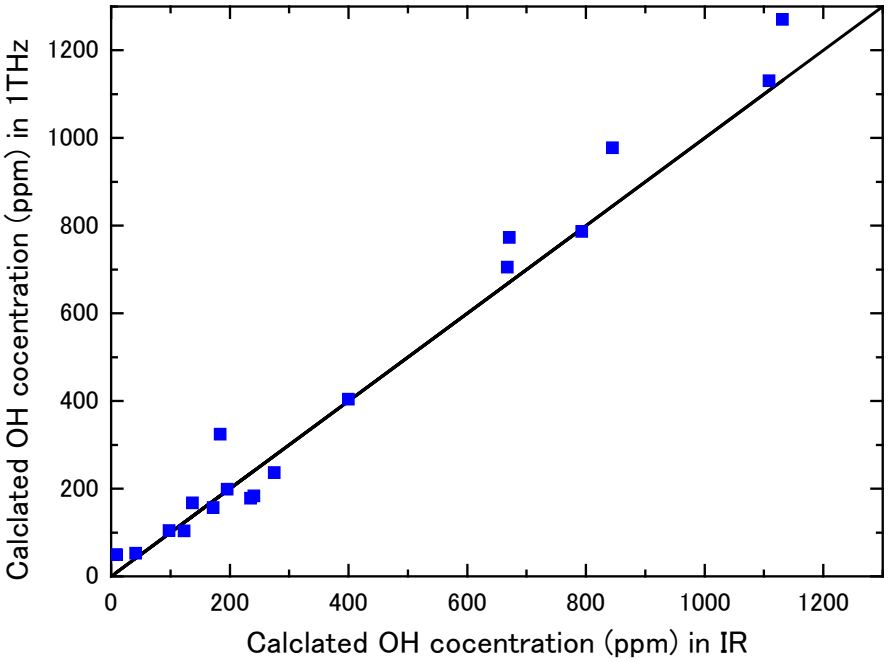
K：線形フィッティングによって再現できる

$$K = 6.36\times10^{-4}x + 1.94$$

x：OH基濃度 (ppm)

この式からTHz帯域の吸収係数を推定できる

THz, IRから測定したOH基濃度の相関関係



IR (2200 nm)で測定した吸収係数と1THzで測定した吸収係数から算出
(実線は縦軸と横軸の値が一致した場合)

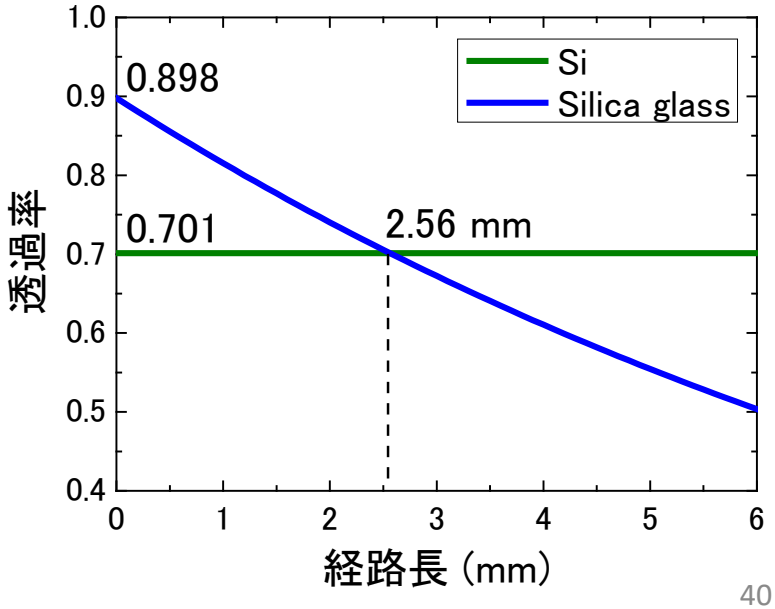
IRとテラヘルツ波の間に１対１の相関関係があることが分かる
→テラヘルツ領域からもOH基濃度の推定が可能

テラヘルツ光学材料としてのシリカガラス

境界面の吸収と内部の吸収を考慮して透過率を計算

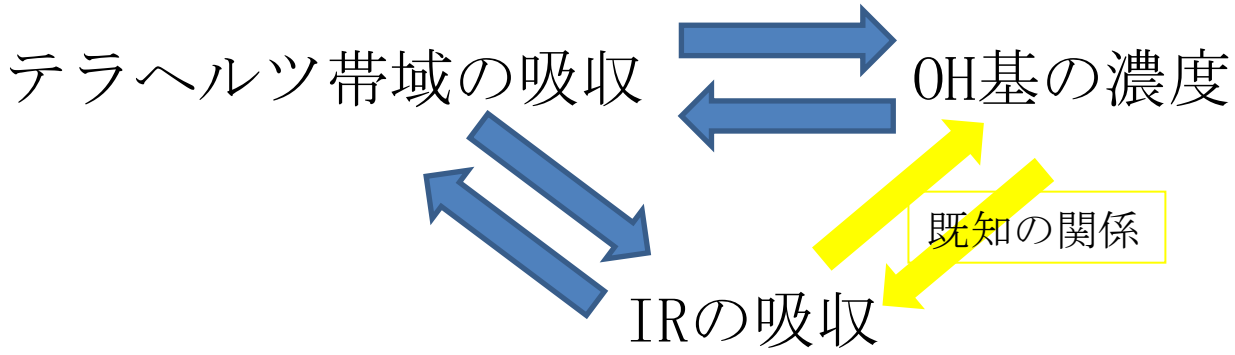
シリカガラスは、
- 屈折率 1.96 で周波数分散小さい　○
- 吸収が大きい(OH基濃度に依存)　×

実際に光学材料として使えるか計算
（OH基濃度 1 ppm 以下の場合）



シリカガラスの測定まとめ

製造方法、OH基濃度の異なるシリカガラスの光学特性を系統的に調べ、吸収係数とOH基濃度の間に1対1の正の相関関係があることが分かった



シリカガラスのテラヘルツ帯光学特性を表す、統一されたモデル（*K*の関係式）をつくった

全体　まとめ

利点:

✓THz-TDSは6 THz (200 cm^{-1}) 以下の領域で，優れた分光法である。

✓利点:迅速な測定，屈折率の精密測定が可能

✓半導体，液体，樹脂，ガラス材料などを非破壊，非接触で評価可能

注意点:

✓分厚い試料の測定では，THz波ビームの拡散の影響が出る。

✓装置が高価（主にフェムト秒レーザ―光源の価格で決まる）

✓30GHz (1cm^{-1})以下の測定，微小試料 (数㎜以下）の測定は難しい。