

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：34428

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05086

研究課題名(和文) テラヘルツ・エリプソメトリーによる異方性材料評価法の確立

研究課題名(英文) Development of evaluation method for anisotropic materials by terahertz ellipsometry

研究代表者

長島 健 (Nagashima, Takeshi)

摂南大学・理工学部・教授

研究者番号：60332748

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：反射型テラヘルツ・エリプソメトリーにおいて、複素光学定数異方性の精密評価のために、入射面方向および入射角を精密に制御・把握する必要がある。そこで金属グレーティング上に励起される表面プラズモンポラリトン(SPP)を用いた、入射面方向および入射角の精密決定方法を提案した。試料回転ステージを持つ、テラヘルツ波領域の反射型エリプソメーターを構築し、提案する原理を実証した。一軸性結晶を用いた他の決定方法と実験的に比較することで、提案する方法は比較的高い精度を持つことを示した。一軸性結晶ルチル型二酸化チタンの複素光学定数の異方性を測定し、妥当な結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最先端材料の多くは、その電気的特性(電気伝導度や誘電率)の測定に必要な電極の作成が困難である。これに対し、テラヘルツ・エリプソメトリーは電極を必要とせず非接触・非破壊で電気特性を測定できる。異方性材料評価へのテラヘルツ・エリプソメトリーの活用が期待されるが、テラヘルツ波経路を高精度に可視化する方法がないことから、異方性材料測定で必須となる正確な入射面方向の決定ができていなかった。本研究で開発した、テラヘルツ波反射測定の入射面方向および入射角決定方法により、今後の進展が期待される単斜晶系ワイドギャップ半導体、メタマテリアル等の新規材料の電気的特性及び誘電特性の異方性を非接触で高精度に評価できる。

研究成果の概要(英文)：For characterization of anisotropic complex optical constants of samples by reflection-type ellipsometry in the terahertz frequency region, the direction of the incident plane and incident angle must be precisely identified. For this purpose, a scheme utilizing surface plasmon polaritons (SPP) on a metal grating excited by the incident terahertz pulses was proposed. The scheme was verified by using a reflection-type ellipsometer with a sample rotation stage. The result was compared with those obtained by another method utilizing a uniaxial crystal, which shows that the proposed scheme with SPP has better precision. Finally, measurements of anisotropic complex refractive index of TiO₂ were demonstrated.

研究分野：テラヘルツ波工学

キーワード：テラヘルツ エリプソメトリー

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は偏光解析法(エリプソメトリー)をフェムト秒レーザー励起テラヘルツ波時間領域分光法(周波数 0.1~10 THz 程度, 以降 THz-TDS と略)に適用したテラヘルツ・エリプソメトリー法(THz-time domain spectroscopic ellipsometry, 以降 THz-TDSE)を考案し[1], 装置開発とそれを用いた物性評価[2-6]を進めてきた。

最先端材料の多くは, その電気的特性(電気伝導度や誘電率)の測定に必要な電極の作成が困難である。これに対し, テラヘルツ・エリプソメトリーは電極を必要とせず非接触・非破壊で電気特性を測定でき, 最先端材料評価に有用である。

これまでの革新的な材料として, これまでに高温超伝導体, 2次元電子系, カーボンナノチューブ等が知られ, 近年では六方晶系ワイドギャップ半導体やグラフェン等が注目されているが, いずれも異方性材料である。

今後の進展が期待される単斜晶系ワイドギャップ半導体, sculptured thin films (斜め蒸着による形態異方性を持つ膜), そしてメタマテリアル等の新規材料の多くが異方性を持つ。これら材料の電気的特性及び誘電特性の異方性を非接触で評価することは, 物性解明, デバイス開発及び物質探索において重大な意義を持つ。

そこで異方性材料評価への THz-TDSE の活用が期待されるが, その方法は未だ整備されていない。THz-TDSE を用いた異方性材料評価でまず問題になるのが, テラヘルツ波の入射面の決定である。異方性材料測定では, 結晶軸の入射面に対する方向を精密に制御する必要がある。ところが, テラヘルツ波経路を高精度に可視化する方法がないことから, THz-TDSE において正確な入射面決定ができていない。このため異方的電気特性及び誘電特性の精密評価が困難になっている。

2. 研究の目的

反射型 THz-TDSE を用いた異方性材料評価を可能にするため, 入射面及び入射角の精密決定法を確立する。

3. 研究の方法

3-1 反射型 THz-TDSE

エリプソメトリーでは, $\Psi_{ij} = \tan^{-1}(r_{ij}/r_{ss})$ 及び $\Delta_{ij} = \arg(r_{ij}/r_{ss})$ で定義されるエリプソメトリック角を測定する。添字 i 及び j は測定配置を意味し, 前者が反射波の偏光, 後者が入射波の偏光を表す(図1)。複素反射率 r_{ij} は複素反射率である。(例: r_{ps} は入射波 s 偏光, 反射波 p 偏光のときの複素反射率)。等方性試料では2つの独立な測定量 (Ψ_{pp} , Δ_{pp}) から試料の複素光学定数スペクトル(実部, 虚部)を決定できる。

$$\text{エリプソメトリック角} \quad \tan \Psi_{pp} e^{i\Delta_{pp}} \equiv r_{pp} / r_{ss} \quad \longrightarrow \quad \text{複素光学定数の導出} \quad n - i\kappa, \epsilon_1 - i\epsilon_2$$

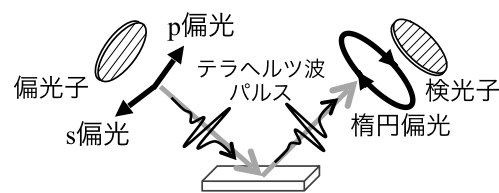


図1 THz-TDSE の概念図。

反射型エリプソメトリーと, テラヘルツ波時間領域分光法(TDS)を組み合わせた THz-TDSE の概念図を図1に示す。

3-2 表面プラズモンポラリトンを用いた入射面決定法の原理

本研究で考案した表面プラズモンポラリトン(以降, SPP)を用いた入射面決定法を説明する。エリプソメトリーでの異方性測定では, 入射面を基準にして実験系座標軸及び屈折率楕円体の主軸方向を決定するため, 入射面及び偏光方向の精密決定が不可欠である。実際の光学系では, 一般に入射面は, 想定した面からわずかに傾いている。入射面(あるいは p 偏光電場方向)と試料表面の交線の, 理想状態からのずれ角を η とする。本研究で, ずれ角度 η の値を特定する。

このために、SPP を用いた入射面の精密決定法を提案する。適当な周期（50 ～ 100 μm 程度）のグレーティング構造を持つ金属あるいは高ドープ半導体ウェハ表面にテラヘルツ波パルスを照射すると、試料表面に局在し、グレーティング溝に垂直な方向に伝播する SPP が励起され、SPP 周波数の電磁波が吸収される（図 2）。

試料表面に対して垂直な電場（p 偏光）しか SPP と結合できないため、吸収される電磁波の偏光は厳密に p 偏光である。これにより p 偏光反射波形には SPP 周波数の振動成分が生じる。

グレーティング試料を表面に垂直な軸のまわりで角度 α だけ回転すると

$$f_{SPP} = \frac{cn}{\lambda_G [1 + \sin \theta_i \cos(\alpha - \eta)]} \quad (1)$$

に従って SPP 周波数 f_{SPP} が変化する。ここで、角度 α は、入射 p 偏光電場を試料表面に射影した方向を $\alpha=0^\circ$ としている。 θ_i は入射角、 λ_G はグレーティング周期、 n は SPP と結合する回折光の次数、 c は真空中の光速である。(1)式から、入射面とグレーティング溝方向が直交した $\alpha=\eta$ で f_{SPP} は極小値を示すことがわかる。 f_{SPP} が極小値をとる α を実験的に求めることで、ずれ角 η を求められる。以上より入射面を精密に決定でき、同時に偏光子及び検光子の角度も決定できる。

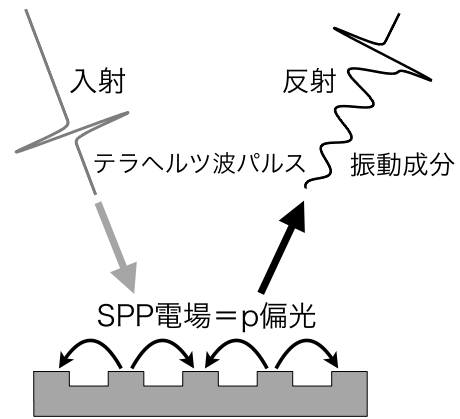


図 2 テラヘルツ波パルスによる SPP 励起の模式図。

4. 研究成果

4-1 THz-TDSE システムの構築

図 3 のような、試料面内回転機構を備えた反射型 THz-TDSE を構築した。

中心波長 800 nm、パルス幅約 100 fs の光パルスを交流バイアス印加ストリップライン型光電動アンテナに照射して得られたテラヘルツ波パルスを、入射角 70°程度で試料に照射した。

反射テラヘルツ波パルスを検光子を通過後に検出用ダイポール型光伝導アンテナに集光した。検出アンテナを高速時間遅延ステージによって時間遅延を与えられたプローブ光パルスによって励起し、時間領域分光法によって、テラヘルツ波パルス電場波形を測定した。テラヘルツ波の偏光子にはワイヤグリッドを用いた。

なお、検出アンテナから取り出された信号は、放射アンテナに供給した交流バイアスに同期して変化する成分のみをロックイン検出した。

4-2 原理実証

SPP を励起するために、図 4 のような銅グレーティングを製作した。材質は無酸素銅、大きさは 20 mm 角、周期は 0.3 mm（幅が 0.15 mm の谷と山の繰り返し）、深さ 0.15 mm であった。加工精度は 1%程度であった。

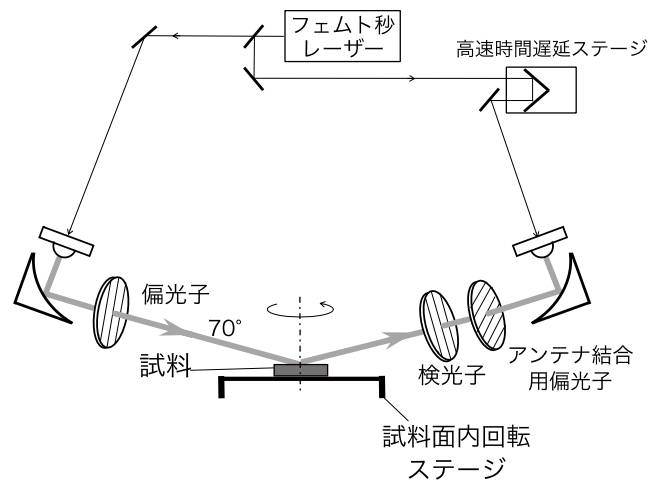


図 3 作製した THz-TDSE 光学系の概略図。

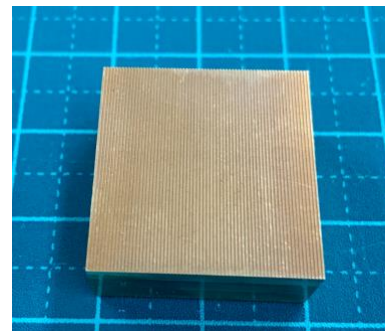


図 4 作製した銅グレーティング。

上記グレーティングに、試料面内方向で回転しながら p 偏光反射率スペクトルを測定した結果を図 5 に示す。なお、これらの反射率スペクトルは、測定波形へのゼロフィリングによるスムージングをしている。

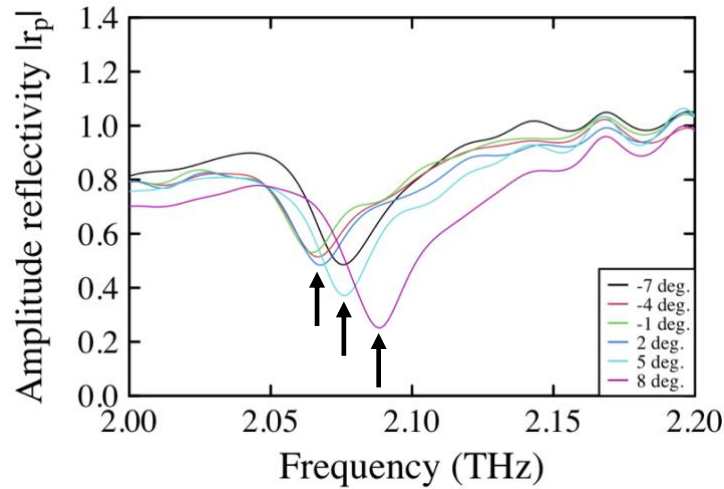


図 5 グレーティング試料 p 偏光反射率スペクトルの試料面内回転角依存性。

グレーティング回折光と結合した SPP が励起されることで、いくつかの周波数で、反射率が極小になった。このうち、4 次回折光の 2 THz 付近の極小に着目する。これは他次数の周波数よりも、極小周波数の試料面内回転角依存性が明確であったためである。

極小周波数の角度依存性を図 6 に示す。曲線はずれ角 η 及び入射角 θ_i をパラメータにして、(1) 式でフィッティングした結果である。得られたパラメータはずれ角 $\eta = -1.500^\circ$ 、入射角 69.345° だった。

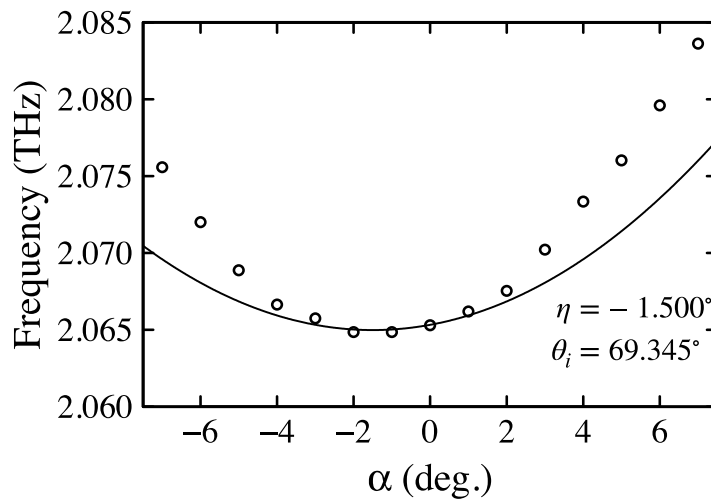


図 6 4 次回折光と結合した SPP 周波数の試料面内回転角依存性とフィット結果。

試料を η だけ回転して、ずれ角を補正したのち、[001]軸が一軸性光学軸である、ルチル型(100)配向 TiO₂ 単結晶の、光学軸方向及びそれと垂直方向の複素屈折率を測定した結果を図 7 に示す。

複素屈折率の虚部（消衰係数）が一部の低周波領域で負になっている。低周波数で消衰係数はゼロに近くなるが、その値を求めるには高い測定精度が必要になる。ところが、入射テラヘルツ波ビームを試料内に収めるためにアパーチャーで直径 2 mm 程度に制限したため、低周波数成分の強度が低下し、測定精度は低下している。低周波数領域での負の消衰係数は、測定精度低下が原因と考えられる。

4-3 別手法との比較

開発した手法の優位性確認のため、次に示す、異なる入射面決定法と比較をした。入射光電場が入射面に垂直・平行な直線偏光が一軸性光学結晶に入射したとき、一般に反射光は楕円偏光になる。ところが、試料結晶の光学軸が①試料面内かつ入射面に平行または直交する場合、または②試料表面に垂直な場合、入射光電場と直交する反射光電場成分がゼロになる（入射光の偏光状態が保持される）ことが知られている。このことを利用して、結晶方位のわかっている一軸性光学結晶を用いることで、入射面を決定できる。

以上の手法により、[001]軸が光学軸である一軸性光学結晶ルチル型二酸化チタン単結晶(100)基板を用いて、入射面の決定を試みた。試料を試料面内で回転させながら、入射テラヘルツ波電場と直交する電場を持つ反射テラヘルツ波を検出した。その成分が完全にゼロになる試料位置で光学軸が入射面と直交あるいは平行となるが、バックグラウンドノイズのため入射面決定精度は数度程度と低い値になった。

これに対して本研究で開発した SPP を用いる方法では、入射面方向の決定精度はおおむね 0.1 度であり、精度の高い方法であることがわかった。

5. 参考文献

- [1] T. Nagashima and M. Hangyo, *Applied Physics Letters* **79**, 3917 (2001).
- [2] N. Matsumoto, T. Fujii, K. Kageyama, H. Takagi, T. Nagashima, and M. Hangyo, *Japanese Journal of Applied Physics* **48**, 09KC11 (2009).
- [3] N. Matsumoto, T. Hosokura, T. Nagashima, and M. Hangyo, *Optics Letters* **36**, 265 (2011).
- [4] K. Yatsugi, N. Matsumoto, T. Nagashima, and M. Hangyo, *Applied Physics Letters* **98**, 212108 (2011).
- [5] T. Nagashima, M. Tani, and M. Hangyo, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* **34**, 740 (2013).
- [6] K. Tachi, S. Asagami, T. Fujii, T. Araki, Y. Nanishi, T. Nagashima, T. Iwamoto, Y. Sato, N. Morita, R. Sugie, and S. Kamiyama, *Physica Status Solidi (B)* **254**, 1600767 (2017).

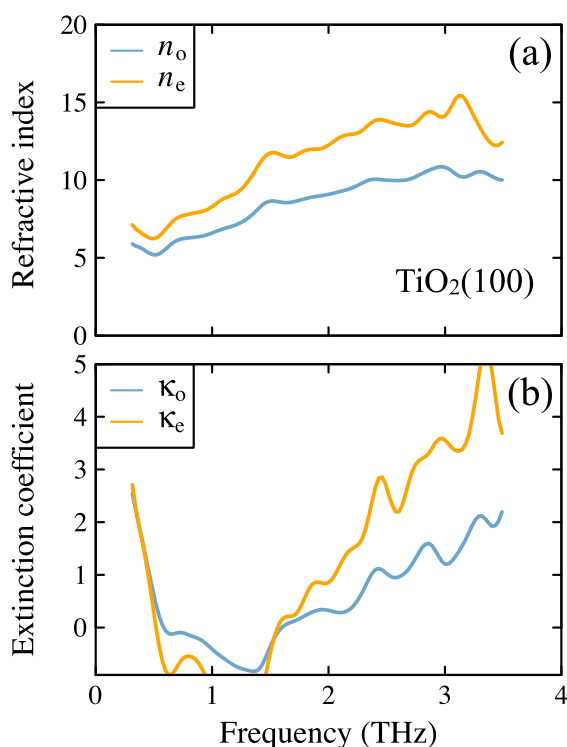


図 7 TiO₂(100)単結晶の複素屈折率の異方性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 H.-H. Huang, T. Nagashima, T. Yonezawa, Y. Matsuo, S. H. Ng, S. Juodkazis, K. Hatanaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Giant Enhancement of THz Wave Emission under Double-Pulse Excitation of Thin Water Flow	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 2031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app10062031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 H. Huang, Y. R. Chau, T. Yonezawa, M. T. Nguyen, S. Zhu, D. Deng, T. Nagashima, K. Hatanaka	4. 巻 49
2. 論文標題 THz Wave Emission from ZnTe Nano-colloidal Aqueous Dispersion Irradiated by Femtosecond Laser	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 598-600
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 H. Huang, T. Nagashima, W. Hsu, S. Juodkazis, and K. Hatanaka	4. 巻 8
2. 論文標題 Dual THz Wave and X-ray Generation from a Water Film under Femtosecond Laser Excitation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 523
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano8070523	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Tachi Kohei, Asagami Shiho, Fujii Takashi, Araki Tsutomu, Nanishi Yasushi, Nagashima Takeshi, Iwamoto Toshiyuki, Sato Yukinori, Morita Naotake, Sugie Ryuichi, Kamiyama Satoshi	4. 巻 254
2. 論文標題 Measurement of the properties of GaN layers using terahertz time-domain spectroscopic ellipsometry	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1600767 ~ 1600767
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201600767	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hsin-hui Huang, Takeshi Nagashima, Saulius Juodkazis, Koji Hatanaka
2. 発表標題 Delay Time-dependent THz wave/X-ray Simultaneous Emission from Water Flow under Focused Femtosecond Double Pulse Excitation Conditions
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細川 誓, 橋田 昌樹, 長島 健, 井上 峻介, 阪部 周二
2. 発表標題 テラヘルツ波誘起表面周期構造の高時間分解観測を目指した高強度テラヘルツ光源の開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Nagashima, A. Irizawa, M. Hashida, A. Higashiya, S. Suga and S. Sakabe
2. 発表標題 In situ Observation of LIPSS Formation on Si Wafers under THz-FEL Irradiation
3. 学会等名 2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森野 健太, 藤井 高志, 毛利 真一郎, 荒木 努, 名西 やすし, 長島 健, 岩本 敏志, 佐藤 幸徳
2. 発表標題 THzエリプソメトリーによるInN薄膜の電気特性評価
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----