

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月1日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560041

研究課題名（和文） フォトニック結晶を用いたテラヘルツポンプ可視プローブ分光法の開発

研究課題名（英文） Development of terahertz pump-optical probe spectroscopy system using photonic crystal

研究代表者

鶴町 徳昭（TSURUMACHI NORIAKI）

香川大学・工学部・准教授

研究者番号：50372719

研究成果の概要（和文）：

(1) THz 帯共振器型 1 次元フォトニック結晶による THz 波検出効率の増強に成功した。これは一種の THz ポンプ可視プローブ分光と考えることができ、フォトニック結晶導入で測定感度の向上が見込まれることを示した。(2) スピンコート法による可視帯 1 次元フォトニック結晶作製を行い、共振器ポラリトン現象の観測を行った。(3) 可視ポンプ - THz プローブ分光により狭帯域 THz 波高速透過率変調効果の観測に成功した。

研究成果の概要（英文）：

(1) We succeeded that the enhancement of THz detection efficiency by cavity type one-dimensional photonic crystal in THz region. This is regarded as a kind of a THz pump-optical probe spectroscopy, and measurement sensitivity can be improved by a introduction of photonic crystal. (2) We fabricated one-dimensional photonic crystal in visible region using spin-coating and we observed a cavity polariton in this structure. (3) We successfully observed that narrow-band and fast THz transmittance modulation effect by optical pump-THz probe spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用光学・量子光工学

キーワード：テラヘルツ/赤外材料・素子，フォトニック結晶，微小共振器，応用光学・量子光工学，量子エレクトロニクス，THz 時間領域分光，ポンププローブ分光

1. 研究開始当初の背景

これまで未開拓領域といわれてきた THz 帯域 (0.1~10THz) が注目を集めるようになって久しい。近年のレーザー技術の進歩に伴い光源や検出法などの様々な THz 技術が盛んに研究されてきたが、更に今後の進展が期待さ

れている。現在、THz 時間領域分光をベースとした超高速分光が盛んに行われている。しかしながら、現時点での主流は透過や反射、あるいはエリプソメトリーなどの線形分光である。また超高速ポンププローブ分光の例もあるが、それは可視(あるいは近赤外)光で

物質を励起したあとの THz 帯域の透過・反射を観測するという可視ポンプ - THz プロープ分光が主である。それに対して THz ポンプによるポンププロープ分光の例はほとんどない。その理由の一つとして THz 波強度が弱く、物質系に十分な摂動を与えることが出来ないことがあげられる。しかしながら、パルス THz 波による励起の影響を時間と共に追うことが出来れば、物質中のフォノンダイナミクスや分子振動回転モードの時間発展など非常に興味深い現象を観測することが出来るので、こういった分光の実現は大いに期待されている。

2. 研究の目的

上記の THz ポンプ - 可視プロープ分光を実現するための最大の問題点は、THz 波強度が不十分なために観測するに必要なだけの摂動を与えられない点にある。これを解決するためには、THz 波の摂動に出来る限り敏感なプロープを用いることと実際に THz 波の強度を上げて相互作用を大きくすることの両方が有効である。そこで、以下のような3つの工夫を施す。

(1) THz 波をポンプ光として照射したあとに、可視光（もしくは近赤外光）域の縮退四光波混合（フォトンエコー）測定を行うことにより、物質中のコヒーレント分極の位相緩和過程を観測する。この過程は励起分極の周囲の環境、例えばフォノンなどに極めて敏感なために微弱な THz 波による擾乱を観測できる可能性が高い。

(2) 共振器型 THz 帯 1 次元フォトニック結晶中にサンプルを導入することで、たとえ入射 THz 波の強度が弱くとも、フォトニック結晶中で増強されるためサンプルに強い THz 波を照射することが可能となる。さらにこの場合、共振モードに対応した特定の THz モードのみがサンプルに照射することが同時に可能となる。

(3) 共振器型可視帯 1 次元フォトニック結晶構造も同時に組み込むことで、縮退四光波混合過程そのものを増強する。これまでに数 1000 倍に及ぶ増強効果が確認できており、この技術は有望である。最終的に THz - 可視二重共鳴 1 次元フォトニック結晶構造化することが目標である。

本研究では、この測定の工夫とサンプルの工夫の両方を同時に進め、THz ポンプ-可視プロープ分光を実現することが目標である。

3. 研究の方法

本研究を遂行するために、フォトニック結晶試料とポンププロープ分光系の二つに関してそれぞれ研究を進めた。以下にそれぞれ

の概要について述べる。

(1) フォトニック結晶試料

本研究では THz 域および可視域の増強効果を同時に狙うために THz-可視二重共鳴フォトニック結晶を用いることを考案したが、それぞれの構造の最適化をまずは行った。

① THz 帯共振器型 1 次元フォトニック結晶

フォトニック結晶とは波長程度の周期で誘電率が空間変調されている媒質であり、例えば THz 帯の場合は THz 波の波長程度の周期（数 $10 \mu\text{m}$ ）で誘電率が空間変調されている媒質である。THz 帯 1 次元フォトニック結晶は半導体基板やプラスチック基板を適当な厚みになるように研磨し、それらを多重積層させることで容易に作製できる。このような 1 次元フォトニック結晶においては光の存在できないような周波数帯であるフォトニックバンドギャップを形成したり、フォトニックバンドギャップ中に光の局在モードが形成することが特徴である。代表者は平成 18-19 年度には「近-遠赤外二重共鳴 1 次元フォトニック結晶による高輝度テラヘルツ光源の開発」というテーマで科研費補助金基盤研究(C)に採択され、この光局在モードのモード密度増強効果を利用して THz 帯 1 次元フォトニック結晶における THz 波放射の増強に成功している。

② 可視帯共振器型 1 次元フォトニック結晶

THz 帯域のフォトニック結晶のみならず、可視域のフォトニック結晶構造を同時に組み込むことで、両方の帯域の光閉じ込め効果が利用できる。入射可視光に対するフォトニック結晶構造を利用することで縮退四光波混合過程そのものの増強も行うことができる。これは以前の研究で数 1000 倍もの増強効果があることがわかっているため、敏感測定のためには非常に有効である。ただし、その場合、二つの大きく異なる波長域の構造を一体化するためサンプル作製に工夫が必要であるが、ゾルゲル法とスピコート法を利用することで可視域の誘電体多層膜作製を行った。

(2) ポンププロープ分光系

これまでフェムト秒レーザー励起 THz 時間領域分光計を用いた THz 時間領域分光法により複素透過係数の測定を行ってきた。また、我々のグループでは長年、半導体量子ナノ構造や色素-ポリマー系においてフォトンエコーによる位相緩和ダイナミクスの観測を行ってきた。そこでこの 2 種類の時間分解分光系を組み合わせ、THz ポンプ-可視フォトンエコープロープ時間分解分光系を構築する

ことを目標とする。

① THz 時間領域分光

通常の THz 時間領域分光法は電気光学結晶をサンプルと見立てれば一種の THz ポンプ可視プローブ分光ともいえるので、この系を用いたフォトニック結晶の測定も行った。THz 波の発生方法としては、高強度発生が期待できる空気の非縮退四光波混合過程を利用する方法や通常の非線形結晶による光整流過程を用いた。また、従来行ってきた THz 帯共振器型 1 次元フォトニック結晶構造による THz 波発生についても再検討した。その他、様々な工夫を施し、より高精度の測定が可能な系を構築した。

② ポンププローブ系

フェムト秒レーザーパルスをビームスプリッタにより強度分割し、一部を半導体基板あるいは非線形結晶に照射することで THz 波を発生する。また残りは光子エコー用として用いる。その結果、THz パルス、可視第 1 パルス、可視第 2 パルスの順にサンプルに照射するような光学系を構築する。その前に、THz パルスと一つの可視パルスだけの光学系を構築し、動作確認が必要である。そこで、まずはより測定が容易な可視ポンプ - THz プロブ分光系の構築とその動作確認やさらなる改良を行った。

4. 研究成果

これまでの成果を以下にまとめる。

(1) THz 帯共振器型 1 次元フォトニック結晶による THz 波検出効率の増強

THz 帯共振器型 1 次元フォトニック結晶の共振層において入射した THz 波電場は多重反射効果のため増大する。そのため、THz ポンプ可視プローブ分光において微弱な THz 波でも可視プローブ光に大きな変化を与えるこ

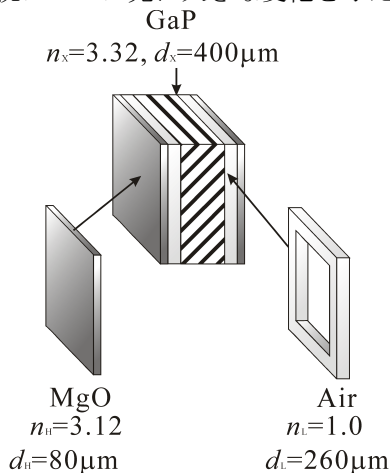


図 1 GaP を含む THz 帯共振器型 1 次元フォトニック結晶の模式図

とが期待できる。本研究では可視プローブ光として光子エコー過程を用いる予定であったが、その前段階として電気光学サンプリング効果の増大を確認した。

共振層として電気光学結晶である GaP を用いた図 1 に示すような試料を作製した。この試料を THz 時間領域分光における E0 結晶の位置におき、E0 サンプリングを行った結果を図 2 に示す。

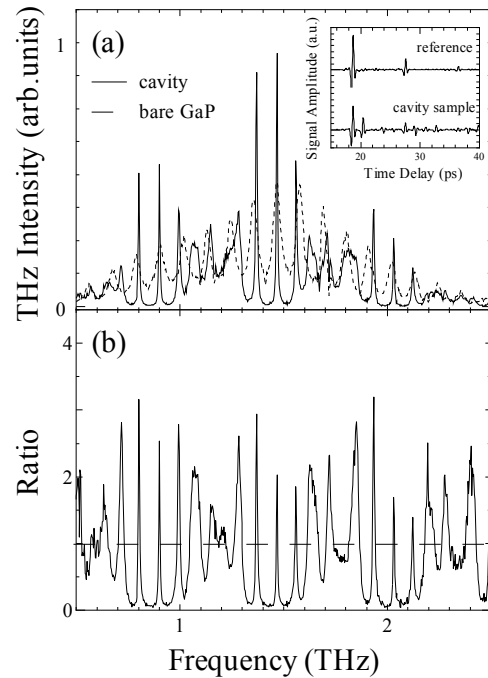


図 2 THz 波検出の結果。(a) : 共振器構造(実線)および裸の E0 結晶(破線), (b) : 両者の比

これを見ると共振器構造で THz 波を検出した場合のスペクトルは透過スペクトルを反映して、多数の共振モードが観測される。そしてその周波数においては単なる裸の E0 結晶と比べて数倍程度の検出感度の向上がみられている。これは入射した THz 波が多重反射を行うことで実効的に内部で増強され、可視光プローブ光の位相変化が大きくなったことを意味する。THz 時間領域分光とは E0 結晶を試料と考えれば、THz ポンプ可視プローブを行ったことに他ならず、このような共振器構造によりその測定感度の増大を確認できたと考えられる。

(2) スピンコート法による可視帯 1 次元フォトニック結晶作製と共振器ポラリトン現象の観測

スピンコート法により可視域の多層膜構造を作製することができるが、ここでは多層膜全体ではないものの共振層にシアニン系

有機色素 J 会合体を分散させたゼラチン薄膜をスピンコート法により製膜した可視帯共振器型 1 次元フォトニック結晶を作製した。

高い Q 値を持つ共振器の共振モードと J 会合体の励起子遷移が共鳴した場合、共振器中の光と励起子が強く結合した状態である共振器ポラリトンが観測できる。本試料ではあえて共振層をウェッジ状にし、膜厚が徐々に変化するような試料とした。このようにすることで試料上の光入射位置により共振モード周波数が変化するので、これを J 会合体の励起子遷移に対して非共鳴状態から共鳴状態へ連続的に変化させることができる。図 3 に入射位置を変化させたときの透過スペクトルを示す。

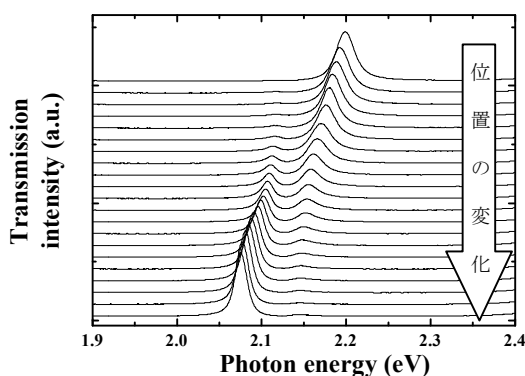


図 3 透過スペクトルの光入射位置依存性

これを見ると共振モード周波数が励起子共鳴より高い場合から徐々に励起子共鳴に近付いていくと、単一ピークだった状態からモードの分裂が観測できる。さらに位置を変えると共振モード周波数が励起子共鳴より低くなり、元の単一ピークに戻る様子が分かる。これを共振器ポラリトン分散関係として整理すると図 4 のようになる。

これによると Upper ポラリトンと Lower ポラリトンの 2 つにスプリッティングしている

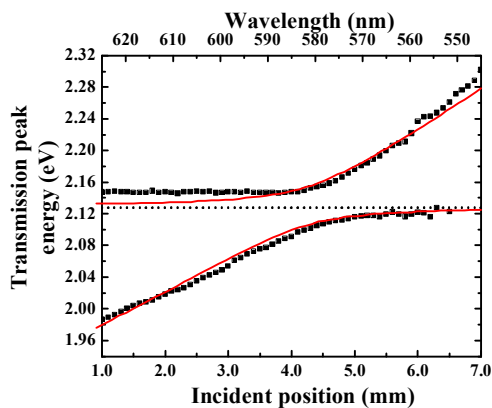


図 4 共振器ポラリトン分散関係

様子がわかる。共振モードに対応する透過ピークと J 会合体の吸収ピークが共鳴している位置における Upper ポラリトンと Lower ポラリトンとのエネルギー差であるポラリトンスプリッティングエネルギーは約 50meV であった。これは化合物半導体などに比べて約 1 桁程度大きな値であり、しかも室温においても観測できていることは今後の様々な研究や応用に関し有益であることが分かった。

(3) 可視ポンプ - THz プロブ分光による狭帯域 THz 波高速透過率変調効果の観測

高強度 THz 波発生を目指し、空気からの非縮退四光波混合による THz 波発生を試みるとともに THz 帯共振器型 1 次元フォトニック結晶構造による THz 波発生に関し再検討した。

まず空気からの THz 波発生であるが、励起光として再生増幅器からの出力を用いた。800nm の基本波とその第二高調波である 400nm の光を同時に集光し、空気中でプラズマを発生する。その際、 $\omega + \omega - 2\omega$ の過程により THz 波が発生する。図 5 にその結果を示す。高次の効果のためレーザーの不安定性の影響をより多く受けるため、物性研究に用いるレベルには現時点では達しておらず、とりあえず、本方式は用いないこととしたが、強い THz 波の発生には成功している。

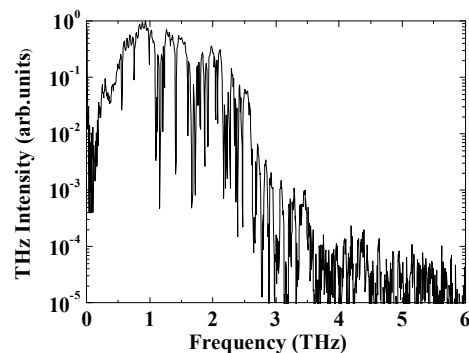


図 5 空気からの THz 波発生

次に THz 帯共振器型 1 次元フォトニック結晶構造による THz 波発生について述べる。これまでは Ti サファイヤ発振器からの出力を励起光として用いてきたが、更なる高強度発生を目指し、光源を Ti サファイヤ再生増幅器に変えた。これまでの励起光のパルスエネルギーは 100nJ 程度であったが、再生増幅器からの出力は 100 μ J 程度と 3 ケタ以上大きなものである。試料としては (1) 同様に GaP を含む THz 帯共振器型 1 次元フォトニック結晶を用い、THz 波発生を行った。図 6 にその結果を示す。

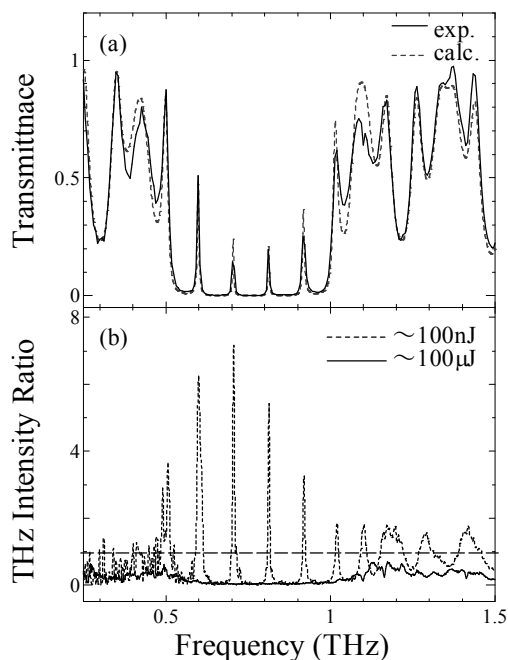


図6 (a): 透過スペクトル. 実線が実験結果, 破線が理論計算である. (b): 共振器構造と裸のGaP結晶からのTHz波発生強度の比. 実線が再生増幅器を光源としたもの, 点線が共振器を光源としたものである. 破線の1のラインを越えるということは発生の増強効果があるということを示す.

申請時には非線形結晶としてTHz波発生の多くの実績があるZnTeを用いていたが, この場合フォノンによるTHz波の幅広い吸収帯が1.7THz付近を中心に存在するため, 増強効果が阻害されることが分かった. そこで, 位相整合条件としては不利ではあるが, 特筆する吸収帯の存在しないGaPを用いることとした. この結果, 図6(b)の点線に示すように10倍近くのTHz波発生の増強度を得ることができた.

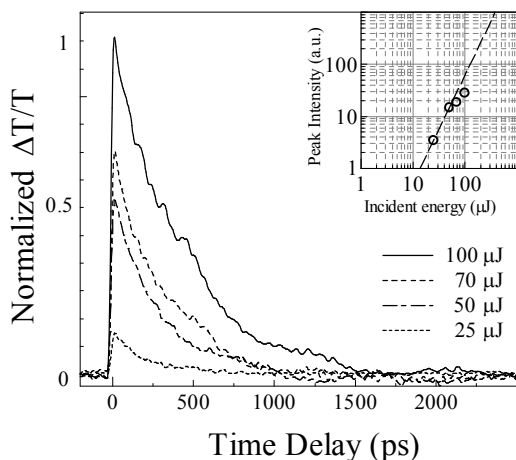


図7 入射光強度を変化させた時の過渡吸収カーブ

それに対し, 図6(b)の実線に示すように強励起した場合に, 増強効果は確認できなかった. とりわけ, 共振モードの対応する周波数においてはTHz波の発生が大きく抑制されてしまった. これは800nmの光で強励起することにより, 二光子吸収が起こりGaP内に多くの自由キャリアが生成してしまったためではないかと考えた.

そこで, 可視ポンプ-THzプローブ分光を行い, それを確かめることとした. まず, 実験系の確認のためにGaAsを用いた可視ポンプ-THzプローブ分光を行った. 800nmの励起光によりGaAsの価電子帯から伝導帯に一光子遷移が起こる. そのため, 自由キャリアが生成し, THz波の吸収が起こる. キャリアが再び再結合緩和することで再びTHz波は透過するようになる. これにより再結合時間に対応した透過率変化の減衰曲線が得られるが, 実験の結果, 再結合時間として数nsが得られており, これは妥当なものと判断した.

次にGaP単体における可視ポンプ-THzプローブ分光を行った. GaPの場合, バンドギャップが2.29eVであり, 800nm(1.55eV)の光での一光子遷移はないが, 入射光強度が大きくなると二光子吸収の効果が顕著になってくる. その様子を図7に示す. 励起キャリアの再結合に伴う減衰曲線が得られているが, この時

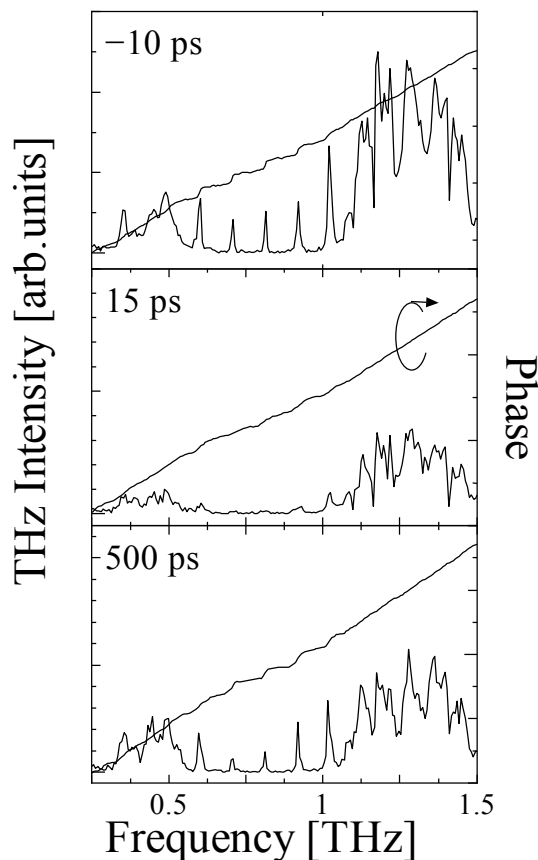


図8 遅延時間を変えた時のTHz透過スペクトル

の THz 波の吸収量は入射光の二乗に比例しており、二光子吸収が起こっていることが分かる。

これらを踏まえて、GaP を含む共振器型 1 次元フォトニック結晶の可視ポンプ-THz プロブ分光を行った。可視ポンプ光と THz プロブ光の遅延時間を変えた時の THz 透過スペクトルを図 8 に示す。可視光励起がない場合(-10ps)の透過スペクトルは通常のもの同様に、フォトニックバンドギャップ中に共振モードに対応する明瞭な透過ピークが観測できるが、励起直後(15ps)には特にこのピークの透過率が大きく減少している。そして、十分時間が経過した後(500ps)、それが回復している様子が分かる。共振モードの透過率は他の周波数帯と比べて構造内のわずかな吸収量に大きく影響を受けるため、透過ピークの透過率のみが大きく変化している。これにより、図 6 (b) の THz 波発生の抑制効果は二光子吸収に起因するものと考えた。また、このことは狭帯域の高速変調が可能であることを示唆しており、THz 帯の新しい制御デバイスの実現の可能性を示唆しており、今後につながる結果となった。

今回、当初の目的である THz ポンプ-可視フロンエンコープローブ分光の実現には至らなかったが、3 年間の研究の成果として上記のような様々なことが分かった。その結果、我々の研究グループとして多くの知見を得ることができ、今後当該研究を推進する上で実りある研究期間であったと思う。今後も本テーマの実現に向けて努力していきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① H. Shirai, E. Kishimoto, T. Kokuhata, H. Miyagawa, S. Koshiba, S. Nakanishi, H. Itoh, M. Hangyo, T. G. Kim and N. Tsurumachi, "Enhancement and suppression of THz emission by Fabry-Perot cavity structure with a nonlinear optical crystal", Appl. Opt., vol. 48(36), pp. 6934-9 (2009). 査読有
- ② H. Shirai, K. Uzumi, S. Koshiba, S. Nakanishi, H. Itoh, and N. Tsurumachi, "Enhancement of terahertz detection efficiency in electro-optical sampling using Fabry-Perot microcavity structure", Phys. Stat. Sol. (c), Vol.8, pp.356-8 (2011). 査読有
- ③ 鶴町徳昭, 白井英登, "非線形光学結晶を含む微小共振器からのテラヘルツ波発生", 日本赤外線学会誌, Vol. 22, 印刷中

(2012). 査読有

[学会発表] (計 19 件)

- ① H. Shirai, K. Hattroi, S. Koshiba, S. Nakanishi, H. Itoh, K. Takano, M. Hangyo, T. G. Kim, and N. Tsurumachi, "Enhancement effect of THz emission and detection by THz one-dimensional photonic crystal with a nonlinear material", The European Conference on Lasers and Electro-Optics and the XIth European Quantum Electronics Conference (CLEO®/Europe-EQEC) 2009 (2009/6/14-19, Munich, Germany)
- ② H. Shirai, K. Uzumi, S. Koshiba, S. Nakanishi, H. Itoh, M. Hangyo and N. Tsurumachi, "Enhancement of terahertz detection efficiency by terahertz microcavity structure with GaP as a nonlinear crystal", The 37th International Symposium on Compound Semiconductors (2010/5/31-6/4, Takamatsu, Japan)
- ③ H. Shirai, K. Uzumi, K. Fujita, S. Koshiba, S. Nakanishi, H. Itoh, and N. Tsurumachi, "THz radiation from Fabry-perot microcavity with GaP crystal in strong excitation condition", The 2011 IQEC / CLEO Pacific Rim Conference (2011/8/28-9/1, Sydney, Australia)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鶴町 徳昭 (TSURUMACHI NORIAKI)
香川大学・工学部・准教授
研究者番号：50372719

(2) 研究分担者

中西 俊介 (NAKANISHI SHUNSUKE)
香川大学・工学部・教授
研究者番号：30155767