

高強度テラヘルツ波が拓く新しい物性科学

田中耕一郎

京都大学 物質-細胞統合システム拠点, CREST (JST)

New aspects of solid state physics opened by the intense terahertz wave

Koichiro Tanaka

iCeMS, Kyoto University and CREST(JST)

We present a review of the recent progress in the intense terahertz pulse generation and application to the terahertz nonlinear spectroscopy in solids. Especially we pay special attention to large amplitude oscillation of the soft optical phonon mode and hot carrier generation with carrier multiplication process in semiconductors.

1. はじめに

テラヘルツ (THz) 領域の光は、波長が「電波」と「光」の境界に位置し、これまで発生・制御・検出が困難であった¹⁾。それが、超短パルス光技術を基礎にした THz 光パルスの発生・検出技術の開発をきっかけとして、現在目覚ましい発展をとげている²⁾。なかでも、フェムト秒レーザーをもちいた THz 光発生と検出法は、高い S/N とダイナミックレンジを有する測定手法である「時間領域分光 (Time-Domain Spectroscopy: TDS)」と相俟って、多くの研究者に採用されている³⁾。THz-TDS をもちいると、これまで技術的に難しかった THz 領域の物性、特に複素誘電率や複素透磁率を決定できる。THz 領域には、分子の回転スペクトル、巨大分子の振動モード、強誘電体等のソフトモード、超伝導ギャップ、半導体中の励起子の束縛エネルギーなどといった数々の励起モードが存在することから、THz-TDS はこれらの励起モードの研究に欠かすことのできない手法となっている。以上の話はいわゆる線型応答の内容であるが、最近 1 MV/cm に達するようなピーク電場を有する THz パルスが生成可能となり、物質の THz 領域の光学非線形性が次々と明らかになってきている⁴⁻⁷⁾。本稿で

は、このような高強度の THz 光の発生法を解説するとともに、最近の非線形分光の結果を紹介する。

2. 高強度 THz 光発生 of 進展

THz 領域の非線形分光に関しては 2000 年までは目立った進展はなかった⁸⁾。これは偏に高強度の THz 光源が存在しなかったからである。しかし、現在では 1 MV/cm を超える電場強度の THz 光の発生と検出が、相対論的電子ビームによる制動放⁹⁾や高出力フェムト秒レーザーによる光整流効果 (OR)¹⁰⁾、パラメトリック波長変換 (OPA) / 差周波発生 (DFG) などの方法により可能になってきた。OPA/DFG の場合は、積極的に 2 つの中心周波数のパルス (もしくは CW) 光源を用意し、差周波を取る。それに対し、OR の場合はパルス光によって DC 電場を発生させるので、発生された電場は DC ではなくパルス包絡関数の 2 回微分で与えられる時間波形をもつ。したがって、発生された THz 光のスペクトルは励起レーザーのスペクトル帯域に制限を受けることになる。励起レーザーのパルス自身の差周波発生と考えても良い。GaSe 結晶を用いた OPA/DFG は高強度 THz 光を $15\text{-}75 \text{ THz}$ の領域で発生できるので、非線形光学の観点から大いに注目されている¹¹⁾。実際、数

サイクルの THz 光であれば、100MV/cm¹²⁾、単一サイクルであれば 10 MV/cm¹³⁾の電場強度が報告されている。

3 THz 以下の周波数領域の場合では、光整流効果(OR)が最も良く使われている発生方法である。位相整合条件の点で ZnTe 結晶が最も良く用いられている。Blanchard らは、30mJ/パルスのパルスエネルギーを持つ超短パルス光を大口径で ZnTe 結晶に照射し、最大電場振幅が 100kV/cm のテラヘルツパルス (約 1.5 μJ/パルス) の発生に成功している。このときのエネルギー変換効率は 10⁻⁴程度である¹⁴⁾。しかし、次節で詳しく述べるように、最近ニオブ酸リチウム(LiNbO₃)結晶と波面傾斜法をもちいた方法でそれを上回る効率で THz 光発生が可能になり、多いに注目を浴びている^{10), 15)-23)}。LiNbO₃ 結晶は非線形感受率が高いにも関わらず同軸配置の位相整合条件を満たさないためにチェレンコフ光放射が起きていた。チェレンコフ光放射によって得られる THz 光はコーン状に四方八方に伝搬するためにまったく集光することができないという問題があった。しかし、Hebling 等が 10 フェムト秒以下の短パルス分光で使われていたパルス面傾斜法を LiNbO₃ におけるチェレンコフ発生に適用するという画期的な方法を編み出し、単一方向に伝搬する THz 光発生が可能になった¹⁶⁾。発生効率で 0.1% 以上、パルス強度では 10 μJ 以上¹⁰⁾、電場強度では 1MV/cm 以上¹⁵⁾の THz 光発生が達成されている。Fig. 1 に我々の研究室での発生例を示す¹⁵⁾。ほぼ 1 回の振動で終了し、+側の振幅の方が非対称に大きい時間波形が得られている。また、挿入図にあるように、回折限界に近い集光スポットが得られている。この THz 光発生に関しては、他の文献に詳しく紹介されているので、ここでは省く^{24), 25), 26)}。

最近、OPA/DFG と LiNbO₃ をもちいたパルス面傾斜法の中間の周波数帯で高強度

THz 光発生を発生することが可能な、レーザーガスプラズマをもちいた発生法も盛んに研究されている²⁷⁾。ガスプラズマ用の気体としてはアルゴン、キセノンなどの希ガスや窒素などの分子気体が研究されている。実験室内の「空気」でも希ガスに比べて遜色のない強度の発生が可能である。これにより、1-20THz の広帯域の領域で 100kV/cm のピーク電場値を得ることができる。

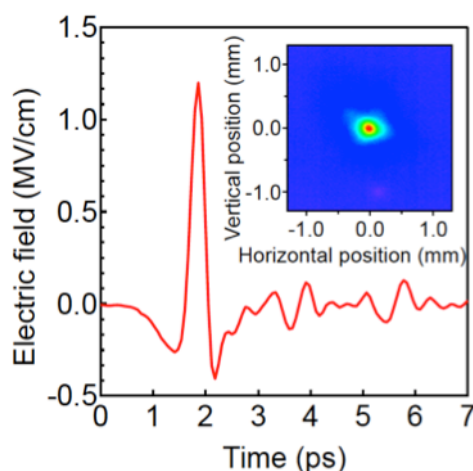


Fig. 1: Time profile of the electric field of the THz pulse generated by tilted wave-front technique with Ti: sapphire regenerative amplifier (4 mJ, 100 fs). The inset shows THz intensity image measured at the focused point.¹⁵⁾

最近、レンセラー工科大学の Zhang グループによって、レーザーガスプラズマを THz 光発生ばかりでなく THz 光検出に対しても適用する方法が編み出された。air-biased-coherent-detection (ABCD) と呼ばれるこの手法の素晴らしい点は、検出にも「空気」を使えることである^{28), 29)}。非線形結晶の場合は、結晶の光学フォノン吸収が高周波側に制限を加えているが、ガスの場合はそのような制限はなく、非常にフラットで分散のない良質な広帯域 THz-TDS が可能になっている。

3. 固体におけるテラヘルツ非線形分光

ここでは、高強度 THz 光と固体との相互

作用の結果あらわれる THz 非線形光学効果を紹介する。前節までで見てきたように、100kV/cm ~ 1 MV/cm の電場強度の THz 光がテーブルトップのシステムで現実のものとなっている。この電場強度は半導体デバイス中の内部電場強度 (10 ~ 50 kV/cm) や空気の絶縁破壊電場強度 (35 kV/cm) よりはるかに大きいし、固体そのものの絶縁破壊電場強度 (300 ~ 600 kV/cm) と同程度である。これらの場合は直流電場 (DC) が想定されているのに対し、THz 光は周期が 1 ピコ秒程度の交流電場 (AC) であることが異なる。その意味で、Fig. 1 に示したような THz 光は、ピコ秒以下の非常に短い時間だけ半導体に電場をかけることのできるゲートパルスであると言える。半導体中の典型的な電子の運動量緩和時間が 10 ~ 100 フェムト秒、エネルギー緩和を担う光学フォノンとの電子—格子相互作用時間が 100 フェムト秒であることを考えると、光でホットキャリアを生成しそれが動的に相関を失っていく核心的な時間領域にだけ電場することが可能となる。また、フォノンのような振動モードとの間の共鳴を考えると、コヒーレントに振動子を駆動し、大振幅の振動モードを誘起させることが可能となる。

3-1. ソフト光学フォノンの強制振動

BaTiO₃ に代表される強誘電性ペロブスカイト結晶はソフト光学フォノンモード (TO フォノンモード) を有し、その振動数は温度の低下とともに減少する。振動数の減少は静的誘電率の増大を招き、ある温度で強誘電相転移が誘起されることとなる。このような温度変化は、もともとの TO フォノンモードが鍋底のような非調和ポテンシャルを有することに起因する。もし、外場 (ここでは交流電場) が小さく、強制振動による振動振幅が、温度ゆらぎによる振幅

$\sqrt{\langle Q^2 \rangle}$ より小さい場合には、振動数が一定の線形応答が見えるはずである。一方、強制振動による振動振幅が温度ゆらぎによる振幅 $\sqrt{\langle Q^2 \rangle}$ を凌駕すると、運動の振動数は高くなり、外場の大きさによって運動が変わる非線形応答が期待される。

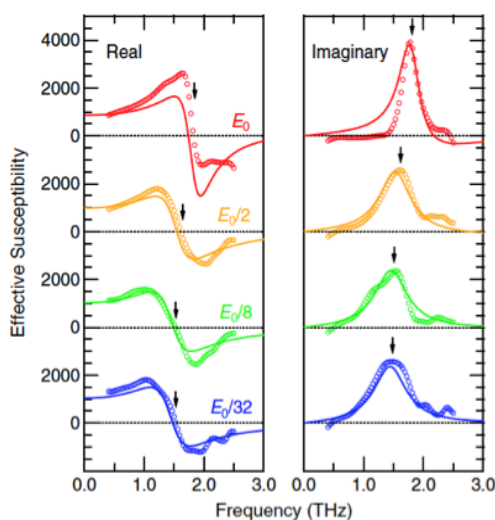


Fig. 2: Real and imaginary parts of effective susceptibility. E_0 is equal to 80 kV/cm. Lines indicate the corresponding calculation using the classical anharmonic oscillator model with quartic anharmonicity and nonlinear dephasing. Arrows indicate zero-crossings and peaks of real and imaginary parts, respectively, which correspond approximately to the resonant frequencies.³⁰⁾

以下では、上のようなコンセプトで量子常誘電体として知られるチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) の薄膜結晶でおこなった実験を示す。Fig. 2 に、薄膜結晶を透過した電場波形をフーリエ変換し、それを印可したテラヘルツ電場波形で割り算して得られた有効感受率の実部と虚部を示す³⁰⁾。明らかに、印可電場強度の増大とともに振幅数が高周波側にシフトしていることがわかる。これは高強度のテラヘルツ電場印可により大振幅の運動が誘起され、それにより運動の振動数が高くなったことをあらわしている。最大電場強度におけるソフトモードの振幅は強誘電転移に必要な原子変位の 10 分の 1 程度と見積もられている。今後、更なるテラヘルツ電場強度の増大により、

相転移を誘起することも可能になると考えられる。たとえば、強誘電転移以下の温度において同様な実験を誘起することで、強誘電相の融解やドメイン反転などの劇的な効果が観測される可能性がある。同様な非調和性の観測はアミノ酸結晶のような有機物でも観測された³¹⁾。

3-2. ホットキャリアダイナミクス

半導体における強電場下でのキャリアダイナミクスを支配する現象に衝突イオン化 (impact ionization) がある。Fig. 3 に示すように、衝突イオン化がおきるとキャリア数が劇的に増幅されることから、太陽電池の増感過程などの応用が期待される。Markeltz 等は FEL からの高強度 THz 光をも



Fig. 3: The sketch visualizes the impact ionization process, where an electron loses its kinetic energy and an electron-hole pair is created simultaneously. A significant number of electron-hole pairs are generated by a series of impact ionizations.

ちいて、InAs/AlSb ヘテロ構造においてキャリア増幅が起きることを示した³²⁾。電場強度依存性から 3.7 ~ 8.9 kV/cm (周波数帯: 0.3 - 0.66 THz) で閾值的にキャリアが増加するのを明らかにしている。Wen 等はいわゆる z-scan 法でアンドープの InSb における衝突イオン化を調べた³³⁾。レーザーガスプラズマによって生成した ~30 kV/cm のピーク強度をもつ THz 光を集光することにより、自己位相変調が生じることを見いだしている。このような状況下で、THz-TDS を時間分解で行うことにより、自由キャリアの密度が増加していることを明らかにした。最近、InSb においてキャリア増幅過程が Hoffman 等によって報

告されている³⁴⁾。彼らは、パルス面傾斜法によって LN 結晶から 100 kV/cm 以上の高強度 THz 光を発生し、その照射下でのキャリアの応答をポンププローブ法により調べた。その結果、THz 電場によるキャリアの加熱と衝突イオン化を見いだしている。生成された自由キャリアの密度は 10^{16} cm^{-3} を超えており、初期キャリア密度の実に 7 倍のキャリアが生成されたことになる。同様のキャリア増幅過程は単層カーボンナノチューブにおいても観測されている³⁵⁾。これらの研究は、1 ピコ秒という短い時間間に伝導帯の電子がバンドギャップを超える運動エネルギーを持つ状態まで加速可能であることを意味している。

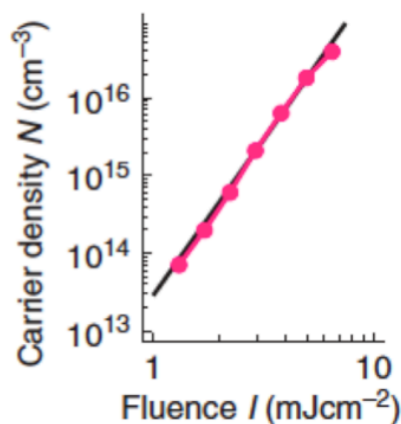


Fig. 4: Terahertz pulse excitation intensity dependence of peak luminescence intensity (magenta closed circles). The eye guide (black solid line) corresponds to a fourth-power-law intensity dependence.³⁶⁾

最近、我々の研究室において 1 MV/cm を超える電場強度の THz 光を用いることで、GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 多重量子井戸において 3 桁以上のキャリア増幅過程が確認された³⁶⁾。これは THz 光照射だけで GaAs 多重量子井戸の励起子発光 (1.55eV) が観測されたことから確認された。この発光は可視光パルス励起によって観測したものと一致し、同様の温度変化を示す。ことから、バンドギャップの 380 分の 1 の光子エネルギーしかもたない THz 光パルス照射によって、電子-正孔対の生成がお

き、励起子発光が生じたことを示唆している。Fig. 4 に示すように、励起子発光は 0.45 MV/cm の電場強度以上で急激に出現し、それより高電場では、電場強度の 8 乗で増加することがわかった。可視光励起での発光強度との比較から縦軸をキャリア密度に換算している。これから、電場を約3倍に増加させただけで3桁にもおよぶキャリア増幅が生じたことがわかる。これは、最大 THz 光印可の場合に、Fig. 3 に示すような衝突イオン化過程が10回ほどおきたと考えると理解できる。この結果は、高電場化でのホットキャリアの非平衡ダイナミクスという観点で面白い。今後、テラヘルツ領域で動作する増幅器を考える場合の一つの指針となることが期待される。また、THz 光でゲート動作するアバランシェフォトダイオードや高効率の単一光子計測に展開していく可能性がある。

3-3. テラヘルツ光による可視光制御

グラフェンは高い透明度と移動度で次世代の透明電極や高周波デバイスとして期待されている。我々は、CVD成長させた単層グラフェンに対して、ピーク電場 300 kV/cm、パルス幅 200 fs のほぼ半サイクルのテラヘルツ光を照射したときに、可視域に大きな吸収減少、すなわち透明化が生じることを見いだした。

Fig. 5 に 800 nm 波長の光をプローブ光として用いた場合の結果を示す。15%以上の大きな吸収変化が生じ、1 ピコ秒以内に回復することがわかる。これは、テラヘルツ電場によって可視光が超高速に変調されたことを意味する。この結果を説明するために、テラヘルツ電場加速、フォノン散乱、キャリア・キャリア散乱を取り込んだボルツマン方程式の解析をおこなった。その結果、数倍程度のキャリア増幅がなければ、実験を説明できないことがわかった³⁷⁾。このメカニズムの一つとして、CVD成長させたグラフェンが有する構造乱れが、衝突イオン化を促進していることが

考えられる。増幅のメカニズムとして、ゼータトンネリング過程を主張するグループもあり、最終的な結論は詳細なテラヘルツ非線形分光の実験が必要である。

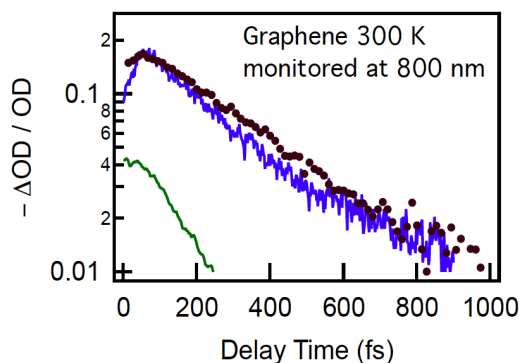


Fig. 5: Time-development of differential optical density induced by single-cycle THz pulse with peak electric field of 300 kV/cm. Experimental data is shown by dots. Simulation results are shown by blue and green lines: with and without impact ionization and Auger recombination, respectively³⁷⁾.

4. まとめと謝辞

本稿では、最近進展著しい高強度THzパルスの発生法の現状とそれをもちいた強誘電性結晶と半導体における非線形光学応答の例を紹介した。THz周波数帯の非線形光学や分光研究はここ数年で急激に立ち上がってきた研究領域であり、高強度テラヘルツ光照射による光誘起相転移³⁸⁾やテラヘルツ領域の2次元分光によるバンド間コヒーレンスの観測など³⁹⁾、ここでは紹介しきれなかった結果が多数報告されている。本稿がこの分野に興味を抱き、今後参画して来られる研究者の一助となれば幸いである。

ここで紹介した結果は土井厚志氏（オリンパス株式会社）とブランチャード・フランソア博士（京都大学）、廣理英基助教（京都大学）、永井正也助教（現大阪大学准教授）、片山郁文准教授（横浜国立大）、角屋豊教授（広島大学）大学院生の谷峻太郎氏と篠北

啓介氏との共同研究でおこなった。また、本研究は文部科学省の科学研究費補助金（学術創成（18GS0208）、新学術領域研究（20104007）、基盤研究A（23244065））の補助を受けている。ここに感謝する。

参考文献

- [1] 本稿では「テラヘルツ領域」もしくは THz 光を 0.3 THz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) から 30 THz の周波数の光とする。これは波長でいうとほぼ 1 mm から $10 \mu\text{m}$ に対応する。
- [2] M. Tonouchi, *Nat. Photonics*, vol. 1, 97-105 (2007).
- [3] Yun-Shik Lee, “Principles of Terahertz Science and Technology”, Springer (2009).
- [4] A. Dienst, M. C. Hoffmann, D. Fausti, J. C. Petersen, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi and A. Cavalleri, *Nature Photonics*, **5**, 485-488 (2011).
- [5] Koichiro Tanaka, Hideki Hirori, and Masaya Nagai, *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, **1**, 301 - 312 (2011).
- [6] T. Suzuki and R. Shimano, *Phys. Rev. B* **83**, 085207 (2011).
- [7] K. Yoshioka, E. Chae, and M. Kuwata-Gonokami, *Nature Communications*, **2**, 328 (2011).
- [8] F. Keilmann, *Infrared Physics*, vol. 31, 373-380 (1991).
- [9] G. L. Carr, M. C. Martin, W. R. McKinney, K. Jordan, G. R. Neil, and G. P. Williams, *Nature*, vol. 420, 153-156 (2002).
- [10] K. -L. Yeh, M. C. Hoffmann, J. Hebling, and K. A. Nelson, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 171121 (2007).
- [11] K. Reimann, R. P. Smith, A. M. Weiner, T. Elsaesser, and M. Woerner, *Opt. Lett.*, **28**, 471-473 (2003).
- [12] A. Sell, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Opt. Lett.*, **33**, 2767-2769 (2008).
- [13] F. Junginger, A. Sell, O. Schubert, B. Mayer, D. Brida, M. Marangoni, G. Cerullo, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Opt. Lett.*, **35**, 2645-2647 (2010).
- [14] F. Blanchard, L. Razzari, H.C. Bandulet, G. Sharma, R. Morandotti, J. C. Kieffer, T. Ozaki, M. Reid, H. F. Tiedje, H. K. Haugen, and F. A. Hegmann, *Opt. Express* **15**, 13212-13220 (2007).
- [15] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 091106 (2011).
- [16] J. Hebling, G. Almási, I. Z. Kozma, and J. Kuhl, *Opt. Express*, **10**, 1161-1166 (2002).
- [17] G. Stepanov, J. Kuhl, I. Z. Kozma, E. Riedle, G. Almási and J. Hebling, *Opt. Express*, **13**, 5762-5768 (2005).
- [18] M. C. Hoffmann, K.-L. Yeh, J. Hebling and K. A. Nelson, *Opt. Express*, **15**, 11706-11713 (2007).
- [19] J. Hebling, K.-L. Yeh, M. C. Hoffmann, B. Bartal, and K. A. Nelson, *J. Opt. Soc. Am. B*, **25**, B6-B19 (2008).
- [20] J. Hebling, K.-L. Yeh, K.A. Nelson, and M.C. Hoffmann, *IEEE J. Quantum Electron.* **14**, 345-353 (2008).
- [21] M. Nagai, M. Jewariya, Y. Ichikawa, H. Ohtake, T. Sugiura, Y. Uehara, and K. Tanaka, *Opt. Express*, **17**, 11543-11549 (2009).
- [22] M. Jewariya, M. Nagai, and K. Tanaka, *J. Opt. Soc. Am. B*, **26**, A101-A106 (2009).
- [23] J. A. Fülöp, L. Pálfalvi, G. Almási, and J. Hebling, *Opt. Express*, **18**, 12311-12327 (2010).
- [24] M. C. Hoffmann and J. A. Fülöp, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, 083001 (2011).
- [25] 田中耕一郎、廣理英基、“高強度テラヘルツ光による非線形光学現象”, *固体物理* **46**, 129-137 (2011).
- [26] 廣理英基、田中耕一郎、“高強度テラヘルツパルスで誘起する非線形光学現象”, *応用物理* **81**, 0291-0297 (2012).
- [27] H G Roskos, M D Thomson, M Kreß, T Löffler, *Laser Photonics Review* **1**, 349-368 (2007).
- [28] J. Dai, X. Xie and X.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 103903 (2006).
- [29] N. Karpowicz and X.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 093001 (2009).
- [30] I. Katayama, H. Aoki, J. Takeda, H. Shimosato, M. Ashida, R. Kinjo, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Nagai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 097401 (2012).
- [31] M. Jewariya, M. Nagai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 203003 (2010).
- [32] A. G. Markelz, N. G. Asmar, B. Brar, and E. G. Gwinn, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3795-3797 (1996).
- [33] H. Wen, M. Wiczler, and A. M. Lindenberg, *Phys. Rev. B*, **78**, 125203 (2008).
- [34] M. C. Hoffmann, J. Hebling, H. Y. Hwang, K.-L. Yeh, and K. A. Nelson, *Phys. Rev. B*, **79**, 161201(R), (2009).
- [35] S. Watanabe, N. Minami, and R. Shimano, *Opt. Express*, **19**, 1528-1538, 2011.
- [36] H. Hirori, K. Shinokita, M. Shirai, S. Tani, Y. Kadoya, K. Tanaka, *Nature Communications*, **2**, 594 (2011).
- [37] S. Tani, F. Blanchard, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 166603 (2012).
- [38] Mengkun Liu, Harold Y Hwang, Hu Tao, Andrew C Strikwerda, Kebin Fan, George R Keiser, Aaron J Sternbach, Kevin G West, Salinporn Kittiwatanakul, Jiwei Lu, Stuart A Wolf, Fiorenzo G Omenetto, Xin Zhang, Keith A Nelson, and Richard D Averitt, *Nature* **487**, 345-348 (2012).
- [39] F. Junginger, B. Mayer, C. Schmidt, O. Schubert, S. Mahrlein, A. Leitenstorfer, R. Huber, and A. Pashkin, *PRL* **109**, 147403 (2012).