



Title	半導体及び超伝導体のフェムト秒電磁・光応答に関する研究
Author(s)	菜嶋, 茂喜
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/146">https://hdl.handle.net/11094/146</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

半導体及び超伝導体のフェムト秒  
電磁・光応答に関する研究

**Investigation on Femtosecond Electromagnetic and Optical  
Response of Semiconductors and Superconductors**

2001

菜嶋 茂喜

**Shigeki NASHIMA**

大阪大学 大学院 工学研究科  
応用物理学専攻

**Department of Applied Physics**

**Graduate School of Engineering**

**Osaka University**

# 目次

<b>1 序論</b> .....	<b>1</b>
参考文献 .....	4
<b>2 透過型テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDTS) システムの構築と評価</b> .....	<b>5</b>
2-1 緒言 .....	5
2-2 THz-TDTS システム .....	5
2-2-1 フェムト秒パルスレーザー .....	5
2-2-2 放射素子, 及び, 検出素子 .....	8
2-2-3 測定システム .....	15
2-3 測定原理 .....	16
2-3-1 光学定数の導出 .....	16
2-3-2 試料厚さの決定 .....	18
2-4 THz-TDTS システムの周波数分解能, 及び, 測定精度 .....	20
2-5 THz-TDTS と他の分光法の比較 .....	21
2-6 ファイバーレーザーを用いたコンパクト型 THz-TDTS システムの試作と評価 .....	22
2-7 結言 .....	26
参考文献 .....	26
<b>3 THz-TDTS の半導体物性評価への応用</b> .....	<b>29</b>
3-1 緒言 .....	29
3-2 常温での n 型シリコン (Si) の電磁応答 .....	29
3-3 低温での n 型 Si の電磁応答 .....	31
3-3-1 低温での n 型 Si の電磁応答 .....	31
3-3-2 Drude モデルによる解析 .....	33
3-3-3 Drude モデルとの整合性について .....	34
3-4 半導体薄膜評価への応用 .....	36
3-4-1 薄膜試料の解析方法 .....	36
3-4-2 半導体薄膜の電磁応答シミュレーション .....	39
3-4-3 GaN 薄膜, 及び, ITO 薄膜の電磁応答 .....	40
3-5 結言 .....	45
参考文献 .....	46

<b>4 THz-TDTS による DAST 結晶からの THz 波放射特性の評価</b> .....	<b>47</b>
4-1 緒言 .....	47
4-2 差周波混合発生による DAST からの THz 波放射 .....	47
4-3 DAST の電磁応答 .....	49
4-4 電磁応答から予想される DAST からの THz 波放射特性 .....	50
4-5 結言 .....	52
参考文献 .....	52
<b>5 反射型テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDRS) システムの構築</b> .....	<b>55</b>
5-1 緒言 .....	55
5-2 測定原理, 及び, 解析方法 .....	55
5-3 測定システム .....	56
5-4 測定手法の改善 .....	57
5-4-1 試料位置の反射率, 及び, 位相差への影響 .....	57
5-4-2 張り合わせ試料の測定による位相差の補正 .....	58
5-5 高ドープ Si ウエハの測定 .....	59
5-6 結言 .....	61
参考文献 .....	62
<b>6 <math>Y_{0.7}Pr_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}</math> (YPBCO) 薄膜のフェムト秒光応答</b> .....	<b>63</b>
6-1 緒言 .....	63
6-2 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 系酸化物超伝導体 (YBCO 系) の物性 .....	63
6-2-1 YBCO 系の結晶構造 .....	63
6-2-2 YBCO 系の電子状態 .....	64
6-2-3 YBCO 系の元素置換効果 .....	67
6-3 YPBCO の時間分解過渡的反射率変化 .....	68
6-3-1 YBCO 系の非平衡超伝導状態 .....	68
6-3-2 時間分解過渡的反射率変化測定システム .....	69
6-3-3 過渡的反射率変化の温度依存性 .....	69
6-3-4 YPBCO の時間分解過渡的反射率変化の考察 .....	73
6-4 YPBCO からの THz 波放射 .....	76
6-4-1 YBCO からの THz 波放射の機構 .....	76
6-4-2 THz 波放射, 及び, 検出システム .....	78
6-4-3 YPBCO からの THz 波放射の特性 .....	78
6-4-4 YPBCO と YBCO の比較 .....	83

6-4-5 YPBCO の THz 波マッピング .....	84
6-5 結言 .....	87
参考文献 .....	88
<b>7 イオンビーム照射により平坦化処理された YBCO 薄膜のフェムト秒光応答 よる評価 .....</b>	<b>91</b>
7-1 緒言 .....	91
7-2 YBCO 薄膜の表面状態 .....	91
7-3 YBCO 薄膜への Ar イオンビーム照射 .....	92
7-3-1 YBCO 薄膜の Ar イオンビーム照射によるエッチング特性 .....	92
7-3-2 原子間力顕微鏡 (AFM) による薄膜表面の観察 .....	94
7-4 エッチング処理された YBCO 薄膜表面の光学特性 .....	96
7-4-1 エッチング処理された YBCO 薄膜の時間分解過渡的反射率変化 .....	96
7-4-2 Raman 分光, 近赤外～紫外域の反射測定, 及び, $T_C$ 測定による評価 .....	97
7-4-3 Ar イオンビーム照射による YBCO 薄膜の光学特性変化の考察 .....	98
7-5 結言 .....	99
参考文献 .....	100
<b>8 総括 .....</b>	<b>101</b>
<b>謝辞 .....</b>	<b>104</b>
<b>発表論文リスト .....</b>	<b>106</b>
<b>付録 .....</b>	<b>109</b>
A 電磁波と物質の相互作用 .....	109
B Drude モデル .....	111
C n 型 Si のキャリア密度と移動度の温度変化 .....	113

## 1 序論

光(電磁波)の反射や透過または散乱などの現象は、光と物質の相互作用があつて初めて起こる現象である。従つて光学応答(電磁応答を含む)を調べることによって、相互作用を起こした物質中の素励起の種類や相互作用の機構を探ることができ、また、素励起のエネルギー分布やその生成の原因などを追求することができる。その光源としてしばしば用いられるレーザーは、今や日常生活でも容易に入手できる程に技術開発の進歩は著しい。1960年のレーザーの発振以来、多様なニーズに応じて様々な種類のレーザーが開発される様になり、瞬時的に光を発生させるパルスレーザーもまた急速に発展してきた中の一つである。そのパルス幅は、固体レーザーや色素レーザー技術の発展によりピコ秒( $1\text{ ps}=10^{-12}\text{ s}$ )領域を経てフェムト秒( $1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$ )領域に到達している。現在では4.7 fsのパルス幅を有するパルスレーザーの報告もある[1]。

このフェムト秒レーザーの出現によって急激に発展しつつある分野としてテラヘルツ波工学がある。テラヘルツ波( $1\text{ THz}=10^{12}\text{ Hz}$ , 以後 THz 波と記す)とは、波長にして3 mm から30  $\mu\text{m}$ , 周波数にして100 GHz から10 THz の電磁波のことを指す。この領域は、ちょうど電波領域と光領域の間に位置する領域であり、ミリ波領域の技術の拡張、或いは遠赤外領域の技術の拡張として THz 領域の研究が取り組まれてきた。しかしながら、電波領域や光領域の研究が社会のニーズに応える形で発展を遂げてきたのに対して、テラヘルツ領域は適当な光源と検出素子が少なかった為に技術面や応用面の研究開発は取り残されてきた。前者の電波領域からのアプローチでは、主な光源に Gunn ダイオード発振器、及び、その通倍波、或いは、後進行波管などの電子管が用いられていたが、微細加工技術の精度の問題や供給系の損失の問題、そして、安定性や出力の問題があった。一方、後者の遠赤外領域からのアプローチでは、高圧水銀灯が主要な光源として用いられていたが、THz 領域になると光源の強度が著しく低下し、測定に必要な光源強度を確保するのは容易ではなかった。より強力な光源となると、自由電子レーザーの様な非常に大規模な装置となり、利用者が制限されていた。また、検出素子として主に使用されていたボロメーターは、その検出原理が電磁波エネルギーの熱変換である為に常温での検出は熱雑音が大き過ぎて、通常は液体ヘリウム等を用いて極低温にする必要があった。

この様なテラヘルツ波工学の歴史の中で、1984年に Auston らは半導体アンテナ素子をフェムト秒レーザーパルスで励起すると THz 波が放射されることを報告した。この手法は、光工学と電波工学の融合型ともいふべき手法であり、THz 波の電場振幅の時間変化を観測することを可能にした。これ以後のテラヘルツ波工学は急速に発展し、フェムト秒レーザーパルス励起による THz 波放射材料として様々な固体材料やデバイスが報告されるようになった[2-10]。Auston らの方法では、THz 波の時間領域での測定が可能で、振幅情報とともに波の位相情報が得られる。この2つの情報を用いた分光法がテラヘルツ時間領域分光法(THz-Time Domain Spectroscopy, 以後 THz-TDS と記す)であり、試料の屈折率を複素成分まで直接求めることができる。THz-TDS では、THz 波の伝搬経路に試料を配置し、配置する前後の THz 波の時間波形を測定し、両者のフーリエスペクト

ルを比較することで、その周波数の試料の透過率(反射率)と位相差を求めることができる。しかも、THz 波光源はミリ波領域から数 THz までを有する電磁波パルスであるので広帯域の透過率(反射率)と位相差を求めることができ、これらから数 THz までの複素屈折率を一度に求めることができる。従来のフーリエ分光法が複素屈折率を求める為に原理的にはマイクロ波~紫外領域にまで及ぶ広範囲の測定が必要であり、これらの複素屈折率が所謂 Kramers-Kronig 変換(以後 K-K 変換と記す)から間接的に導出されたのに対し、THz-TDS は光学定数を直接導出することができる革新的な分光法である。THz 領域には、半導体自由キャリアの吸収やプラズマ振動、半導体超格子のブロッホ振動、及び、誘電体のソフトフォノン等の様々な低エネルギー励起状態が存在し、THz-TDS はそれらを調べる為の非常に有効な手段である。また、THz 領域の分光システムを開発し、各種材料の基礎物性を調べておくことは、今後需要が急増すると予想されるこの領域の材料開発のためにも必要不可欠である。

また、テラヘルツ波工学とは別にフェムト秒レーザーの出現によって発展した研究に超高速光応答の研究がある。フェムト秒レーザー励起による超高速光応答は、光励起後の物質の過渡的な物性変化を反映しており、その機構から物性を調べることができる。一般にフェムト秒領域の光応答を調べる方法としては、レーザー光を 2 つの光(ポンプ光とプローブ光)に分け、ポンプ光で励起後の物質の状態変化を時間遅延を与えられたプローブ光で知る、所謂ポンプ・プローブ分光法がある。対象とする物質は、半導体をはじめ金属等様々であり、高温超伝導体を試料としたポンプ・プローブ分光法による超高速光応答の研究も精力的に行われている[11-16]。光パルスによって誘起された高温超伝導体の非平衡超伝導状態の緩和過程は超伝導状態と常伝導状態で大きく異なり、相転移付近の温度領域で大きく変化することから、超伝導物性を強く反映していると云われている。また、先に述べたフェムト秒レーザー励起による THz 波放射測定も、その放射機構が超高速光応答に由来していることから、超高速緩和に関連した物性を調べることができる。高温超伝導体である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (以後 YBCO と記す)アンテナ素子からも THz 波の放射が報告されており、その放射機構は超伝導輸送電流を担うクーパー対が光励起により崩壊され、緩和する過程で説明されている。このことから、その放射特性は超伝導電子物性に密接に関連し、時間波形は準粒子の緩和過程を反映したものとなる。従来の光学測定が、主として光の強度情報の測定から光と平衡状態にある物質の相互作用を調べる手法であったのに対して、超高速光応答の測定は光と非平衡状態にある物質の相互作用を時間領域で調べることができる手法であり、これまでの光学測定では得られない新たな情報を与える可能性がある。

本研究では、フェムト秒レーザーを用いた物性研究の有用性を調べることを目的に、フェムト秒レーザーを利用して放射された THz 波を光源とする THz-TDS システムを構築し、THz-TDS システムの性能を調べるとともに、半導体や誘電体における THz 領域の電磁応答測定の有用性を調べた。また、フェムト秒レーザーを用いて YBCO 系酸化物超伝導体の時間分解過渡的反射率変化測定や THz 波放射測定を行い、超高速光応答の面からこの物質の物性を調べた。さらに、超高速光応答の測定方法を処理プロセス中の YBCO 薄膜の特性評価へ応用することを試みた。

本論文は 8 章から構成され、その内容は以下の通りである。

第 1 章では、これまでの電磁波、及び、光を用いた物性研究の背景について述べ、本研究の目的と位置付けを明らかにする。

第 2 章では、構築した透過型の THz-TDS (THz-Time Domain Transmission Spectroscopy, 以後 THz-TDTS と記す) システムについて述べる。はじめにシステムの構成要素である放射素子や検出素子の特性を調べた結果を報告し、次に測定原理や他の分光法との比較について述べる。そして、従来使用されている比較的大型のモード同期 Ti:sapphire レーザーに代わって、より小型のファイバーレーザーを用いて試作したコンパクト型 THz-TDTS システムの性能を、抵抗率の異なる n 型シリコンウエハの測定結果を Drude モデルで解析して求めたキャリア密度から評価する。

第 3 章では、構築した透過型テラヘルツ時間領域分光システムの物性評価への応用として、n 型シリコンにおける電磁応答の温度変化を測定し、Drude モデルで解析した結果と、抵抗率や Hall 移動度と比較し、低温での Drude モデルとの整合性について考察する。さらに、半導体薄膜評価への応用として GaN、及び、ITO 薄膜の測定結果を示し、Drude モデルによる解析で求めた抵抗率、及び、移動度の精度について考察する。

第 4 章では、THz-TDTS システムの誘電体材料への応用として、有機非線形光学結晶である DAST (4-dimethylamino-*N*-methyl-4-stilbazolium-tosylate) の光学定数を測定し、その結果から DAST からの差周波混合による THz 波の放射効率を調べる。はじめに DAST からの THz 波放射の機構と理論的に予想される放射効率について説明する。次に DAST の THz 領域の光学定数の結果を示し、この結果を基に計算した DAST からの差周波混合による THz 波放射効率とこれまで実験的に報告された放射効率の結果を比較し、考察する。

第 5 章では、THz-TDS の不透明試料への応用を目的として構築した反射型のテラヘルツ時間領域分光 (THz-TDRS) システムについて述べる。はじめに測定原理、解析方法、及び、測定システムについて述べる。次に従来問題となっていた試料位置による位相誤差の問題に対して新しく提案した補正方法について述べ、この提案した補正方法を用いて得られた高ドープシリコンウエハの実験結果を示す。

第 6 章では、フェムト秒レーザーを用いた超高速光応答の測定により、Pr 置換によって YBCO の超伝導転移温度を減少させた試料である  $Y_{0.7}Pr_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YPBCO) の物性を調べている。はじめに高温超伝導体の歴史、及び、基本物性について述べている。次に YPBCO の時間分解過渡的反射率変化測定の結果を示し、YBCO の応答との比較から、Pr 置換に伴う電子状態の変化について議論している。また、YPBCO からの THz 波放射を測定し、YBCO からの THz 波放射と比較することにより、Pr 置換による物性の変化を考察する。

第 7 章では、フェムト秒レーザー励起による超高速光応答の応用例として、イオンビーム照射による YBCO 薄膜表面の平坦化処理に伴う表面の物性変化を、時間分解過渡的反射率変化測定を用いて調べている。そして時間分解過渡的反射率変化測定と他の光学測定を用いた結果との

#### 4 参考文献

---

比較を行い、フェムト秒レーザー励起による超高速光応答の有用性を明らかにしている。

第 8 章では、総括として本論文のまとめと今後の展望について述べている。

#### 参考文献

1. A. Shirakawa, I. Sakane, M. Takasaka, and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2268 (1999).
2. D. H. Auston, K. P. Cheung, and P. R. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 284 (1984).
3. B. B. Hu, X.-C. Zhang, D. H. Auston, and P. R. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 506 (1990).
4. X.-C. Zhang, B. B. Hu, J. T. Darrow, and D. H. Auston, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1011 (1990).
5. X.-C. Zhang and D. H. Auston, *J. Appl. Phys.* **71**, 326 (1992).
6. X.-C. Zhang, B. B. Hu, S. H. Xin, and D. H. Auston, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 753 (1990).
7. H. G. Roskos, M. C. Nuss, J. Shah, K. Leo, D. A. B. Miller, A. M. Fox, S. Schmitt-Rink, and K. Köhler, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2216 (1992).
8. C. Waschke, H. G. Roskos, R. Schwedler, K. Leo, H. Kurz, and K. Köhler, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3319 (1993).
9. M. Hangyo, S. Tomozawa, Y. Murakami, M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, and S. Nakashima, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2122 (1996).
10. T. Dekorsy, H. Auer, C. Waschke, H. J. Bakker, H. G. Roskos, H. Kurz, V. Wagner, and P. Grosse, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 738 (1995).
11. S. G. Han, Z. V. Vardeny, K. S. Wong, O. G. Symko, and G. Koren, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2708 (1990).
12. G. L. Eesley, J. Heremans, M. S. Meyer, G. L. Doll, S. H. Liou, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3445 (1990).
13. J. M. Chwalek, C. Uher, J. F. Whitaker, G. A. Mourou, J. Agostinelli, and M. Lelental, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1696 (1990).
14. T. Gong, L. X. Zheng, W. Xiong, W. Kula, Y. Kostoulas, R. Sobolewski, and P. M. Fauchet, *Phys. Rev. B* **47**, 14495 (1993).
15. A. Frenkel, F. Gao, Y. Liu, J. F. Whitaker, C. Uher, S. Y. Hou, and J. M. Phillips, *Phys. Rev. B* **54**, 1355 (1996).
16. C. J. Stevens, D. Smith, C. Chen, J. F. Ryan, B. Podobnik, D. Mihailovic, G. A. Wagner, and J. E. Evetts, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2212 (1997).

## 2 透過型テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDTS) システムの構築と評価

### 2-1 緒言

1章で述べた様に, THz-TDS は電磁波の時間波形を直接測定することにより, その周波数成分から振幅と位相情報を得て直接測定周波数領域の複素屈折率を導出する分光法である. THz-TDS システムの開発やそれを用いた先駆的な研究は Grischkowsky らのグループを中心に行われ, 水蒸気等の分子ガスや MgO 等の絶縁体材料, そしてドーパされたシリコン(以後 Si と記す)や砒化ガリウム(以後 GaAs と記す)等の半導体の分光等様々な材料の測定について報告がされている[1-11]. これまで分光応用に用いられた主な THz 波放射素子は, sapphire 基板上的酸素イオン注入された Si 薄膜 (Silicon On Sapphire, 以後 SOS と記す)アンテナ素子や半絶縁性 GaAs (Semi-Insulating GaAs, 以後 SI-GaAs と記す)アンテナ素子等の半導体アンテナ素子である. アンテナ素子以外の様々な材料からの THz 波放射や検出に関する報告もあるが, 分光応用としての有用性の詳細は調べられていない. また, これまで使用されたレーザーも Ar レーザーや固体レーザー励起の CPM 色素レーザー, そしてモード同期 Ti:sapphire レーザー等の比較的大型の装置が多いが, 汎用の分光装置として普及する為にはコンパクトなものが求められる. 様々な測定条件に対応できる透過型の THz-TDS システム (THz-Time Domain Transmission Spectroscopy, 以後 THz-TDTS と記す)を構築する為には, これまで報告された様々な放射素子や検出素子の諸特性を調べ, 各分光目的に適したものを選択できる様にしておく必要がある.

本章では, 開発した透過型の THz-TDTS システムについて述べる. はじめにシステムに用いた装置や放射素子, 及び, 検出素子について説明する. 次に構築したシステムの分解能や測定精度について述べ, 他の分光法との比較について述べる. また, 比較的大型のモード同期 Ti:sapphire レーザーに代わって小型のファイバーレーザーを THz 波励起用光源とするコンパクト型 THz-TDTS システムを試作し, 抵抗率の異なる n 型 Si の測定を行い, Drude モデル (付録 B 参照)を用いて解析した結果について述べる. そして, それらの結果から試作したシステムの性能を評価する.

### 2-2 THz-TDTS システム

#### 2-2-1 フェムト秒パルスレーザー

フェムト秒パルスレーザーは 1990 年頃から研究目的で使用される様になり, 現在では 10 フェムト秒台のパルスレーザーも市販されている程パルスレーザーの短パルス化, 及び, 安定化が進んでいる. ここでは, 本研究に使用したモード同期 Ti:sapphire レーザー (Spectra-Physics 社製, Tsunami), 及び, Er ドープファイバーレーザー (IMRA America 社製, C-20-SP) の動作原理について説明する.

まず, モード同期 Ti:sapphire レーザーについて概説する. 図 2-1 (a) にモード同期 Ti:sapphire レーザーシステムの概要を示す. 本研究に用いたモード同期 Ti:sapphire レーザーはレーザーダイ

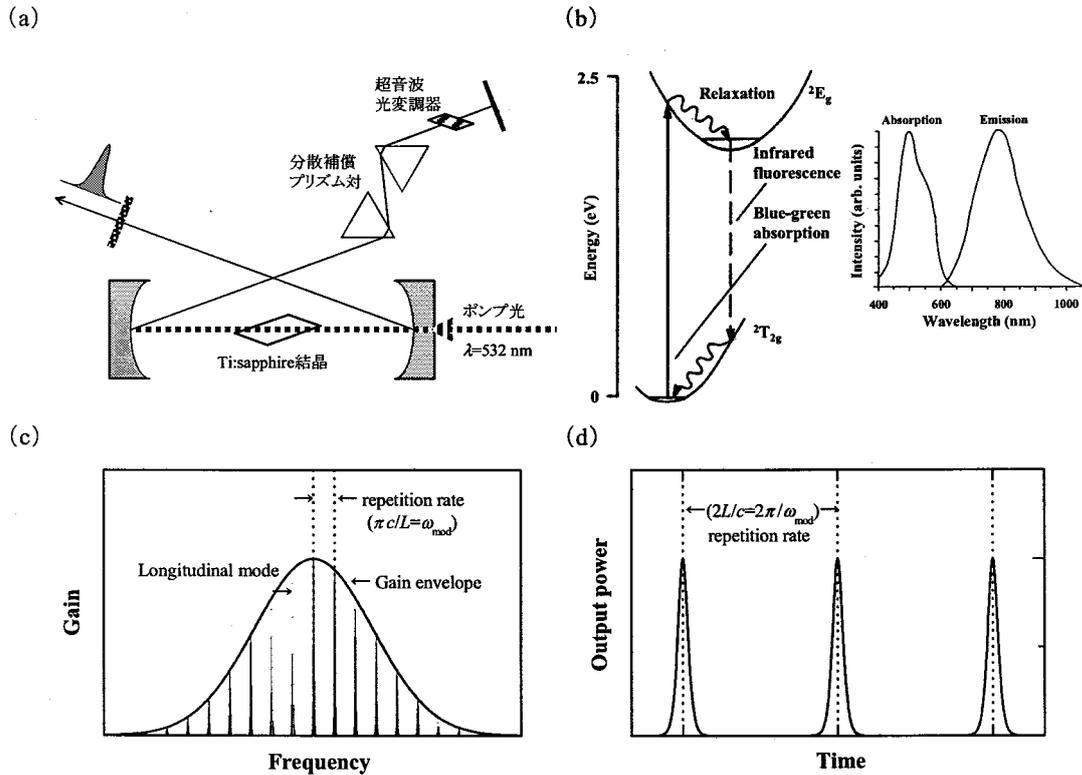


図 2-1 モード同期 Ti:sapphire レーザーシステム (a) 共振器の概要図, (b) Ti:sapphire 結晶の吸収と発光過程、及び、そのスペクトル, (c) 共振器内の縦モードの利得、及び、損失スペクトル, (d) モード同期レーザーにより出力されたパルス列。

オード励起の Nd:YVO<sub>4</sub> 全固体レーザー ( $\lambda=1.064 \mu\text{m}$ ) の 2 倍波 ( $\lambda=532 \text{ nm}$ ) を励起光源 (Spectra-Physics 社製, Millennium) に用いている。この励起レーザーはブリュースター入射角で Ti:sapphire 結晶に入射される。Ti:sapphire 結晶は  $\lambda=400\sim 600 \text{ nm}$  領域に強い吸収帯があり、 $\lambda=700\sim 950 \text{ nm}$  領域で発光する (図 2-1 (b))。発光スペクトルは、レーザー共振器内の空間で許された状態 (縦モード) から成り (図 2-1 (c))、その固有モードの波数  $k_n$  と角振動数  $\omega_n$  は共振器長  $L$  を用いて次式の様に与えられる。

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad \omega_n = \frac{n\pi c}{L} = ck_n \quad (n=1, 2, \dots) \quad (2-1)$$

ここで  $c$  は光速 ( $2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$ ) である。モード同期 Ti:sapphire レーザーが連続発振 (continuous wave, 以後 cw と記す) している時には最も利得の大きいモードのみ ( $\lambda \sim 800 \text{ nm}$ ) が発振している状態になる。この共振器の内部に超音波光変調器 (Acousto-optic Modulator) が挿入されており、角振動数  $\omega_{mod}$  で振幅変調を行う。その変調度を  $M$  とすると、共振器内のレーザーモードは、

$$\begin{aligned}
 & E_n (1 + M \cos(\omega_{\text{mod}} t)) \cos(\omega_n t) \\
 & = E_n \cos(\omega_n t) + \frac{ME_n}{2} (\cos(\omega_n - \omega_{\text{mod}})t + \cos(\omega_n + \omega_{\text{mod}})t)
 \end{aligned}
 \tag{2-2}$$

のように変調を受ける. この式から  $\omega_n$  の上下に側帯波  $\omega_n \pm \omega_{\text{mod}}$  を伴うことがわかる. ここで Ti:sapphire 結晶の 3 次の非線形分極過程によって側帯波  $\omega_n \pm \omega_{\text{mod}}$  と  $\omega_{n \pm 1}$  モードが互いに同調する様に作用する. 特に  $\omega_{\text{mod}}$  がモード間隔  $\pi/Lc$  に等しい時には全モードが同調する様に作用し, すなわちモード同期を引き起こす. モード同期を引き起こした時には時間領域では,

$$E(t) = E_0 \frac{\sin(\Delta\omega t/2)}{\sin(\omega_{\text{mod}} t/2)} \cos(\omega_0 t)
 \tag{2-3}$$

となる (図 2-1 (d)). ここで  $\Delta\omega$  は全発振周波数領域とし, 各モードの振幅は定数  $E_0$  で近似している. また  $\omega_0$  は発振周波数領域の中心周波数である. この式からパルス幅  $\Delta t = 2\pi/\Delta\omega$ , 繰り返し周期  $T = 2\pi/\omega_{\text{mod}}$  のパルス列が形成されることがわかる. 本研究で使用したレーザーシステムの Ti:sapphire 結晶は  $10^{13-14}$  Hz 台のスペクトル幅を有している為 30~100 fs の時間幅のパルス列を形成することができる. レーザーの繰り返し周期は 82 MHz であり, 平均出力は 400~800 mW である. 共振器内には分散プリズム対が組み込まれており, 結晶中の各モードの群速度分散を補償している.

次に Er ドープファイバーレーザー (IMRA America 社製, C-20-SP) について説明する. 図 2-2 に Er ドープファイバーレーザーシステムの概要図を示す. システムはフェムト秒光パルス発振器, ファイバー増幅器, 及び, 波長変換器で構成されている. レーザーのモード同期はファイバー内で生じる非線形光学効果を用いた受動型モード同期法である. Er ドープファイバーレーザーでは非線形偏波回転による光スイッチングを用いてフェムト秒パルスを生成している. フェムト秒光発振器は

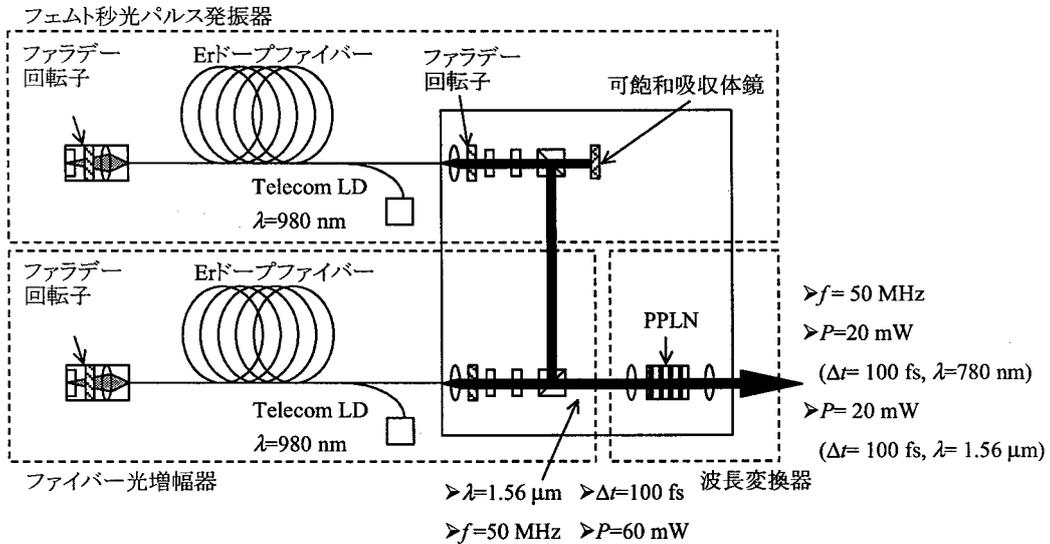


図 2-2 Er ドープファイバーレーザーシステムの概要図.

偏波依存形アイソレータ, 出力カップラー, Er ファイバー, 合波カップラー, 及び, 偏光子回転モジュールから構成されている[12-14]. 励起光源には $\lambda=980\text{ nm}$  のレーザーダイオードを用いている. 片側の共振器端にはレーザー光のパルス化を誘起する為に過飽和吸収体鏡を用いている. 一度ファイバー共振器内でパルス化した光は交差位相変調, 及び, 自己位相変調を経て更にパルス幅が狭くなる. パルス化した光は cw 光に比べ尖頭値が大きい為にファイバー内を伝搬すると, 光強度に依存して直行する 2 つの偏波光に位相差が生じ, 楕円偏波面が自ら回転(非線形偏波回転)する. この非線形偏波回転している光の強度をファラデー回転子, 及び, 偏光子で光強度を変調し, モード同期を行う. これにより中心波長 $\lambda=1.56\text{ }\mu\text{m}$ , 繰り返し周期 50 MHz, パルス幅約 500 fs のレーザーパルスが発生する. このレーザーパルスはファイバー光増幅器のファイバー内で更にソリトン圧縮を受け, パルス幅 100 fs, 出力 60 mW のレーザーパルスとなる. ファイバー増幅器を経由したレーザーパルスは, 周期分極反転構造を有する  $\text{LiNbO}_3$  (Periodically Poled Lithium Niobate, 以後 PPLN と記す) を励起することにより, 繰り返し周期 50 MHz, パルス幅 100 fs, 出力 20 mW の 2 倍波 $\lambda=780\text{ nm}$  が発生する. PPLN の透過光には 2 倍波の $\lambda=780\text{ nm}$  の他に基本波の $\lambda=1.56\text{ }\mu\text{m}$  (出力 20 mW) も含まれている. 基本波の $\lambda=1.56\text{ }\mu\text{m}$  と 2 倍波の $\lambda=780\text{ nm}$  は, それぞれ誘電体多層膜を用いて反射光, 及び, 透過光に分離される.

### 2-2-2 放射素子, 及び, 検出素子

1984 年の Auston らの報告に端を発した, フェムト秒パルスレーザー励起による THz 波放射の研究は, 様々な材料や素子からの THz 波放射の報告がされている. ここでは, 本研究の放射素子として使用した低温成長型 GaAs 光伝導アンテナ (Low-Temperature grown GaAs photoconductive antenna, 以後 LT-GaAs アンテナと記す, 浜松ホトニクス社製), 及び, InAs ウエハについて概説する. 次に検出素子として用いた LT-GaAs アンテナの検出原理, 及び, 周波数特性について概説する.

THz 波放射素子に用いた LT-GaAs アンテナの形状の模式図を図 2-3 に示す. LT-GaAs 膜は分

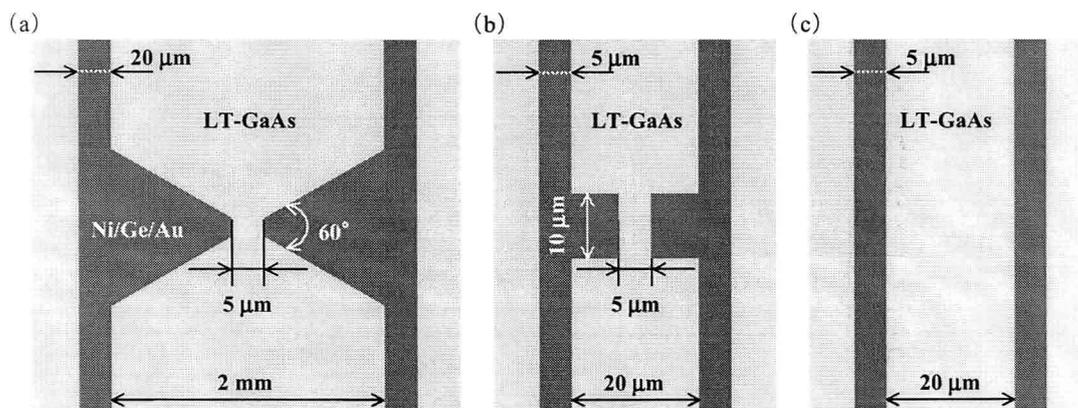


図 2-3 LT-GaAs アンテナ素子の模式図. (a) ボウタイ型, (b) ダイポール型, 及び, (c) ストリップライン型.

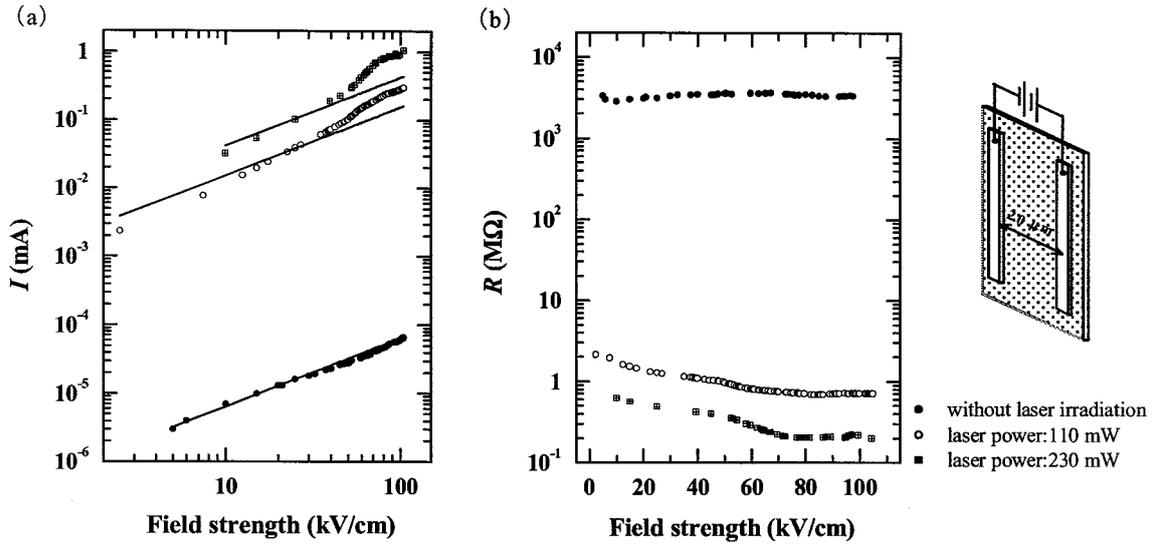


図 2-4 LT-GaAs アンテナの電気伝導特性. (a) 電界-電流特性, 及び, (b) 抵抗-電界特性.

子線エピタキシャル法を用いて作製されており, 従来の成長温度 ( $\sim 600$  °C) よりも低い約 250 °C の温度で加熱された SI-GaAs 基板上に 2  $\mu\text{m}$  の膜厚で成膜されたものである. この作製法によって GaAs 結晶中に As のクラスタが形成されて格子欠陥密度の高い ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) 膜ができる. この欠陥により, 光生成キャリアの寿命を 0.5 ps 以下にすることができる[15]. この LT-GaAs 膜上にコプラナー伝送線路型の金属アンテナ (Ni/Ge/Au 合金) を蒸着し, 光伝導アンテナを作製する. このアンテナには中央に空間的なギャップが設けてある. LT-GaAs アンテナは, 高抵抗率 ( $\sim 10^7 \Omega\text{cm}$ ) で高い移動度 ( $1.2\sim 10 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を維持しつつ, 0.5 ps と短いキャリア寿命をもつ. そして, バンドギャップが 1.43 eV であるので, モード同期 Ti:sapphire レーザーの様な 800 nm 付近を中心波長とするフェムト秒レーザーを照射することによって, 光キャリアを生成することができる. これらのことから, LT-GaAs アンテナはモード同期 Ti:sapphire レーザーを用いた光伝導スイッチ材料として有用である.

図 2-4 に使用した LT-GaAs アンテナの I-V 特性を示す. I-V 特性に使用したアンテナは 20  $\mu\text{m}$  ギャップのストリップライン型アンテナである. 光照射前のアンテナの抵抗率は数百  $\text{M}\Omega\text{cm}$  と絶縁性に優れていることがわかる. 一般に GaAs には Ni/Ge/Au 合金を使用してオーミック接触を図るが, 光励起状態で数十 kV/cm の強電界の状態では線形性が維持されていないのがわかる.

このようなアンテナ素子にバイアス電圧を印加してレーザーパルスでアンテナのギャップ間を励起すると, LT-GaAs 膜に光生成キャリアが生成されて過渡的な電流  $J$  が流れる. その結果, 遠方近似で電場  $E$  が  $dJ/dt$  に比例する電磁波がアンテナから放射される (ダイポール放射). LT-GaAs アンテナの場合, 過渡的な電流が生成される時間スケールがサブピコ秒台であるので放射される電磁波パルスはテラヘルツ領域におよぶスペクトル幅を有するものとなる.

THz-TDTS に用いられる放射素子の特徴としては, 高強度で且つ広帯域であることが望まれる.

アンテナ素子の場合、遠方界での THz 波放射電場  $E$  は、光生成キャリアによる過渡的電流の時間変化に依存し、一般に次の様に表される。

$$E \sim \frac{\partial J}{\partial t} \sim e \frac{\partial n}{\partial t} v + en \frac{\partial v}{\partial t} \quad (2-4)$$

ここで、 $n$ 、及び、 $v$  は光生成キャリア密度、及び、ドリフト速度である。このことから THz 波放射強度は、光キャリア密度とドリフト速度の時間変化量に依存する。励起光強度や印加電圧を大きくすることで放射強度を大きくできる。また、励起光の入射角や偏光方向の最適化により励起光の吸収を増加させ放射効率を増加させることもできる[16]。この様な方法で得られたアンテナ素子からの放射出力はサブ mW に達し[17]、他のフェムト秒レーザー励起 THz 波放射素子と比べて強く、また素子を冷却等する必要もないことから分光用の光源としては最適である。

アンテナ素子からの THz 波の放射特性は放射素子のアンテナ形状によって異なる。一般に、アンテナの大きいもの程出力パワーが得られるがピーク周波数は低周波側にシフトすることが報告されている[17]。図 2-3 (a) のボウタイ型アンテナはダイポール型やストリップライン型のアンテナに比べて大きい為、信号強度が大きく、ピーク周波数は低周波領域(ここでは 100 GHz 付近の領域を指す)にある。この為、ボウタイ型アンテナは低周波領域の分光測定のための光源として最適である。一方、図 2-3 (b) のダイポール型はボウタイ型アンテナに比べて小さい為、信号強度はボウタイ型アンテナよりも小さいがピーク周波数は高周波領域にある。図 2-3 (c) のストリップライン型アンテナは、ボウタイ型やダイポール型のギャップ幅が 5  $\mu\text{m}$  で作製されているのに対して数十  $\mu\text{m}$  (図中では 20  $\mu\text{m}$  のギャップ幅)と幅広く作製されている。この為耐電圧はボウタイ型やダイポール型アンテナよりも高く、20  $\mu\text{m}$  のギャップ間に 200 V の印加電圧を加えても絶縁破壊は起こらない。このことからストリップライン型アンテナでは、高電界中の GaAs のキャリアに起こるドリフト速度のオーバーシュートの現象が他のアンテナ形状の素子よりも顕著で、それが THz 波放射過程に影響する。高電界中の自由キャリアは、急激な加速を受け、伝導帯バンドの L 谷へ遷移するキャリアが増加する。L 谷へ移動したキャリアの有効質量は  $\Gamma$  点のキャリアに比べ大きく、移動度も減少する為電界を増加させてもドリフト速度が減少してオーバーシュート現象が生じる。このことから、光生成キャリアによる過渡的電流の緩和時間が短くなり、放射される THz 波のスペクトルは高周波領域へシフトすることが予想される。図 2-5 はギャップ幅 20  $\mu\text{m}$  のストリップライン型アンテナから放射された THz 波の時間波形である。THz 波の時間波形の検出システムについては 2-2-3 で述べる。使用した検出素子はダイポール型の LT-GaAs アンテナ素子である。図中の電界強度は印加電圧に対するストリップライン間の平均電界である。THz 波の放射強度は、励起光を陽極側に集光すると大きくなる。Ralph らの報告では印加電圧に伴うストリップライン間の電界は一様ではなく、陽極側に局所的に強い電界が発生しているものと考えられている[18, 19]。印加電圧の増加に伴い放射された THz 波スペクトル強度が増加し、Ludwig らの報告の様に高周波領域へシフトしていることがわかる[20]。信号強度もノイズレベルに対して 5000:1 にまで達している。この結果から、高周波分光にはストリップライン型アンテナが有用である。

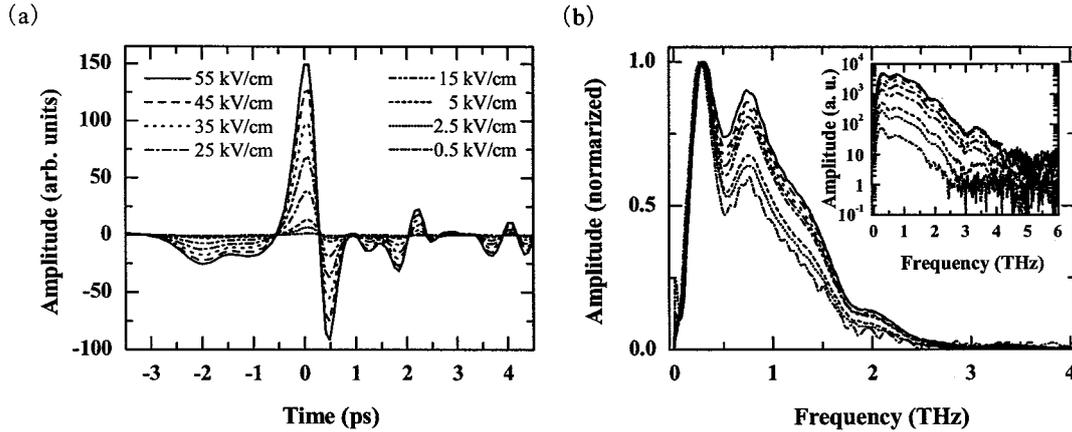


図 2-5 ストリップライン型 LT-GaAs アンテナ素子からの THz 波放射特性. (a) 時間波形, 及び, (b) 規格化されたフーリエスペクトル. 挿入図は規格化する前のフーリエスペクトルである.

次に InAs ウエハからの放射について述べる. 1984 年の Auston らの報告以来, フェムト秒レーザー一励起による THz 波放射の研究は, アンテナ加工された半導体素子が主流であったが, 1990 年同グループの Zhang らによりアンテナ加工などの処理をしない半導体 (InP) 表面にレーザーパルス照射しても THz 波が放射されることが報告された[21]. これまでの半導体アンテナ素子からの THz 波放射と異なり, 半導体表面からの放射では敢えて微細加工をする必要がない為, コストや扱い安さの点で他の放射素子よりも遙かに汎用性が高い利点がある. その後現在までに InP, GaAs, GaSb, InSb, InAs, CdSe, Ge, 及び, Si 等代表的な半導体から THz 波が放射されることが報告されているが[22-25], 中でも InAs は最も強い放射強度が望めると云われている[26]. その放射機構について様々な研究が進み, 現在では,

- 1) 表面電場下での光生成キャリアの過渡的電流効果.
- 2) 光生成キャリアの拡散による過渡的な拡散電流効果 (Dember 効果).
- 3) 電子分極による非線形光学効果 (光整流効果).

の複合効果であると云われている. 1) の表面電場による過渡的電流効果の模式図を図 2-6(a) に示す. InAs の場合では, 電子蓄積層が表面から $\sim 100$  Å の間に形成されて, 図 2-6(a) の様になっていると云われている. この様な電子状態にある半導体表面にバンドギャップ以上のエネルギーを有するフェムト秒レーザーパルス照射すると, 自由キャリア (電子, 及び, 正孔) が生成される. その光生成キャリアは表面電場により加速される. この時生じる過渡的電流によって電磁波が放射される. 次に 2) の Dember 効果について説明する (図 2-6(b)). この効果では, 光生成キャリアの拡散時に電子と正孔のなすダイポールによってテラヘルツ電磁波が放射されると考えられている. 半導体表面にフェムト秒レーザーパルス照射して光生成キャリアを生成すると, 半導体表面とその内部で自由キャリアの密度差が生じる. この密度差により, 光励起キャリアの拡散が始まる. この拡

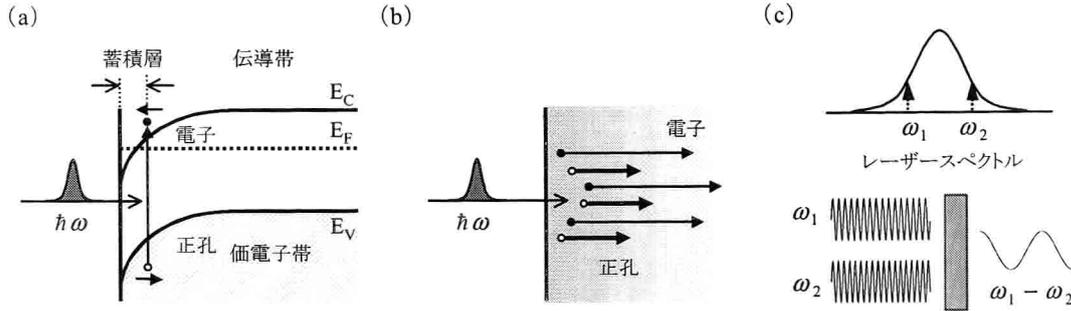


図 2-6 InAs からの THz 波放射機構の模式図. (a) 表面電場による過渡的電流効果, (b) Dember 効果. 及び, (c) 非線形光学効果.

散の過程で正孔と電子では移動度が異なる為(付録 B 参照), 急速に奥行き方向に電気双極子モーメントが成長する. 拡散に要する時間はサブピコ秒程度と考えられており, この過程によって THz 波が放射される. 次に, 3) の非線形光学効果(図 2-6(c))は光が入射した時の半導体内の電子分極に起因する効果である. 結晶中の分極  $\mathbf{P}$  と入射光の光電場  $\mathbf{E}$  の関係は一般に次の様に書き表される.

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (2-5)$$

ここで右辺第 1 項の  $\chi^{(1)}$  は 1 次の線形感受率であり, 電場  $\mathbf{E}$  に比例する分極を与える.  $\chi^{(2)}$ , 及び,  $\chi^{(3)}$  はそれぞれ 2 次, 及び, 3 次の非線形感受率であり, それぞれ  $\mathbf{E}^2$ , 及び,  $\mathbf{E}^3$  に比例する分極を与える. この第 2 項以降の  $\chi^{(i)}$  ( $i \geq 2$ ) が非線形分極に関する. cw 光源では 1 次の線形応答が支配的であり, 第 2 項以降の寄与が非常に小さいが, パルスレーザーの様な光強度の大きい場合では非線形分極の寄与が現れてくる. この時結晶中の分極は,

$$P_i(\Omega = \omega_1 - \omega_2) = \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) \cdot E_k(\omega_2) \quad (2-6)$$

と書き表される.  $\chi_{ijk}^{(2)}$  は 3 次のテンソル量であるので, レーザー光の電場の結晶に対する方位角の余弦または正弦関数に従って分極  $\mathbf{P}(\Omega)$  の向きや大きさは変化する. InAs は閃亜鉛鉱型結晶構造をした III-V 族化合物半導体であり, 反転対称性でないので 2 次の非線形感受率  $\chi^{(2)}$  の寄与をもつ.

1) や 2) の様な光生成キャリアによる過渡的電流は, 磁場で変化する. 磁場印加時では, 光生成キャリアは新たに Lorentz 力によって加速されるので, 放射強度や放射スペクトルは変化し[26, 27-31], 0.2 T 程度の磁場を加えてもその変化は大きい. Shan らの報告によると, 励起光の反射方向へ放射される電磁波成分について Snell の法則を考慮に入れると, 磁場印加時の電磁波放射特性が説明でき, 入射角が小さい程磁場印加時の放射強度が強くなることを指摘している[31]. InAs を THz 波放射光源として用いる場合, アンテナ素子ほどレーザー照射位置の調整が難しくなく, 磁場である程度 THz 波のスペクトル光源を制御することができる利点がある.

次に検出素子について述べる. THz 波の時間波形の測定に用いる検出素子としては, 放射素

子にも用いている光伝導アンテナ素子が主流であったが、1995年に Wuらにより電気光学結晶である ZnTe を用いた時間波形検出法が報告され[32]、現在この両者のどちらかを用いた THz 領域の研究が行われている。本研究では、放射素子にも用いることができる汎用性とシステムの簡便性から LT-GaAs アンテナを検出素子に選択した。

検出素子として LT-GaAs アンテナ素子を用いる場合は、放射素子の時とは異なり電圧を印加する代わりに電流計を取り付ける。放射素子と同様にレーザー光をアンテナのギャップ間に照射して光生成キャリアを生成させると、ギャップ間の電気伝導度が増加して一時的にアンテナ回路が閉じた状態になる。この時、放射素子から伝搬してきた電磁波が検出素子に到達していると、検出素子に電磁波の電場による電界が加わる為にアンテナ回路に電流が流れる。この時の電流量は電磁波の電場強度に応じてアンテナを経由して電流計へ流れる。その電流値を検出することにより検出素子に到達した電磁波の電場振幅の大きさを測ることができる。更に検出光と電磁波の間に光学遅延を与えると、その光学遅延に応じた時刻の電磁波の電場強度を検出することができる。

検出素子としてアンテナ素子を用いる場合、次の条件が求められる。

- 1) 光照射前のアンテナ間の抵抗が高いこと。
- 2) 光照射時にアンテナ間の抵抗が低いこと。
- 3) 光照射後のアンテナ素子の応答時間が短いこと。

1)は暗電流が低い事を意味する。2)は、光生成キャリアの移動度や光生成キャリア密度が大きいことが望まれる。上記の 1)と 2)の差が大きい程光照射時に得られる信号強度を効率よく検出できる為、検出感度が高くなる。そして光照射時の抵抗の変動が時間波形のノイズレベルとなる。図 2-4 からわかる様に LT-GaAs アンテナは、光照射前の抵抗が  $10^9\Omega$  台と大きく、照射時の抵抗は  $1\text{M}\Omega$  を下回る程小さい。3)は電磁波を検出する際に時間幅を指し、高周波の電磁波信号の検出効率に影響する。検出素子としては、光生成キャリアの緩和時間が短いことが望まれるが、LT-GaAs アンテナの場合は約  $0.5\text{ps}$  と短い。

次に本システムの検出素子の周波数特性を計算する。これまで放射素子として LT-GaAs アンテナを用いた場合では  $4\text{THz}$  近傍までの THz 波放射が確認されており[33-36]、キャリア寿命と整合することから検出素子として用いた場合も検出限界は同じであろうと思われていたが、その後 LT-GaAs アンテナ素子を検出素子として用いた場合では、 $7\text{THz}$  近傍までの信号を検出した実験報告や[37-38]、キャリア寿命の長い SI-GaAs アンテナでも THz 領域の信号を検出した報告から、時間波形の検出には光キャリアの生成時間とキャリア寿命が大きく関係することが予想された[39]。その後、Konoらにより、 $15\text{fs}$  の超短パルスレーザーを検出光に用いて LT-GaAs アンテナで検出した実験でその予想が確認され[40]、高周波領域の THz 波の検出が可能であることがわかった。Konoらによると、角振動数  $\omega$  の電磁波に対し、光伝導アンテナ回路の導通時間  $\tau_c$  が十分に短い時 ( $\tau_c \ll 1$ ) には、検出される電磁波はデルタ関数的なサンプリングを受ける為に、時間波形は元の電

磁波波形に限りなく近い電磁波波形を再現できる. しかしながら, 上記の近似が成立しない時には, 検出される電磁波波形は光アンテナ回路が導通している間の電気伝導度と到達した電磁波の電場強度の積の時間積分した形で表され[41],

$$J(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t)\sigma(t-\tau)dt = e\mu \int_{-\infty}^{\infty} E(t)N(t-\tau)dt \quad (2-7)$$

となる. ここで  $e$ ,  $N$ , 及び,  $\mu$  はそれぞれ光生成キャリアの素電荷とキャリア密度, 及び, 移動度である. 光生成キャリア密度の時間変化  $N(t)$  は Kono らの式を採用し, レーザーのパルス幅  $\tau_{\text{laser}}$  と光生成キャリア寿命  $\tau_{\text{GaAs}}$  で次の様に表される.

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{GaAs}}}\right) \frac{\tanh(1.76t/\tau_{\text{laser}}) + 1}{2} \quad (2-8)$$

ここで  $N_0$  は検出光照射に伴い生成された光生成キャリア密度である. 式(2-7)において, そのフーリエ成分  $J(\omega)$  は,  $E(\omega)$  と  $N(\omega)$  の積に比例する. 測定で検出できる電磁波は, 基板を透過した電磁波である為, 基板である SI-GaAs の複素振幅透過率  $\tilde{t}_{\text{GaAs}}(\omega) (= 2 \exp(-\tilde{n}_{\text{GaAs}}(\omega)d\omega/c) / (1 + \tilde{n}_{\text{GaAs}}(\omega)))$  の寄与が加わり,

$$|J(\omega)| \propto |\tilde{t}_{\text{GaAs}}(\omega)| |E(\omega)| |N(\omega)| \quad (2-9)$$

となる. ここで  $\tilde{n}_{\text{GaAs}}(\omega)$  は SI-GaAs の複素屈折率であり, 周波数分散は Kircher らの報告を採用した[42].  $d$  は基板の厚さであり, 計算では  $d=400 \mu\text{m}$  とした.  $\tau_{\text{laser}}$  は使用したモード同期 Ti:sapphire レーザーのパルス幅であり,  $\tau_{\text{laser}}=30 \text{ fs}$  とした.  $\tau_{\text{GaAs}}$  は光生成キャリアの緩和時間であり, Kono らの報告を採用し,  $\tau_{\text{GaAs}}=1.4 \text{ ps}$  とした[41]. 図 2-7 の破線で示す  $G_r(\omega)$  は式(2-9)から導かれたアンテナ素子の周波数応答特性である. 図から 1 THz 付近の周波数領域の検出感度に対して 5 THz 付近では検出感度が急激に小さくなることが予想される. そして 8 THz 付近の検出感度は  $10^{-3}$  以下と非常に小さく, reststrahlen バンドの影響でこの領域の検出が不可能であることが予想される. Kono らの報告でも 10 THz 以上の高周波領域の電磁波信号を検出しているものの, 7~10 THz の信号は検出できないことが示されている[40]. この領域の検出効率を増加させる為には Kono らの報告の様に SI-GaAs 基板を介さずにアンテナ素子側から THz 波を入射させる配置にする必要があろう[43].

また, 検出特性はレーザーのパルス幅や光生成キャリアの緩和時間以外にも, アンテナの形状でも異なる. 検出特性におけるアンテナの形状の効果は, 先に述べたアンテナからの THz 波の放射特性と類似しており, アンテナ形

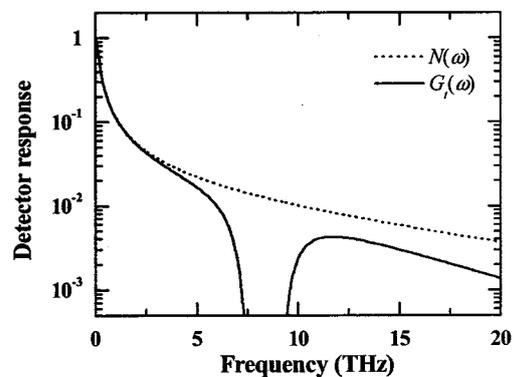


図 2-7 LT-GaAs アンテナの周波数応答.  $N(\omega)$  (破線) は光生成キャリアの時間変化のフーリエ成分 ( $\omega=0$ で規格化).

状の大きいもの程検出感度が大きく、検出される THz 波のピーク周波数は低周波側へシフトする。このアンテナ形状による周波数応答の違いによって検出される波形も変形し、ダイポール型とボウタイ型を比較した場合、ボウタイ型アンテナで検出した波形を時間微分するとダイポール型で検出した波形に一致することが報告されている[44]。本研究では、このアンテナ形状の特性を用いて低周波領域の分光にはボウタイ型のアンテナ素子を使用し、高周波領域の分光にはダイポール型のアンテナ素子を使用した。

### 2-2-3 測定システム

THz-TDTSシステムの概要を図2-8に示す。THz-TDTSシステムは、主にフェムト秒レーザー、放射素子、検出素子、測定機器、及び、コンピューターで構成される。本節では、THz-TDTS測定シ

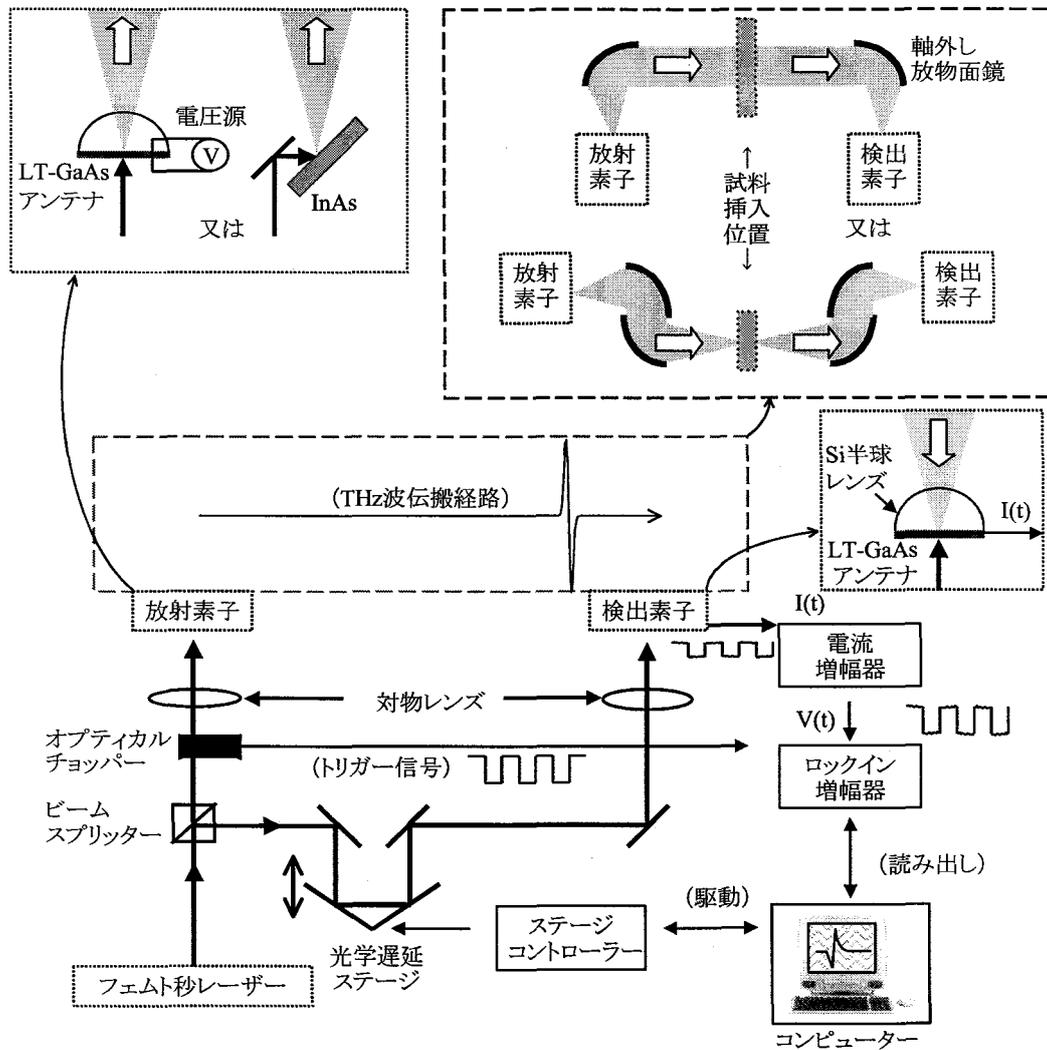


図 2-8 THz-TDTS システムの概要図。

システムについて説明する。測定では、フェムト秒レーザーをビームスプリッターで励起光と検出光に分離する。励起光は対物レンズ等を用いて集光し、放射素子を光励起する。励起光照射で放射素子から放射された THz 波の放射強度は数十 $\mu\text{W}$ 程度と弱い為、検出感度を高める為にロックイン検出を採用している。ロックイン検出の為の電磁波の変調方法としては、オプティカルチョッパー (Scitec Instruments 社製, Model 300CD) を用いた励起光の変調, あるいはマルチファンクションシンセサイザー (NF Electronic Instruments 社製, WAVE FACTORY 1945) を用いたアンテナへの印加電圧の変調を用いている。後者では電氣的な変調である為に前者のような機械的な振動に起因するノイズの影響を除くことができる上, 高周波 (~20 kHz) での変調が行えるので短い時定数で高い S/N 比を実現できる。また, アンテナ素子の場合では, 放射された THz 波の検出効率を上げる為に放射素子の基板側には高抵抗の Si の半球レンズ ( $\phi=13$  mm) を取り付けられており, 電磁波の指向性を高めて検出可能な電磁波の立体角を大きくしている。放射された THz 波は軸外し放物面鏡を用いて平行にし, もう一つの軸外し放物面鏡を用いて検出素子に集光される。被測定試料は, この平行波の伝搬経路間に挿入する。小さい試料を分光する場合には図中の挿入図の様に 2 対の放物面鏡 ( $f=76.2$  mm または  $f=15.2$  mm) を用いて THz 波を集光し, 集光位置に試料を挿入する。一方, 検出光は光学遅延ステージを経由し, 検出素子に集光される。アンテナ素子で検出した電磁波の信号は, 電流に変換されて増幅器へ送られる。時間波形の測定には, 光学遅延ステージを使う。ステージコントローラー ( $\Sigma$  光機社製, Mark-5A) で検出素子に検出光が到達する時刻を制御し, 各時刻で検出素子に到達した電磁波の電場振幅強度を検出する。検出された電磁波の信号に対応する電流量は pA~nA であり, 電流増幅器 (Stanford Research Systems 社製, Model SR570) により  $10^7$  V/A の増幅率で電圧信号に変換される。増幅された信号は電圧信号となり, ロックイン増幅器 (Stanford Research Systems 社製, Model SR830) へ送られる。ロックイン増幅器のデジタルマルチメーターに表示された信号の読み出しは GPIB ケーブルを介して行った。次の測定点の読み出し命令はロックイン増幅器の応答速度上約 3 倍の待ち時間を要する。ロックイン増幅器への読み出し, 及び, ステージコントローラーの駆動等の制御はコンピューターの LabVIEW<sup>®</sup>5 ソフトを用いて作成されたプログラムを用いた。作成された測定プログラムでは, ロックイン増幅器の信号の読み出しのタイミングや測定時のステージコントローラーの駆動間隔と全駆動距離を設定できる様にした。ロックイン増幅器後の信号は, ロックイン増幅器の時定数を 100 ms 以上にしても S/N 比は殆ど変化しなかった。この為, 測定ではロックインの時定数を 100 ms または 300 ms にした。データ点数  $2^{10}$  点でロックイン検出器の時定数が 100 ms の条件で電磁波波形を測定する場合は, 1 回の測定に約 5 分を要した。分光測定には 1 試料につき, 試料挿入前後の波形を測定する為, 2 回プログラムを動作させることになり, 約 10 分の時間を要した。

## 2-3 測定原理

### 2-3-1 複素屈折率の導出

電磁波の試料の透過を考える上で界面での反射, 試料内での伝搬, 減衰, 及び, 試料内での

多重反射を考慮に入れる必要がある。厚さ  $d$ , 及び, 複素屈折率  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - i\kappa(\omega)$  の試料の複素振幅透過率は,

$$\sqrt{T(\omega)} \exp(-i\phi(\omega)) = \tilde{t}_{as}(\omega) \exp\left\{-i \frac{(\tilde{n}(\omega)-1)d\omega}{c}\right\} \left[ \sum_{l=0}^m \left\{ \tilde{r}_{sa}(\omega) \right\}^l \exp\left(-i \frac{2\tilde{n}(\omega)d\omega}{c}\right) \right]^l \tilde{t}_{sa}(\omega) \quad (2-10)$$

$$\tilde{t}_{as}(\omega) = \frac{2}{\tilde{n}(\omega)+1}, \quad \tilde{r}_{sa}(\omega) = \frac{\tilde{n}(\omega)-1}{\tilde{n}(\omega)+1}, \quad \tilde{t}_{sa}(\omega) = \frac{2\tilde{n}(\omega)}{\tilde{n}(\omega)+1}$$

で表される。ここで  $\tilde{t}_{as}(\omega)$  は空気 (air) から試料 (sample) に伝搬する際の複素振幅透過係数を意味する。  $\tilde{r}_{sa}(\omega)$ , 及び,  $\tilde{t}_{sa}(\omega)$  はそれぞれ, 試料から空気に伝搬する際の複素振幅透過係数, 複素振幅反射係数であり, 空気の屈折率は 1 (吸収なし) としている。左辺の絶対値の自乗が透過率, 偏角が位相差になる。実験から透過率, 及び, 位相差が得られれば, 式 (2-10) から試料の複素屈折率を導出することができるが, 式が複雑な為, 式 (2-10) を変形して  $n(\omega)$ , 及び,  $\kappa(\omega)$  を実験値である  $T(\omega)$  と  $\phi(\omega)$  の陽な関数として記述することは困難である。そこで, 式 (2-10) を変形して,

$$n(\omega) = \frac{c}{d\omega} \left[ \phi(\omega) + \frac{d\omega}{c} + \arg \left\{ \tilde{t}_{as}(\omega) \tilde{t}_{sa}(\omega) \sum_{l=0}^m \left\{ \tilde{r}_{sa}(\omega) \right\}^l \exp\left(-i \frac{2\tilde{n}(\omega)d\omega}{c}\right) \right\} \right] \quad (2-10(a))$$

$$\kappa(\omega) = -\frac{c}{2d\omega} \ln \left[ \frac{T(\omega)}{\left| \tilde{t}_{as}(\omega) \tilde{t}_{sa}(\omega) \sum_{l=0}^m \left\{ \tilde{r}_{sa}(\omega) \right\}^l \exp\left(-i \frac{2\tilde{n}(\omega)d\omega}{c}\right) \right\} \right|^2} \right]$$

とする。これら 2 式は,

$$n = f(n, \kappa, T, \phi) \quad (2-10(b))$$

$$\kappa = g(n, \kappa, T, \phi)$$

と表されるので, 適当な初期値を与えて,

$$n_{j+1} = f(n_j, \kappa_j, T, \phi) \quad (2-11)$$

$$\kappa_{j+1} = g(n_j, \kappa_j, T, \phi) \quad (2-12)$$

のように逐次近似することができる。逐次代入を繰り返して収束した値 ( $n(\omega)_{j+1} - n(\omega)_j \leq 10^{-5}$  かつ  $\kappa(\omega)_{j+1} - \kappa(\omega)_j \leq 10^{-5}$  を収束条件としている) を解とする。  $T$ , 及び,  $\phi$  は, それぞれ測定で得られた試料挿入前後の透過波形のフーリエスペクトルから求めた透過率, 及び, 位相差である。

図 2-9 は 0.1 THz, 0.5 THz, 及び, 1.5 THz の周波数での逐次代入法による解の収束性をシミュレートしたものである。計算では,  $n(\omega)$ , 及び,  $\kappa(\omega)$  の解をそれぞれ  $n(\omega) = 3.415$ , 及び,  $\kappa(\omega) = 0.01$  としている。図から, 高周波領域の解の収束性や厚さの大きい時の解の収束性がはやいことがわかる。  $c/d\omega$  の値と解の収束性に注目すると,  $c/d\omega < 1$  になる場合では 4, 5 回の繰り返しで殆ど解が収束している。しかしながら, 図 2-9 (b) の様に  $c/d\omega$  が大きい時には収束しない。この様な時には,  $n(\omega)$ , 及び,  $\kappa(\omega)$  の組み合わせの中で式 (2-10) で記述される複素振幅透過率と実験から得られ

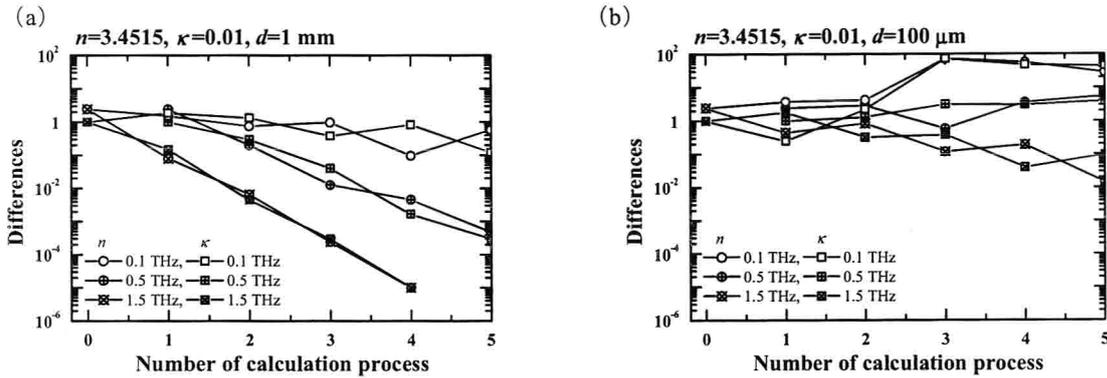
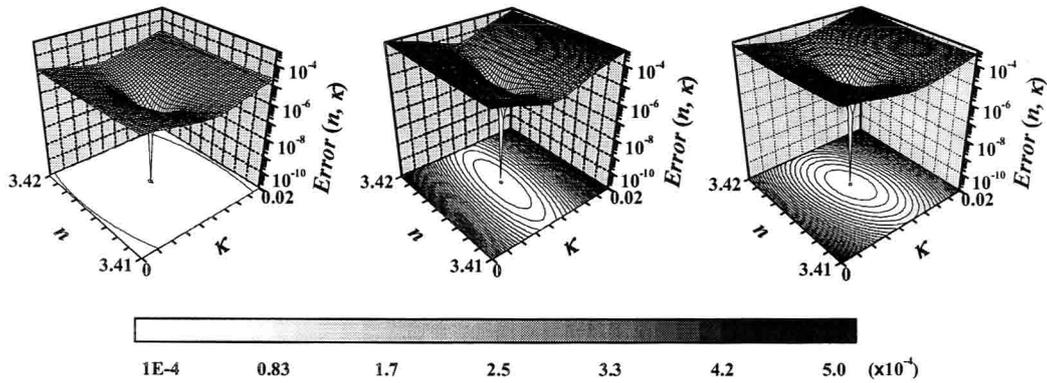


図 2-9 逐次代入法の解の収束性. (a)  $d=1$  mm. 及び. (b)  $d=100$   $\mu\text{m}$ .



た複素振幅透過率との差が最小になる値を見つけることにした. 本研究では,

$$Error(n, \kappa) = |T(n, \kappa, \omega) - T_{data}(\omega)|^2 + |\phi(n, \kappa, \omega) - \phi_{data}(\omega)|^2 \quad (2-13)$$

なる関数  $Error(n, \kappa)$  を定義し, この関数が最小値をとるような  $n(\omega)$  と  $\kappa(\omega)$  の組み合わせを求めた.  $T_{data}(\omega)$ , 及び,  $\phi_{data}(\omega)$  は, 実験から得られた透過率, 及び, 位相差である. 図 2-10 は 0.1 THz, 0.5 THz, 及び, 1.5 THz の  $n$  と  $\kappa$  の複素空間上での  $Error(n, \kappa)$  の計算例である. 計算例に用いた  $T_{data}(\omega)$ , 及び,  $\phi_{data}(\omega)$  は  $n(\omega)=3.415$ ,  $\kappa(\omega)=0.01$ , 及び,  $d=500$   $\mu\text{m}$  として式(2-10)から計算した. 図 2-10 から  $\omega$  に関わらず  $n(\omega)$  と  $\kappa(\omega)$  の真理値の組み合わせが最小 ( $Error(n, \kappa)=0$ ) となることが確認できる, またその周辺に局所的な極小値をとる組み合わせが存在しない為, 偽の解に陥ることがないことも確認できる.

### 2-3-2 試料厚さの決定

THz-TDTS では式(2-11), 式(2-12), 及び, 式(2-13)を用いて複素屈折率を導出する際に試

料の厚さを設定する必要がある。この時、測定に用いた試料の本当の厚さと異なる値を用いて計算すると、その誤差が複素屈折率に大きな影響を与え、本来の値と異なる値に収束する。マイクロメータによる測定では表面に凸凹がある試料の場合、両面の凸部間の距離を測ることになり正確性に欠ける。複素屈折率を精度よく導出する為には、測定に用いた試料の厚さを正確に求める必要がある。ここでは、試料の透過波形に見られる多重反射の信号を用いて試料の厚さを決定する方法について述べる。

図 2-11 は実際の厚さと異なる厚さをを用いた時に得られる複素屈折率の計算例である。計算には  $n=3.415$ ,  $\kappa=0$ , 及び、 $d=500 \mu\text{m}$  の平行平板を

仮定し、計算処理で設定する厚さに誤差  $\Delta d$  を  $-10 \mu\text{m}$ ,  $0 \mu\text{m}$ , 及び、 $5 \mu\text{m}$  を加えて複素屈折率を求めている。屈折率では、厚さに誤差が加わると全周波数の値が増加または減少する。そして、周波数領域で鋭い分散が現れ、厚さの誤差が大きくなるに従いその分散は顕著になる。一方、減衰係数は屈折率とは異なり、厚さに誤差を加えても  $\kappa$  の値が周波数全領域で増加または減少することはないが、周波数領域で鋭い分散が現れ、厚さの誤差が大きくなるに従い顕著になる。一般に固体材料では THz 領域に図 2-11 に見られる様な鋭い分散を示さないので、干渉パターンの有無で複素屈折率を求める際に厚さの設定に誤差があるか否かをある程度判別することができる。そこで、計算処理した複素屈折率に含まれる厚さの誤差を定量的に処理する方法として以下の式を定義する。

$$\text{Error}(d) = \sum_{j=\alpha}^{\beta} \left( \left| n(\omega_j, d) - \frac{n(\omega_{j-1}, d) + n(\omega_{j+1}, d)}{2} \right| + \left| \kappa(\omega_j, d) - \frac{\kappa(\omega_{j-1}, d) + \kappa(\omega_{j+1}, d)}{2} \right| \right) \quad (2-14)$$

ここで  $j=\alpha, \beta$  の時の角振動数  $\omega_\alpha$ , 及び、 $\omega_\beta$  は、それぞれ S/N 比の良い領域の最小、及び、最大周波数を示す。  $\text{Error}(d)$  は、試料の厚さ  $d$  に依存する関数であり、計算処理した複素屈折率の周波数微分値の総和に対応している。すなわち  $\text{Error}(d)$  は得られた複素屈折率の分散であり、  $\text{Error}(d)$  が最小になるときの  $d$  の値は試料の真の厚さであると予想される。定量的な評価法として、厚さ  $d$  を変数として複素屈折率を導出し、  $\text{Error}(d)$  が最小となる時を真の厚さとして複素屈折率を導出する。この方法は透過波形が多重反射を含むことを前提としており、Duvillaret らや Dorney らも多重反射波形を用いた厚さの決定方法を述べている[45, 46]。この方法では吸収が大きくて多重反射が得られない試料や薄膜試料などの様な場合には、試料の厚さを決定することが困難である。この時には、マイクロメータ等を用いて試料の厚さを求めた。

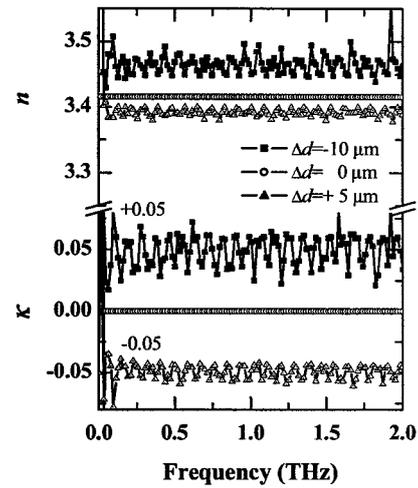


図 2-11 厚さ誤差の複素屈折率への影響。

## 2-4 THz-TDTS システムの周波数分解能, 及び, 測定精度

THz-TDTS では挿入前後の時間波形のフーリエスペクトルから透過率, 及び, 位相差を求めて複素屈折率を導出している. 従って, 周波数限界や分解能はそれぞれサンプリング間隔や測定した時間領域で決定される. 時間波形を時間分解能  $\Delta t$ , データ点数  $2^N$  ( $N$  は非負の整数) で測定したとすると, 周波数分解能  $\Delta\nu$ , 及び, 最大周波数  $\nu_{\max}$  はそれぞれ,  $\Delta\nu=1/(\Delta t \cdot 2^N)$ , 及び,  $1/2\Delta t$  となる. 時間分解能は光学遅延ステージの移動間隔で決定される. 本システムで用いた光学遅延ステージでは  $1 \mu\text{m}$  の精度での駆動が可能であり, 原理的には  $75 \text{ THz}$  ( $\lambda=2 \mu\text{m}$ ,  $h\nu=625 \text{ meV}$ ) 迄の周波数測定が可能である. 一方, 周波数分解能は使用する光学遅延ステージの可動幅で制限を受ける. 本システムのステージ ( $\Sigma$  光機社製, Mark-5A) の場合, 最大  $5 \text{ cm}$  であることから  $3 \text{ GHz}$  である.

次に THz-TDTS システムでの測定精度について述べる. 複素屈折率の測定精度は, THz 波強度とノイズ強度の S/N 比に依存し, ノイズ信号の多くの要因は放射素子, 及び, 検出素子に依るところが大きい[47]. 図 2-12 は検出素子に光照射する時としない時に検出される信号である. 測定では放射素子, 検出素子ともに焦点距離  $5 \text{ mm}$  の対物レンズにてレーザー光 ( $20 \text{ mW}$ ) を集光しており, 電磁波の伝搬経路には金属板を挟んで電磁波を遮断している. レーザー光照射前ではロックイン増幅器で検出されるノイズ信号は  $4.6 \mu\text{V}$  (rms 値, この時の電流増幅器の増幅率は  $10^7 \text{ V/A}$  である. 以後の数値は同一条件下の値である) であるのに対し, レーザー光照射後の数値は  $10.4 \mu\text{V}$  (rms 値,  $10^7 \text{ V/A}$ ) に増加している. このレーザー光照射時の信号強度がノイズレベルを決定し, 検出できる電磁波の最小振幅に

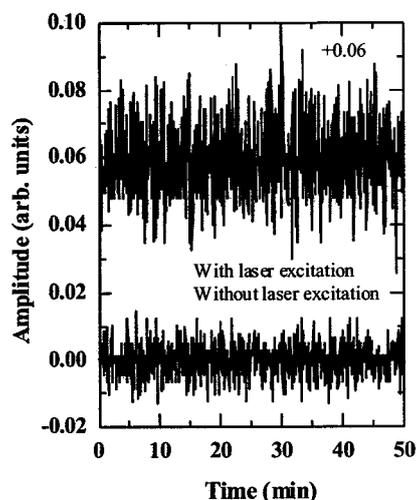


図 2-12 レーザー光照射前と照射中のアンテナ素子から検出された信号.

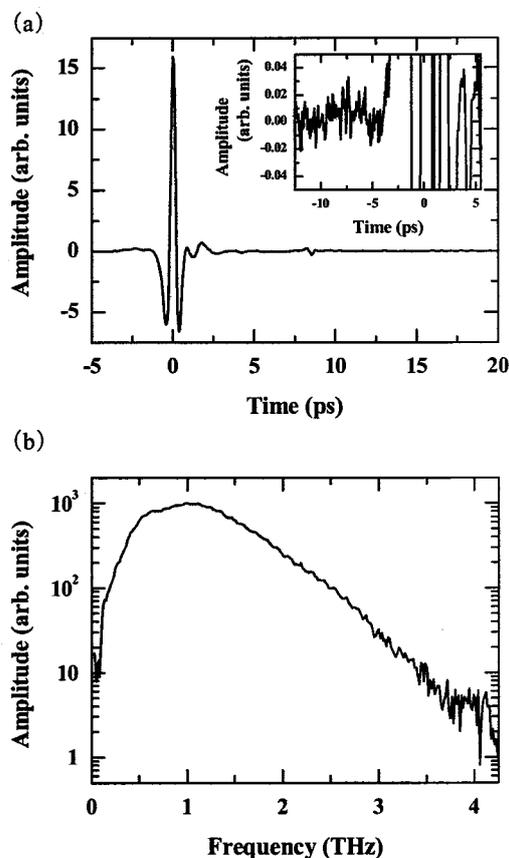


図 2-13 アンテナ素子で検出された THz 波. (a) 時間波形 (挿入図は, 拡大波形), (b) (a) の波形のフーリエスペクトル.

なる。図 2-13 はこのアンテナ素子で検出した電磁波波形、及び、その波形のフーリエスペクトルである。検出される電磁波の振幅の信号強度は数十~数百 mV であるので、時間領域の S/N 比は  $10^3:1$  (またはそれ以上) に達する。電力比に換算すると、S/N 比は  $10^6:1$  になり、本システムを用いて原理的には  $10^{-6}$  台の透過率を測定することができる。一方、そのフーリエスペクトルは電磁波パルスの時間幅に相当する中心周波数のスペクトルが最も S/N 比が高くなる。図 2-14 は電磁波波形のピークで光学遅延ステージを固定し、その信号強度の時間的な揺らぎを調べた結果である。

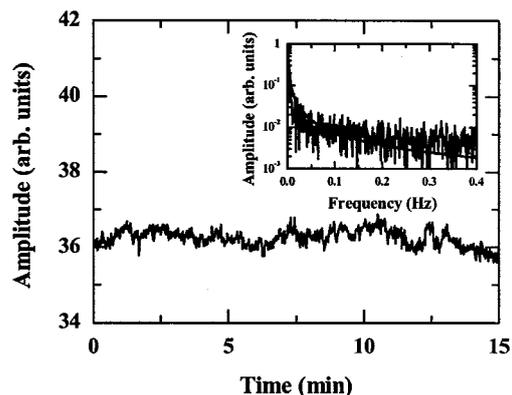


図 2-14 検出される電磁波信号のピーク強度の時間変化とその周波数成分 (挿入図)。

時間領域での電磁波信号の S/N 比が  $10^3:1$  の場合では  $\pm 0.2\%$  の光源強度の安定性が見込める。しかしながら、図から電磁波ピーク強度の信号強度は 1 mV 程度で揺らいており、ピーク強度の 1~2% の大きさである。これは、時間領域のノイズ 10.4  $\mu\text{V}$  (rms 値) よりもはるかに大きい。このことから、検出素子のノイズよりも大きい要因のノイズが含まれていることが考えられる。挿入図はピーク強度の時間変化のフーリエスペクトルであり、低周波のノイズ成分が含まれていることがわかる。一方、図 2-12 の信号のフーリエスペクトルは周波数依存性がなく一定であり、白色ノイズであった。これらのことから電磁波波形の測定には、 $1/f$  ノイズが含まれていると考えられる。 $1/f$  ノイズの要因としては、レーザー光源強度の揺らぎやアンテナ素子に電圧を印加する電圧源の時間的な揺らぎ、光学系の振動、光学距離の揺らぎ等の要因が考えられる。今後更なる  $1/f$  ノイズの対応としては、測定回数を増やして積算することが必要であると思われる。Grishchowsky らは、この様な方法で高抵抗の Si の屈折率を  $10^{-5}$  台迄導出することに成功している[48]。また、64 回の積算測定をすることにより光源の弱い 4~5 THz 付近の分光測定を可能にし、高い S/N 比で ZnTe の光学フォノンの屈折率、及び、吸収係数を導出している[49]。

## 2-5 THz-TDTS と他の分光法の比較

図 2-15 に電波から赤外領域の主な分光法を示す。一般にマイクロ波領域から遠赤外領域の分光法として空洞共振器法やフーリエ分光法が挙げられる。空洞共振器法では測定精度が高いものの、共振器の構造上幾つかの限られた固有モードで測定するために、スペクトル上での描像を描くには、共振器を何種類も用意する必要がある。一方、フーリエ分光法は高圧水銀灯等の連続光源を用いて反射率 (または透過率) を測定するので広範囲の測定が可能である。しかしながら、測定領域だけの反射 (透過) スペクトルから直接試料の複素屈折率を求めることは不可能であり、通常は測定領域外のスペクトルを適当に仮定して K-K 変換を用いて複素屈折率を求めている。すなわち複素屈折率の導出に何らかの仮定が伴う。その為、測定領域外に吸収帯がある場合には

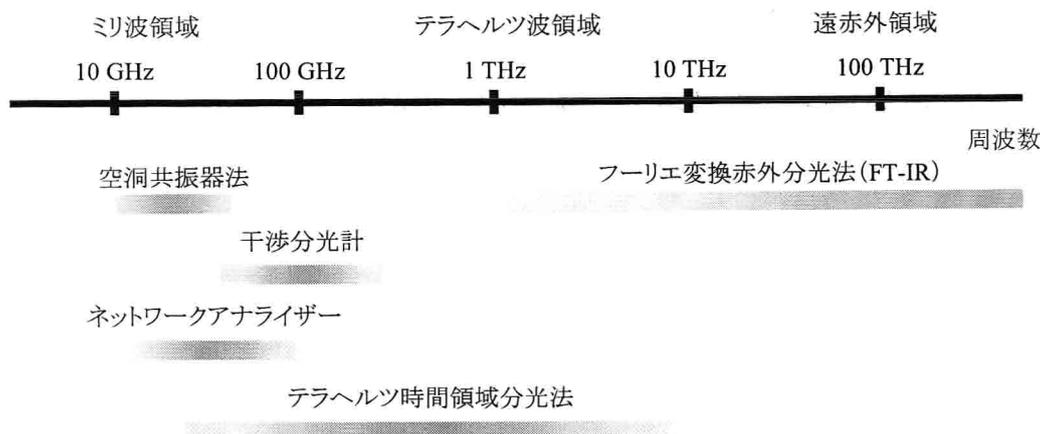


図 2-15 電波から赤外領域における主な分光法。

誤差が生じることになる。また、遠赤外領域の測定に用いるボロメーターは熱雑音の問題で液体ヘリウムを用いて冷却する必要があり、測定が非常に大がかりになる。空洞共振器法とフーリエ分光法の間位置する手法としてネットワークアナライザーを用いた分光法がある。この手法で用いる光源は波長可変な光源であるので周波数分解能は高いものの、波長可変である領域が狭い問題点がある。この中でテラヘルツ時間領域分光法は、今まで測定が困難であったテラヘルツ領域の測定が可能であり、さらに一度に広帯域の複素屈折率を K-K 変換によらずに求めることができる。測定の周波数分解能等では他の手法に歩があるものの、半導体キャリア吸収やフォノン吸収のように数 THzに及ぶ周波数分散の描像を調べる方法としては最適な手法であるといえる。また、光源に用いている THz 波がパルスであることから、ポンプ・プローブ分光のプローブ光として用いることで、超高速な非平衡過程を時間分解で測定することができる。Huberらは、10 fs の時間幅を有するレーザー光を GaAs 表面に照射し、レーザー光との間に与えた各時間遅延で THz-TDTS を行い、光励起で生成された電子-正孔プラズマの成長過程の観測に成功している[50]。

## 2-6 ファイバーレーザーを用いたコンパクト型 THz-TDTS システムの試作と評価

本章の緒言でも述べた様に、これまで THz-TDTS システムに使用されたレーザーは比較的大型の装置が多く、汎用の分光装置として THz-TDTS システムが普及する為には、コンパクトなものが求められる。一方、半導体における常温下の THz 領域の光学特性は、Drude モデル(付録 B 参照)で記述される電磁応答とほぼ一致することが報告されている。すなわち THz-TDTS

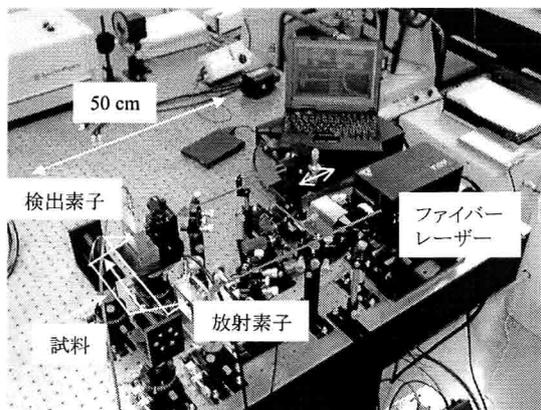


写真 2-1 ファイバーレーザーを用いたコンパクト型 THz-TDTS システム。

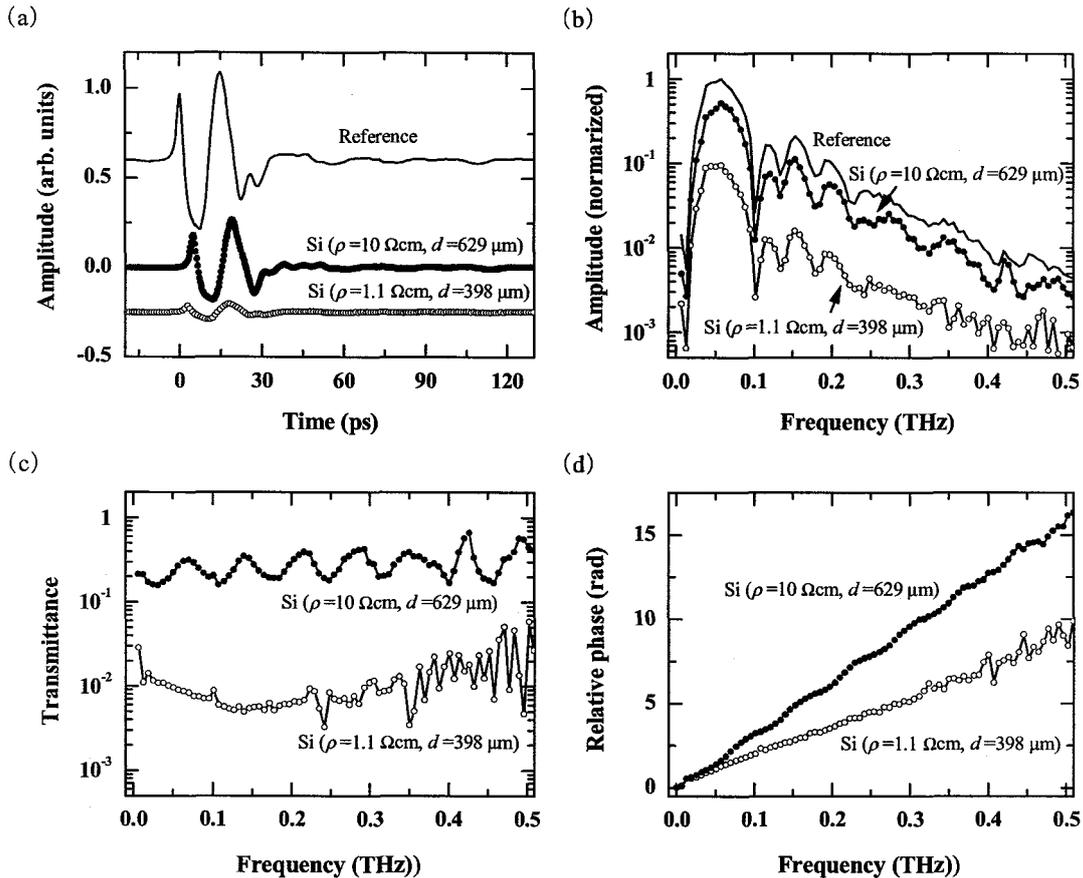


図 2-16 コンパクト型 THz-TDTS システムを用いて得られた n 型 Si ウエハの測定結果. (a) 時間波形, (b) フーリエスペクトル, (c) 透過率, 及び, (d) 位相差.

により得られた半導体の複素屈折率の分散を Drude モデルで解析すれば, 半導体内のキャリア密度や移動度などの半導体材料を評価する上で重要な物理量を非接触に求めることができる. 本研究の殆どの結果はモード同期 Ti:sapphire レーザーを用いたシステムで得られているが, 本節では, システムのコンパクト化を目的として, モード同期 Ti:sapphire レーザーに代わり Er ドープのファイバーレーザーを用いたコンパクト型 THz-TDTS システムを試作し, その性能を評価した結果について述べる. このシステムを用いてドープされた n 型 Si の複素屈折率を測定し, それを Drude モデルで解析した結果について述べる. そして, それらの結果から試作したシステムの性能の評価について述べる.

コンパクト型 THz-TDTS システムを写真 2-1 に示す. 放射素子, 及び, 検出素子には, 0.5 THz までの領域において放射効率がよく, また検出感度も高いボウタイ型の LT-GaAs アンテナ素子を用いた. 試作したシステムでは, ファイバーレーザーを用いたことにより, 約  $50 \times 100 \text{ cm}^2$  までコンパクト化が可能となった. また, 通常使用するモード同期 Ti:sapphire レーザーでは冷却水が必要であり, 中でも励起レーザーに Ar レーザーを用いると多量の冷却水が必要となるが, 使用したファ

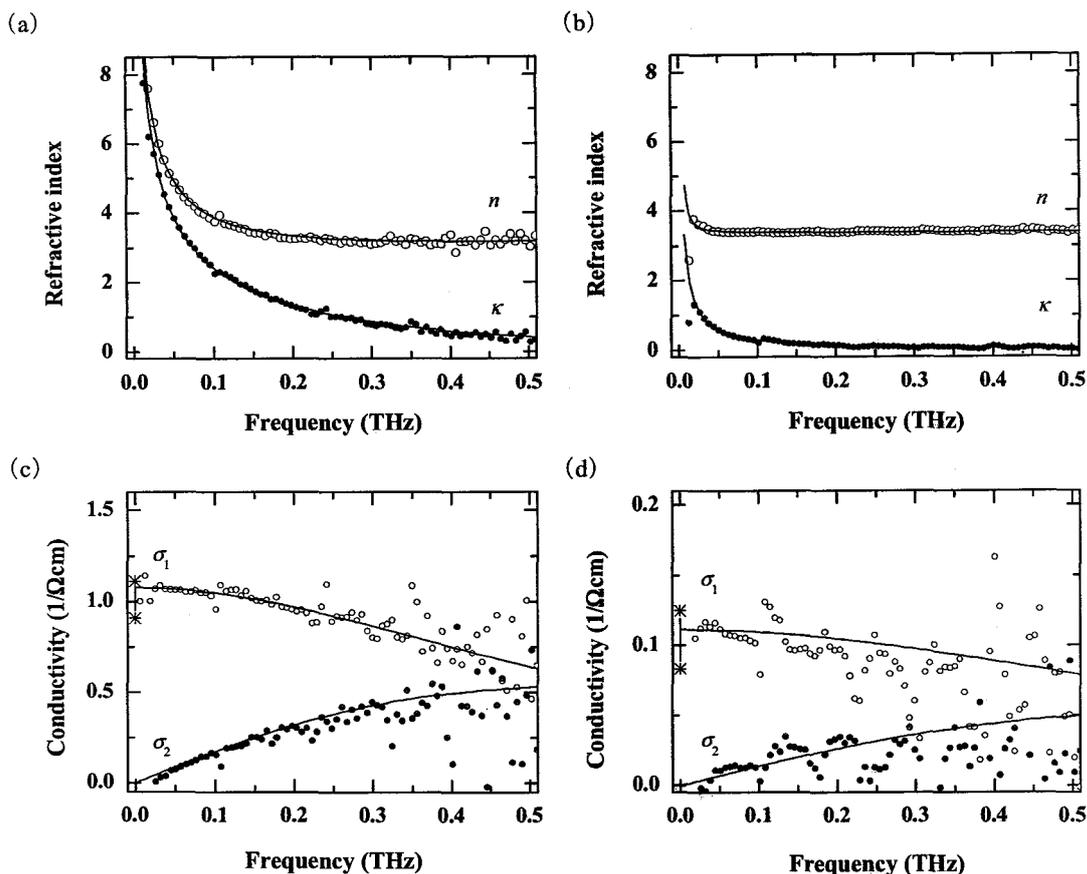


図 2-17 コンパクト型 THz-TDTS システムで求めた抵抗率の異なる n 型 Si ウエハの複素屈折率、及び、複素電気伝導度. (a)、及び、(c)は $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$ の n 型 Si ウエハの結果であり、(b)と(d)は $\rho=10 \Omega\text{cm}$ の n 型 Si ウエハの結果である. (\*印は、四端子法により得られた直流電気伝導度).

イバーレーザーの冷却は空冷で済み、電力源も家庭用電源と同様の 100 V 電源であり、取り扱いが容易になっている。

図 2-16 に抵抗率の異なる n 型 Si ウエハ (P ドープ,  $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$ , 及び,  $\rho=10 \Omega\text{cm}$ ) の時間波形, 透過率, 及び, 位相差を示す. 試料挿入後の電磁波パルス波形が挿入前よりも遅れて到達し, 信号強度も小さくなっている. これらの波形をフーリエ変換して得られたスペクトルは 50 GHz に中心周波数を持ち, 0.5 THz まで及んでいる. 0.4 THz 以上の周波数では信号強度が小さく, 十分な S/N 比でないため, 透過率や位相差にばらつきが生じている. 参照波形の検出強度は, モード同期 Ti:sapphire レーザーを用いた THz-TDTS システムと比べて信号強度が劣るものの, 低周波領域の信号強度が  $10^3:1$  の S/N 比に達している. 測定領域も同じボウタイ型のアンテナ形状を用いた場合で考えると, モード同期 Ti:sapphire レーザーを用いた THz-TDTS システムと殆ど違いが見られない.  $\rho=10 \Omega\text{cm}$  の試料の透過率, 及び, 位相差には, 電磁波パルスの試料内での多重反射に伴う干渉パターンがあらわれている. 実験的に得られた透過率, 及び, 位相差から求めた n 型 Si の複素屈折率の分散を図 2-17(a), 及び, (b) に示す. 低周波数領域に自由キャリアによる吸収

分散が確認できる。分散は抵抗率が小さい  $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$  の n 型 Si では顕著に現れており、分散も高周波数側に及んでいる。減衰係数  $\kappa$  の周波数依存性も屈折率  $n$  と同様に、抵抗率が小さくなるにつれて低周波領域に大きな分散が生じている。抵抗率が  $100 \Omega\text{cm}$  以上の高抵抗 n 型 Si では、低周波数領域にも分散が殆どなく一定であり、 $0.1 \text{ THz}$  から  $0.5 \text{ THz}$  の領域において  $n=3.39 \pm 0.03$  である。この値は、Jeon らの測定結果と誤差内で一致する [11]。図中の実線は Drude モデルによるフィッティング曲線である。フィッティングに用いる各パラメータは、有効質量  $m_e$ 、及び、緩和時間  $\tau$  を一定 ( $m_e=0.26 m_0$  ( $m_0$  は電子の質量)、及び、 $\tau=2 \times 10^{-13} \text{ s}$ ) とし、キャリア密度  $N_c$  だけを変数としている。フィッティングによ

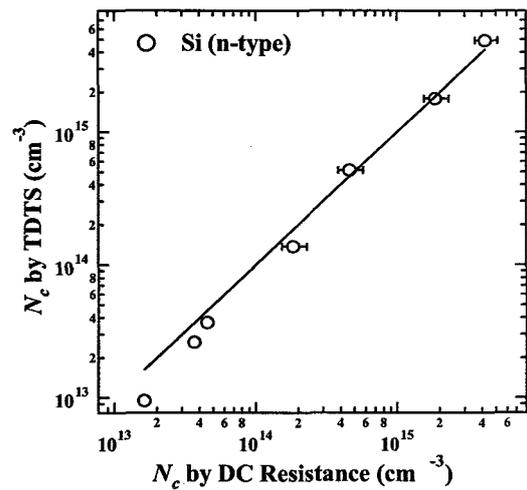


図 2-18 四端子法による抵抗率測定の結果から求めた Si のキャリア密度とコンパクト型 THz-TDTS システムの測定結果を Drude モデルで解析して求めた Si のキャリア密度の比較。

り得られた  $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$  の n 型 Si の分散曲線は、実験結果の分散曲線とほぼ一致している。 $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$  の n 型 Si において、 $15 \text{ GHz}$  付近の複素屈折率の大きい領域が精度良く求められている。フィッティングから求めたキャリア密度は、 $N_c=4.65 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であり、四端子法で測定した抵抗率から求めたキャリア密度  $4.35 \pm 0.79 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (誤差は Si ウエハ面内の抵抗率のバラツキである) に収まっている。図 2-17(c)、及び、(d) は本システムによる測定から求めた  $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$  と  $\rho=10 \Omega\text{cm}$  の n 型 Si の複素電気伝導度である。図中の \*-\* 印は四端子法から得られた n 型 Si の直流電気伝導度である。実部  $\sigma_1$  は周波数が増加するに従い、緩やかに減少している。一方、虚部  $\sigma_2$  は逆に低周波領域では非常に小さく、周波数の増加するに従い大きくなっている。Drude モデルによる解析から得られた直流電気伝導度  $\sigma_1(0)$  は、 $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$ 、及び、 $\rho=10 \Omega\text{cm}$  の n 型 Si でそれぞれ、 $\sigma_1(0)=1.09 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、及び、 $\sigma_1(0)=0.12 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  となり、抵抗率では、 $\rho=0.92 \Omega\text{cm}$ 、及び、 $\rho=8.70 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  になる。この結果は四端子法から得られた抵抗率の誤差内に収まっている。

図 2-18 に抵抗率の異なる n 型 Si ウエハの結果を Drude モデルで解析し、得られたキャリア密度と四端子法で測定した抵抗率から求めたキャリア密度を比較した結果を示す。THz-TDTS から求めたキャリア密度は、キャリア密度が大きい時には四端子法から求めたキャリア密度とよく一致しているが、低密度領域で不一致があらわれている。低密度領域に見られる不一致は、本システムで得られた各周波数の測定結果の精度に関する。n 型 Si の電磁応答が Drude モデルと一致すると仮定すると、実験結果の複素電気伝導度の測定誤差は、 $|\tilde{\sigma}_{error}(\omega)|=0.01 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  である。これは n 型 Si の電子散乱時間を  $0.2 \text{ ps}$  とした時のキャリア密度の  $5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  に対応する。すなわち低密度領域で見られた不一致は測定結果の精度が  $5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  だけキャリア密度を変化した時の電磁応答の変化量と同じであることが要因であるといえる。

以上の結果、ファイバーレーザーを用いて試作したコンパクト型 THz-TDTS システムでは、500  $\mu\text{m}$  厚の n 型 Si ウエハの複素電気伝導度を  $\pm 0.01 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  程度の精度で求めることができるといえる。

## 2-7 結言

本章では、モード同期 Ti:sapphire レーザーを用いて構築した透過型の THz-TDS システム (THz-TDTS) の装置や放射素子、及び、検出素子の特性について述べ、測定原理や他の分光法との比較について説明した。そしてこのシステムを基に、通常使用しているモード同期 Ti:sapphire レーザーの代わりにファイバーレーザーを用いたコンパクト型 THz-TDTS システムを試作した。このシステムを用いて抵抗率の異なる n 型 Si ウエハを測定し、その結果を Drude モデルで解析し、試作したシステムの性能を評価した。以下にまとめる。

1. モード同期 Ti:sapphire レーザーを用いて構築した THz-TDTS システムは、THz 領域の電磁波の振幅情報と位相情報を得ることができる為、試料を透過してきた電磁波の透過率と位相差を測定することにより、複素屈折率 (複素誘電率、及び、複素電気伝導度) を直接求めることを可能である。
2. 構築した THz-TDTS システムは、電磁波波形のピークを  $10^3:1$  以上の S/N 比で検出でき、最も S/N 比の良い周波数領域では、原理的には透過率が  $10^{-6}$  程度の試料を測定することを可能である。
3. 構築した THz-TDTS システムの電磁波波形の検出は  $1/f$  ノイズの影響を受ける為、 $10^3:1$  以上の S/N 比で検出した波形のピーク強度は約 2% の揺らぎが生じた。
4. 通常使用しているモード同期 Ti:sapphire レーザーに代わり、ファイバーレーザーを THz 波の励起に用いたコンパクト型 THz-TDTS システムを使用して得られた n 型 Si の複素電気伝導度は  $0.01 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  の精度である。

## 参考文献

1. M. van Exter, Ch. Fattinger, and D. Grischkowsky, *Opt. Lett.* **14**, 1128 (1989).
2. H. Harde, S. R. Keiding, and D. Grischkowsky, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1834 (1991).
3. H. Harde, N. Katzenellenbogen, and D. Grischkowsky, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 1018 (1994).
4. H. Harde, N. Katzenellenbogen, and D. Grischkowsky, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1307 (1995).
5. D. Grischkowsky, S. R. Keiding, M. van Exter, and Ch. Fattinger, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 2006 (1990).
6. D. Grischkowsky and S. R. Keiding, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1055 (1990).
7. M. van Exter and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1694 (1990).

8. M. van Exter and D. Grischkowsky, *Phys. Rev. B* **41**, 12140 (1990).
9. N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 840 (1992).
10. T.-I. Jeon and D. Grischkowsky, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1106 (1997).
11. T.-I. Jeon and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2259 (1998).
12. M. E. Fermann, L.-M. Yang, M. L. Stock, and M. J. Andrejco, *Opt. Lett.* **19**, 43 (1994).
13. M. E. Fermann, M. J. Andrejco, Y. Silberberg, and M. L. Stock, *Opt. Lett.* **18**, 894 (1993).
14. M. Hofer, M. E. Fermann, F. Haberl, M. H. Ober, and A. J. Schmidt, *Opt. Lett.* **16**, 502 (1991).
15. 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 (1994).
16. P. G. Huggard, C. J. Shaw, J. A. Cluff, and S. R. Andrews, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2069 (1998).
17. M. Tani, S. Matsuura, and K. Sakai, *Appl. Opt.* **36**, 7853 (1997).
18. N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 222 (1991).
19. S. E. Ralph and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1972 (1991).
20. C. Ludwig and J. Kuhl, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1194 (1996).
21. X.-C. Zhang, B. B. Hu, J. T. Darrow, and D. H. Auston, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1011 (1990).
22. X.-C. Zhang and D. H. Auston, *J. Appl. Phys.* **71**, 326 (1992).
23. X.-C. Zhang, J. T. Darrow, B. B. Hu, D. H. Auston, M. T. Schmidt, P. Tham, and E. S. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2228 (1990).
24. S. C. Howells, S. D. Herrera, and L. A. Schlie, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2946 (1994).
25. S. C. Howells and L. A. Schlie, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3688 (1995).
26. N. Sarukura, H. Ohtake, S. Izumida, and Z. Liu, *J. Appl. Phys.* **84**, 654 (1998).
27. X.-C. Zhang, Y. Jin, T. D. Hewitt, T. Sangsiri, L. E. Kingsley, and M. Weiner, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2003 (1993).
28. R. McLaughlin, A. Corchia, M. B. Johnston, Q. Chen, C. M. Ciesla, D. D. Arnone, G. A. C. Jones, E. H. Linfield, A. G. Davies, and M. Pepper, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2038 (2000).
29. S. Ono, T. Tsukamoto, M. Sakai, Z. Liu, H. Ohtake, N. Sarukura, S. Nishizawa, A. Nakanishi, and M. Yoshida, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 554 (2000).
30. H. Ohtake, S. Ono, M. Sakai, Z. Liu, T. Tsukamoto, and N. Sarukura, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1398 (2000).
31. J. Shan, C. Weiss, R. Wallenstein, R. Beigang, and T. F. Heinz, *Opt. Lett.* **26**, 849 (2001).
32. Q. Wu and X.-C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3523 (1995).
33. E. R. Brown, F. W. Smith, and K. McIntosh, *J. Appl. Phys.* **73**, 1480 (1993).

34. K. A. McIntosh, E. R. Brown, K. B. Nichols, O. B. McMahon, W. F. DiNatale, and T. M. Lyszczarz, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3844 (1995).
35. E. R. Brown, K. A. McIntosh, K. B. Nichols, and C. L. Dennis, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 285 (1994).
36. S. Matsuura, M. Tani, and K. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 559 (1997).
37. M. Tani, R. Fukasawa, H. Abe, S. Matsuura, K. Sakai, and S. Nakashima, *J. Appl. Phys.* **83**, 2473 (1998).
38. P. Gu, M. Tani, K. Sakai, and T.-R. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1798 (2000).
39. F. G. Sun, G. A. Wagoner, and X.-C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1656 (1995).
40. S. Kono, M. Tani, P. Gu, and K. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4104 (2000).
41. S. Kono, M. Tani, and K. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 898 (2001).
42. J. Kircher, R. Henn, M. Cardona, P. L. Richards, and G. P. Williams, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 705 (1997).
43. 河野 俊介, 谷 正彦, 顧 萍, 阪井 清美, 第 61 回応用物理学会学術講演会予稿集, 958 (2000).
44. M. van Exter, Ch. Fattinger, and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 337 (1989).
45. L. Duvillaret, F. Garet, and J.-L. Coutaz, *Appl. Opt.* **38**, 409 (1999).
46. T. D. Dorney, R. M. Baraniuk, and D. M. Mittleman, *J. Opt. Soc. Am. A* **18**, 1562 (2001).
47. M. van Exter and D. Grischkowsky, *IEEE, Trans. on Microwave Theory and Techniques* **38**, 1684 (1990).
48. T.-I. Jeon and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2259 (1998).
49. G. Gallot, J. Zhang, R. W. McGowan, T.-I. Jeon, and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3450 (1999).
50. R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, and A. Leitenstorfer, *Nature*, **414**, 286 (2001).

### 3 THz-TDTS の半導体物性評価への応用

#### 3-1 緒言

半導体デバイス作製においてキャリア密度や移動度はそのデバイスの応答特性を決定する重要な物理量となる。このような物理量を調べる方法として四端子法を用いた抵抗率測定や Hall 測定がある。これらの測定方法では電極付けを必要としており、試料との接触を余儀なくされる。サブテラからテラヘルツ領域の半導体の電磁応答は、自由キャリアの応答が支配的であり、その応答は古典的な Drude モデルを用いてほぼ説明できると云われている。即ち半導体における THz 領域の複素屈折率を測定し、その結果を Drude モデルで解析すれば、半導体内のキャリア密度や移動度を非接触に求めることが可能である。THz-TDS は電磁波の振幅情報と位相情報を測定できる分光法であるので、フーリエ分光法とは異なり直接複素屈折率を求めることができる利点がある。この分光法を用いてこれまで Grischkowsky らのグループを中心に GaAs ウエハや Si ウエハなどの測定が行われてきているが、常温での測定が主であり、これまで報告されている低温での測定は液体窒素温度 (77 K) のみである[1-4]。THz 領域の電磁応答の低温測定は、半導体の自由キャリアの振るまいを調べる上で重要な情報を与える。半導体の自由キャリアは低温になると、キャリアの凍結が起こり、移動度はフォノン散乱が支配的な場合では温度の減少とともに増加し、不純物散乱が支配的な場合では温度の減少とともに減少する。また、ミリ波領域での分光測定の結果から低温下では Drude モデルとの整合性が悪くなることも指摘されている[5]。本章では、THz-TDS を用いて、ドーパされた n 型 Si ウエハを 16 K から常温まで詳細に測定した結果、及び、その考察について述べる。はじめに常温での n 型 Si の電磁応答の結果を示し、Drude モデルと比較する。次に低温の n 型 Si の電磁応答の結果を示し、Drude モデルによる解析から求めたキャリア密度と移動度を、フェルミ統計から予想されるキャリア密度と Hall 移動度の報告例と比較する。また、低温での Drude モデルとの整合性についても議論する。そして THz-TDTS の半導体薄膜評価への応用として窒化ガリウム(以後 GaN と記す)やインジウム-スズ複合酸化物である ITO (Indium Tin Oxide) 薄膜の測定結果を示し、Drude モデルを用いて解析する。

#### 3-2 常温での n 型シリコン(Si)の電磁応答

THz 波励起用レーザーには、2-6 で述べたファイバーレーザーではなく、強励起による THz 波の高出力化が可能なモード同期 Ti:sapphire レーザー(時間幅 50 fs, 及び、繰り返し周期 82 MHz)を用いた。放射素子としては InAs ウエハを使用し、検出素子にはダイポール型の LT-GaAs アンテナを用いた。試料の厚さ、及び、抵抗率を表 3-1 に示す。測定に用いた Si ウエハは P ドープされた n 型半導体である。表中に記載した抵抗率の誤差は試料の場所による抵抗率のバラツキによるものである。図 3-1 に THz-TDTS で得られた常温 (293 K) の n 型 Si の複素屈折率の結果を示す。低周波数領域に自由キャリアによる吸収分散が見られる。この分散は抵抗率の小さい試料程顕著になり、試料 C では 1 THz まで見られた分散が、試料 A では 2 THz 迄及んでいる。

表 3-1 n 型 Si ウエハの厚さと抵抗率.

	厚さ(μm)	抵抗率(Ωcm)
試料 A	398	1.1±0.2
試料 B	630	2.5±0.5
試料 C	629	10±2

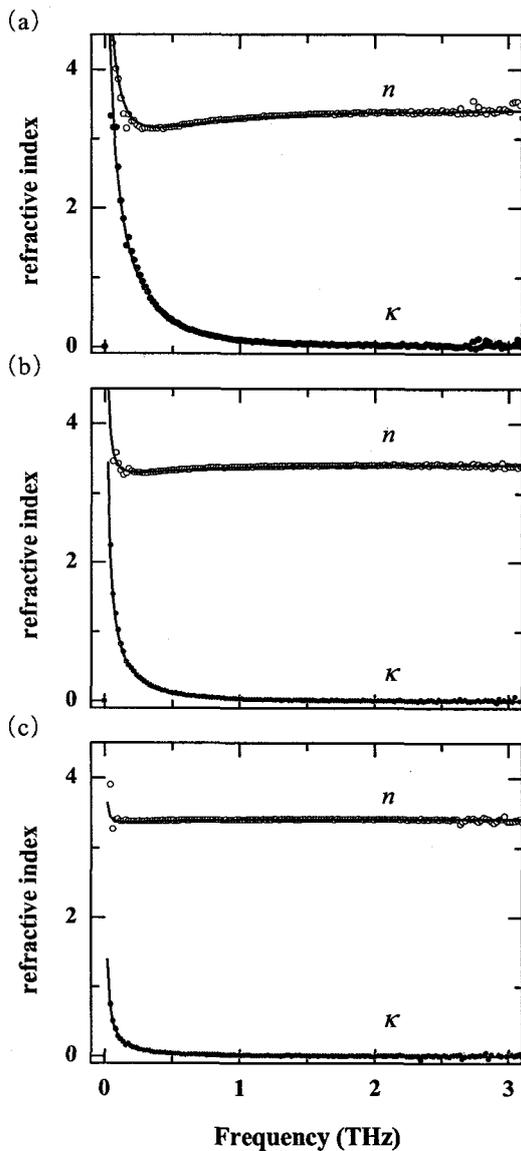


図 3-1 常温 (293 K) の抵抗率の異なる n 型 Si の複素屈折率. (a)  $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$ , (b)  $\rho=2.5 \Omega\text{cm}$ , 及び, (c)  $\rho=10 \Omega\text{cm}$ .

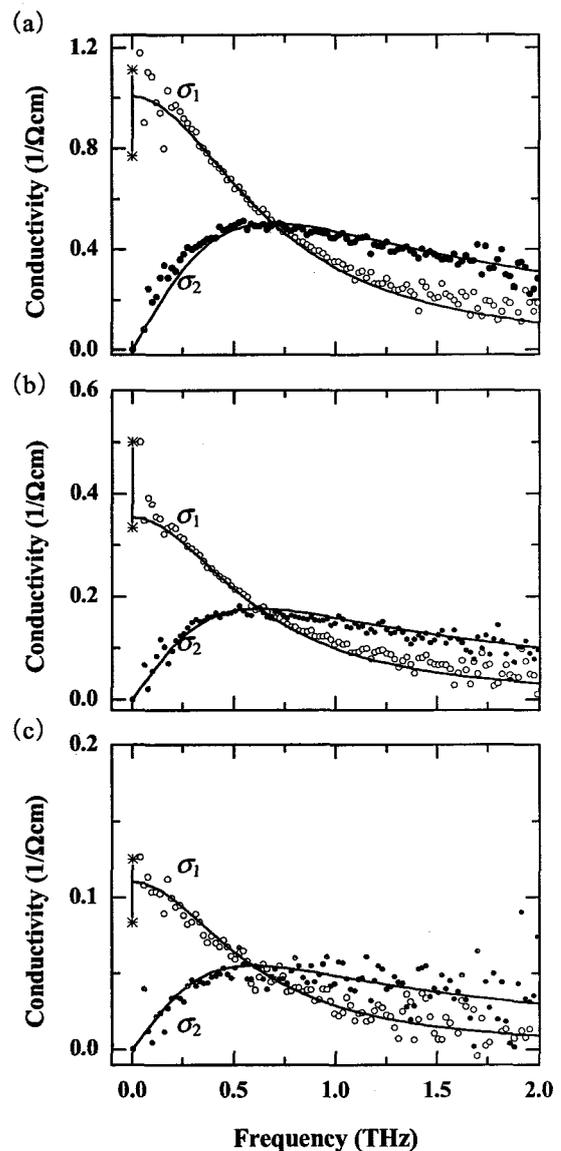


図 3-2 常温 (293 K) の抵抗率の異なる n 型 Si の複素電気伝導度. (a)  $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$ , (b)  $\rho=2.5 \Omega\text{cm}$ , 及び, (c)  $\rho=10 \Omega\text{cm}$ . \*-\*印は四端子法を用いた抵抗率の測定結果である.

図 3-2 は複素屈折率から求めた n 型 Si の複素電気伝導度である。各試料の実部、及び、虚部はそれらの絶対値が異なるものの、類似する周波数分散を示している。実部の  $\sigma_1$  は高周波領域になるに従い減少している。一方、虚部の  $\sigma_2$  は低周波領域から急激に増加し 0.6 THz 付近で最大となり、緩やかに減少している。実線は、測定で得られた複素電気伝導度に対して行った Drude モデル(付録 B 参照)によるフィッティング曲線である。フィッティングではキャリア密度  $N_c$  と電子散乱時間  $\tau$  をパラメータとして用いている。n 型 Si の  $\epsilon_\infty$  や  $m_e$  の値には文献値を採用した(付録 B 参照) [5, 6]. フィッティングにより得られた直流電気伝導度  $\sigma(0)$  は、試料 A, 試料 B, 及び、試料 C の n 型 Si でそれぞれ、 $\sigma(0)=0.99 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma(0)=2.82 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 及び、 $\sigma(0)=9.03 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  となり、四端子法を用いた抵抗率測定の結果の分布内(図中 \* - \* 印)に収まっている。また、フィッティングで得られた  $\tau$  から、求めた移動度 ( $\mu=e\tau/m_e$ ) は、それぞれ  $1549 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $1723 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 及び、 $1810 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となり、文献値に矛盾しない結果が得られている[7]. フィッティング曲線は測定結果と測定周波数領域で S/N の良いところでは非常に良い一致をしており、即ち、常温での n 型 Si の THz 領域の電磁応答は、古典的な Drude モデルでほぼ説明できるといえる。

### 3-3 低温での n 型 Si の電磁応答

#### 3-3-1 低温での n 型 Si の電磁応答

低温の測定では、常温の THz-TDTS システムに加え電磁波の伝搬経路に試料冷却用クライオスタットを導入した。使用したクライオスタットは低振動型クライオスタット(ダイキン工業社製, CRYOSTEC)である。このクライオスタットを用いて n 型 Si ウエハ ( $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$ ,  $d=398 \mu\text{m}$ ) について 16 K から常温 (293 K) 迄の温度範囲で測定を行った。自由キャリア応答は低周波領域で顕著に反映される代わりに透過率が低くなるので、測定には低周波領域に十分な光源強度を有する放射素子と低周波領域の検出効率の大きいアンテナ素子が望ましい。そこで、放射素子、及び、検出素子には、ボウタイ型 LT-GaAs アンテナを用いた。クライオスタットの窓材(熔融石英)の高周波領域の透過率が小さい為、十分な S/N 比を有する領域は 1 THz 程に限られた。また、常温で試料を配置する前に参照波形を測定し、その波形を各温度での透過波形に対する参照波形とした。クライオスタットを挿入した光学配置の測定では、試料を透過してきた電磁波以外にも回り込んできた電磁波(迷光)があらわれ、実験で得られた透過率や位相差の測定精度に影響した。

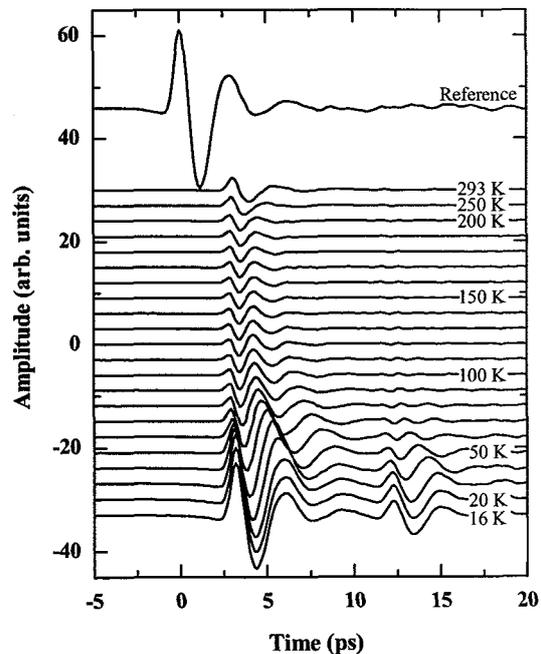


図 3-3 各温度の n 型 Si ウエハ ( $d=398 \mu\text{m}$ ) の透過波形。

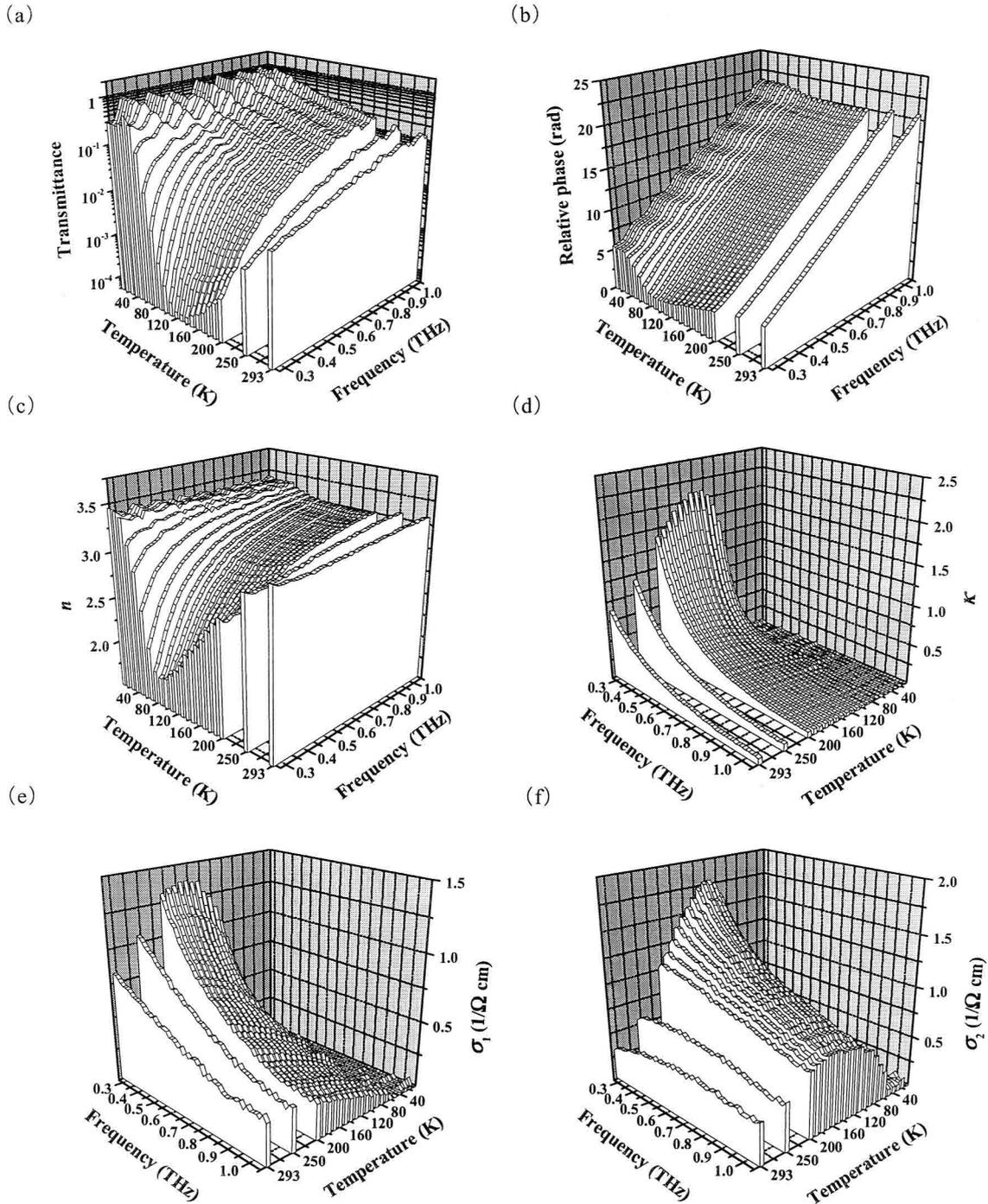


図 3-4 n 型 Si ウエハ ( $\rho=1.1 \Omega\text{cm}$ ,  $d=398 \mu\text{m}$ ) の電磁応答の温度依存性. (a) 透過率, (b) 位相差, (c) 屈折率, (d) 減衰係数, (e) 複素電気伝導度の実部, 及び, (f) 複素電気伝導度の虚部.

そこで、電磁波吸収板やアルミ箔をサンプルホルダーの周辺に取り付けて迷光を抑えた。

n 型 Si の各温度の透過波形を図 3-3 に示す。0 ps 付近で観測された試料挿入前の電磁波パルスは、試料挿入後 4 ps 付近に遅れて到達している。また、13 ps 付近に n 型 Si ウエハ内を一往復してきた電磁波パルスが現れている。一往復してきた電磁波パルスは 100 K から温度を下げていく

に従い、100 K 付近から徐々に大きくなっている。また、透過波形も温度によって異なっている。図 3-4 は参照波形と各温度の試料透過波形のフーリエスペクトルから得られた n 型 Si の透過率、位相差、や光学定数である。低温の測定では、クライオスタットの窓であるガラスの多重反射が時間波形にあらわれる。ガラスの多重反射波形による解析の複雑化を避ける為、時間波形をガラス窓からの多重反射波形を含まない時間領域に限定して処理を行った。図 3-4(a) から、低周波領域の透過率が低く、140 K 付近では 0.3 THz の透過率は  $10^{-4}$  以下になることがわかる。これよりも低周波領域の測定は、S/N 比の関係上、透過スペクトルを得られなかった。また、温度によって透過率の周波数特性が大きく異なっている。20 K 付近の低温では透過スペクトルに試料内での多重反射の影響による干渉パターンが見られる。一方、図 3-4(b) に示す位相差も、透過率と同様に低周波領域に温度に依存する周波数分散が見られる。0.3 THz 付近の位相差は低温になるに従い減少しており、70 K での位相差は 1 rad 程度であり、これは常温での位相差 (3.6 rad) と比べて小さい。図 3-4(c)、及び、(d) に各温度で得られた透過率と位相差を 2-3-1 で述べた逐次代入式を用いて求めた各温度の複素屈折率を示す。n 型 Si の複素屈折率は実部、及び、虚部ともに低周波領域に大きな分散が存在している。屈折率、及び、減衰係数は、ともに常温から 100 K 付近まで温度の減少に従って低周波領域の分散が顕著になり、100 K 以下の低温では温度の減少とともに急速にその分散が小さくなっている。20 K 付近では周波数分散を示さず一定である。図 3-4(e)、及び、(f) に複素屈折率の結果から得られた n 型 Si の複素電気伝導度の結果を示す。ここでは、各温度での n 型 Si の  $\epsilon_{\infty}$  を温度に依存しない一定値 11.6 とした。複素電気伝導度の実部  $\sigma_1$  は、周波数によって温度特性が大きく異なっている。低周波領域の  $\sigma_1$  は、温度の減少に従い緩やかに増加しており、150 K 迄その傾向は続いている。そして 150 K を下回ると今度は急激に減少し、20 K 付近では殆ど 0 になっている。1 THz 付近の高周波領域は温度の減少とともに緩やかに減少し、20 K 付近では殆ど 0 になっている。一方、虚部  $\sigma_2$  の値は温度の減少とともに各周波数の値は大きくなり、ピークとなる周波数が低周波領域へシフトしている。200 K より低温では、ピークとなる周波数が有効な測定範囲 ( $0.3 \text{ THz} < \omega/2\pi < 1.0 \text{ THz}$ ) では確認できず、0.3 THz よりも低周波領域へシフトしていると思われる。 $\sigma_2$  の増加は 100 K まで見られるが、100 K から更に低温になると今度は急激に減少し、20 K 付近では  $\sigma_1$  と同様にどの周波数も値は殆ど 0 となる。

### 3-3-2 Drude モデルによる解析

各温度の複素電気伝導度の測定結果をキャリア密度、及び、移動度をパラメーターとして Drude モデルを用いて解析した。図 3-5 に Drude モデルによる解析結果から得られたキャリア密度と移動度の温度依存性を示す。図 3-5(a) 中の破線 ( $\rho = 4.76 \text{ } \Omega \text{ cm}$ )、及び、点線 ( $\rho = 0.66 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ) は測定した試料と類似する抵抗率を有する n 型 Si の Hall 移動度である[8]。Drude モデルによるフィッティングで求めた  $\rho = 1.1 \text{ } \Omega \text{ cm}$  の n 型 Si の移動度 (図中○印) は、 $\rho = 4.76 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 、及び、 $\rho = 0.66 \text{ } \Omega \text{ cm}$  の n 型 Si の Hall 移動度に対して、測定温度の誤差を考慮に入れると両者の間に位置しているといえる。移動度は常温から 150 K にかけて温度の減少とともに急激に増加しているが、150 K

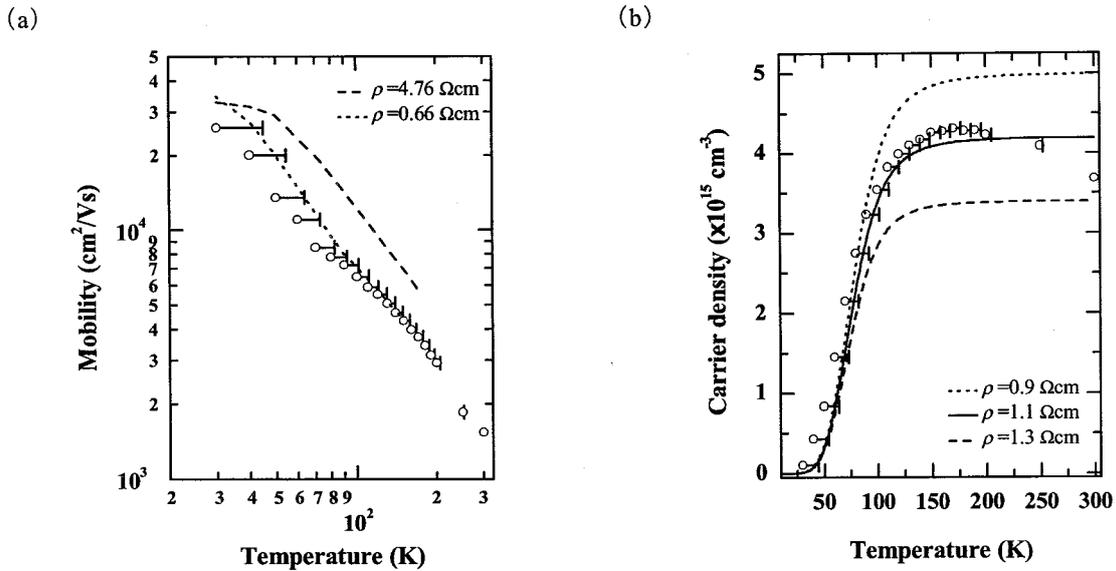


図 3-5 Drude モデルによるフィッティングから求めた n 型 Si ( $\rho = 1.1 \Omega \text{ cm}$ ) の (a) 移動度, 及び, (b) キャリア密度の温度依存性.

付近からはやや緩やかな増加に変わっている. 図 3-5 (b) の実線, 及び, 破線は, Fermi 統計から予想されるキャリア密度の温度変化 (点線, 実線, 及び, 破線の試料の抵抗率は, それぞれ,  $\rho = 0.9 \Omega \text{ cm}$ ,  $\rho = 1.1 \Omega \text{ cm}$ , 及び,  $\rho = 1.3 \Omega \text{ cm}$ ) である. ここでドーピング量  $N_D$  の値は文献値を用いている [7]. Drude モデルによるフィッティングで得られたキャリア密度 (図中○印) は常温から 150 K 迄緩やかに増加しているが, 150 K 付近から急激に減少する. なお, 30 K 以下では自由キャリアによる周波数分散が測定精度よりも小さくなり, 導出することができなかった. このキャリア密度の急激な減少が起こる温度は理論計算から予想される結果とほぼ一致している. Drude モデルを用いた解析から, 常温から 150 K 付近までの複素電気伝導度の変化は移動度の増加が強く影響し, 150 K 付近から低温にかけての変化はキャリアの凍結が強く影響していることがわかる.

### 3-3-3 Drude モデルとの整合性について

常温では, 実験結果から得られた n 型 Si の THz 領域の電磁応答は Drude モデルによるフィッティング曲線とよく一致しており, 高い整合性を示しているが, 低温では不一致が見られる. 図 3-6 は 300 K, 150 K, 及び, 80 K の温度で得られた試料の複素電気伝導度である. 実線は Drude モデルによるフィッティング曲線である. 図 3-7 (a) や 3-2-1 で述べた様に常温での n 型 Si の複素電気伝導度の周波数分散は Drude モデルとよく一致している. しかしながら, 150 K や 80 K では Drude モデルとのわずかな不一致が見られる. この低温の Drude モデルとの不一致は, Exter と Grischkowsky らのグループが行った液体窒素温度下の測定結果からも確認されている [2]. Drude モデルによるフィッティング曲線は実験で得られた複素電気伝導度の実部  $\sigma_1$  に対して低周波領域 ( $\omega/2\pi < 0.4 \text{ THz}$ ) で大きくなっており, 逆に高周波領域 ( $\omega/2\pi > 0.8 \text{ THz}$ ) では小さくなっている. —

方、複素電気伝導度の虚部 $\sigma_2$ では、Drude モデルによるフィッティング曲線は低周波領域 ( $\omega/2\pi < 0.4$  THz) で小さく見積もられており、高周波領域 ( $\omega/2\pi > 0.8$  THz) で再び小さくなっている。この Drude モデルとの不一致は 150 K の結果よりも更に低温の 80 K の結果の方が顕著に現れており、温度の減少とともに整合性は悪くなっている。Drude モデルとの不一致を定量的に調べる為に、各周波数の複素電気伝導度から Drude モデルを用いてキャリア密度や移動度を計算し、それらの周波数依存性を調べる。得られた移動度、及び、キャリア密度が周波数の関数として一定であれば、Drude モデルと一致していることになり、周波数上で分散を示せば Drude モデルとの不一致が確認できる。式 (B-7)、及び、式 (B-8) (付録 B 参照) を、

$$\mu(\omega) = \frac{e}{m^* \omega} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad (3-1)$$

$$N_c(\omega) = \frac{m^* \omega^2}{e^2} \left( \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^2 + 1 \right) \quad (3-2)$$

の様に変形し、移動度、及び、キャリア密度の周波数依存性を求める[9]。図 3-7 は、得られた各温度での移動度とキャリア密度の周波数依存性である。常温では移動度、及び、キャリア密度ともに周波数依存性が殆ど見られず、Drude モデルと高い整合性を示すことがわかる。低温になると、移動度は低周波ほど大きくなるような分散が見られる。そして温度の減少に従ってその分散が強くなっており、Drude モデルからの不一致が大きくなることがわかる。一方、キャリア密度に周波数依存性が少し見られ、高周波領域ほど大きくなる。

低温で  $N(\omega)$  や  $\mu(\omega)$  に周波数依存性が見られる結果は、ミリ波領域の測定結果とも一致している[10]。Hangyo らは、キャリア密度や移動度の周波数分散を音響フォノン散乱過程と不純物散乱過程を寄与に入れたボルツマン輸送方程式から導かれる結果を用いて定性的に説明してい

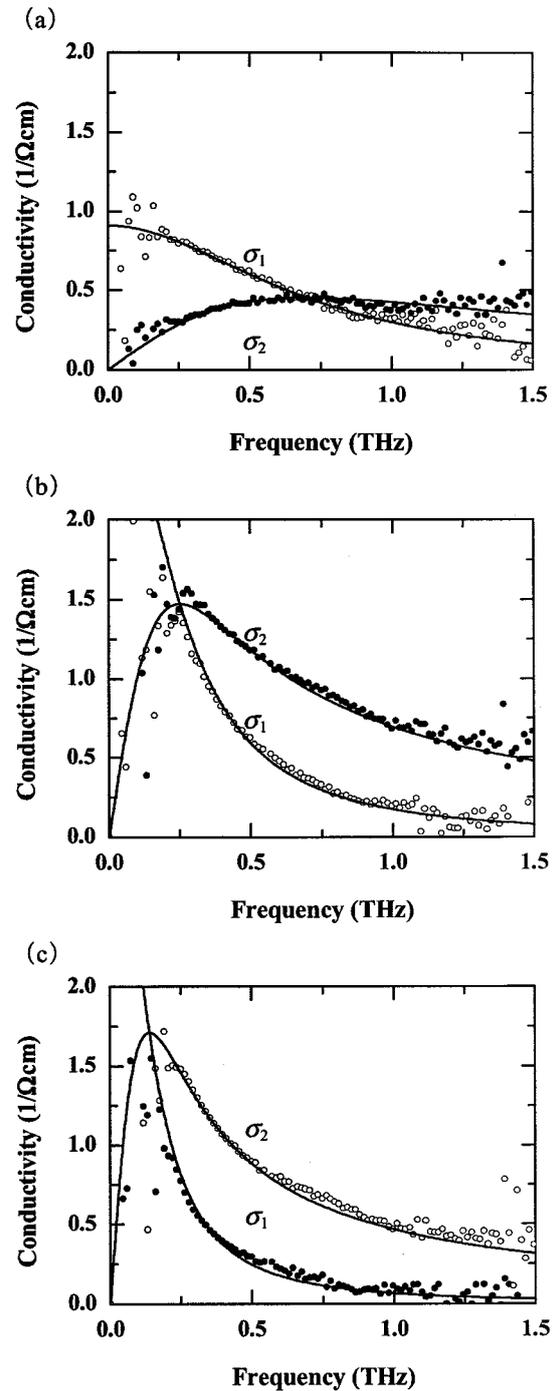


図 3-6 THz-TDTS で得られた n 型 Si ウエハの複素電気伝導度。○印が実部 $\sigma_1$ であり、●印が虚部 $\sigma_2$ である。(a) 293 K, (b) 150 K, 及び、(c) 80 K。

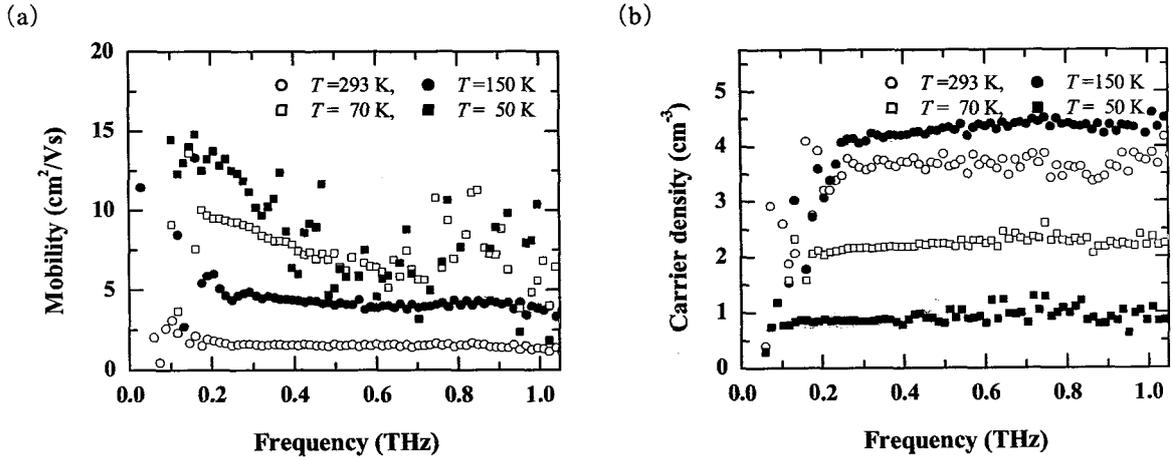


図 3-7 各温度の n 型 Si の (a) 移動度, 及び, (b) キャリア密度の周波数依存性.

る. 測定に用いた試料のキャリア密度 ( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) の場合, 常温では音響フォノンによる散乱過程が支配的で, 低温で不純物散乱過程の寄与が大きくなると云われている(付録 C 参照). 本実験の結果から n 型 Si の電子の散乱過程にはエネルギー依存性を有する複数の散乱過程が存在し, 低温ではエネルギーの異なる電子の運動を平均化して記述できない状態である為 Drude モデルとの整合性が低下しているといえる. そして, 低温での n 型 Si の THz 領域の電磁応答を Drude モデルで解析して得られる移動度は低周波領域で解析を行うと大きく見積もられ, キャリア密度は逆に小さく見積もられる.

### 3-4 半導体薄膜評価への応用

#### 3-4-1 薄膜試料の解析方法

THz-TDTS は, 透過率と位相差の 2 つの情報から屈折率と減衰係数の 2 つのパラメーターを導出することが可能である. 試料が薄膜試料の場合, その透過波形には薄膜と基板の両方を透過してきた影響が現れることになる. この場合, 基板の厚さと複素屈折率, 及び, 薄膜の厚さを与えてやれば, 原理上, 薄膜試料の複素屈折率を求めることができる. 薄膜試料の測定の場合には, 薄膜の厚さは数百 Å から数  $\mu\text{m}$  程度と薄い為無限回の多重反射の寄与を考慮して透過率を求める必要がある. 図 3-8 は電磁波パルスが入射した際の伝搬過程の概略図である. 薄膜, 及び, 基板の複素屈折率を  $\tilde{n}_t = n_t - i\kappa_t$ , 及び,  $\tilde{n}_s = n_s - i\kappa_s$  とし, 厚さをそれぞれ  $d_t$ , 及び,  $d_s$  とする. 空気 (air)~薄膜 (thin film) 間, 薄膜~基板 (substrate) 間, 及び, 基板~空気間の界面での複素振幅透過 (または反射) 係数は, 次の様に表される.

$$\begin{aligned}
 \tilde{t}_{at} &= \frac{2}{1 + \tilde{n}_t}, & \tilde{t}_{ta} &= \frac{2\tilde{n}_t}{\tilde{n}_t + 1}, & \tilde{r}_{at} &= \tilde{t}_{at} - 1, & \tilde{r}_{ta} &= \tilde{t}_{ta} - 1 \\
 \tilde{t}_{ts} &= \frac{2\tilde{n}_t}{\tilde{n}_t + \tilde{n}_s}, & \tilde{t}_{st} &= \frac{2\tilde{n}_s}{\tilde{n}_s + \tilde{n}_t}, & \tilde{r}_{ts} &= \tilde{t}_{ts} - 1, & \tilde{r}_{st} &= \tilde{t}_{st} - 1
 \end{aligned} \tag{3-3}$$

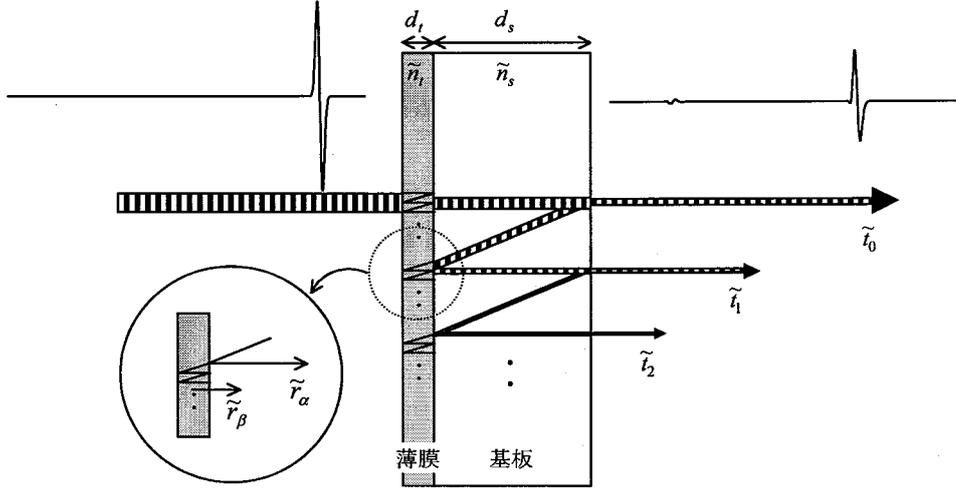


図 3-8 薄膜試料に対する電磁波の透過過程の概略図.

$$\tilde{t}_{as} = \frac{2}{1 + \tilde{n}_s}, \quad \tilde{t}_{sa} = \frac{2\tilde{n}_s}{\tilde{n}_s + 1}, \quad \tilde{r}_{as} = \tilde{t}_{as} - 1, \quad \tilde{r}_{sa} = \tilde{t}_{sa} - 1 \quad (3-3)$$

ここで、添え字は界面を形成する 2 つの領域(空気:a, 薄膜:t, 基板:s)を意味し,  $\tilde{t}_{at}$  の場合は空気(a)から薄膜(t)へ電磁波が伝搬する時の界面での複素振幅透過係数を意味する. 全体の複素振幅透過率を考え易くする為に図 3-8 に示す過程の複素振幅透過係数をそれぞれ,  $\tilde{t}_0$ ,  $\tilde{r}_\alpha$ , 及び,  $\tilde{r}_\beta$  とおく.  $\tilde{t}_0$  は, 「空気から薄膜への透過, 及び, 伝搬+薄膜内の多重反射+薄膜から基板への透過, 及び, 伝搬+基板から空気への透過, 及び, 伝搬」による複素振幅透過係数であり, 式(3-3)を用いて次の様に表される.

$$\tilde{t}_0 = \tilde{t}_{at} \exp\left(\frac{-i(\tilde{n}_t - 1)d_t \omega}{c}\right) \sum_{l=0}^{\infty} \left( \tilde{r}_{ts} \tilde{r}_{ta} \exp\left(-i \frac{2\tilde{n}_t d_t \omega}{c}\right) \right)^l \tilde{t}_{ts} \exp\left(\frac{-i(\tilde{n}_s - 1)d_s \omega}{c}\right) \tilde{t}_{sa} \quad (3-4)$$

ここで多重反射の項は無限等比級数であり, 次の様に表すことができる.

$$\sum_{l=0}^{\infty} \left( \tilde{r}_{ts} \tilde{r}_{ta} \exp\left(\frac{-i(2\tilde{n}_t d_t) \omega}{c}\right) \right)^l = \frac{1}{1 - \tilde{r}_{ts} \tilde{r}_{ta} \exp(-i(2\tilde{n}_t d_t) \omega/c)} \quad (3-5)$$

従って式(3-4)は,

$$\tilde{t}_0 = \frac{\tilde{t}_{at} \tilde{t}_{ts} \tilde{t}_{sa} \exp(-i((\tilde{n}_t - 1)d_t + (\tilde{n}_s - 1)d_s) \omega/c)}{1 - \tilde{r}_{ts} \tilde{r}_{ta} \exp(-i(2\tilde{n}_t d_t) \omega/c)} \quad (3-6)$$

となる. 次に基板内(または基板と薄膜内)での多重反射を考える. この時, 基板と薄膜の界面で反射する伝搬過程と薄膜に進入して反射する伝搬過程をそれぞれ  $\tilde{r}_\alpha$ , 及び,  $\tilde{r}_\beta$  とすると, 次の様に表される.

$$\tilde{r}_\alpha = \tilde{r}_{sa} \exp\left(-i \frac{\tilde{n}_s d_s \omega}{c}\right) \tilde{r}_{st} \exp\left(-i \frac{\tilde{n}_s d_s \omega}{c}\right) = \tilde{r}_{sa} \tilde{r}_{st} \exp\left(-i \frac{2\tilde{n}_s d_s \omega}{c}\right) \quad (3-7)$$

$$\begin{aligned} \tilde{r}_\beta &= \tilde{r}_{sa} \exp\left(-i \frac{\tilde{n}_s d_s \omega}{c}\right) \tilde{t}_{st} \frac{\tilde{r}_{ta} \exp(-i \cdot (2\tilde{n}_t d_t \omega/c))}{1 - \tilde{r}_{ta} \tilde{r}_{ts} \exp(-i \cdot (2\tilde{n}_t d_t \omega/c))} \tilde{t}_{ts} \exp\left(-i \frac{\tilde{n}_s d_s \omega}{c}\right) \\ &= \frac{\tilde{r}_{sa} \tilde{t}_{st} \tilde{r}_{ta} \tilde{t}_{ts} \exp(-i \cdot (2\tilde{n}_t d_t + 2\tilde{n}_s d_s) \omega/c)}{1 - \tilde{r}_{ta} \tilde{r}_{ts} \exp(-i \cdot (\tilde{n}_t d_t \omega/c))} \end{aligned} \quad (3-8)$$

基板内(または基板と薄膜内)で1回反射した電磁波パルスの複素振幅透過率( $\tilde{t}_l$ )は, 基板と薄膜の界面で反射する伝搬過程の複素振幅透過率( $\tilde{t}_\alpha$ )と基板から薄膜に進入して反射する伝搬過程の複素振幅透過率( $\tilde{t}_\beta$ )の和で表されるから,  $\tilde{t}_0 \tilde{r}_\alpha + \tilde{t}_0 \tilde{r}_\beta = \tilde{t}_0 (\tilde{r}_\alpha + \tilde{r}_\beta)$ となる. よって多重反射を  $m$  回含む複素振幅透過率  $\tilde{t}^{(m)}$  は,  $(\tilde{r}_\alpha + \tilde{r}_\beta)$  を公比とする等比級数で表され,

$$\tilde{t}^{(m)} = \sum_{l=0}^m \tilde{t}_l = \sum_{l=0}^m \tilde{t}_0 (\tilde{r}_\alpha + \tilde{r}_\beta)^l = \frac{\tilde{t}_0 (\tilde{r}_\alpha + \tilde{r}_\beta)^{m+1}}{1 - (\tilde{r}_\alpha + \tilde{r}_\beta)} \quad (3-9)$$

と表される.

実験的には参照波形と薄膜試料透過波形を測定し透過率と位相差を式(3-9)を基に試料の複素屈折率を導出する. しかしながら, 式(3-9)は2章で述べたような適当な逐次代入式が見当たらなかった. そこで, いろいろな  $n_t$  及び,  $\kappa_t$  の組み合わせの中で,

$$Error(n_t, \kappa_t) = \left| \tilde{t}_m(n_t, \kappa_t, \omega) - \sqrt{T_{data}(\omega)} \exp(-i\phi) \right|^2 \quad (3-10)$$

なる関数  $Error(n_t, \kappa_t)$  を定義し, 実験から得られた複素振幅透過率との差が最小になる  $n_t$  及び,  $\kappa_t$  の組み合わせを求めて薄膜試料の複素屈折率を導出した. なお, 基板の複素屈折率は文献値或いは基板だけをTHz-TDTSで測定して得た値を用いた. 図3-9は, 1 THzの周波数でシミュレートした  $Error(n_t, \kappa_t)$  の値の一例である. ☆印は最適解であり, 図から最適解の周辺に偽の解を生む極小値が存在しておらず, 最適解で関数  $Error(n_t, \kappa_t)$  が最小値(=0)となることがわかる.

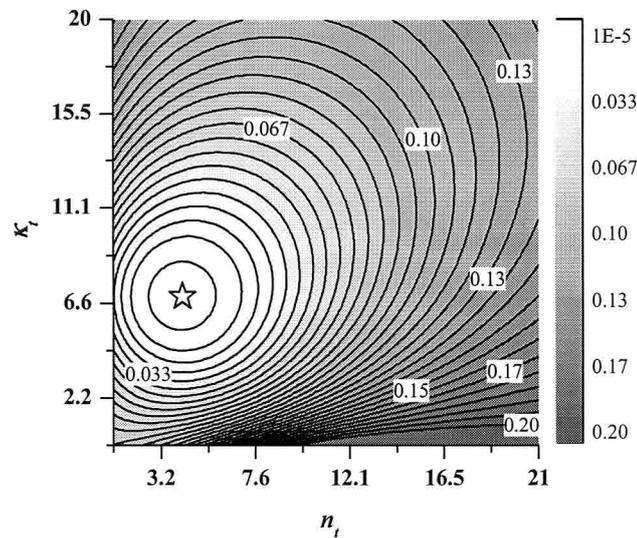


図 3-9 1 THz の周波数でシミュレートした  $Error(n_t, \kappa_t)$  の  $n_t$  及び,  $\kappa_t$  の複素空間上の分布. ☆印は最適解を示す.

## 3-4-2 半導体薄膜の電磁応答シミュレーション

式(3-9)から薄膜と基板の複素屈折率, 及び, それぞれの厚さが既知であれば, 振幅透過率や位相差等の電磁応答を予想することができる. 図 3-10 は, Drude 応答を示す薄膜試料を仮定し, 振幅透過率や位相差のキャリア密度依存性をシミュレートした結果である. 計算では, 有効質量 ( $m^*$ )やバンドのときの THz 領域の誘電率 ( $\epsilon_\infty$ )に対して GaN の文献値(付録 B 参照)を採用し, 電子散乱時間 ( $\tau$ )は  $5 \times 10^{-14}$  s とした. また, 基板には sapphire を仮定し, その複素屈折率は Grischkowsky らの文献値を採用した[3]. 薄膜, 及び, 基板の厚さは, それぞれ  $1 \mu\text{m}$ , 及び,  $500 \mu\text{m}$  とし, 薄膜のキャリア密度をパラメーター ( $N_c=1 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$ , 及び,  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )にした. また, 透過波形は, 参照スペクトルと式(3-9)の積を逆フーリエ変換して求めた. 図から, キャリア密度が  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の場合では,  $\tilde{\epsilon}_0$  による透過波形(基板内で多重反射をせずに透過してきた電磁波パル

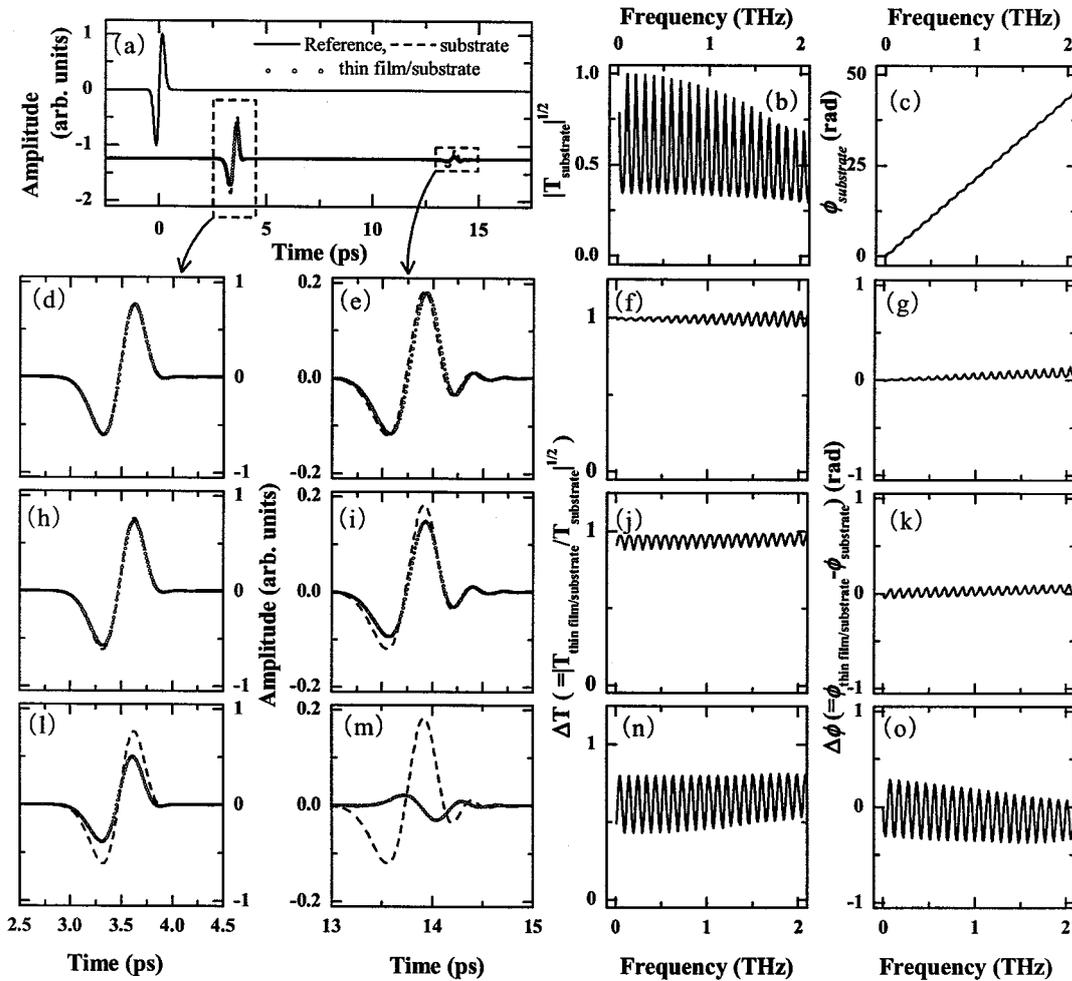


図 3-10 Drude 応答を示すと仮定した薄膜試料 ( $N_c=1 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$ ,  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_f=1 \mu\text{m}$ ) の電磁応答シミュレーション. (a) 参照波形 (実線), 及び, 基板 (破線) と薄膜試料 (○印) の透過波形, (b) 基板 ( $d_s=0.5 \text{ mm}$ ) の振幅透過率, (c) 基板の位相差, (d)~(g) は  $N_c=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の薄膜試料のシミュレーション結果. (d) 0 次透過波形, (e) 1 次透過波形, (f) 薄膜の振幅透過率, (g) 薄膜の位相差, (h)~(k) は  $N_c=1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の薄膜試料のシミュレーション結果. (h) 0 次透過波形, (i) 1 次透過波形, (j) 薄膜の振幅透過率, (k) 薄膜の位相差, (l)~(o) は  $N_c=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の薄膜試料のシミュレーション結果. (l) 0 次透過波形, (m) 1 次透過波形, (n) 薄膜の振幅透過率, 及び, (o) 薄膜の位相差.

表 3-2 GaN 薄膜と ITO 薄膜の試料特性.

試料名	基板, 及び, 厚さ $d_s$ ( $\mu\text{m}$ )	膜厚 $d_t$ ( $\mu\text{m}$ )	抵抗率 $\rho$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	Hall 移動度 $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )	キャリア密度 $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	備考
GaN_a	sapphire, 431	2.2	$6.3 \times 10^{-2}$	338	$2.9 \times 10^{17}$	n 型, CVD 法
GaN_b	sapphire, 433	3.0	$1.1 \times 10^{-2}$	70	$8.0 \times 10^{18}$	n 型, CVD 法
GaN_c	sapphire, 312	1.15	$3.8 \times 10^{-3}$	36	$4.6 \times 10^{19}$	n 型, CVD 法
GaN_d	sapphire, 302	1.5	$1.9 \times 10^{-3}$	13	$2.5 \times 10^{20}$	n 型, CVD 法
ITO_a	バリウム・ほう珪 酸ガラス, 515	130	$2.8 \times 10^{-4}$	32	$7 \times 10^{20}$	n 型, 熱電子 プラズマ スパッタ法

ス, 以後 0 次透過波形と記す)は, 基板だけの透過波形(破線)と殆ど違いがないことが予想される. 0 次透過波形はキャリア密度が  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の場合も基板だけの透過波形との違いは小さいが, キャリア密度が  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  になると大きく変化している. 基板だけの透過波形との違いは,  $\tilde{\tau}_1$  による透過波形(基板内で1回多重反射した電磁波パルス, 以後 1 次透過波形と記す)の方が顕著に現れている. キャリア密度が  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  のときの 1 次透過波形は基板の 1 次透過波形に対して波形の正負が反転することが予想される. 図 3-10 の右側の図は, 薄膜の振幅透過率と薄膜の位相差である. 本研究では, 薄膜の振幅透過率 ( $\Delta T$ ) を基板の振幅透過率 ( $|T_{\text{thin film/substrate}}|^{1/2}$ ) に対する薄膜試料(基板を含む)の振幅透過率 ( $|T_{\text{substrate}}|^{1/2}$ ) の比 ( $|T_{\text{thin film/substrate}}/T_{\text{substrate}}|^{1/2}$ ) と定義し, 薄膜の位相差 ( $\Delta\phi$ ) を薄膜試料(基板を含む)の位相差 ( $\phi_{\text{thin film/substrate}}$ ) と基板の位相差 ( $\phi_{\text{substrate}}$ ) の差と定義する. キャリア密度  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  では薄膜の振幅透過率は 0~2 THz の範囲で 1 に近い値を示し, 僅かに干渉パターンが見られることが予想される. 周波数上で見られる干渉パターンは, 薄膜試料の多重反射の周期と基板の多重反射の周期が異なることから生じているものであり, キャリア密度が大きくなる程干渉パターンも大きくなっている. 透過波形からも予想された様に, キャリア密度が  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  や  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  では薄膜の振幅透過率, 及び, 位相差はともに小さいが, キャリア密度が  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  になると突然大きく変化する.

### 3-4-3 GaN 薄膜, 及び, ITO 薄膜の電磁応答

測定に用いた薄膜試料は, sapphire 基板上に作製された GaN 薄膜とガラス基板上に作製されたインジウム-スズ複合酸化物の ITO 薄膜である. GaN は III 族窒化物半導体のひとつであり, 1993 年に青色 LED が開発されたのを機に材料開発の研究が精力的に行われている物質である. p-n 接合発光ダイオードへの応用を考えた場合, 電極とのオーミック接触が必要なことから薄膜で高密度の p 型, 及び, n 型の制御が望まれている. 一方, ITO 薄膜は, 金属の様な高い電気伝導特性を有するが可視光線を透過する特性を有する透明導電膜である. この特徴を応用して, 液晶表示等の透明電極やタッチパネル等に用いられている. GaN 薄膜や ITO 薄膜はどちらも高密度でかつ低抵抗率なものが望まれている. THz 領域の GaN 薄膜や ITO 薄膜の電磁応答は自由キャリアの吸収を反映している為, THz-TDTS を用いれば非接触に薄膜の電気的特性を調べることができる. また中赤

外領域まで及ぶ自由キャリアの吸収は、THz 領域の透過特性が著しく低下することが予想されるが、試料が 0.1~数 $\mu\text{m}$  程度の厚さの薄膜である為、本測定システムで透過測定を行うことができると予想される。表 3-2 に測定試料の詳細を示す。ITO の基板であるバリウム・ほう珪酸ガラス(旭硝子社製, Corning7059)は予め本システムで測定し、分散曲線を 2 次関数でフィッティングし、それを複素屈折率の分散として採用した。測定に用いた THz-TDTS システムの放射素子としては InAs ウエハを使用し、検出素子にはボウタイ型の LT-GaAs アンテナを用いた。また、放射素子と検出素子、及び、THz 波の伝搬経路は真空容器(明昌機工社製, 特注品)内に配置し、THz 領域の水蒸気の回転運動による吸収を避ける為に測定時にはロータリーポンプで 50 Pa 程度に真空引きした。

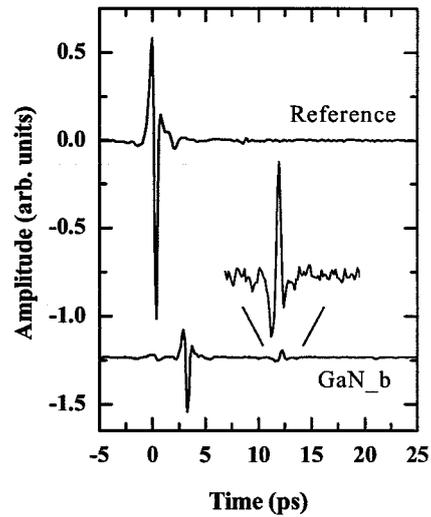


図 3-11 GaN 薄膜 (GaN\_b) の時間波形。

図 3-11 に GaN 薄膜 (GaN\_b) の時間波形を示す。3 ps 付近に見られる GaN 薄膜の 0 次透過波形は小さく、1 次透過波形では波形の正負が反転している。このことは基板だけの透過波形の多重反射波形では見られず、GaN 薄膜がキャリア密度の増加に伴い金属的な電磁応答を示し、その結果として基板と薄膜との間の反射が固定端反射したものと考えられる。図 3-12 は GaN 薄膜の振幅透過率と位相差である。GaN 薄膜の振幅透過率はドーパ量の増加に従って減少している。一方、GaN 薄膜の位相は、膜厚が薄い為に  $\pm 1$  rad と小さい。図中の実線は、Drude モデルによるフィッティング曲線であり、実験結果とある程度一致している。測定で得られた透過率と位相差を Drude モデルで解析して得られた GaN のキャリア密度、及び、移動度は、GaN\_a の試料の場合、キャリア密度が  $2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であり、移動度は  $301 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  である。抵抗率にすると  $7.16 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  となり、これらの値は Hall 測定や四端子法を用いた抵抗率測定から得られた移動度、及び、キャリア密度(表 3-2)と良い一致を示している。しかしながら、ドーパ量の大きい GaN の結果を Drude モデルで解析して得られた抵抗率は、四端子法による抵抗率の結果と良い一致を示すものの、キャリア密度や移動度の値は大きく異なる結果になり、また解析に用いた周波数範囲を変えると得られた抵抗率の結果はあまり変わらなかったものの、キャリア密度や移動度のそれぞれの結果は大きく変化した。

図 3-13 は、ITO 薄膜の THz 領域の屈折率と吸収係数である。1 THz 以上の結果は、基板材料であるガラスの吸収で透過率が低く、透過スペクトルが得られなかった為に求めることができなかった。ITO 薄膜の THz 領域の屈折率は  $\sim 10^2$  であり、吸収係数も  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$  と大きい。実線は、ITO で得られた複素屈折率をキャリア密度と移動度をパラメーターとして Drude モデルで解析して得られたフィッティング曲線である。フィッティング曲線は、測定結果とある程度一致しているといえる。フィ

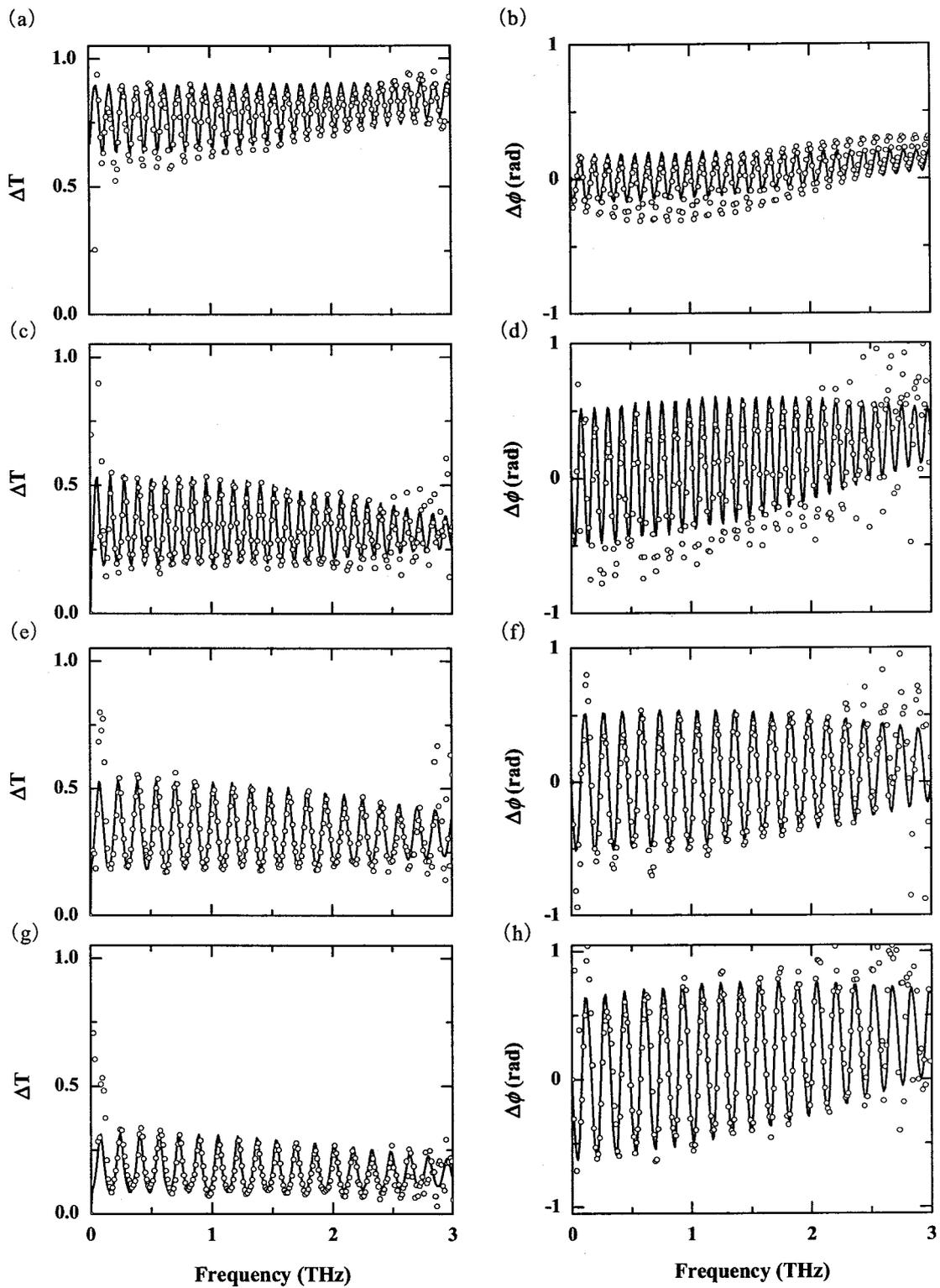


図3-12 異なるドーパ量のGa<sub>N</sub>薄膜の電磁応答。(a), (c), (e), 及び, (g)はGa<sub>N</sub>薄膜の振幅透過率であり, (b), (d), (f), 及び, (h)はGa<sub>N</sub>薄膜の位相差である。(a)と(b)はGa<sub>N</sub>\_a, (c)と(d)はGa<sub>N</sub>\_b, (e)と(f)はGa<sub>N</sub>\_c, 及び, (g)と(h)はGa<sub>N</sub>\_dの結果である。

ッティングで得られた ITO 薄膜の抵抗率は  $\rho=4.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  であり、四端子法を用いた抵抗率測定の結果と近い結果が得られている。しかしながら、得られたキャリア密度、及び、移動度は大きく異なり、解析に用いた測定周波数領域によっては桁数が変わる程の変動がみられた。この原因について以下で考察する。

Drude モデル(付録 B 参照)では、複素電気伝導度は抵抗率 ( $\rho$ ) と電子散乱確率 ( $\Gamma$ ) に依存する。また、 $\rho$  や  $\Gamma$  等の各パラメーターの変化量に対して複素電気伝導度の変化量は周波数によって大きく異なる。このことから、あるパラメーターの変化に対して複素電気伝導度の変化が大きい周波数領域は、そのパラメーターを導出しやすいことが考えられる。付録 B の式 (B-7)、及び、式 (B-8) から、電子散乱確率  $\Gamma$ 、及び、抵抗率  $\rho$  は、

$$\Gamma = \omega \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \tag{3-12}$$

$$\rho = \frac{\sigma_1}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \tag{3-13}$$

の様に表され、各周波数の複素電気伝導度から求めることができる。図 3-14 は Drude モデルに基

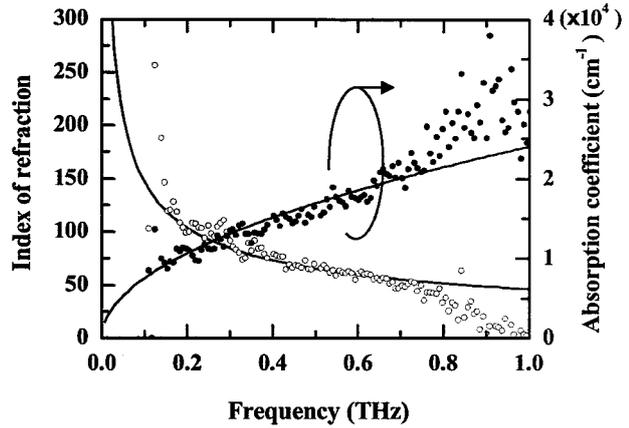


図 3-13 ITO (ITO a) 薄膜の屈折率 (○印), 及び, 吸収係数 (●印). 実線は Drude モデルによるフィッティング曲線である。

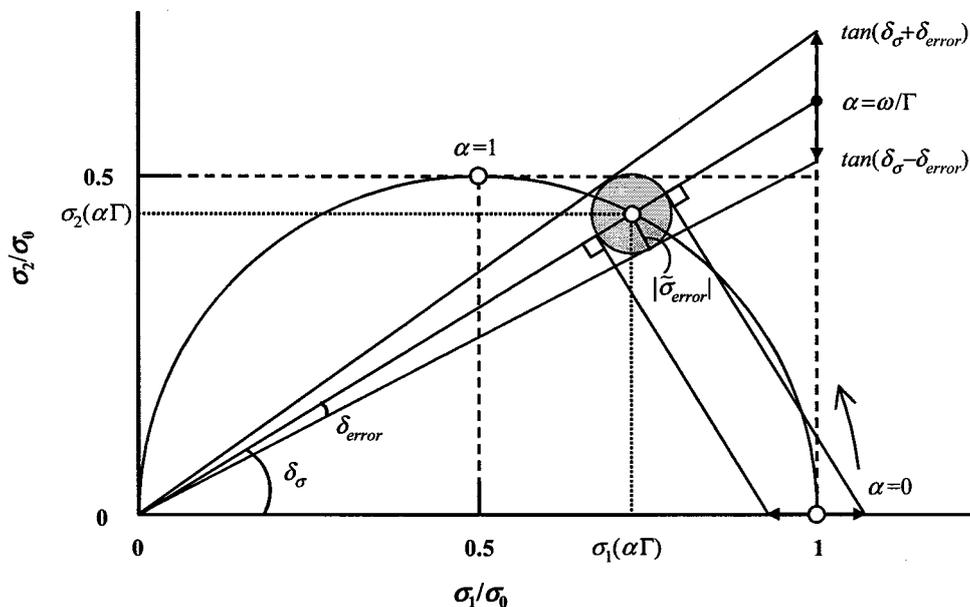


図 3-14 Drude モデルに基づく複素面内の電気伝導度。

づいて複素電気伝導度を複素面内表示で示したものである。ここで、 $\alpha$ を $\alpha=\omega/\Gamma$ と定義する。式(3-12)より、原点と座標 $(\sigma_1, \sigma_2)$ を結ぶ直線と $\sigma_1$ 軸のなす角 $\delta_\sigma$ は、 $\tan(\delta_\sigma)=\alpha$ を満たす。 $\omega=\alpha\Gamma$ の座標 $(\sigma_1, \sigma_2)$ に $\tilde{\sigma}_{error}$ 以下の誤差が加わる時、 $\delta_\sigma$ に加わる正の誤差を $\delta_{error}$ とすると、

$$\tan(\delta_\sigma - \delta_{error}) \leq \omega\Gamma \leq \tan(\delta_\sigma + \delta_{error}) \quad (3-14)$$

が成り立つ。ここで左辺、及び、右辺はそれぞれ、

$$\tan(\delta_\sigma - \delta_{error}) = \frac{\alpha\sqrt{\sigma_1(\alpha\Gamma)/\sigma_0 - (\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0)^2} - |\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0}{\sqrt{\sigma_1(\alpha\Gamma)/\sigma_0 - (\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0)^2} + \alpha|\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0} \quad (3-15)$$

$$\tan(\delta_\sigma + \delta_{error}) = \frac{\alpha\sqrt{\sigma_1(\alpha\Gamma)/\sigma_0 - (\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0)^2} + |\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0}{\sqrt{\sigma_1(\alpha\Gamma)/\sigma_0 - (\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0)^2} - \alpha|\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0} \quad (3-16)$$

である。従って、 $\omega=\alpha\Gamma$ のときの $\sigma_1$ 、及び、 $\sigma_2$ に対して $\tilde{\sigma}_{error}$ の誤差が含まれる時、電子散乱時間の誤差は、

$$\omega \frac{\alpha\sqrt{\sigma_1(\alpha\Gamma)/\sigma_0 - (\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0)^2} - |\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0}{\sqrt{\sigma_1(\alpha\Gamma)/\sigma_0 - (\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0)^2} + \alpha|\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0} \leq \Gamma \leq \omega \frac{\alpha\sqrt{\sigma_1(\alpha\Gamma)/\sigma_0 - (\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0)^2} + |\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0}{\sqrt{\sigma_1(\alpha\Gamma)/\sigma_0 - (\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0)^2} - \alpha|\tilde{\sigma}_{error}/\sigma_0} \quad (3-17)$$

となる。

一方、抵抗率 $\rho$ は図3-14の座標空間において、原点と座標 $(\sigma_1, \sigma_2)$ を結ぶ直線の垂線と $\sigma_1$ 軸との交点の $\sigma_1$ 座標の逆数に相当する。 $\alpha \ll 1$ の時は、

$$\sigma_1 = \frac{1}{\rho} \frac{1}{1 + (\omega/\Gamma)^2} \approx \frac{1}{\rho}, \sigma_2 \approx 0 \quad (3-18)$$

と近似できる為、抵抗率は、

$$(\sigma_1 + |\tilde{\sigma}_{error}|)^{-1} \leq \rho \leq (\sigma_1 - |\tilde{\sigma}_{error}|)^{-1} \quad (3-19)$$

となる。即ち $\alpha \ll 1$ の領域では $\omega$ の依存性が見られず、誤差が直接影響する。図3-15に各周波数から見積もられる電子散乱確率 $\Gamma (=1/\tau)$ 、及び、抵抗率 $\rho$ の誤差の影響を示す。電子散乱確率 $\Gamma$ は低周波領域のデータの散らばりが大きく、わずかの誤差で $\Gamma$ の値が変化して求めにくいことを意味する。そして、 $\alpha=1$ 即ち $\omega=\Gamma$ 付近の周波数応答が最も $\Gamma$ の誤差が小さく、 $\Gamma$ が求め易い領域であることが分かる。一方、抵抗率 $\rho$ は周波数とともに誤差が大きくなるが、 $\omega/\Gamma=1$ でも誤差が桁数が変わる程は変化していない。ドーパ量が $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 台のGaN薄膜は移動度を定める散乱確率 $\Gamma$ が数十THzであり、1~3THzの測定領域から移動度を導出するには高いS/N比の測定が必要になることわかる。移動度の低い試料の測定には、S/N比の向上とともに測定領域の拡大が望まれる。THz-TDTSによる高ドーパ半導体薄膜の測定では、キャリア密度や移動度の個々のパラメーターを

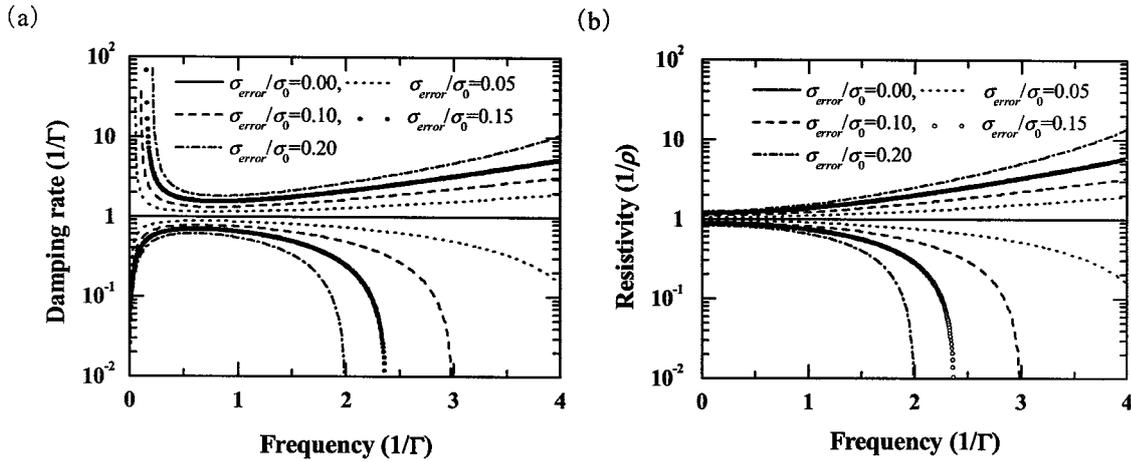


図 3-15 各周波数の複素電気伝導度から求められた電子散乱確率, 及び, 抵抗率の誤差の影響.

導出することは S/N 比の関係上困難であるが, 抵抗率の導出は可能であるといえる.

### 3-5 結言

本章では, 構築した透過型テラヘルツ時間領域分光システムの物性評価への応用として, n 型シリコンの電磁応答の低温測定の結果を示し, Drude モデルで解析した結果と四端子法や Hall 測定の結果を比較し, 低温での Drude モデルとの整合性について考察した. さらに, 半導体薄膜評価への応用として GaN, 及び, ITO 薄膜の測定結果を示し, Drude モデルによる解析で求めた抵抗率, 及び, 移動度の精度について考察した. 以下にまとめる.

1. 常温の n 型 Si の電磁応答は Drude モデルで記述される電磁応答と殆ど一致していた. このことから, THz-TDTS システムを用いて n 型 Si のキャリア密度や移動度を非接触に求めることができた.
2. n 型 Si の低温の THz-TDTS の測定の結果, 低周波領域の複素電気伝導度が 150 K 付近を境に変化することが明らかとなった. Drude モデルを用いて解析した結果, 常温から 150 K 付近までの低周波領域の電気伝導度の増加は移動度の増加が強く影響し, 150 K 付近から低温にかけての低周波領域の電気伝導度の減少はキャリアの凍結が強く影響していると結論した.
3. 低温の n 型 Si の電磁応答では Drude モデルとの不一致が増大し, 単純な Drude モデルでは低温の電磁応答を説明するには不十分であり, キャリアの散乱のエネルギー依存性を考慮する必要があることがわかった.
4. GaN 薄膜および ITO 薄膜の THz 領域の電磁応答を Drude モデルで解析した結果, 直流電気伝導度はある程度の精度で求められるが, キャリアの散乱確率から予想させる電気伝導度が大きく変化する領域が測定領域よりも更に高周波領域にある為に, キャリア密度と移動度を独立に導出することが困難であることが明らかになった.

**参考文献**

1. M. van Exter and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1694 (1990).
2. M. van Exter and D. Grischkowsky, *Phys. Rev. B* **41**, 12140 (1990).
3. D. Grischkowsky, S. R. Keiding, M. van Exter, and Ch. Fattinger, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 2006 (1990).
4. N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 840 (1992).
5. J. D. Holm and K. S. Champlin, *J. Appl. Phys.* **39**, 275 (1968).
6. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition (Wiley, New York, 1981).
7. W. F. Beadle, R. D. Plummer, and J. C. C. Tsai, Eds. *Quick Reference Manual for Semiconductor Engineers* (Wiley, New York, 1985).
8. P. Norton, T. Braggins, and H. Levinstein, *Phys. Rev. B* **8**, 5632 (1973).
9. E. Barta, *Infrared Physics*, **17**, 111 (1977).
10. M. Hangyo, S. Nakashima, N. Hasegawa, T. Hattori, and K. Sakai, *Digests 18<sup>th</sup> Int. Conf. on Infrared and Millimeter Waves*, 168 (1993).

## 4 THz-TDTS による DAST 結晶からの THz 波放射特性の評価

### 4-1 緒言

有機非線形光学結晶である DAST (4-dimethylamino-*N*-methyl-4-stilbazolium-tosylate) は非線形性、応答性の面で非常に優れている材料である。DAST の非線形光学定数は  $\lambda=1542$  nm で  $d_{11}=840$  pm/V であり、これは LiTaO<sub>3</sub> 等の無機非線形光学結晶の約 30 倍に達する極めて大きな値である。また、DAST の 1 次の電気光学定数 (ポッケルス係数) は  $\lambda=820$  nm で  $r_{11}=75$  pm/V と LiNbO<sub>3</sub> の  $r_{33}=30$  pm/V と比較しても大きく、更に、変調効率や応答性に寄与する性能指数では DAST は LiNbO<sub>3</sub> の 2 桁以上の大きさになる。これらの特性を有した DAST は、高周波領域の超高速電気光学センサーデバイスへの応用に期待されている。また、光通信波長帯の 0.8~1.6  $\mu\text{m}$  帯においてほぼ透明であることから[1]、光通信波長帯用デバイス等への応用等も期待されている。このような優れた非線形光学応答を示す DAST は THz 波放射素子としても応用されている。1992 年に Zhang らがフェムト秒レーザーパルス励起により DAST から THz 波放射が可能であることを報告し[2]、その後 1999 年に Kawase らがよりコヒーレント光源に近い 800 nm 近傍のナノ秒パルスを用いた差周波混合発生 (Difference-Frequency Generation, 以後 DFG と記す) により、コヒーレントな THz 波の発生も可能であることを報告している[3]。そして 2000 年には Han らにより 20 THz までおおよそ THz 波の放射が報告されており、高周波領域の THz 波放射素子としても期待されている[4]。DAST からの 2 次の非線形分極を介した THz 波の放射効率を明らかにする為には、コヒーレンス長や THz 領域の透過特性を調べる必要があり、その為には THz 領域の DAST の光学定数が必要となる。

本章では、THz-TDTS システムの誘電体材料への応用として、DAST の光学定数を測定し、その結果から DAST からの差周波混合による THz 波の放射効率を調べる。はじめに DAST からの THz 波放射の機構と理論的に予想される放射効率について説明する。次に THz-TDTS で得られた DAST の複素屈折率の結果を示し、この結果を基に計算した DAST からの差周波混合による THz 波の放射効率とこれまで実験的に報告された放射効率の結果を比較する。

### 4-2 差周波混合発生による DAST からの THz 波放射

図4-1 (a) に DAST の分子構造を示す。DAST は図の様な 2 つのイオン化した有機分子からなる有機イオン結晶である。この DAST からの THz 波放射機構は 2 次の非線形分極に関係しており、放射機構そのものは 2-2-2 で述べた非線形光学効果と同じである。DAST 結晶中の 2 次の非線形分極

$P_i^{2\omega}$  (添え字  $i=a, b, c$  は DAST の結晶軸を指す) は次の様に表される[8]。

$$\begin{aligned} P_a^{2\omega} &= \epsilon_0 (d_{11}(E_a)^2 + d_{12}(E_b)^2 + d_{13}(E_c)^2 + 2d_{15}E_aE_c) \\ P_b^{2\omega} &= 2\epsilon_0 (d_{24}E_bE_c + d_{26}E_aE_c) \\ P_c^{2\omega} &= \epsilon_0 (d_{31}(E_a)^2 + d_{32}(E_b)^2 + d_{33}(E_c)^2 + 2d_{35}E_aE_c) \end{aligned} \quad (4-1)$$

この中で DAST の  $d_{11}$  の値は、他の非線形光学定数に対して一桁以上大きい為、一般に a 軸方向に平行に電場ベクトルを有する光を入射させる場合 (以後、この配置からの電磁応答を  $E//a$  応

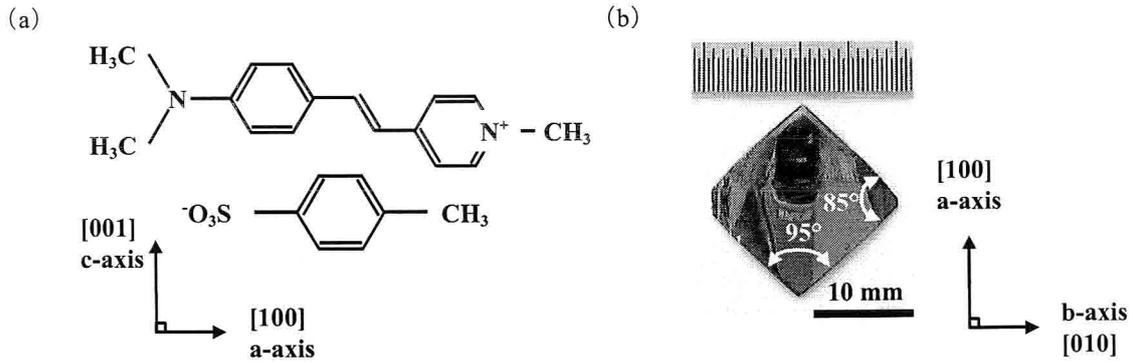


図 4-1 (a) DAST の分子構造, 及び, (b) 測定に用いた DAST 結晶.

答と記す. また,  $b$  軸方向に平行に電場ベクトルを有する光を入射させる場合の配置からの電磁応答を  $E//b$  応答と記す)が多い. 本節では, DAST の  $E//a$  の場合の入射を用いて, DFG による THz 波放射効率について述べる. DFG による THz 波の放射は, 非線形光学媒質中で励起光の 2 波長が形成する差周波の電場のうなりに結晶中の電子分極が追従することにより発生する. 非線形光学結晶内での光(電磁波)の進行速度が同じ場合では, 各伝搬経路で発生した差周波は, 同位相で足し合わされる為に増大していく. すなわち, 非線形光学結晶の伝搬経路が長い程得られる差周波の THz 波は大きくなる. しかしながら, 一般に非線形光学結晶の屈折率には波長分散がある為に励起光の伝搬速度と差周波の THz 波の伝搬速度には位相差が生じる. この為にある程度の結晶長(コヒーレンス長)までは, 伝搬経路の各点で発生した差周波の THz 波は強め合うものの, それ以上長い結晶長では, 逆に打ち消す様に働くため, 位相差が  $\lambda/2$  になる結晶長(コヒーレンス長の 2 倍)で差周波信号は完全に打ち消し合うことになる. この為に DFG による THz 波放射では, 結晶長と各伝搬経路で発生した差周波信号の位相の不一致(位相整合)が問題となる. コヒーレンス長 ( $L$ ) は, 伝搬経路の各点で発生した差周波信号が互いに強め合うことができる長さの最大値であり, DFG からの THz 波放射の場合は,

$$L = \left( 2 \left| \frac{n_1}{\lambda_1} - \frac{n_2}{\lambda_2} - \frac{n_{THz}}{\lambda_{THz}} \right| \right)^{-1}, \quad \frac{1}{\lambda_{THz}} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \quad (4-2)$$

の様に記述される. ここで  $\lambda_1$ , 及び,  $\lambda_2$  は励起光源の 2 波長 ( $\lambda_1 < \lambda_2$ ) である. 式(4-2)より, 励起波長の屈折率とその差周波の周波数の屈折率が分かれば, その励起波長を用いた時のコヒーレンス長を求めることができる. 本研究では, 励起波長領域 ( $0.7 \leq \lambda_1, \lambda_2 \leq 2.0 \mu\text{m}$ ) の屈折率を Knöpfle らの実験結果から Sellmeier の式を用いて,

$$n(\lambda_{1,2}) = \sqrt{2.675 + \frac{20.3706}{12.397 - 3.553/\lambda_{1,2}^2}} \quad (4-4)$$

とした[8]. 一般に結晶中で光(電磁波)の吸収が生じるので, このことを考慮に入れると, 励起光強度に対する THz 波の放射効率は次の様に表される[5, 6].

$$\frac{P_{THz}}{P_1} = \frac{1}{2} \left( \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\omega_{THz}^2 d^2 d^2}{n_1 n_2 n_{THz}} \left( \frac{P_2}{A} \right) T_1 T_2 T_{THz} \exp(-\alpha_{THz} d) \quad (4-3)$$

$$\times \frac{1 + \exp(-\Delta\alpha_{THz} d) - 2 \exp(-\Delta\alpha_{THz} d/2) \cos(\Delta k d)}{(\Delta k d)^2 + (\Delta\alpha_{THz} d/2)^2}$$

ここで  $d'$  は非線形光学定数であり、 $d$  は結晶の厚さである。 $P_i$  ( $i=1, 2$ , 及び、 $THz$ ) は各波長の強度であり、 $A$  は励起光の照射面積である。 $T_i$  は各波長の透過率であり、屈折率 ( $n_i$ ) を用いて  $T_i = 4n_i / (n_i + 1)^2$  (添え字  $i$  は  $i=1, 2$ , 及び、 $THz$ ) で表される。また、各波長の吸収係数を用いて  $\Delta\alpha$  は、 $\Delta\alpha = |\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_{THz}|$  としている。 $\Delta k$  は、励起光と THz 波の DAST 結晶中での波数ベクトルの差であり、コヒーレンス長 ( $L$ ) を用いて  $\Delta k = 2\pi/L$  で表される。本研究で計算した DAST からの THz 波の放射効率の計算には、THz 領域の光学定数を除いた各パラメーターにおいて Kawase らの報告と同じ数値を用いている[3].

### 4-3 DAST の電磁応答

図 4-1 (b) は測定に用いた DAST ( $d=1.712$  mm) 結晶である。試料は東北大学の伊藤グループから提供して頂いた。試料はメタノール溶液からの徐冷法により作製したもので、厚さ ( $d$ ) が  $d=1.712$  mm,  $d=1.017$  mm, 及び、 $d=0.331$  mm の 3 種類の試料を測定した。DAST 結晶は、通常の切削や研磨に対する機械的な強度が小さいことから表面研磨が困難である。この為研磨処理を行わずに厚さの均一な領域を選択して測定した。厚さの均一な領域は直径 1~5 mm であったので、2-2-3 で述べた 4 放物面鏡を用いて THz 波を集光した。放射素子には InAs を使用し、検出素子にはダイポール型の LT-GaAs アンテナを用いた。測定では、図 4-2 の様にワイヤーグリッドを用いて電磁波の偏波方向を決め、DAST の a 軸方向が偏波方向に平行 (または垂直) になるように配置して  $E//a$ , 及び、 $E//b$  の電磁応答を測定した。

図 4-3 (a) は THz-TDTS で得られた DAST ( $d=1.017$  mm) の透過波形である。0 ps 付近に見られた参照波形は、試料挿入によって 5 ps 付近に遅れて到達している。また、 $E//a$  応答と  $E//b$  応答では、透過してきた電磁波パルスの波形や到達時間が異なっている。図 4-3 (b) のフーリエスペクトルにも異方性が現れており、 $E//b$  応答では 1 THz 以上の透過は見られないが、 $E//a$  応答では ~2 THz 付近にも透過帯が見られる。図 4-4 は THz-TDTS により得られた DAST の複素屈折率である。斜線は試料の厚さと光源の S/N 比の関係で測定できなかった領域である。DAST の THz 領域の屈折率は 0.5 THz で  $n \sim 2.5$  であり、これは  $\text{LiNbO}_3$  や  $\text{LiTaO}_3$  等の無機非線形光学結晶に対して非常に低い値である[7].  $E//a$  と  $E//b$  の複素屈折率の両方に 1.1 THz 付

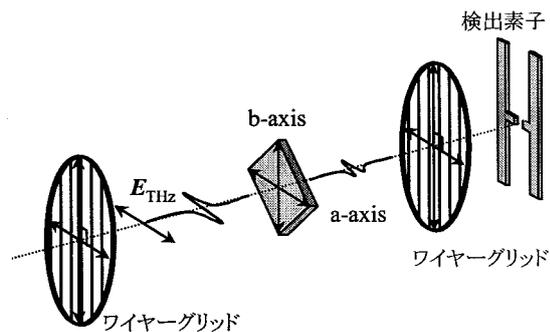


図 4-2 DAST の配置図 (図は  $E//a$  応答の測定における試料配置を示す)。

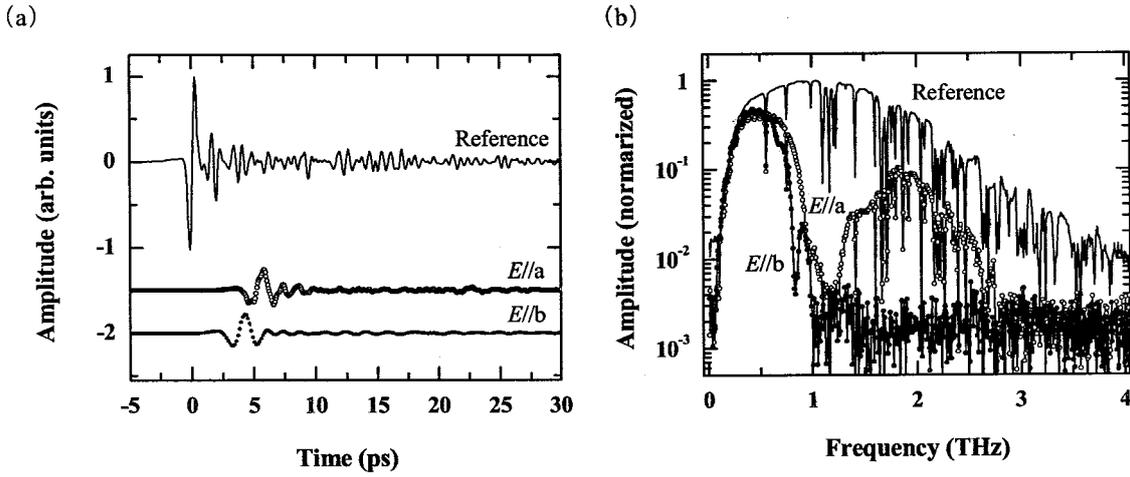


図 4-3 DAST ( $d=1.017$  mm) の THz-TDTS による測定結果. (a) 時間波形, 及び, (b) フーリエスペクト

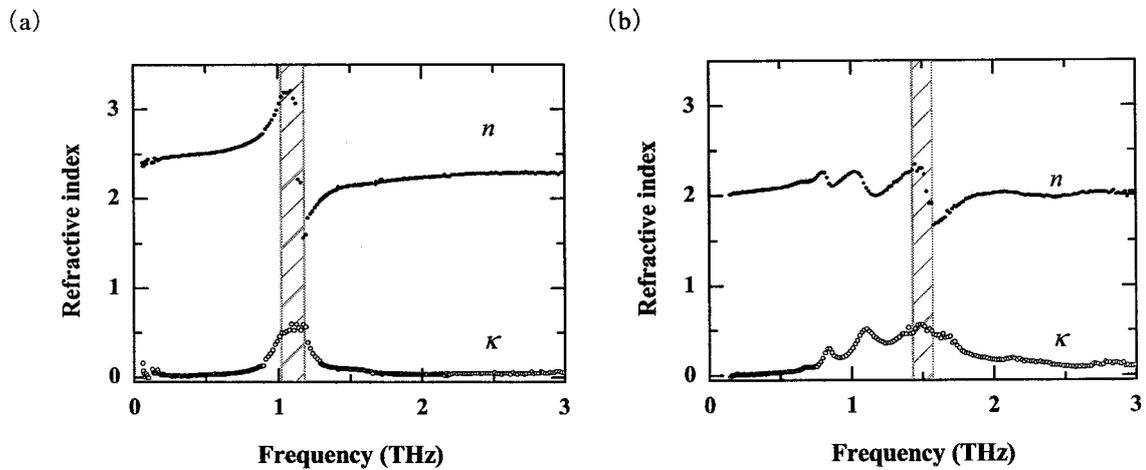


図 4-4 DAST の THz 領域の複素屈折率. (a)  $E//a$ , 及び, (b)  $E//b$ . 斜線は透過帯が得られなかった領域を示す.

近に光学フォノンの吸収による分散が確認できる. また,  $E//b$  応答には 1.1 THz 帯以外に 0.8 THz や 1.5 THz 帯にもフォノンによる共鳴振動吸収と分散が見られる.

#### 4-4 電磁応答から予想される DAST からの THz 波放射特性

図 4-5 は得られた DAST の  $E//a$  の屈折率から, 式(4-2)を用いて DAST の DFG におけるコヒーレンス長の励起波長依存性を計算したものである. 図から,  $\lambda_1=1.1 \mu\text{m}$  付近の励起波長を用いた場合, 1 THz 迄の差周波に対して最もコヒーレンス長が大きくなることが予想される. 1.5 THz 以上の高周波領域では, コヒーレンス長の大きくなる励起波長は長波長側にシフトし,  $1.4 \mu\text{m}$  付近の励起波長が有用であると予想される. しかしながら, その有効な波長幅は小さくなり, 整合条件の良い波長幅が狭くなることが予想される.

図 4-6 は, コヒーレンス長の結果と  $E//a$  の THz 領域の吸収係数 ( $\alpha=2\omega\kappa/c$ ) の結果を用いて式

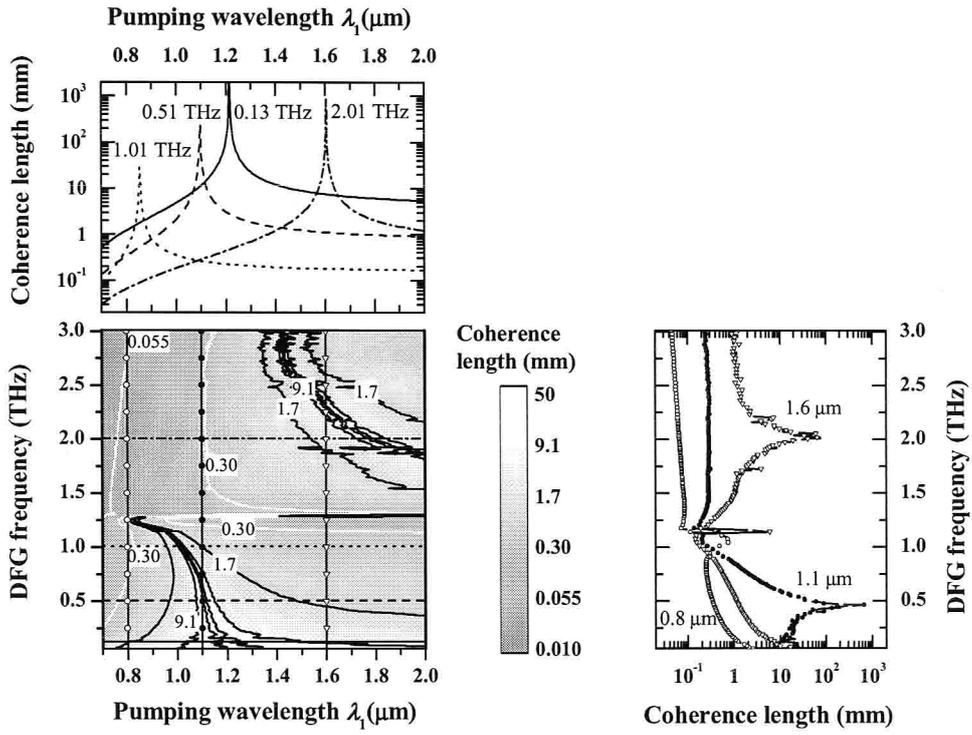


図 4-5 DAST ( $E//a$ ) のコヒーレンス長の励起波長依存性.

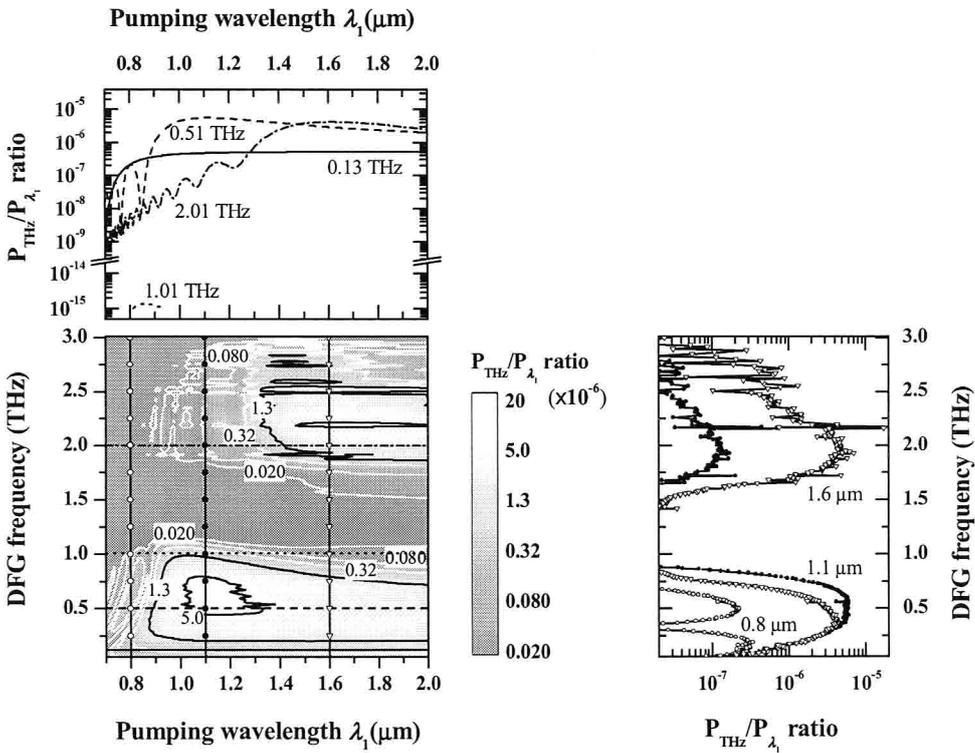


図 4-6 DAST からの DFG による THz 波の放射効率の入射波長依存性 ( $d=1.0$  mm のとき).

(4-2)から求めた DAST からの DFG による THz 波の放射効率である。横軸は励起波長の短波長  $\lambda_1$   $\mu\text{m}$  で縦軸が長波長  $\lambda_2$   $\mu\text{m}$  との差周波で得られる THz 波の周波数である。励起波長領域の吸収は波長に依存せず一定として  $1\text{ cm}^{-1}$  としている。また、非線形光学定数の ( $d'$ ) の波長依存性は考慮に入れず一定とし、 $d_{11}=3.5\times 10^{-2}\text{ pm/V}$  とした。励起強度は  $P_2/A=8\times 10^{10}\text{ W/m}^2$  とした。図から、1.1~1.2 THz の放射効率が低いことが予想される。厚さが 1.0 mm の場合の DAST からの THz 波は、0.1 THz 付近から 0.8 THz 迄の放射効率が低いことが予想される。この領域の放射効率が最も高いと予想される励起波長は 1.1  $\mu\text{m}$  付近と予想され、この 1.1  $\mu\text{m}$  を励起波長としたときの THz 波の放射効率の計算結果は Taniuchi らの報告した実験結果とほぼ一致する[9]。

#### 4-5 結言

本章では、構築した THz-TDTS システムを用いて、DAST 結晶の THz 領域の光学定数を調べた。そして、得られた光学定数から THz 波放射特性を計算し、実験結果と比較した。以下に本章の結果をまとめる。

1. DAST は THz 領域で  $E//a$ , 及び,  $E//b$  で異なる電磁応答を示した。  $E//a$ , 及び,  $E//b$  とも 1.1 THz 付近に光学フォノンによる吸収が存在し,  $E//b$  応答ではその他に 0.7 THz と 0.8 THz, 及び, 1.5 THz 付近にも吸収帯が存在することがわかった。
2. THz-TDTS から得られた光学定数の値から, DFG によるコヒーレンス長は, 0.1 THz から 0.8 THz 迄の低周波領域の放射には 1.1  $\mu\text{m}$  付近の励起波長が有用であり, 1.5 THz より高周波領域の THz 波放射には 1.6  $\mu\text{m}$  付近の励起波長が有用であることが予想された。
3. THz-TDTS から得られた光学定数の結果から計算された DAST の DFG における THz 波の放射効率は, 結晶の厚さが 1.0 mm の場合において, 1.1  $\mu\text{m}$  付近の励起波長が有用で約 0.7 THz での放射効率が大きいことが予想され, この結果は, Taniuchi らの実験結果と一致した。

#### 参考文献

1. F. Pan, M. S. Wong, C. Bosshard, and P. Günter, *Adv. Mater.* **8**, 592 (1996).
2. X.-C. Zhang, X. F. Ma, Y. Jin, T.-M. Lu, P. Boden, P. D. Phelps, K. R. Stewart, and C. P. Yakymyshyn, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 3080 (1992).
3. K. Kawase, M. Mizuno, S. Sohma, H. Takahashi, T. Taniuchi, Y. Urata, S. Wada, H. Tashiro, and H. Ito, *Opt. Lett.* **24**, 1065 (1999).
4. P. Y. Han, M. Tani, F. Pan, and X.-C. Zhang, *Opt. Lett.* **25**, 675 (2000).
5. R. L. Aggarwal and B. Lax, in *Nonlinear Infrared Generation*, Y. R. Shen, ed. 28 (Springer, New York, 1988).
6. A. Yariv, *Quantum Electronics*, 401 (Wiley, New York, 1988).

7. L. Duvillaret, F. Garet, and J.-L. Coutaz, *Appl. Opt.* **38**, 409 (1999).
8. G. Knöpfle, R. Schlessler, R. Ducret, and P. Günter, *Nonlinear Opt.* **9**, 143 (1995).
9. T. Taniuchi, J. Shikata, K. Kawase, and H. Ito, *Proc. of 7th IEEE International Conference on Terahertz Electronics (THz'99)*, 141 (1999).



## 5 反射型テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDRS) システムの構築

### 5-1 緒言

第2章において THz-TDTS システムについて述べ、参照光源の電場振幅強度の S/N 比は  $10^3$  に達している為、原理上  $10^{-6}$  の透過率を測定することができることを述べた。しかし、reststrahlen バンドを有する物質やキャリアドーパ量の多い半導体等では透過型で信号を検出することができない。これらに対しては、反射型のテラヘルツ時間領域分光法 (THz-Time Domain Reflection Spectroscopy, 以後 THz-TDRS と記す) を用いて試料から反射した THz 波を測定し、反射率と位相差から試料の複素屈折率を求めることができる。これまで THz-TDRS を用いた研究はいくつか報告されている[1-6]。一般的な THz-TDRS では、アルミや銀の金属鏡からの反射波形と被測定試料からの反射波形を測定して、反射率、及び、位相差を導出している。光学系としては斜入射による反射測定が主流である。この時、反射型の測定では透過型の測定とは異なり、試料の配置の仕方が問題となる。試料の位置が異なると THz 波の伝搬距離が変化する為位相誤差が加わる[7]。この問題に対して、Jeon らは THz-TDRS で GaAs や Si 等の高ドーパ半導体ウエハを測定し、試料の配置による位相誤差に対して Drude モデルを基準に補正している[1]。Howell らは、THz-TDRS を用いて 45 度入射の InSb ウエハの電磁応答を測定し、金属鏡を用いずに高温の時の InSb からの反射を全反射と見なして各温度の反射率、及び、位相差を導出している[2]。この方法では試料と金属鏡の交換は必要がなくなり、配置の問題は解決される。しかしながら、この方法は一部の特殊な試料に限られ、また、測定環境の変化等でレーザーや THz 波の伝搬距離が変わる場合には、正確な位相差を求めることができない問題が残る。THz-TDRS システムの構築については、正確な位相差を求める手法を確立する必要がある。

本章では、構築した THz-TDRS システムとその測定システムを用いて得られた高ドーパ Si ウエハの測定結果について述べる。はじめに測定原理、及び、解析方法について述べ、次に THz-TDRS で問題になる試料の位置の補正方法について述べる。そして補正処理により得られた実験結果を Drude モデルで解析する。

### 5-2 測定原理、及び、解析方法

垂直入射時の反射を考える。電磁波の入射方向を正にとり、大気中の屈折率を 1 (吸収なし) とする。試料が入射した電磁波に対して不透明 (多重反射が現れない) であるとする、大気中から物質に電磁波が入射した際の複素振幅反射率は次の様に表される。

$$\tilde{r}_{as}(\omega) = \frac{1 - \tilde{n}(\omega)}{1 + \tilde{n}(\omega)} = \frac{1 - (n(\omega) - i\kappa(\omega))}{1 + (n(\omega) - i\kappa(\omega))} \quad (5-1)$$

式(5-1)の絶対値の2乗が反射率であり、偏角が反射の際に生じる位相差であるから、

$$R(\omega) = |\tilde{r}_{as}(\omega)|^2, \phi(\omega) = \arg(\tilde{r}_{as}(\omega)) \quad (5-2)$$

となる。この複素振幅反射率を用いて試料の屈折率、及び、減衰係数が次のように表される。

$$n(\omega) = \text{Re}\left(\frac{1-\tilde{r}_{as}(\omega)}{1+\tilde{r}_{as}(\omega)}\right), \kappa(\omega) = -\text{Im}\left(\frac{1-\tilde{r}_{as}(\omega)}{1+\tilde{r}_{as}(\omega)}\right) \quad (5-3)$$

測定では、試料と金属鏡から反射してきた電磁波波形を測定する。金属鏡からの反射が全反射とすると、反射波  $\tilde{E}_{mirror}(\omega)$  は入射波  $\tilde{E}_{incident}(\omega)$  に対して、

$$\tilde{E}_{mirror}(\omega) = -\tilde{E}_{incident}(\omega) \quad (5-4)$$

となるので、測定から得られる反射率、及び、位相差は次の様になる。

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{E}_{sample}(\omega)}{-\tilde{E}_{mirror}(\omega)} \right|^2, \phi(\omega) = \arg(\tilde{E}_{sample}(\omega)) - \arg(\tilde{E}_{mirror}(\omega)) - \pi \quad (5-5)$$

式(5-2)、式(5-3)、及び、式(5-5)を用いて各周波数の複素屈折率を導出することができる。

### 5-3 測定システム

図 5-1 に THz-TDRS システムの概要図を示す。広範囲の反射スペクトルを得たい為に放射素子にはダイポール型やストリップライン型の LT-GaAs アンテナまたは InAs を用いた。斜入射の場合、解析において入射角を考慮に入れる必要があり、式が複雑になる。そのうえ、電磁波の偏波方向を調整する必要が生じ、光学系も複雑化する。このことから、本測定システムでは、2 つのワイヤーグリッドを図の様に配置して垂直入射の電磁応答を測定できる光学系にした。放射素子から伝搬してきた THz 波は、最初のワイヤーグリッド(WG1)で水平方向の偏波成分の THz 波だけが透過し、次のグリッド(WG2)で 45° 成分の THz 波が通過し、非軸の放物面鏡で集光されて試料または金属鏡に入射される。試料はアルミ製の試料ホルダーに固定し、試料以外からの反射信号が検出さ

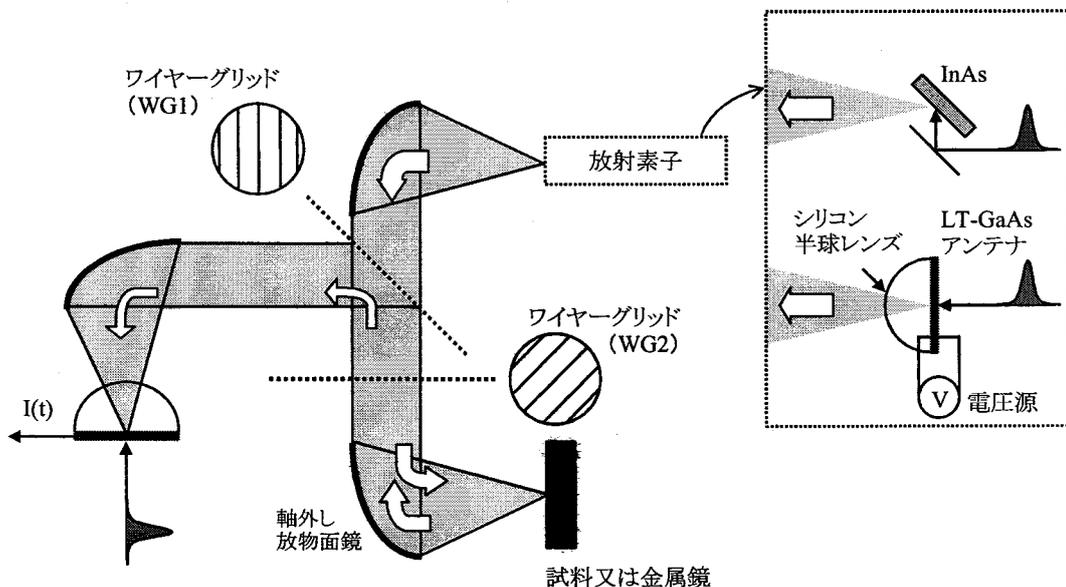


図 5-1 THz-TDRS システムの概要図。

れない様に電磁波吸収材で試料ホルダーの入射面を覆った。反射波は、そのまま WG2 を通過し、WG1 のグリッドで垂直方向の偏波成分が反射される。この為、検出素子のアンテナ配置は垂直成分の電磁波を検出できるように配置した。

## 5-4 測定手法の改善

### 5-4-1 試料位置の反射率、及び、位相差への影響

試料と金属鏡を置き換えて測定する際に、反射面を同じ位置に配置する必要がある。位置の不一致が生じると、電磁波の伝搬距離が変わる為に反射波形が時間的に遅れて(あるいは早く)観測されてしまう。電磁波の入射方向を正とし、金属鏡と被測定試料との配置の誤差を  $\Delta x$  とする。この場合、測定で得られる試料からの反射波  $\tilde{E}_{sample}(\omega)$  は、

$$\tilde{E}_{sample}(\omega) = \tilde{E}_{sample}^0(\omega) \exp(-i \frac{2\Delta x \omega}{c}) \quad (5-6)$$

となる。ここで、 $\tilde{E}_{sample}^0(\omega)$  は  $\Delta x = 0$  の時の反射波である。 $\Delta x > 0$  の時は試料が入射側から遠ざかることを意味し、電磁波は遅れて観測される。図 5-2 は式 (5-3)、及び、式 (5-6) を用いて得られる反射

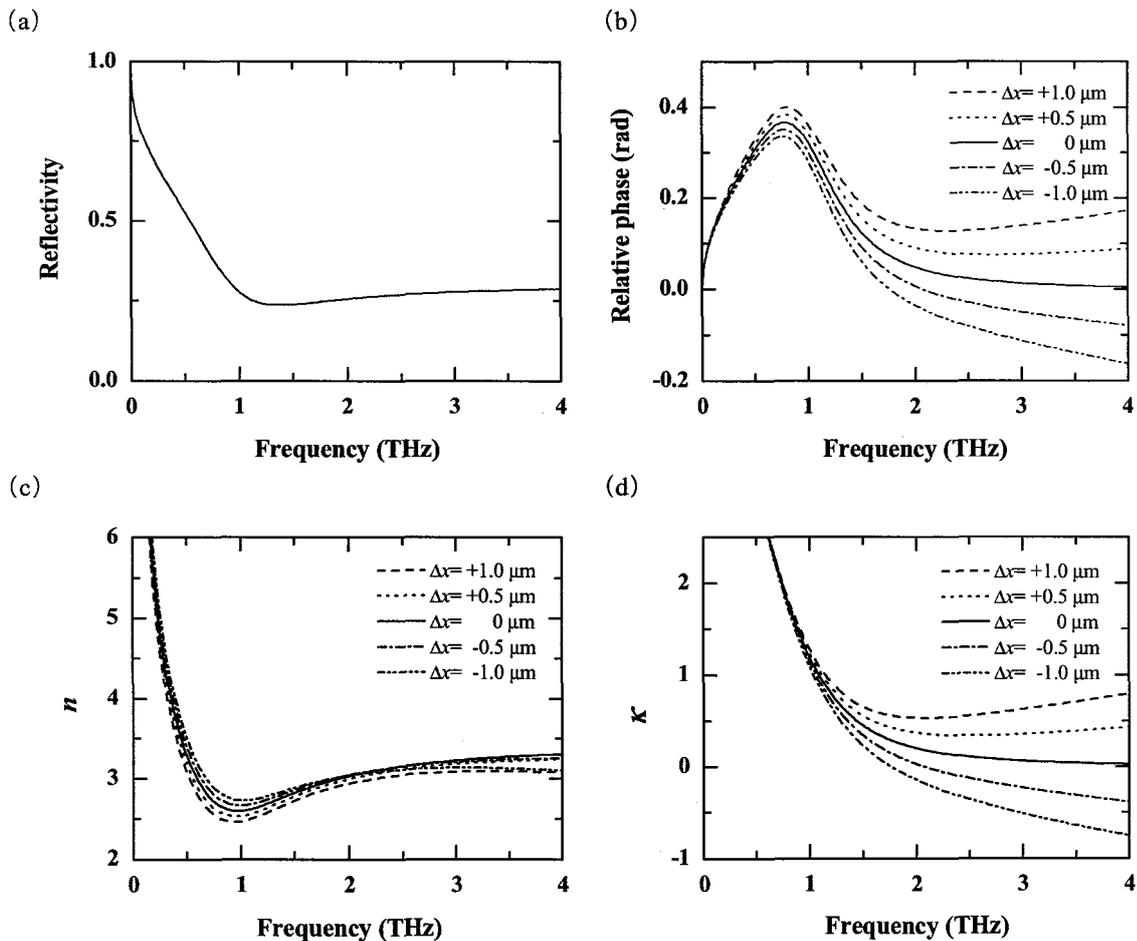


図 5-2  $\Delta x$  の (a) 反射率, (b) 位相差, (c) 屈折率, 及び, (d) 減衰係数への影響。

率, 及び, 位相差である. 計算には Drude 応答を示すと仮定した試料を仮定している. 計算に必要な  $\epsilon_\infty$  の値や有効質量  $m^*$  の値は n 型 Si の文献値を用いた(付録 B 参照). キャリア密度, 及び, 移動度はそれぞれ,  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 及び,  $1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  とした. 図 5-2(a) の反射率は, どの周波数も試料位置に無関係であるのに対し, 図 5-2(b) の位相差は  $\Delta x$  に大きく依存している. 位相差誤差は  $\Delta x$  の増加に伴い大きくなり, 特に高周波領域では顕著に表れる. この反射率と位相差を用いて式(5-2), 及び, 式(5-3)から導出した屈折率(図 5-2(c)), 及び, 減衰係数(図 5-2(d))は  $\Delta x$  に依存する周波数分散を示す. 減衰係数は,  $\Delta x$  の影響が高周波領域で顕著に表れており,  $\Delta x$  が負の時には, 高周波領域の減衰係数が負の値を持つことになる. これは物理的に有り得ないことである.

#### 5-4-2 張り合わせ試料の測定による位相差の補正

$\Delta x$  による位相差の影響を最小限にする為に, 金属鏡と被測定試料からの反射波形の測定に加え, 厚さと THz 領域での電磁応答が既知である透明な平行平板(以後これを透明試料と記す)を被測定試料に張り合わせ, その反射波形を測定する. 張り合わせ試料の反射波形には,

- 1) 大気と透明試料の界面からの反射波形
- 2) 透明試料と試料の界面からの反射波形
- 3) 透明試料内の多重反射波形

が時間を追って現れる. ここで張り合わせ試料の位置を変化させても反射スペクトルは原理上変化しない. 透明試料を  $s'$ , 被測定試料を  $s$  とすると, 張り合わせ試料の反射スペクトルは, 次の様に表される.

$$R^{cal}(\Delta x, \omega) = \left| \tilde{r}_{as'}(\omega) + \tilde{t}_{as'}(\omega) \tilde{r}_{s's}(\Delta x, \omega) \tilde{t}_{s'a}(\omega) \exp\left(-i \frac{2\tilde{n}_{s'}(\omega) d_s \omega}{c}\right) + \sum_{l=0}^m \left( \tilde{r}_{s's}(\Delta x, \omega) \tilde{r}_{s'a}(\omega) \exp\left(-i \frac{2\tilde{n}_{s'}(\omega) d_s \omega}{c}\right) \right)^{2l} \right|^2 \quad (5-7)$$

この張り合わせ試料の反射スペクトルを THz-TDRS で求めた試料の複素屈折率を用いて計算する. 計算結果と実験結果の反射スペクトルを比較すると,  $\Delta x = 0$  の時に最小になり,  $\Delta x$  が大きくなるに従って両者の差が大きくなる筈である.  $\Delta x$  を定量的に決定する為に, 測定で得られた張り合わせ試料の反射スペクトルと再現した反射スペクトルをそれぞれ  $R^{exp}(\Delta x, \omega)$ , 及び,  $R^{cal}(\omega)$  としてエラー関数,

$$Error(\Delta x) = \sum_{\omega_j} \left| R^{cal}(\Delta x, \omega_j) - R^{exp}(\omega_j) \right| \quad (5-8)$$

を定義し, 最小になる時の  $\Delta x$  の値を金属鏡の位置に対する試料の位置とした.

図 5-3 は実験で得られた  $Error(\Delta x)$  の結果である。被測定試料は P ドープの高ドーピング Si ウエハ ( $\rho = 0.136 \pm 0.004 \text{ } \Omega\text{cm}$ ,  $d = 500 \text{ } \mu\text{m}$ ) である。既知透明試料には高抵抗 Si ( $\rho = 285 \text{ } \Omega\text{cm}$ ,  $d = 700 \text{ } \mu\text{m}$ ) ウエハを用いている。この高抵抗 Si ウエハの屈折率は、測定した領域において周波数依存性をもち一定とし、 $n(\omega) = 3.415$ ,  $\kappa(\omega) = 0$  とした。図 5-3 から  $Error(\Delta x)$  が 1 つの極小値のみを有する曲線であることがわかる。幾つかの測定精度の良い周波数領域でフィッティングして求めた  $\Delta x$  の誤差は  $\pm 0.3 \text{ } \mu\text{m}$  であった。即ち、この補正方法により、 $\Delta x$  による位相誤差を 1 THz で  $\pm 10 \text{ mrad}$  にすることができる。Thrane らの行った水の電磁応答の測定では、Si 容器からの反射波形と容器と水の間での反射波形を時間領域で分離し前者の波形を参照波形にして水の誘電分散を導出している[4]。この方法では 1 つの波形だけで被測定試料の電磁応答を求めることが可能となり、位相差の問題が解決できる利点もあるが、測定点数を 2 つに分離する必要がある為得られる周波数分解能は半減してしまうことや 2 つの電磁波波形を時間領域で分離するのに十分な厚さの既知透明試料を用意する必要がある等の問題もある。これに対して提案する方法は、波形の分離の必要がなく、張り合わせに用いる平行平板の厚さの制限もない。

### 5-5 高ドーピング Si ウエハの測定

図 5-4 に THz-TDRS システムを用いて得られた P ドープの n 型 Si の電磁応答の測定結果を示す。試料は図 5-3 に示す試料と同じである。なお、図 5-4 (a) の時間波形は位相補正後のものである。被測定試料、及び、金属鏡からの反射波形は、同時刻に検出されている。そして、試料からの反射波形は参照波形に対して波形が変形している。図 5-4 (b) は (a) の波形から得られたフーリエス

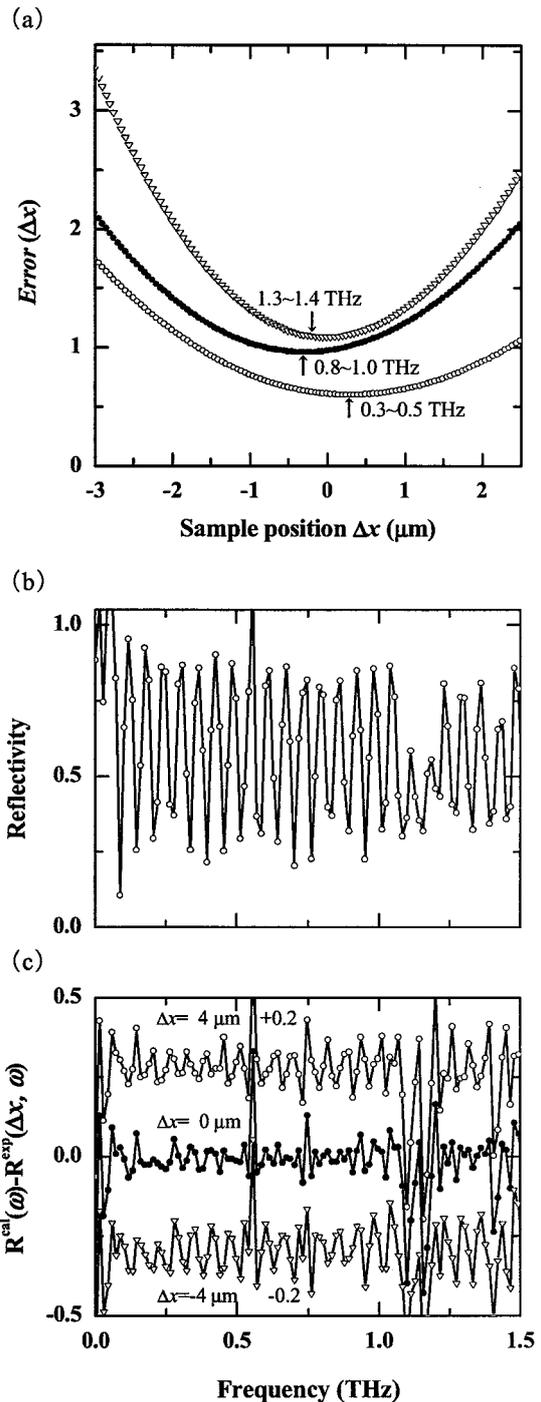


図 5-3  $Error(\Delta x)$  の  $\Delta x$  依存性。(a) 0.3~0.5 THz (図中○印), 0.8~1.0 THz (図中●印), 及び, 1.3~1.4 THz (図中▽印) の測定領域から得られた  $Error(\Delta x)$  関数, (b) 張り合わせ試料の反射スペクトル, 及び, (c) 各  $\Delta x$  で計算された張り合わせ試料の反射スペクトルと実験結果との差。

図 5-4 (b) は (a) の波形から得られたフーリエス

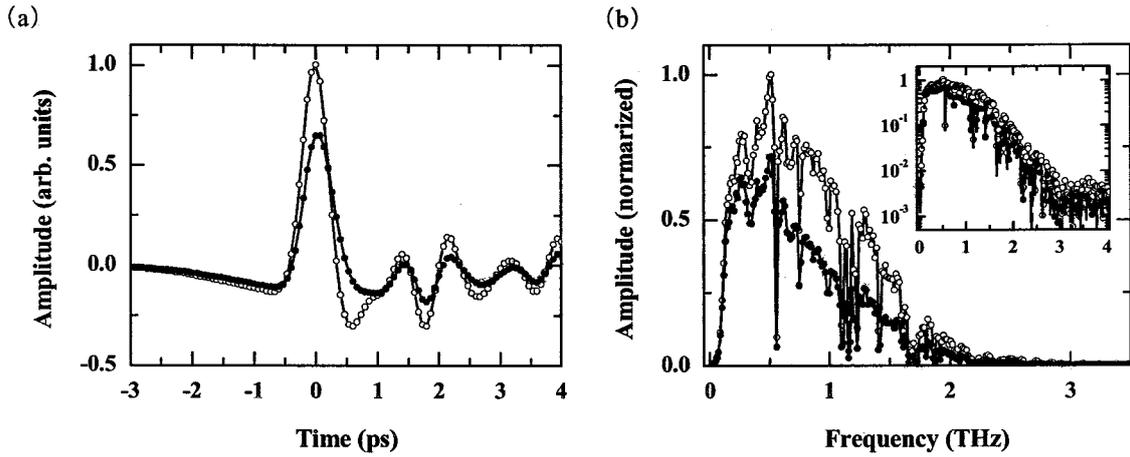


図 5-4 THz-TDRS システムで得られた金属鏡 (○印), 及び, Si ウエハ (●印) の測定結果. (a) 位相を補正処理した後の時間波形, 及び, (b) フーリエスペクトル (挿入図は対数表示されたフーリエスペクトルである).

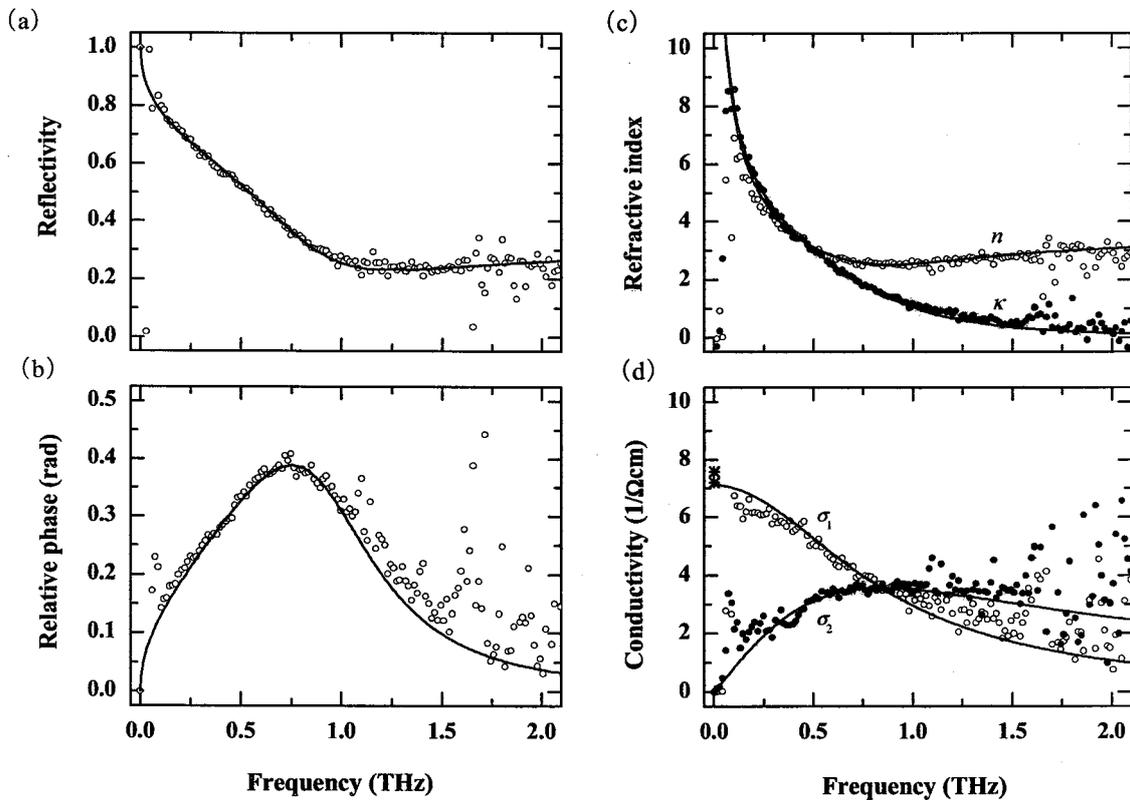


図 5-5 THz-TDRS システムで得られた Si ( $\rho=0.136 \Omega\text{cm}$ ,  $d=500 \mu\text{m}$ ) の電磁応答. (a) 反射率, (b) 位相差, (c) 複素屈折率, 及び, (d) 複素電気伝導度. \*-\*印は四端子法を用いた抵抗率の測定結果である.

ペクトルである. スペクトルの S/N 比はダイナミックレンジで  $10^6$  台に達している. 試料からの反射スペクトルの高周波の反射率が低周波の反射率よりも大きく減少していることがわかる. 図 5-5(a), 及び, 図 5-5(b)はこのフーリエスペクトルから得られた反射率, 及び, 位相差である. 測定した Si

ウエハの反射スペクトルは THz 領域で大きな周波数分散を有しており、低周波領域の反射率が大きいが高周波領域で減少している。減少傾向は 1 THz まで続くが、その後大きな周波数分散は見られない。一方、位相差は反射率とは逆の周波数特性を有しており、低周波領域から 0.75 THz にかけて大きく増加している。位相差は 0.75 THz で最大となり、その値は 0.4 rad である。0.75 THz からの高周波領域では減少しており、2 THz 付近では位相差は 0.1 rad になっている。図 5-5(c)、及び、図 5-5(d)は式(5-2)、及び、式(5-3)から導出した n 型 Si ウエハの複素屈折率、及び、複素電気伝導度である。 $\rho = 0.136 \text{ } \Omega\text{cm}$  の n 型 Si の複素屈折率は低周波領域から大きな分散曲線を有しており、その分散は 2 THz にまで及んでいる。屈折率は 0.8 THz にかけて急激に減少しており、その後高周波領域にかけて緩やかに増加している。一方、減衰係数の周波数分散は 0.5 THz 迄は急激に減少し、その後緩やかに減少している。この複素屈折率の結果を用いて計算した測定試料の透過率は 2 THz より低周波領域では  $<10^{-6}$  となり、THz-TDTS では測定が不可能であることがわかる。複素屈折率から式(5-13)、及び、式(5-15)を用いて得られた複素電気伝導度から、高ドープ Si が THz 領域において高い伝導特性を示すことがわかる。Drude モデルから予想される  $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  の交錯点が 0.8 THz 付近で見られる。図中の実線は、実験結果を Drude モデルで解析したフィッティング曲線である。図 5-5 から高ドープ n 型 Si の THz 領域の電磁応答が Drude モデルとよく一致していることがわかる。フィッティングから得られた試料のキャリア密度  $N_C$ 、及び、移動度  $\mu$  ( $=e\tau/m^*$ ) はそれぞれ、 $N_C = 3.46 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、及び、 $\mu = 1280 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となり、抵抗率は  $\rho = 0.14 \text{ } \Omega\text{ cm}$  となり、四端子法から得られた抵抗率の結果や不純物密度から予想される移動度の結果とほぼ一致している[8]。この結果から、構築した THz-TDRS システムが不透明半導体材料などへの非接触評価システムとして有用であることが示された。

## 5-6 結言

本章では、不透明試料の測定を目的として構築した THz-TDRS システムについて述べた。従来問題となっていた試料位置による位相誤差の問題に対して、新しく提案した補正方法について述べ、この提案した補正方法を用いて得られた高ドープ Si ウエハの実験結果を示した。以下に本章の結果をまとめる。

1. 反射型の測定で問題となる試料配置による位相誤差の影響を透明試料(高抵抗 Si ウエハ)との張り合わせで解決し、その結果 1 THz で 10 mrad 以下の精度で位相差を求めることに成功した。
2. THz-TDRS システムを用いて  $\rho = 0.136 \text{ } \Omega\text{cm}$  の n 型 Si ウエハを測定した結果、得られた複素屈折率は 0~2 THz の領域で大きな分散を示し、その分散曲線は Drude モデルから予想されるものと一致した。

**参考文献**

1. T.-I. Jeon and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3032 (1998).
2. S. C. Howells and L. A. Schlie, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 550 (1996).
3. G. C. Cho, P. Y. Han, X.-C. Zhang, and H. J. Bakker. *Opt. Lett.* **25**, 1609 (2000).
4. L. Thrane, R. H. Jacobsen, P. U. Jepsen, and S. R. Keiding, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 330 (1995).
5. M. Li, G. C. Cho, T.-M. Lu, X.-C. Zhang, S.-Q. Wang, and J. T. Kennedy, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2113 (1999).
6. D. M. Mitteleman, M. C. Nuss, and V. L. Colvin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 332 (1997).
7. J. D. Gaskill, *Linear System, Fourier Transforms, and Optics* 195 (Wiley, New York, 1978).
8. W. F. Beadle, R. D. Plummer, and J. C. C. Tsai, *Quick Reference Manual for Semiconductor Engineers* (Wiley, New York, 1985).

## 6 $Y_{0.7}Pr_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YPBCO) 薄膜のフェムト秒光応答

### 6-1 緒言

前章迄は、フェムト秒レーザー励起により放射された THz 波を用いる分光システムを構築し、電磁応答の測定から半導体等の物性を調べた。光源に用いた THz 波の放射機構は、フェムト秒レーザー励起による超高速の電流変調に由来するが、電流変調は光で生成された物質の非平衡状態とその緩和に密接に関連している。この非平衡状態はまた、物性そのものとも関連している。本章では、このことに注目し、フェムト秒レーザー励起による物質の非平衡状態を時間領域で測定することで試料の物性を研究することを目的とする。具体的には、時間分解過渡的反射率変化測定と THz 波放射測定を測定手法とし、得られた結果を合わせて考察を行う。対象とする試料として、Pr を置換した  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  系酸化物超伝導体 (以後 YBCO 系と記す) である  $Y_{0.7}Pr_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (以後 YPBCO と記す) を選択した。YBCO 系高温超伝導体の Y サイトは多くのランタノイドイオンで置換できるが、その転移温度は殆ど変化しない。しかしながら、Pr に対しては、Y サイトを全て置換できるにも関わらず、その置換量に伴い転移温度が減少することが知られており、その原因究明が望まれている。光パルスによって誘起された高温超伝導体の非平衡超伝導状態の緩和過程は超伝導状態と常伝導状態で大きく異なり、相転移付近の温度領域で大きく変化することから超伝導特性と密接に関連していると云われている。また、YBCO からの THz 波放射の機構は、クーパ対を光励起により破壊し、生成された準粒子が緩和する過程を利用した超伝導電流の高速変調である[1]。このことから、時間波形やその放射特性は準粒子の非平衡緩和過程や過渡的超伝導電子物性を反映していると考えられている。これまで、YBCO 以外の酸化物高温超伝導体からの THz 波放射は報告されておらず、その放射特性の物質依存性については調べられていない。

本章では、はじめに高温超伝導体の研究の歴史と YBCO 系高温超伝導体のこれまで報告されている物性について述べる。次に各測定システムについて述べ、それらの実験結果を YBCO との比較を加えて解析する。

## 6-2 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 系酸化物超伝導体 (YBCO 系) の物性

### 6-2-1 YBCO 系の結晶構造

酸化物高温超伝導体の歴史は 1986 年 Bednorz と Müller により、従来の金属超伝導体の最高転移温度を上回る  $T_c=35$  K を示す超伝導体  $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$  が発見された時から始まる[2]。図 6-1 は超伝導材料の年代による  $T_c$  の上昇を示したものである。以後、より高い転移温度の物質が発見されており、現時点では  $T_c$  が 164 K (高圧下) に達する水銀系材料が発見されている。また、FET (電界効果型トランジスタ) を用いた物理的な手法により電子、及び、正孔を注入することで超伝導転移させる方法が報告され、その臨界温度は現在、117 K に達している[3]。これらの酸化物超伝導体の中で YBCO 系 ( $T_c=92$  K) は 1987 年に Wu らにより発見された物質であり、液体窒素温度 (77 K) を越える初めての物質として有名である[4]。YBCO 系の結晶構造は立体ペロブスカイ

ト構造を基本にしている。銅酸化物超伝導体のペロブスカイト構造は ACuO<sub>3</sub>と表示され、A 原子を頂点とする立方晶の面心上に O 原子が配置し、体心上に Cu 原子が配置された構造である(図 6-2 左図)。中性子線回折の結果から、YBCO 系はこのペロブスカイト構造が c 軸方向に配列されており、A 原子の位置に Y-Ba-Ba-Y の順で規則配列した 3 倍周期構造であるとされている(図 6-2 右図)。図中の底面と上面の Y 原子で囲まれた面は O 原子が欠損しており、この構造は酸素欠損型三層ペロブスカイト構造と呼ばれている。中央部は CuO<sub>2</sub> 面の a 軸方向の O 原子が全て欠損した構造に対応し、Cu-O が b 軸方向に一次元鎖状に配列している。Cu-O 鎖中の O は解離しやすく、外界の酸素分圧や温度などに応じて可逆的に結合、及び、解離する。酸素が欠損する時には、この CuO 鎖の O 原子が失われる。最も還元された場合、Cu-O 鎖中の O は全て結晶中から解離してしまうので、過剰酸素量は 0 から 1 まで変化させることができる。図 6-3 は酸素欠損量 δ に伴う YBCO 系の相図である。90 K 程の転移温度を持つ相(オルソ I)では YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> の δ は 0.1~0.2 ほどで、少し酸素量の少ない δ~0.4 のところにもやや安定な相(オルソ II)があり T<sub>c</sub> は 60 K 程で正方晶に近い。そして δ>0.6 になると結晶構造は正方晶(テトラ)となり、反強磁性絶縁体に転移し超伝導転移を示さなくなる。この Cu-O 中の酸素量は YBCO 系のキャリア密度と深く関係しており、Cu-O 鎖中の酸素によって正孔の注入がおこる。この Cu-O 鎖により YBCO 系の結晶構造は斜方晶の対称性を示し、δ~0 の場合では、格子定数は a=3.82 Å, b=3.89 Å, c=11.69 Å である。

### 6-2-2 YBCO 系の電子状態

YBCO 系はペロブスカイト構造を基本としている為、Cu 原子と O 原子からなる特徴的な 2 次元正方格子 CuO<sub>2</sub> 面(ab 面)をもっている。超伝導を担うキャリアは、この CuO<sub>2</sub> 面を伝導していると考えられており、多くの研究が CuO<sub>2</sub> 面の構造に注目して行われている。YBCO 系では 6-2-1 で述べたように、2 層の CuO<sub>2</sub> 面とその面間に b 軸方向に伸びた Cu-O 鎖が存在する。そしてこの Cu-O 鎖上の

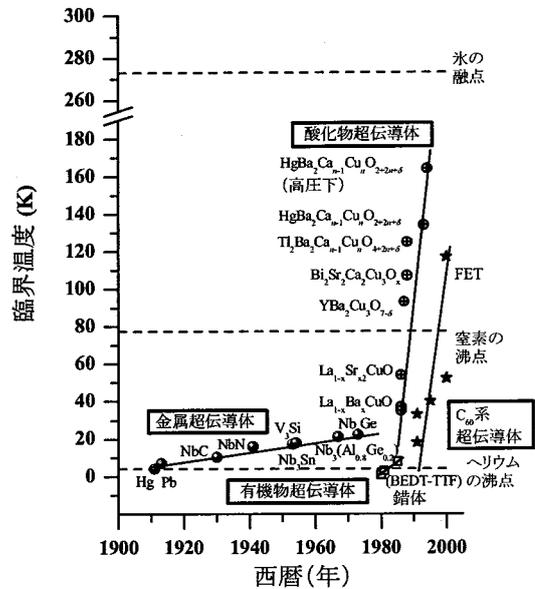


図 6-1 超伝導転移温度の変遷。

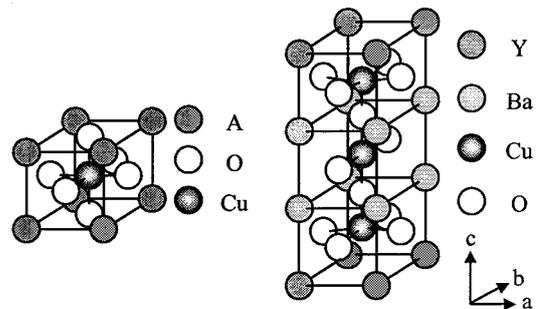


図 6-2 ペロブスカイト型結晶構造と YBCO 系の結晶構造。

過剰な酸素の注入により  $CuO_2$  面に正孔が供給されることが、これらの酸化物における超伝導の発現と密接に関係している。Cu イオンは O イオンからなる正方格子面の中心に位置し、第 2 層の Cu-O 鎖に酸素が注入されていないときは、 $CuO_2$  面上の Cu イオンは+2 価をとり、O イオンは-2 価をとる。この場合、 $CuO_2$  面の電荷は-2 価となるが、実際の結晶では単位胞内で電気的中性であるので  $CuO_2$  面は上下を正に帯電したブロック相と呼ばれるキャリアを供給する相に挟み込まれた状態になる。したがって YBCO 系は非常に強い 2 次元性を有する異方性を示す。厳密には多くの場合  $CuO_2$  面自身が面内で歪んでいるため、面内の異方性も存在する。図 6-4 は 2 次元  $CuO_2$  面の三つの基本構造を示す。銅酸化物超伝導体は (a)、(b)、(c) のいずれか、または (a)、(b) 両方の  $CuO_2$  面を有しており、YBCO 系は (b) に属する。(a)~(c) いずれの構造でも、Cu の周りに 4 個の O が配置した正方形  $CuO_4$  に共有されているから、組成は  $CuO_2$  であり、超伝導を示す 2 次元平面は常に孤立し、立方ペロブスカイト構造の様に頂点の酸素を介して隣接する  $CuO_2$  が存在していない。そして、この  $CuO_2$  面の電子状態は極めて強い電子相関の為に平均場近似が成立せず、バンド理論が予測する様な金属状態 (図 6-5 (a)) は適用されない。 $CuO_2$  面の Cu 原子は  $Cu^{2+}$  即ち  $3d^9$  の電子配置を持ち  $3d_{x^2-y^2}$  準位は通常、スピンの互いに逆向きの 2 つの電子を収容することができる。ところがドーピングされていない  $CuO_2$  面においては  $3d$  軌道に 2 つの電子が入るとクーロン斥力によりエネルギー的に不利な状態となる。この電子相関エネルギー ( $U$ ) がバンドの幅よりも大きい場合には、電子状態のスペクトルにいわゆるハバードギャップが開いたことになる。図 6-5 (b) は下部ハバードバンドがちょうど詰まった、モット・ハバード絶縁体になっている状態を示す。各銅サイトには大きさ  $1/2$  の局在スピンがあり、これらは酸素イオンを介した交換相互作用により反強磁性的に結合している。YBCO 系の場合、酸素の  $2p$  準位がハバードギャップの中に位置するので、最低エネルギーのバンド間遷移は銅の  $d$  軌道と酸素の  $p$  軌道の間での遷移であり、このエネルギーギャップ  $\Delta$  は、電荷移動ギャップ (Charge Transfer ギャップ、以後 CT ギャップと記す) と呼ばれている。YBCO 系の

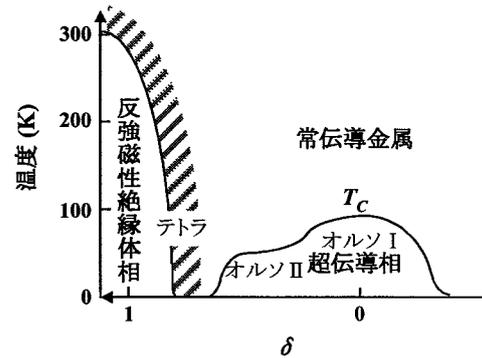


図 6-3 YBCO 系の相図。

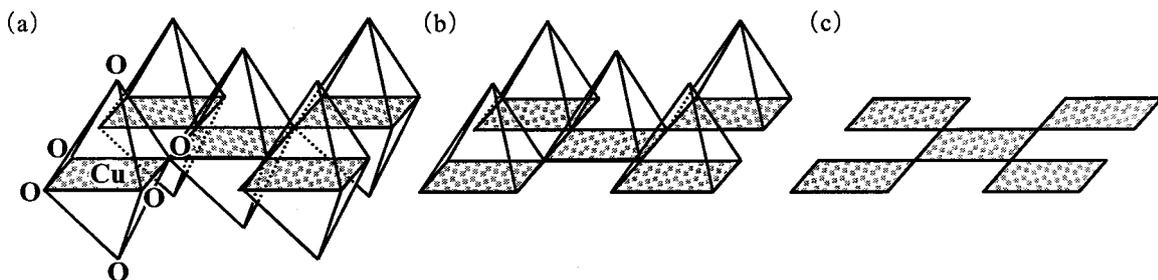


図 6-4 酸化物超伝導体の  $CuO_2$  面の構造。

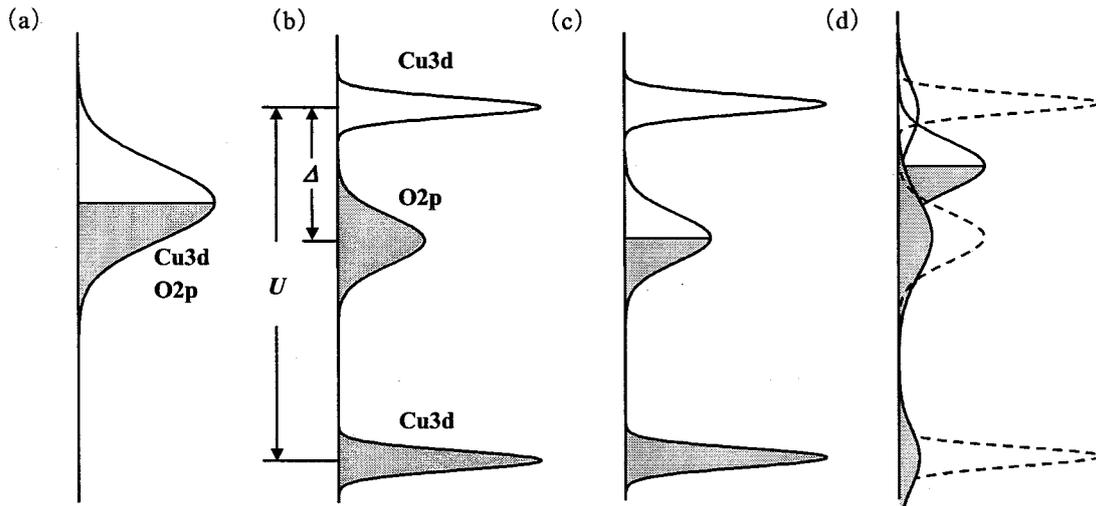


図 6-5 (a)バンド描像, (b)電荷移動ギャップの開いた絶縁体  $U$ : モット-ハバード分裂,  $\Delta$ : 電荷移動ギャップ, (c)ドーピングされた p 型半導体モデル, (d)ギャップ内状態モデル.

$\Delta$ はおよそ 1.7 eV,  $U$ は 4.1 eV 程であることが反射測定から確認されている[5]. YBCO 系にキャリアを導入していく(Cu-O 鎖に酸素原子を注入していく)と CuO<sub>2</sub> 面に正孔が生じて図 6-5(c)の様になる. ドーピングされた正孔が主に酸素の 2p 軌道に入ることは光電子分光などの実験から確かめられている. そして酸素注入量が増すに従って CuO<sub>2</sub> 面の正孔密度が増加し, 金属的伝導を示すと同時に超伝導が出現する. 超伝導が出現する状態で更にドーピング量を増やしていくとキャリア密度の増加とともに超伝導転移温度は高くなるが, あるところで最大値をとり, それ以上のキャリアの導入に対しては逆に転移温度が減少する. 更にキャリアを増加させると超伝導性は消失する. 酸素注入に伴って YBCO の反射スペクトルは CT ギャップのピークが消滅するなど,  $\delta$ により CuO<sub>2</sub> 面の電子状態が変化することが知られている(図 6-6).

このような結果から, 現実の系では電子状態は図 6-5(d)の様な Cu の 3d 軌道や O の 2p 軌道などの混成であると予想され, 単純にどの軌道という表現は正確にはできない状態にあると云われている. 酸素ドーピングにより母体である絶縁体の価電子帯(下部ハバードバンドを含む)や伝導帯の状態が削られて, エネルギーギャップの中に更にギャップ内状態(ingap states)が形成され, その中に Cu-O 鎖による正孔がドーピングされていると考えられている.

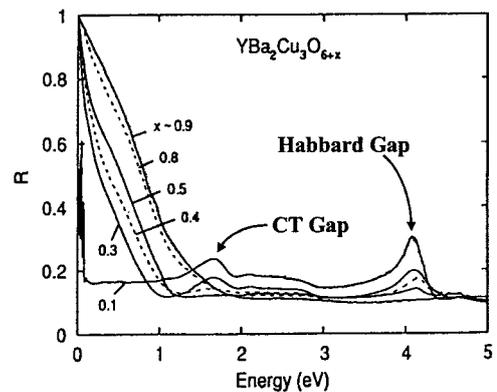


図 6-6 酸素注入による YBCO の反射スペクトルの変化[5].

## 6-2-3 YBCO 系の元素置換効果

高温超伝導体の構成元素は、その一部または全部を化学的性質がよく似た元素で置換することが可能である。高温超伝導体を含む複合酸化物では、

- 1) イオン半径が同程度
- 2) 価数が同程度
- 3) 化学的性質が類似

を満たす元素は互いに置換できる。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  の場合 Y<sup>3+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、及び、Cu<sup>(2+ $\delta$ )</sup> の 3 種類の陽イオンを持っているが、それらのイオン半径は大きく異なっている。Y<sup>3+</sup> は他のランタニドと置換できる。Y サイトを全て置換できるランタニドとしては、La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 及び、Lu があり、90 K 程の転移温度を示す[6]。これらのランタニドは+3 価で結晶中に存在し、La と Lu 以外はイオン内に不完全 f 殻による局在 f 電子をもち、磁気モーメントをもつと考えられている。それにも関わらず 90 K の転移温度を持つということは、超伝導を担っている CuO<sub>2</sub> 面のキャリアが La<sup>3+</sup> イオンと相互作用していないことを予想させる。しかしながら、これに対して Y サイトを全て置換できるにも関わらず超伝導を示さない系が PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (Y=Pr) である。図 6-7 (a) は単結晶 Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  の Pr の置換量に従って直流抵抗率の温度依存性[7]である。x の増加に伴い抵抗率が上昇し、転移温度が低下しており、x~0.6 程で超伝導性を示さない。そして、Y サイトを全て置換した PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Y=Pr) では試料は金属的な振る舞いを見せず、低温で抵抗率が増大し、半導体的な温度依存性を示す。また、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  系と類似の物性を示す YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> 系の Y サイトを Pr で全て置換した PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> は室温で数 m $\Omega$ cm 程度の抵抗率を持ち、金属的な電気伝導を示すが超伝導にならない[8]。図

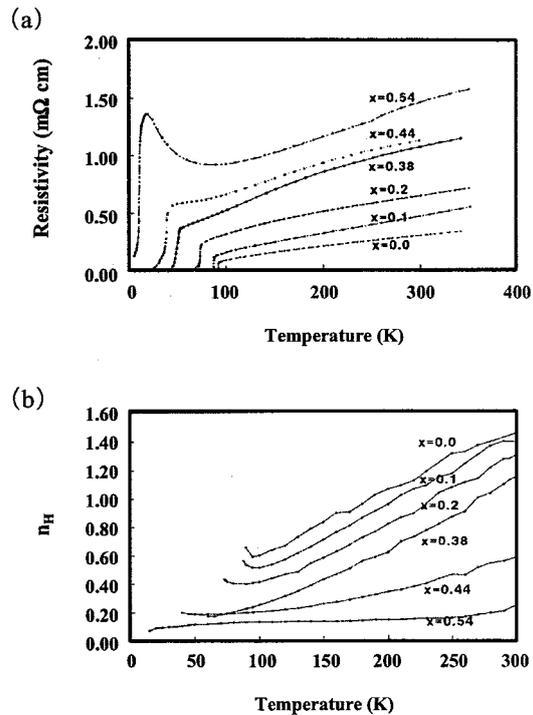


図 6-7 Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  の輸送特性. (a) 直流抵抗率, 及び, (b) キャリア密度[7].

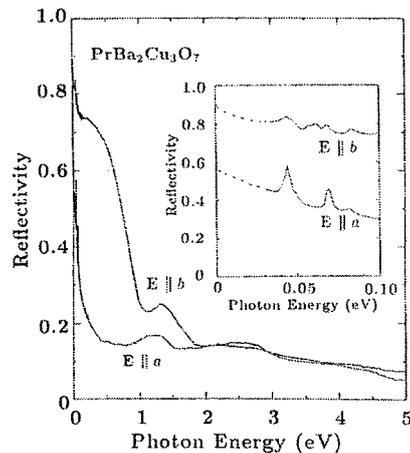


図 6-8 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  の反射スペクトル[11].

6-7 (b) に Hall 測定から得られた  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  のキャリア密度の温度依存性を示す. Pr 置換に伴い系のキャリア密度が減少している. Pr は化学的には+3 価ないしは+4 価で安定であり, 結晶内で Pr の価数が一部+4 価であると考えれば実験事実を説明できる様に思われる. しかしながら, 光電子分光などから得られる高エネルギー分光での実験結果[9]は先の推論を肯定する結果にならない. Ca を置換した  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  の転移温度の測定結果や反射測定の結果により[10, 11], YBCO 系のキャリア密度の減少は, 超伝導を担う  $CuO_2$  面のキャリア密度が減少した為であると予想されている. しかしながら, どの提案も数多くの実験結果を説明できるものではなく, Fehrenbacher らの報告[12]が, 現在最も有望なモデルと云われている.

Fehrenbacher らは Takenaka らが報告した単結晶  $PrBa_2Cu_3O_7$  の反射スペクトルの結果から(図 6-8),  $Cu-O$  鎖の電子状態が YBCO の  $Cu-O$  鎖の電子状態とほとんど同じ金属的な振る舞いをしてにに着目している. その実験結果を基に① $Cu_{II}$ 酸化状態の  $CuO_2$  面, ②ほぼ同量の  $Pr_{III}$ と  $Pr_{IV}$ からの混合 Pr イオン, そして, ③状態密度に電子が 1/2 詰まった  $t-J$  モデルで記述される  $Cu-O$  鎖の三つの独立要素からの  $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  の電子状態を提案した. 彼らは  $CuO_2$  面の正孔の減少の原因を Pr の大きな原子価からのものではなく,  $4f^1$  と  $4f^2L$  殻の混成軌道からなる状態 (FR 状態) に超伝導性を担っている  $CuO_2$  面の  $pd\sigma$  バンドからホールが遷移したためと主張している. この L は Pr を囲む対称な位置にある O の  $z(x^2-y^2)$  方向 2p 軌道の配位子正孔である. そして,  $CuO_2$  面が金属的な伝導を示さない原因は配位子ホールがキャリアを捕捉する為としている. その後, Liechtenstein らは[13], この FR モデルの考えを基に定量的なモデルを提案して数値計算し, Pr 置換によってできた新たな電子状態のバンド構造がフェルミエネルギーをまたぐ位置にあり(図 6-9),  $CuO_2$  面の  $pd\sigma$  バンドから正孔が奪われることを定量的に説明している.

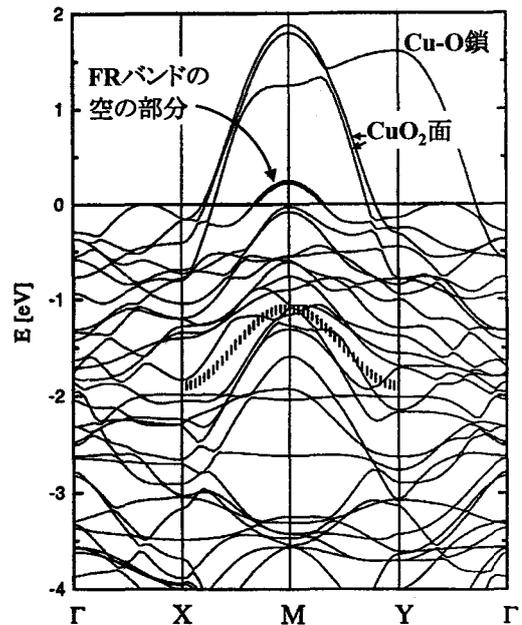


図 6-9  $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  のバンド構造[14].

## 6-3 YPBCO の時間分解過渡的反射率変化

### 6-3-1 YBCO 系の非平衡超伝導状態

BCS 理論によると, 超伝導状態になると物質内の電子はクーパー対を形成する. このときフェルミ球を覆っているクーパー対は, ボーズ粒子的な性質を持った凝縮状態にあり, エネルギー準位ではフェルミ面を中心に状態密度の存在しないエネルギーギャップ ( $2\Delta$ ) が生じている. この状態に外部から  $2\Delta$  以上のエネルギーが加わると, クーパー対は破壊され準粒子 (quasi-particle) となり, この

エネルギーギャップより高い準位の電子状態に励起される。この準粒子は電子-電子相互作用や電子-フォノン相互作用などの内部緩和を経てエネルギーを放出し、再びクーパー対を形成する。2Δよりも遙かに大きな光エネルギー励起の場合、この再結合過程の間にも放出されたフォノンや電子-電子相互作用などから更に他のクーパー対から準粒子が雪崩的に形成されるため、内部には準粒子が過剰に蓄積される。このとき系のエネルギーは増大し、ギャップパラメータΔが減少する。この状態を非平衡超伝導状態という。図

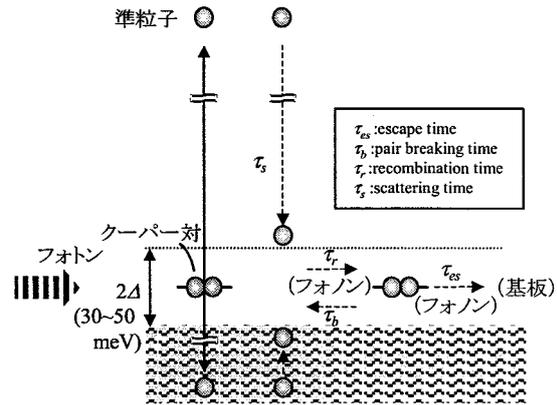


図 6-10 非平衡超伝導状態の概念図。

6-10 は、非平衡超伝導状態の概念図である。この状態を発生させるための手段として主にレーザーなどを用いた光励起がある。光パルスを用いて測定された準粒子の緩和時間は、試料温度や励起光強度などに依存することが知られている。Han らの報告によれば準粒子の緩和時間は極低温状態で約 2 ps であり[14],  $T_C$  付近まで温度上昇すると緩和時間はおよそ 5 ps 程にまで上昇すると云われている。また、Tonouchi らは YBCO アンテナ素子からの THz 波放射機構がフェムト秒光パルスによる超伝導電流変調であることに着目し、放射波形をレート方程式により解析して得られた準粒子の緩和時間は 11 K で約 300 fs であり、 $T_C$  付近で上昇すると報告している[15]。

### 6-3-2 時間分解過渡的反射率変化測定システム

図 6-11 に時間分解過渡的反射率変化測定システムの概略図を示す。使用したフェムト秒レーザーは、中心波長 790 nm (1.58 eV)、パルス幅が約 50 fs、繰り返し周波数が 82 MHz のモード同期 Ti:sapphire レーザーである。図中の石英製の分散プリズム対によって、後の光学系における波長分散に対し逆分散を与え、試料面でのパルス幅を補償した。プリズム対を通過したレーザーはまず、ビームスプリッターでポンプ光とプローブ光に分けた。プローブ光は、光学遅延ステージ(シグマ光機社製, STM-50X)によって時間遅延を与えた。また、プローブ光を更にビームスプリッターで分け、一方を参照光に用いた。そして、プローブ光を  $\lambda/2$  波長板を用いて偏光方向を 90° 回転させることにより、試料表面でのポンプ光との干渉を最小限にした。一方、得られた信号をロックイン検出する為に、ポンプ光にはオプティカルチョッパー(New Focus Inc.社製, [v]3501)を挿入し、機械的に 2 kHz で変調した。ポンプ光とプローブ光を平凸レンズ(焦点距離 76.5 mm)によって試料に集光させた。試料は低振動型クライオスタットにマウントした。

試料からの反射光の内プローブ光のみを光学レンズ( $f=50.20$  mm)で集光して、光検出器(Photo Detector 1)で検出した。光検出器には、可視~近赤外域において高速応答特性を持つ Si-p-i-n フォトダイオード(浜松ホトニクス社製)を用いた。ポンプ光による反射率の変化は平衡状態の反射率に対して  $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  程度と非常に小さいので本実験では差動型検出法を用いた。即ち、

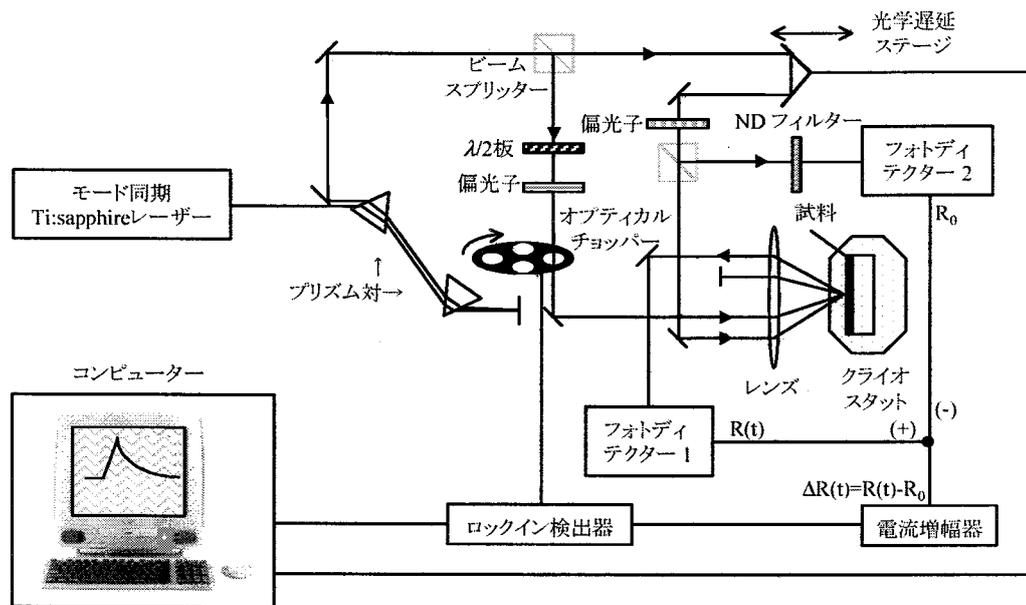


図 6-11 時間分解過渡的反射率変化測定システム.

ビームスプリッターで分けられた参照光もプローブ光と同様に光検出器 (Photo Detector 2) を用いて検出し、この光電流出力の符号が試料からの反射プローブ光の符号と逆になるようにバイアスを加えておく。そして、この光電流の和を調整 ( $\Delta R(t < 0) - R_0 \rightarrow 0$ ) することでバックグラウンド (反射率の信号) をキャンセルし、光励起による過渡的反射率変化の信号量 ( $\Delta R(t)$ ) のみを検出した。この信号は、電流増幅器 (Keithley 社製, 428 Current Amplifier) によって増幅された後、ロックイン検出器 (NF Electronic Instruments 社製, 5600 Single Phase Lock-In Amplifier) で 2 kHz の周波数で変調された成分のみが増幅され、デジタルマルチメーターに電圧として表示される。光学遅延ステージはステージコントローラー (シグマ光機製, model Mark-5A) によってコントロールされる。測定では、ステージを 3  $\mu\text{m}$  動かす度にデジタルマルチメーターの値を GPIB ボードを介してコンピューターに取り込んだ。制御、及び、測定は LabVIEW<sup>®</sup>4 を用いて作成したプログラムを用いた。

### 6-3-3 過渡的反射率変化の温度依存性

ポンプ光、及び、プローブ光の光強度は測定毎に調整し、それぞれ 20 mW (488 pJ/pulse)、及び、5 mW (61 pJ/pulse) で測定した。またレーザーのスポット径は直径約 30  $\mu\text{m}$  ( $7.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ) である。過渡的反射率変化の符号を確認する為に SI-GaAs ウエハを同時に試料ホルダーにマウントし、SI-GaAs の応答がこの波長で正に反射率が変化する ( $\Delta R > 0$ ) ことを利用して過渡的反射率変化の符号を確認した。試料は  $\text{LaAlO}_3$  (格子定数  $a = 3.905 \text{ \AA}$ ) 基板に PLD 法により作製された c 軸配向 YBCO ( $T_c \sim 57 \text{ K}$ ) と YBCO ( $T_c \sim 90 \text{ K}$ ) 薄膜 (膜厚約 800  $\text{\AA}$ ) であり、ドイツの Jena 大学の Seidel 先生によりご提供頂いた。

図 6-12 に YBCO の 16 K から室温までの時間分解過渡的反射率変化測定の結果を示す。温

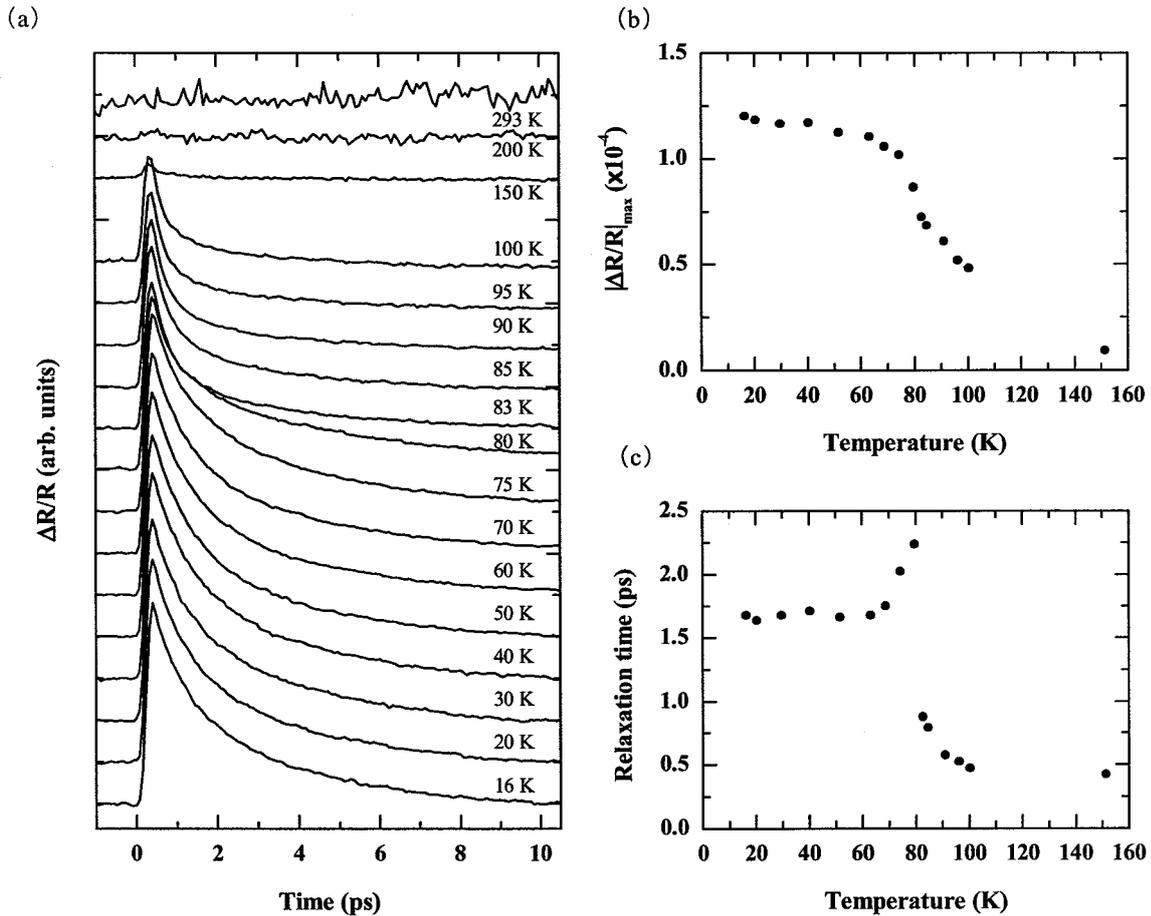


図 6-12 各温度の YBCO の時間分解過渡的反射率変化。(a) 時間波形, (b) 過渡的反射率変化量の温度依存性, 及び, (c) 緩和時間の温度依存性。

度低下とともに過渡的反射率変化の時間応答が大きくなっている。SI-GaAs の応答との比較により、本実験で用いた波長(約 790 nm)による励起、及び、検出の場合、過渡的反射率変化( $\Delta R$ )の符号はどの温度でも正( $\Delta R > 0$ )であった。この報告は、ほぼ同波長で測定を行った Stevens らの報告(1.5 eV 励起, 検出)と一致している[16]。また、Han らの報告(2 eV 励起, 検出)のように超伝導状態と常伝導状態で  $\Delta R$  の符号が逆転するような結果は見られない。過渡的反射率変化は単純な指数関数的減衰をしないことが報告されているが[14]、ここでは緩和時間を、過渡的反射率変化が最大に達した時間から  $1/e$  にまで減衰するまでに要する時間と定義した。得られた波形の過渡的反射率変化量、及び、緩和時間を図 6-13 (a)、及び、図 6-13 (b) に示す。過渡的反射率変化量は、温度上昇とともに 60 K までは急激な変化を示さず、 $T_c$  付近にて大きく減少している。一方、緩和時間は 16 K 付近で約 1.6 ps である。そして、その緩和時間は  $T_c$  に近づくに伴い大きくなり、80 K で最大( $\sim 2.3$  ps)となっている。80 K 以上では急激に減少し、常伝導状態になると緩和時間は約 0.5 ps となり、非常に速い緩和を示している。

図 6-13 (a) に YPBCO からの時間分解過渡的反射率変化の結果を示す。SI-GaAs ウエハの応答

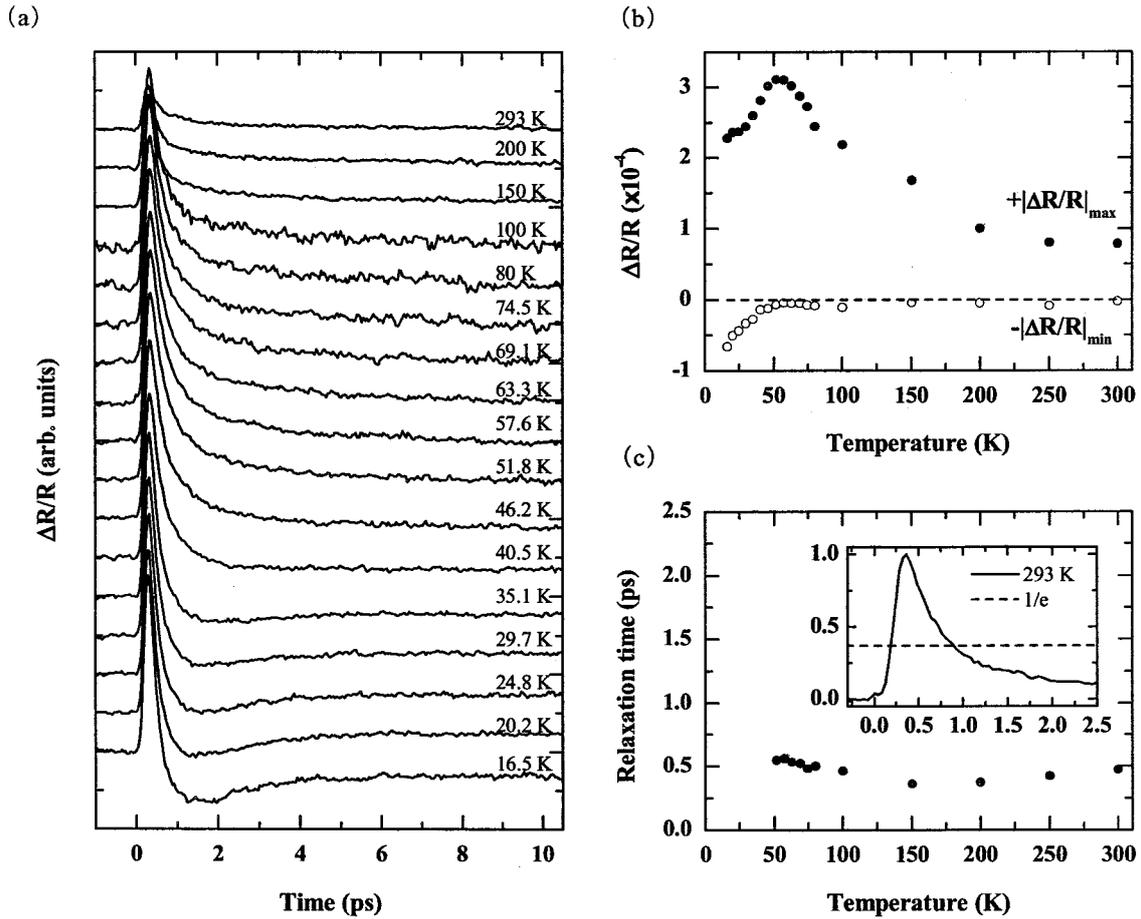


図 6-13 各温度の YBCO の時間分解過渡的反射率変化. (a) 時間波形, (b) 正と負の過渡的反射率変化量の温度依存性, 及び, (c) 常伝導状態における YBCO の過渡的反射率変化の緩和時間の温度依存性. 挿入図は常伝導状態における YBCO の過渡的反射率変化の時間波形を示す.

との比較から, 光励起直後の反射率の変化はどの温度でも正 ( $\Delta R > 0$ ) に現れている. その応答は  $T_c$  付近を境にして, YBCO とは全く異なった時間応答を示している. 超伝導状態では, 過渡的反射率変化が正に変化した後, 数百フェムト秒 (16 K の場合, 半値で 400 fs) で回復し, 今度は逆に負の方向へ反射率が変化し, オーバーシュートする. この負の過渡的反射率変化は温度上昇とともに減少していき, 常伝導状態では見られない. 常温では, YBCO の場合, 過渡的反射率変化が極めて小さかったのに対し, YBCO では正の反射率変化が見られる. ここで, 過渡的反射率変化が正から負へ変わること注目し, 各温度での正と負の過渡的反射率変化量 ( $+|\Delta R/R|_{\max}$ , 及び,  $-|\Delta R/R|_{\min}$ ) を調べた. 図 6-13 (b) に過渡的反射率変化量の温度依存性の結果を示す.  $+|\Delta R/R|_{\max}$  は常温から温度の減少に従って大きくなり, 転移温度付近を境に超伝導状態では逆に小さくなる. そして,  $-|\Delta R/R|_{\min}$  は常伝導状態では 0 であり, 転移温度付近から徐々に減少している. このことからオーバーシュートによる負の過渡的反射率変化は, 超伝導状態でのみ表れ, YBCO の超伝導特性を反映していることが示唆される.

一方, 常伝導状態での時間応答にはオーバーシュートの効果が見られないことより, YBCO の結

表 6-1 Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> の励起エネルギー ( $h\nu$ ), 及び, 置換量 ( $x$ ) による過渡的反射率変化の符号 [14, 16-18]. ()内は本実験の結果であり, 一印は未報告を意味する.

	$h\nu \sim 1.5$ eV		$h\nu \sim 2.0$ eV		$T_c$ [7]
	常伝導状態	超伝導状態	常伝導状態	超伝導状態	
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	( $\Delta R > 0$ )	$\Delta R > 0$	$\Delta R > 0$	$\Delta R < 0$	~90
Y <sub>0.9</sub> Pr <sub>0.1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	—	—	$\Delta R > 0$	—	~81
Y <sub>0.75</sub> Pr <sub>0.25</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	—	—	$\Delta R > 0$	( $\Delta R < 0$ & $\Delta R > 0$ )	~62
Y <sub>0.7</sub> Pr <sub>0.3</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	( $\Delta R > 0$ )	( $\Delta R > 0$ & $\Delta R < 0$ )	$\Delta R < 0$	—	~60
Y <sub>0.4</sub> Pr <sub>0.6</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	—	<del>—</del>	$\Delta R < 0$	<del>—</del>	相転移なし
PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	—	<del>—</del>	$\Delta R < 0$	<del>—</del>	相転移なし

果と同様の手法で緩和時間の温度依存性を調べてみた. 図 6-16(b)に YPBCO の常伝導状態での緩和時間の温度依存性を示す. 常伝導状態の YPBCO の緩和時間は温度に殆ど依存せず, 約 0.5 ps であり, これは YBCO の常伝導状態の緩和時間とほぼ一致している.

#### 6-3-4 YPBCO の時間分解過渡的反射率変化の考察

現在までに報告されている Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> の  $\Delta R$  の符号を表 6-1 に示す. Reitze らは  $x=0, 0.1$ , 及び, 0.25 の Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> を測定している [17]. Reitze らは, 励起, 及び, 検出に 2 eV のエネルギーのレーザー光を使用しており, 過渡的反射率変化の符号は今回の結果とは逆である.

過渡的反射率変化の符号について Kazeroonian らの報告に従って考察する. Kazeroonian らは時間領域での過渡的反射率変化の符号は, フェルミ準位 ( $E_F$ ) と伝導バンドとの間のエネルギーの大きさ と 検出光のエネルギー ( $h\nu$ ) に依存するとしている [18]. 図 6-14 に Kazeroonian らの考えているレーザーパルス照射後の光吸収過程の概略図を示す. 光励起する前の電子状態 (図 6-14(a)) は電子系と格子系が熱平衡状態 ( $T_e = T_l$ ) にあり  $E_F$  が明確に存在している. この状態に数 eV のエネルギーを持つような光パルスを照射すると, ホット電子が生成されて電子系の温度が格子系より高くなり ( $T_e < T_l$ ), フェルミ面がぼける (図 6-14(b)). このホット電子が生成されている状態 (非平衡状態) は, 6-3-1 で述べた様に電子-格子相互作用などによって再び熱平衡状態へと向かう. この過程で検出光を照射すると, 検出光のエネルギーを吸収し  $E_F$  付近の電子は高い準位へ励起される. この励起される前の電子の準位 ( $E = E'$ ) が  $E_F$  よりも上の準位 ( $E' > E_F$ ) からの励起であれば (図 6-14(c)), 光励起によりそのエネルギーの占有率が高くなっているため, 光エネルギーを吸収する確率が大きくなる. このとき, 吸収率は増加し ( $\Delta A > 0$ ) 透過率は減少する ( $\Delta T < 0$ ). その結果として反射率は増加する ( $\Delta R > 0$ ). 同様に光励起された電子の準位が  $E_F$  よりも低ければ ( $E' < E_F$ , 図 6-14(d)), 励起光により状態密度は減少しているため, 吸収率は減少する ( $\Delta A < 0$ ). その結果, 透過率は増大し ( $\Delta T > 0$ ), 反射率は減少する ( $\Delta R < 0$ ) ことになる. このことから本研究結果を考察すると, 超伝導状態で主として現れる電子の励起準位は, YBCO の場合ではフェルミ準位より高い

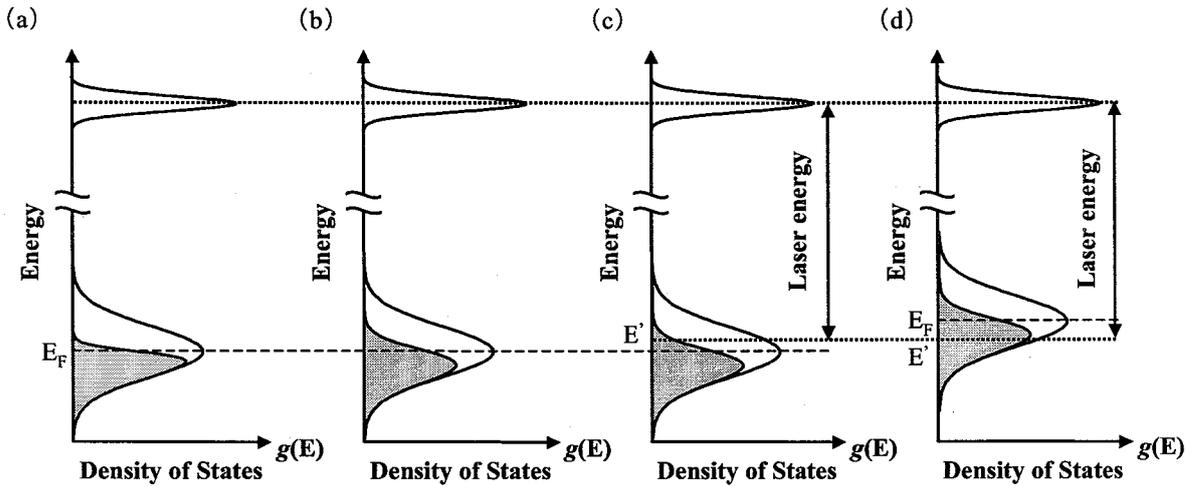


図 6-14 レーザーパルス照射後の光吸収過程. (a)レーザーパルス励起前, (b)レーザーパルス励起後, (c) $\Delta A > 0$  過程, 及び, (d) $\Delta A < 0$  過程.

準位であり(図 6-14(c)), YPBCO ではフェルミ準位より低い準位であると考えられる(図 6-14(d)). ともに同じバンド間遷移だとすると, このことは YPBCO の  $\text{CuO}_2$  面のフェルミ準位の上昇を示すこととなり, Pr のドーピングにより  $\text{CuO}_2$  面のキャリア(正孔)密度が減少していることと矛盾はしていない.

次に正の過渡的反射率変化について考察する.  $\text{CuO}_2$  面以外の応答として最初に考えられるのが Cu-O 鎖の応答である. YBCO の場合, 明確なバンド構造は確認できていないが, 数値計算により得られる YBCO のバンド構造では[19], Cu-O 鎖はフェルミエネルギーを横切る 2 本のバンドを単位胞中に形成している. 実験的には Cooper らにより, Cu-O 鎖の反射率応答が低エネルギー領域付近(1~2 eV)に金属に見られる様な反射率端を示すことが報告され[5], Cu-O 鎖のバンド構造を裏付ける結果が得られており, そのバンドは half-filled であると云われている. そして Takenaka らの報告により  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の場合にも Cu-O 鎖は金属的な振る舞いを示し(図 6-15)[11], その結果, Pr のドーピングの有無に関わらず Cu-O 鎖のバンドは half-filled であり, Pr ドーピングに影響されないことが示されている. このことから, その中間に位置する YPBCO においても YBCO と同様に Cu-O 鎖は金属的な応答を示すと思われる. 即ち時間分解過渡的反射率変化測定においても YPBCO の Cu-O 鎖からの応答は YBCO のそれと同様な応答を示すと思われる.

一方, Liechtenstein らは, Pr イオンと Pr を囲む 8 つの O イオンからなる混成軌道により形成された新たなバンドを仮定し, 超伝導性の抑制を数値計算により説明している[11-13]. このバンドは

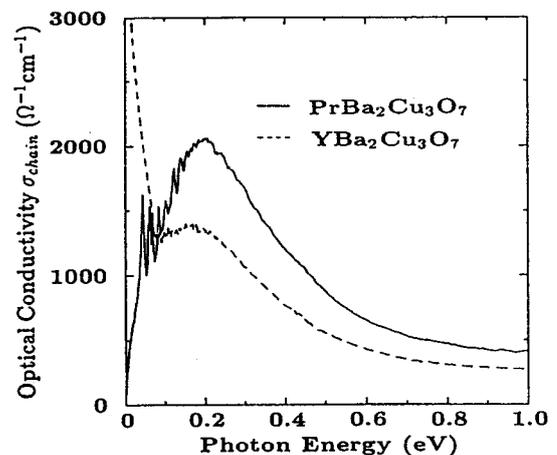


図 6-15 YBCO, 及び,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の Cu-O 鎖の電気伝導度[11].

フェルミエネルギーをまたぐ位置(図 6-9)に存在しており, CuO<sub>2</sub> 面の正孔がこのバンドから奪われるとしている. このバンドは実験的に確認されていないが, ここで, YBCO にこの新しいバンドが存在し, 正の過渡的反射率変化の応答がこのバンドによるものとして YPBCO の過渡的反射率変化の応答を説明する. この説明に必要な仮定を以下に示す.

- 1) YPBCO のバンド構造に Liechtenstein らの提唱しているバンドが存在する[13].
- 2) 790 nm 付近の励起波長で過渡的反射率変化が起こり, その変化が正に現れる.
- 3) 仮定したバンドからの応答の緩和時間は約 0.5 ps である.

Kazeroonian らの報告によると, 励起されるキャリアの準位と  $E_F$  の関係によって過渡的反射率変化の符号が説明される為, 超伝導性を示す CuO<sub>2</sub> 面からの応答は超伝導状態, 常伝導状態ともに負の過渡的反射率変化を示すこととなる[18]. YBCO の緩和時間の温度依存性は常伝導状態では殆ど温度に依存せず 0.5 ps 程で緩和している. したがって YPBCO の場合も同様に CuO<sub>2</sub> 面の常伝導状態の緩和時間は 0.5 ps であることが予想され, 正の過渡的反射率変化の緩和時間と同じであるので測定波形の緩和時間が 0.5 ps のまま現れる. 常伝導状態での過渡的反射率変化の符号が正に現れているのは, 常伝導状態での CuO<sub>2</sub> 面からの応答が非常に小さいからであると考えられる. 一方, YPBCO が超伝導状態のとき CuO<sub>2</sub> 面に超伝導ギャップが形成され, CuO<sub>2</sub> 面からの応答の緩和時間は YBCO の CuO<sub>2</sub> 面と同様に常伝導状態の時と比べ増加する. 仮定するバンドからの応答は超伝導性を担わないため, 低温でもその応答の緩和時間は殆ど変化しない. その結果, 測定波形は, 0.5 ps の速い緩和時間を示す正の過渡的反射率変化と遅い緩和時間を示す負の過渡的反射率変化を足し合わせた波形となる為, オーバーシュートする現象が起こる. この説明において Cu-O 鎖からの寄与は YBCO, 及び, YPBCO ともに同じであると思われる.

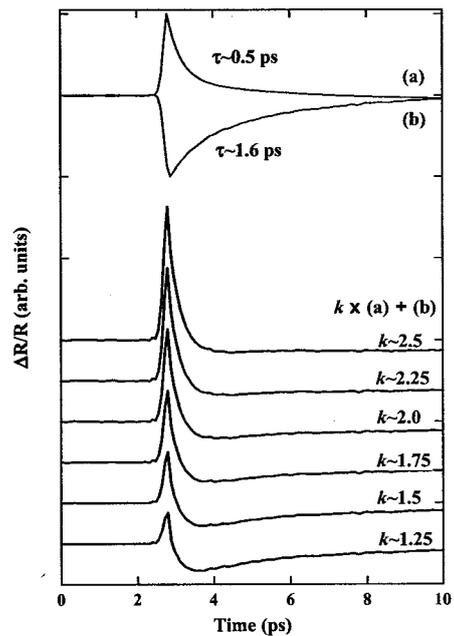


図 6-16 過渡的反射率変化の符号と緩和時間の異なる2つの波形とその合成波形(図中の  $k$  は任意の定数).

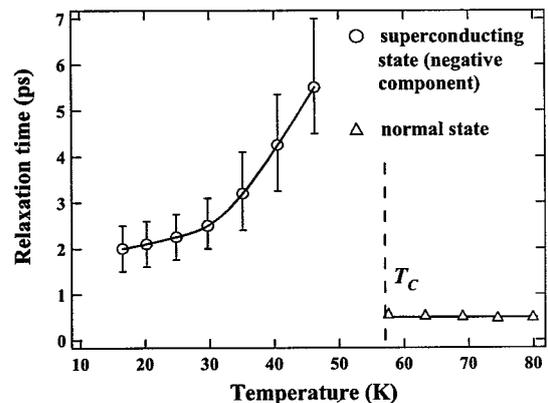


図 6-17 2成分モデルから算出した負の過渡的反射率変化の成分の緩和時間の温度依存性.

るが、その寄与は簡単化のため、ここでは無視する。図 6-16 に符号と緩和時間の異なる 2 つの波形とその合成波形を示す。正の過渡的反射率変化成分を大きくすると、実験値のような波形が得られることを確認できる。超伝導状態の過渡的反射率変化が 2 つの異なる緩和成分の波形の合成波形であるとして、実験結果から正の過渡的反射率変化を除去し、負の過渡的反射率変化の波形を導出し、緩和時間を算出した。この方法で得られた YPBCO の負の反射率変化の緩和時間は 16 K で約 2 ps となり、同温度の YBCO から得られる緩和時間に対して若干大きいものとなる。そして温度上昇とともに緩和時間が長くなり、YBCO で得られた傾向と一致する結果が得られる(図 6-17)。しかしながら、実験波形から正の過渡的反射率変化を引く場合、得られる波形は正の過渡的反射率変化に強く依存し、正の過渡的反射率変化の波形が大きくなるに従い、負の過渡的反射率変化の緩和時間は短くなっていく。したがって、CuO<sub>2</sub> 面の応答の緩和時間を正確に同定することは現段階では困難であると考えられる。

## 6-4 YPBCO からの THz 波放射

### 6-4-1 YBCO からの THz 波放射の機構

写真 6-1 に THz 波放射素子を示す。YBCO からの THz 波放射を測定する場合には、一般に光励起する側と逆の方向へ放射された電磁波を検出するために試料は薄膜を用いている。LT-GaAs アンテナなどの半導体光伝導スイッチとの形状面での大きな相違は、MgO 基板(本実験では LaAlO<sub>3</sub> 基板を用いている)の上に YBCO のストリップラインを構成し、ブリッジ部に空間的ギャップを設けていないところである。

超伝導状態の YBCO アンテナ素子に外部電流源により直流バイアス電流  $I$  ( $I < I_c$ ,  $I_c$  は臨界電流)を流す。このブリッジ部に 30  $\mu\text{m}$  程度に絞られたフェムト秒レーザーパルス ( $h\nu \gg 2\Delta$ )を照射することにより、輸送を担うクーパ対の一部がレーザー光のエネルギーを吸収し、超伝導ギャップの遙か上のエネルギー準位にまで励起され準粒子になる。励起された準粒子により、6-3-1 で述べた

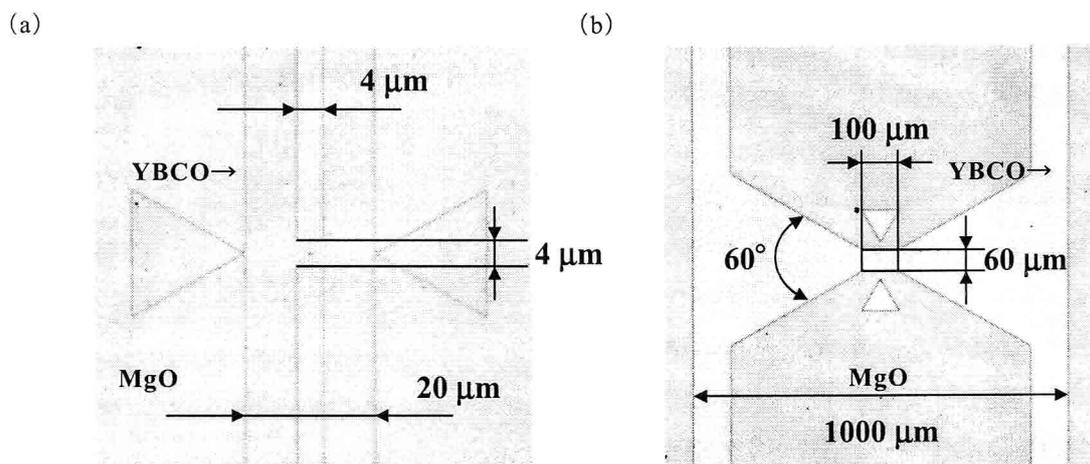


写真 6-1 YBCO 薄膜の THz 波放射素子。(a)ダイポール型アンテナ、及び、(b)ボウタイ型アンテナ。

ような非平衡超伝導状態が生じ、電子-電子相互作用または電子-フォノン相互作用等を経て緩和し、再びクーパー対を形成して平衡状態に戻る。この間、準粒子はこれらの相互作用によりドリフト速度が 0 になる。したがって、一時的に照射領域の電流密度  $j$  が減少し、また、回復するという変調を受けることになる。半導体光伝導スイッチでは過渡的な電流増加を利用するのに対して、超伝導体では過渡的な超伝導電流の減少を利用することになる。この電流変調により古典電磁気学に基づいて、遠距離において

$$E(t) \propto \frac{dj(t)}{dt} \quad (6-2)$$

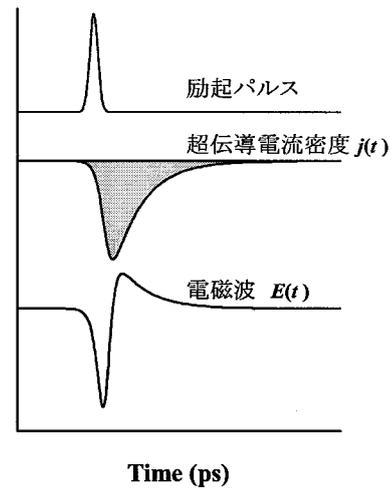


図 6-18 YBCO アンテナからの THz 波放射機構の概念図。

の電場を有する電磁波が放射されることになる(図 6-18)。YBCO の場合は、フェムト秒レーザー励起による超伝導電流の変調がサブピコ秒の時間領域で起こるため、放射される電磁波の周波数はテラヘルツ領域に及ぶことになる。

YBCO からの THz 波放射の機構がレーザーパルスによるクーパー対の破壊に基づくことから、電磁波の放射強度は励起光強度やバイアス電流に依存することが予想され、2 流体モデルを用いて放射機構を現象論的に説明することができる。超伝導状態における超伝導電子、及び、常伝導電子のキャリア密度をそれぞれ  $n_s(T)$ 、及び、 $n_n(T)$  とすると、全キャリア密度  $n$  は、

$$n = n_s(T) + n_n(T) \quad (6-3)$$

となる。ここで  $n$  は温度に寄らず一定である。また、超伝導電流密度  $j_s(T)$  は正孔の電荷  $e$ 、及び、ドリフト速度  $v$  を用いて表すと、

$$j_s(T) = en_s(T)v \quad (6-4)$$

となり、レーザー照射による電流変調  $\Delta j_s(T)$  は、

$$\Delta j_s(T) \approx e\Delta n_s(T)v \quad (6-5)$$

となる。ここで、 $\Delta n_s(T)$  はレーザー照射による超伝導電子密度の変化量である。 $\Delta j_s(T)$  はレーザー光の励起密度  $P_{pump}$  と超伝導電子密度  $n_s$  に比例すると考えると、超伝導電流密度の変化量  $\Delta j_s(T)$  は、式(6-4)、及び、式(6-5)を用いて

$$\Delta j_s(T) \propto en_s(T)v P_{pump} \propto j_s(T) P_{pump} \quad (6-6)$$

となり、放射パワー ( $P_{out}$ ) は

$$P_{out} = |\Delta j_s(T)|^2 = |j_s(T)|^2 |P_{pump}|^2 \quad (6-7)$$

と表され、バイアス電流と励起光強度の両方の 2 乗に比例すると考えられている。

YBCO からの THz 波放射の機構がフェムト秒レーザー励起による超伝導電流の変調による為、

バイアス電流を流さず外部磁場を印加した場合、あるいは、超伝導薄膜に磁束をトラップさせた場合にも超伝導電流が流れている為、同様な方法を用いて THz 波を放射させることができる。この場合、磁場方向を反転すると THz 波の波形も反転することなど THz 波放射が超伝導電子の運動を直接的に反映していることが知られている[20].

### 6-4-2 THz 波放射, 及び, 検出システム

YPBCO からの THz 波放射, 及び, 検出に用いたシステムは 2 章で述べた THz-TDTS システムと放射素子のところを除いて同じである。モード同期 Ti:sapphire レーザーから出力されたレーザー光は、ビームスプリッターで励起光と検出光に分けられる。放射素子である YPBCO アンテナは、電極を取り付けた後でクライオスタットにマウントした。YPBCO アンテナは、 $\text{LaAlO}_3$  (厚さ  $d_s=1$  mm) 基板上に PLD 法により作製された YPBCO 薄膜 (膜厚  $d_f=70\sim 80$  nm) をフォトリソグラフィとウエットエッチング処理でボウタイ型アンテナに加工したものである。基板裏面には放射された THz 波の指向性を高める為に MgO 半球レンズを取り付けた[26]。クライオスタットの構造上、励起光はクライオスタット外部に配置した光学レンズ ( $f=62.9$  mm) を用いてアンテナ素子に集光した。検出素子の LT-GaAs アンテナには、ダイポール型を用いた。

### 6-4-3 YPBCO からの THz 波放射の特性

超伝導状態の YPBCO アンテナ素子にバイアス電流を印加してブリッジ上にレーザーパルスを照射すると、検出素子から電磁波に起因する信号が検出された。図 6-19 は 16 K の温度下で YPBCO アンテナ素子から放射された電磁波の時間波形である。バイアス電流印加時の 0 ps 付近に YPBCO アンテナ素子から放射された電磁波パルスが確認できる。この電磁波パルスの符号はバイアス電流の符号に応じて反転しており、またアンテナ素子にレーザーを照射しない時には電磁波パルスが存在しないことから、レーザー照射により超伝導電流の過渡的な変調が誘起され電磁

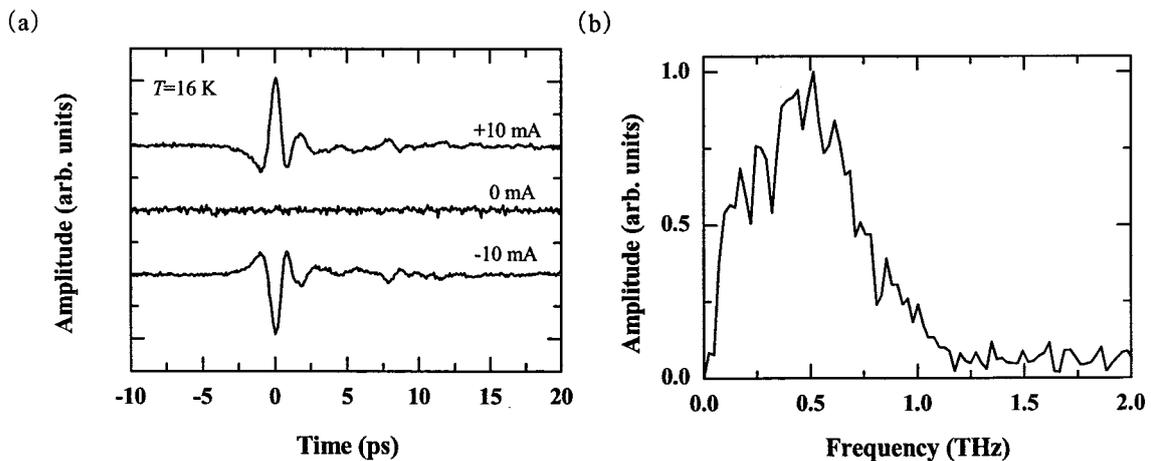


図 6-19 YPBCO からの THz 波放射測定の結果。(a)時間波形, 及び, (b)+10 mA のバイアス電流を印加したときの時間波形のフーリエスペクトル。

波が放射されていることがわかる。この電磁波パルスの振動波形は約 2 ps 程に渡っており、波形のフーリエスペクトルは図 6-19 (b) の様になる。YPBCO から放射された電磁波の周波数成分は 0.5 THz 付近にピークをもち、その端部は 1 THz にまで及んでいる。このことから YPBCO の超伝導電流の変調が超高速に行われていることがわかる。

YPBCO からの電磁波放射特性を YBCO と同様に温度、バイアス電流、及び、励起光強度を変えて依存性を調べた。図 6-20 に本試料の臨界電流の温度依存性を示す。臨界電流は、レーザー光照射前のアンテナ素子にバイアス電流を印加して抵抗が生じ始めるときの電流値を計測している。本試料の 16 K における臨界電流は 28 mA であり、電流密度では  $6.2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (膜厚を 75 nm とする) となる。これはオルソ I 構造の YBCO 薄膜の臨界電流 (本実験に用いた YBCO アンテナでは約 300 mA (断面積 60  $\mu$ m $\times$ 75 nm)) に対して 1/10 と小さい。

図 6-21 (a)~(f) に各温度における YPBCO からの THz 波の時間波形の励起光強度依存性を示す。測定条件は、16 K から 35 K までの温度での測定では、バイアス電流を 10 mA とし、40 K、及び、45 K での測定では、それぞれ 5 mA、及び、2 mA とした。検出素子へ入射する光強度は一律 5 mW である。どの温度でも、励起光強度の弱いときは、電磁波の振幅が励起光強度に比例している。しかしながら、励起光の出力が強くなると、波形がひずんでいる。図 6-21 (g) は正の振幅強度の励起光強度依存性である。16 K や 20 K の場合では振幅は励起光強度に対し比例して増加している。しかしながら、温度が高くなるとその変化の割合が強くなり、はじめは線形に増加しているが、励起光強度が強くなると振幅強度は飽和する傾向にある。この様な温度依存性を示す原因として、

- 1) THz 領域における YPBCO の透過率の温度依存性。
- 2) レーザー照射に伴う磁束の生成。
- 3) レーザー照射熱による温度上昇から生ずる準粒子の緩和時間の増加。

が考えられる。1) については、THz-TDTS で測定された  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜の結果から THz 領域の透過率を計算すると、温度が上昇し  $T_c$  付近へ近づくに伴い  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜の透過率は増加し、その結果外部に放出される電磁波の強度は増大することになる[22]。十分低温状態では、主として超伝導電子に支配されている YBCO の光学定数と基板の屈折率が大きく異なるため

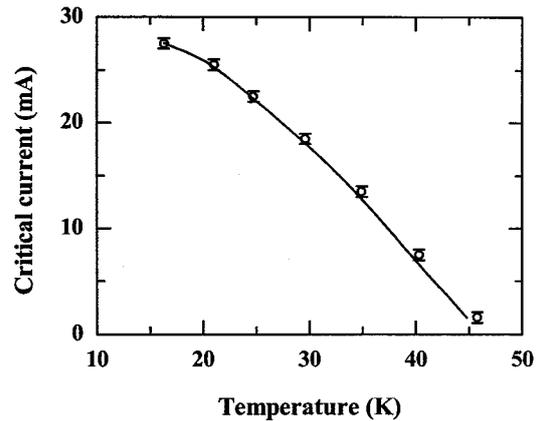


図 6-20 YPBCO アンテナの臨界電流の温度依存性。

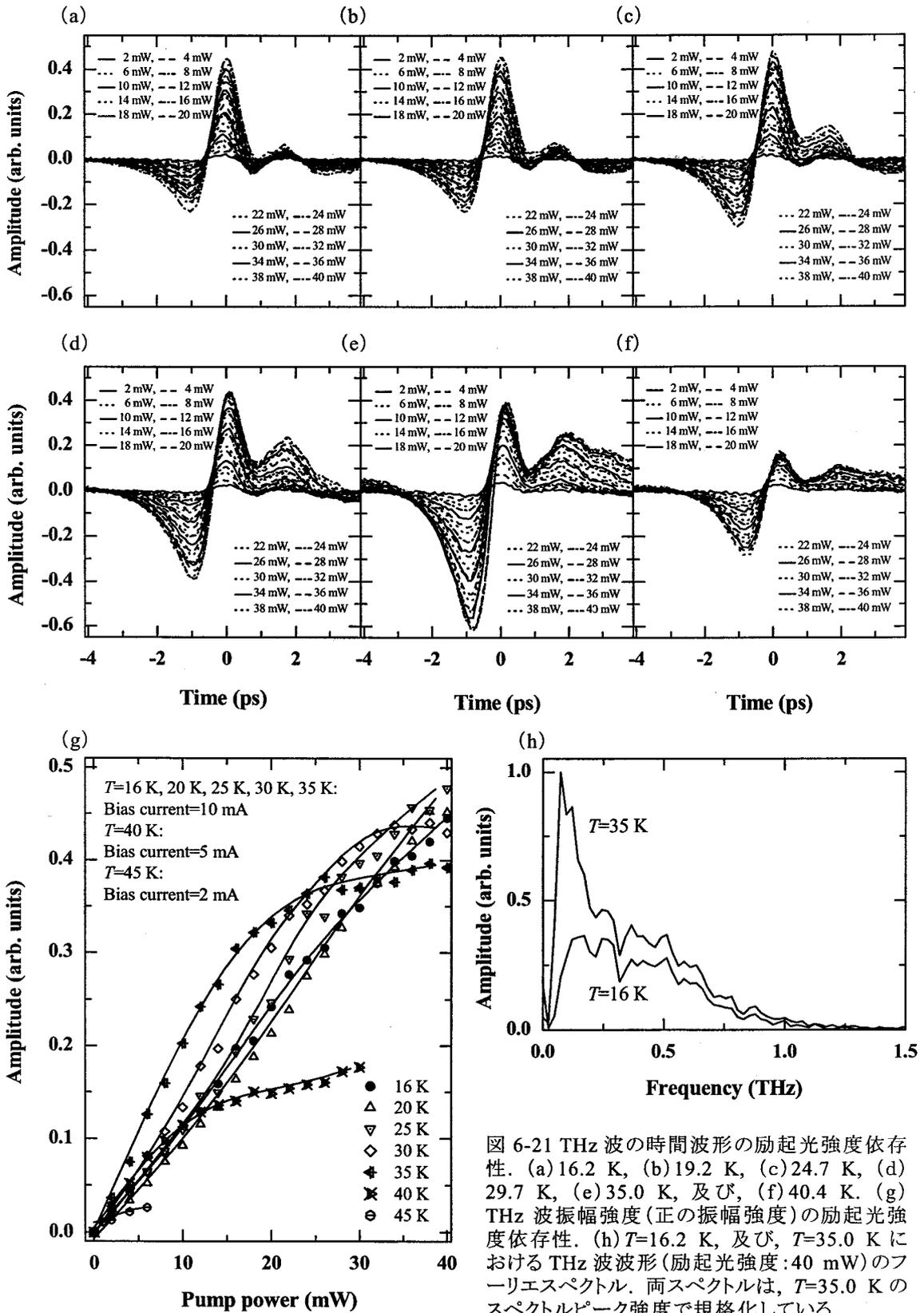


図 6-21 THz 波の時間波形の励起光強度依存性. (a)16.2 K, (b)19.2 K, (c)24.7 K, (d) 29.7 K, (e)35.0 K, 及び, (f)40.4 K. (g) THz 波振幅強度 (正の振幅強度) の励起光強度依存性. (h)  $T=16.2\text{ K}$ , 及び,  $T=35.0\text{ K}$  における THz 波波形 (励起光強度:40 mW) のフーリエスペクトル. 両スペクトルは,  $T=35.0\text{ K}$  のスペクトルピーク強度で規格化している.

インピーダンスの不整合が大きく、内部で放射された電磁波が自由空間へ放射される割合は小さい。これに対して温度が上昇すると、超伝導キャリアの減少によりインピーダンスの不整合が緩和される為に透過率が増加し、検出される電磁波の放射強度が増加すると云われている。2)については、フェムト秒レーザー光を用いて、超伝導薄膜内に磁束が生成できることを Tonouchi らが報告している[23]。磁束の生成により、磁束を捕捉する超伝導ループ電流が流れる。この為レーザー照射部の超伝導電流密度は超伝導ループ電流とバイアス電流の向きが逆向きに流れているために減少する。したがって、レーザー照射部の超伝導電流密度が減少し、放射される電磁波強度も減少することが考えられる。3)については、Tonouchi らは、YBCO から放射された THz 波の時間波形をレート方程式により解析して準粒子の緩和時間の温度依存性を導出し、温度上昇により緩和時間が増加することと波形が歪むことを報告している[15]。YPBCO アンテナ素子のレーザー照射部はレーザー光の吸収により温度が上昇していることが予想される。時間分解過渡的反射率変化測定の結果から、YPBCO の準粒子の緩和時間は温度上昇に伴い増加し、転移温度付近で顕著に増加することが示されている。したがって、温度上昇に従って準粒子の緩和時間の増加し、波形が歪み、そのフーリエスペクトルが低周波領域へシフトすることが考えられる。図からも温度上昇に伴い時間波形が歪み、16 K では正の振幅強度が大きかったのに対して、40 K では逆に負の振幅強度が大きくなっている。そして、図 6-21 (h) から、温度上昇に伴い時間波形のフーリエスペクトルが低周波領域へシフトしていることも確認できる。YPBCO アンテナ素子から放射された THz 波振幅強度の励起光強度依存性の原因は上記で述べた 3 つの原因の複合であると考えられる。

次に図 6-22 (a)~(f) に各温度における THz 波の時間波形のバイアス電流依存性を示す。励起光強度は 10 mW である。図からバイアス電流の増加に従って THz 波の振幅強度は増加している。図 6-22 (g) は正の振幅強度のバイアス電流依存性である。バイアス電流依存性の結果では、式 (6-6) から期待される線形性はあまり見られず、その振幅は非線形に増大している。また、同じバイアス電流のときでも温度が高い程電磁波の振幅強度は大きい。この原因として YPBCO アンテナ内の超伝導電流分布が影響することが考えられる。超伝導電流はマイスナー効果により超伝導体の端部に分布し、電流の増加に伴い内部に進入していくことが理論的に示されている。実験的にも Shikii らにより超伝導電流が端部を流れていることが報告されており、超伝導電流分布は Bean モデルや Zeldov のモデルで云われている電流分布と定性的に一致していることが報告されている[24, 25, 26]。一方、励起光の照射領域の強度分布はガウス関数的に分布しており、半値幅は数十  $\mu\text{m}$  である。この為、THz 波の放射強度は超伝導電流分布とレーザー強度分布を考慮に入れる必要がある。すなわち放射振幅強度はレーザー光の強度分布と照射領域における電流分布の積の空間積分に比例することになる。レーザー光がアンテナのブリッジ中央を照射している場合、バイアス電流が小さい時には超伝導電流は端部に分布している為にレーザー照射部の超伝導電流密度は小さく、その結果、放射強度は小さくなる。これに対して、バイアス電流が大きくなると薄膜中の超伝導電流は内部に進入する為、レーザー光の強度分布と照射領域における電流分布の積を空間積分した値は急激に大きくなる。また、バイアス電流が同じであっても、温度が高いと臨界電流が

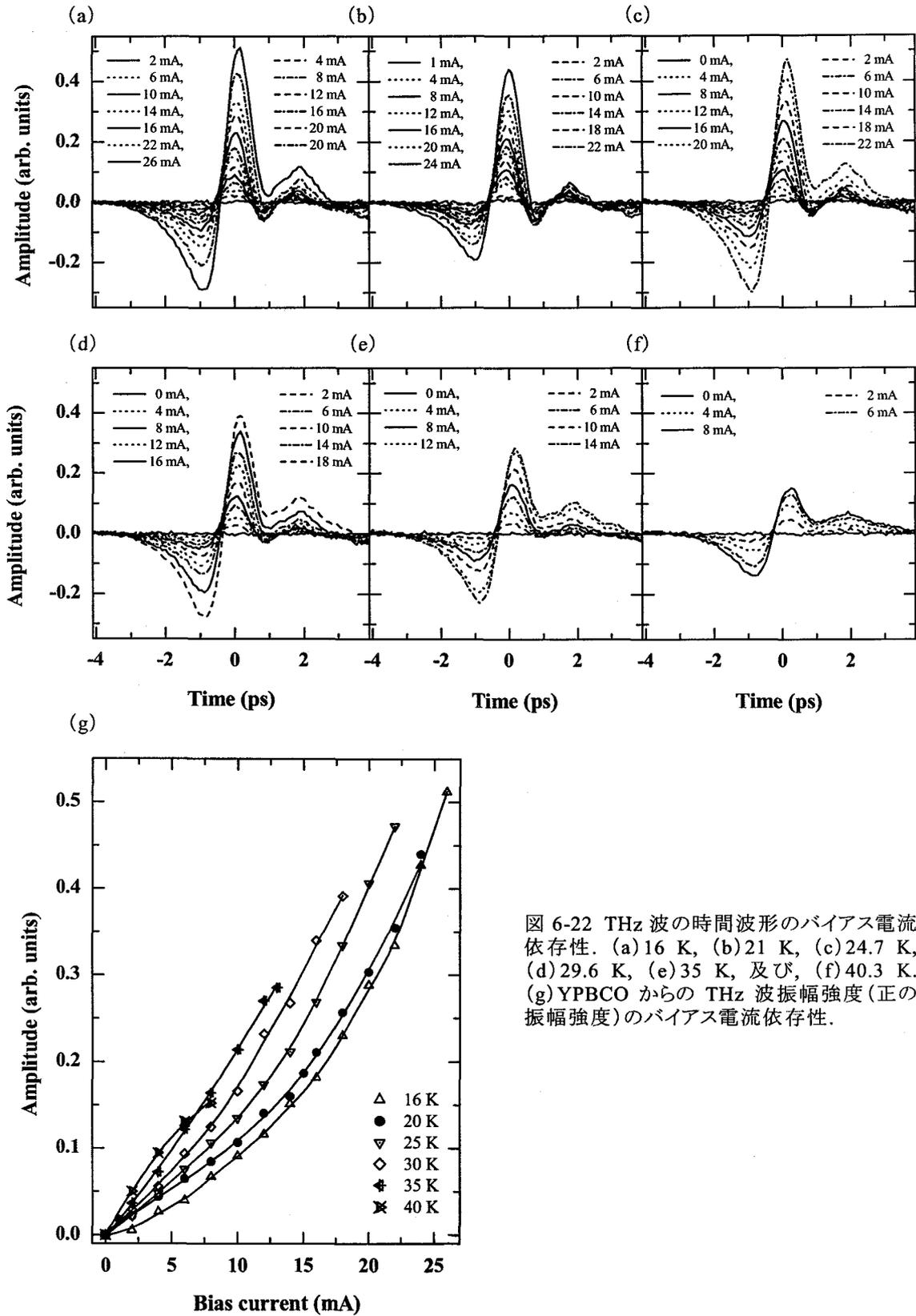


図 6-22 THz 波の時間波形のバイアス電流依存性. (a)16 K, (b)21 K, (c)24.7 K, (d)29.6 K, (e)35 K, 及び, (f)40.3 K. (g) YPBCO からの THz 波振幅強度 (正の振幅強度) のバイアス電流依存性.

減少する為超伝導電流分布は異なり、内部に分布する様になる。その結果  $T_c$  付近では放射される THz 波強度は大きくなる。これらの原因の他にも励起光強度依存性について考察した THz 領域における YPBCO の透過率の温度依存性も考えられる。

#### 6-4-4 YPBCO と YBCO の比較

YPBCO 薄膜と同じ膜厚で同一形状のアンテナ加工処理をした(写真 6-1) YBCO 薄膜(c 軸配向)から放射された電磁波の振幅のバイアス電流依存性を図 6-23 に示す。測定温度は 16 K であり、検出光強度は 5 mW である。また、基板も YPBCO と同じく LaAlO<sub>3</sub> ( $d_s=1$  mm) である。YBCO は臨界電流 300 mA の薄膜で転移温度は約 90 K である。YPBCO の励起光強度が 10 mW であるのに対し、YBCO はそれよりも大きく 20 mW であるにも関わらず、YBCO からの THz 波放射強度は YPBCO に比べて小さい。単純に振幅が励起光強度に比例しているとする、検出された THz 波の振幅強度比は  $I_{YPBCO}:I_{YBCO}=20:1$  となり、YPBCO の放射効率は YBCO より遙かに大きい。この原因の 1 つとして、臨界電流の違いによる超伝導電流分布の変化が考えられる。YPBCO は YBCO に比べて臨界電流が小さい為、同一条件下でのバイアス電流では、より内部に超伝導電流が分布することになる。その結果、レーザー照射領域の超伝導電流変調量が大きくなる為 THz 波放射強度が YBCO アンテナよりも大きくなる事が考えられる。また、両者の THz 領域の光学定数の違いも放射効率に影響していると考えられる。すなわち、Pr ドープにより YPBCO のキャリア密度は YBCO に比べ減少し、THz 領域の光学定数も減少している。その結果、基板とのインピーダンスの不整合が緩和し放射効率が增加することが考えられる。どちらの原因も、Pr ドープに伴うキャリア密度の減少によりもたらされた結果であると言える。

図 6-24 は YPBCO アンテナ素子、及び、YBCO アンテナ素子からの THz 波の時間波形の一例である。同じバイアス電流では YBCO の時間波形の SN 比が十分でない為、同じ信号強度になる様バイアス電流は YPBCO と YBCO でそれぞれ 20 mA, 150 mA としている。図から YPBCO と YBCO の波形はほぼ一致しているといえる。時

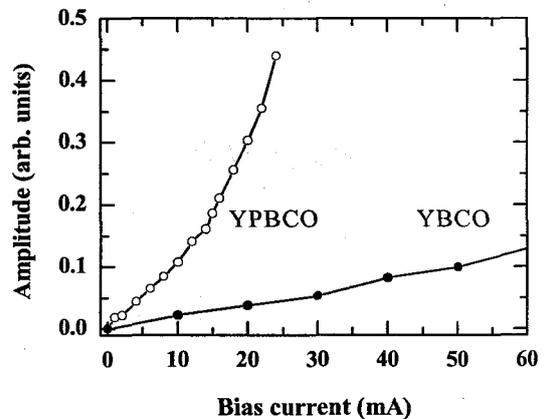


図 6-23 YPBCO, 及び、YBCO から放射された THz 波の振幅強度のバイアス電流依存性。

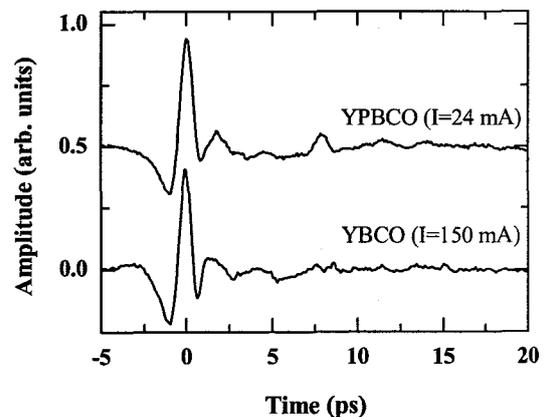


図 6-24 YPBCO と YBCO から放射された THz 波の時間波形。

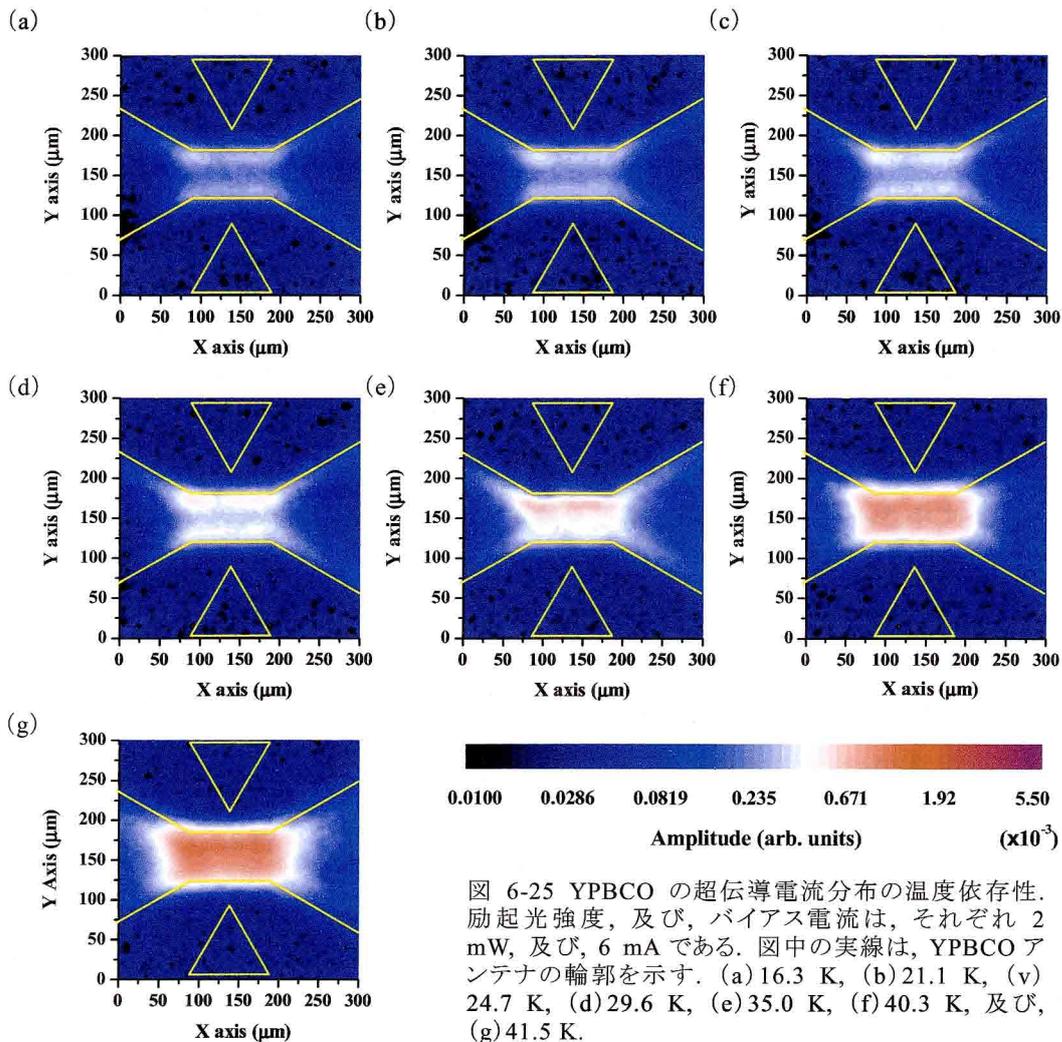


図 6-25 YPBCO の超伝導電流分布の温度依存性. 励起光強度, 及び, バイアス電流は, それぞれ 2 mW, 及び, 6 mA である. 図中の実線は, YPBCO アンテナの輪郭を示す. (a) 16.3 K, (b) 21.1 K, (c) 24.7 K, (d) 29.6 K, (e) 35.0 K, (f) 40.3 K, 及び, (g) 41.5 K.

間分解過渡的反射率変化測定の結果では YBCO と YPBCO の結果は大きく異なっており, Pr ドープにより内部のバンド構造や電子状態が大きく変化していることが予想されている. 6-4-1 で述べた様に THz 波の時間波形は超伝導電流の時間微分に対応している為, 図 6-24 の波形の一致は YPBCO と YBCO の光励起された準粒子の緩和時間が殆ど同じであることを意味していると考えられる.

#### 6-4-5 YPBCO の THz 波マッピング

Shikii らは, 電磁波放射特性が超伝導電流密度に比例していることを利用してレーザー光を YBCO アンテナ面 (X-Z 方向に) で走査し, 薄膜内の超伝導電流分布の可視化に成功している [24]. 前節で YPBCO から THz 波が放射され, その放射機構が超伝導電流変調によるものであり, THz 波放射特性は YBCO で報告された特性と定性的に一致していることがわかった. ここでは, 同様の手法を用いて YPBCO の超伝導電流分布を測定した. 測定は励起光強度を 2 mW にして行

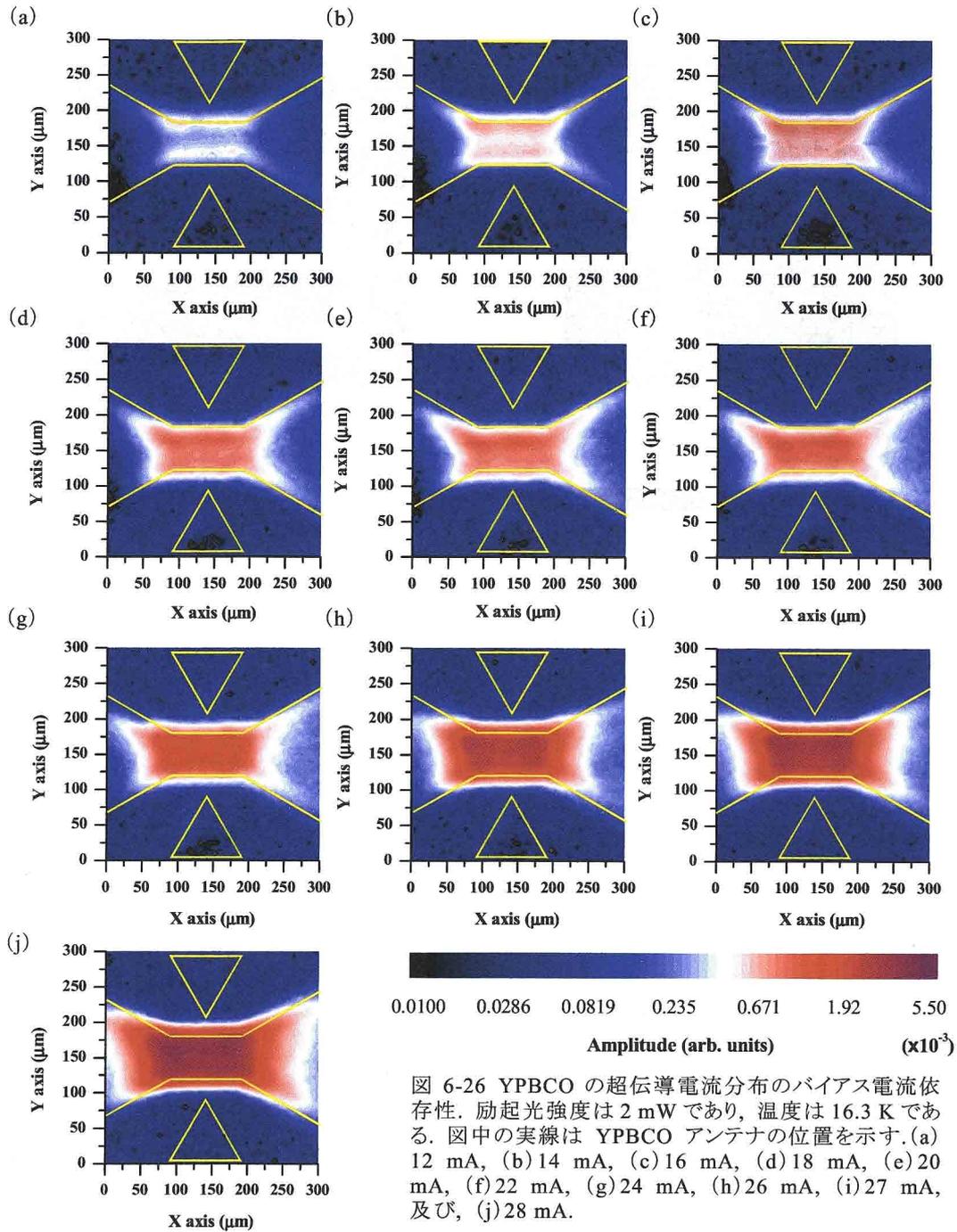


図 6-26 YPBCO の超伝導電流分布のバイアス電流依存性. 励起光強度は 2 mW であり, 温度は 16.3 K である. 図中の実線は YPBCO アンテナの位置を示す. (a) 12 mA, (b) 14 mA, (c) 16 mA, (d) 18 mA, (e) 20 mA, (f) 22 mA, (g) 24 mA, (h) 26 mA, (i) 27 mA, 及び, (j) 28 mA.

った.

図 6-25 に YPBCO アンテナの THz 波マッピングの温度依存性を示す. バイアス電流は一律 6 mA である. 極低温状態 (~16 K) では, 検出された THz 波強度はアンテナの端部 (YPBCO と  $LaAlO_3$  の境界) で強い. 電磁波強度と超伝導電流密度はほぼ比例するので, YPBCO の超伝導電流は薄膜内の端部を流れていることがわかる. この超伝導電流は温度上昇に伴い, アンテナの

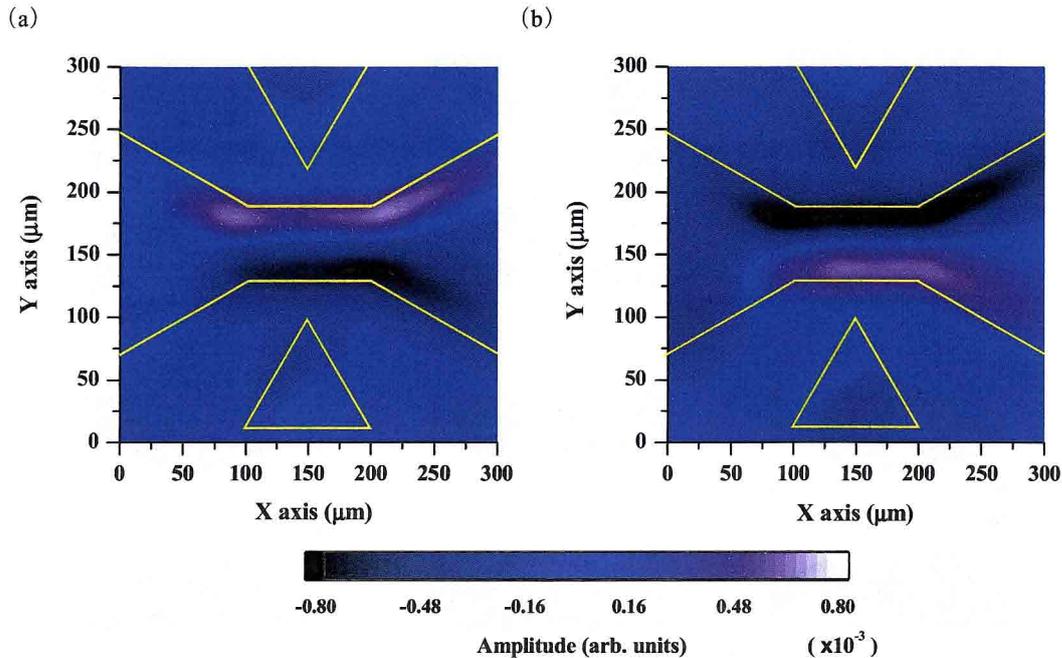


図 6-27 磁束侵入時における YPBCO アンテナ ( $T=16.3$  K) の電流分布. 図中の実線は YPBCO アンテナの位置を示す. (a)  $-B$  (23 mT), 及び, (b)  $+B$  (23 mT).

内部に進入しており, 転移温度付近ではほぼ全体に分布している. この様な現象は YBCO でも報告されており, Bean や Zeldov らの理論的なモデルと定性的に一致していることが報告されている [24-26].

図 6-26 に YPBCO の超伝導電流分布のバイアス電流依存性を示す. バイアス電流を増加させた場合も温度上昇と同じ様に, 端部を流れていた超伝導電流がバイアス電流の増加に伴い薄膜の中心部へと進入している. ここで, 図 6-26(j) は臨界電流に近いバイアス電流を印加した場合の結果であり, 薄膜内部の磁束が動き出して薄膜内にフラックスフロー現象が生じていると考えられる. 図から, フラックスフロー状態下の YPBCO から THz 波が放射されており, クーパー対が存在し超伝導電流の輸送を担っていることがわかる.

6-4-1 で述べた放射原理から超伝導電流が流れていればレーザーパルス照射により THz 波を放射することが可能であるので, 外部からバイアス電流を印加する代わりに, 磁場を印加して薄膜内部に侵入した磁束を捕捉しようとする超伝導ループ電流をフェムト秒レーザーで変調しても THz 波を放射することができる. 図 6-27(a) は磁場印加時における YPBCO アンテナ素子の THz 波マッピングの結果である. 磁場印加時でもアンテナ素子のストリップライン端部から THz 波が強く放射されており, 更に両端で放射された THz 波の符号が反転している. このことから磁束を保持している超伝導ループ電流がアンテナ素子の周囲を囲む様に端部に分布していることがわかる. 図 6-27(b) は図 6-27(a) と同様の方法で超伝導状態時の YPBCO アンテナ素子に磁場を (a) とは反対の方向に印加した場合である. 図 6-27(a) に対してトラップされる磁束が反対である為, THz 波マッピング

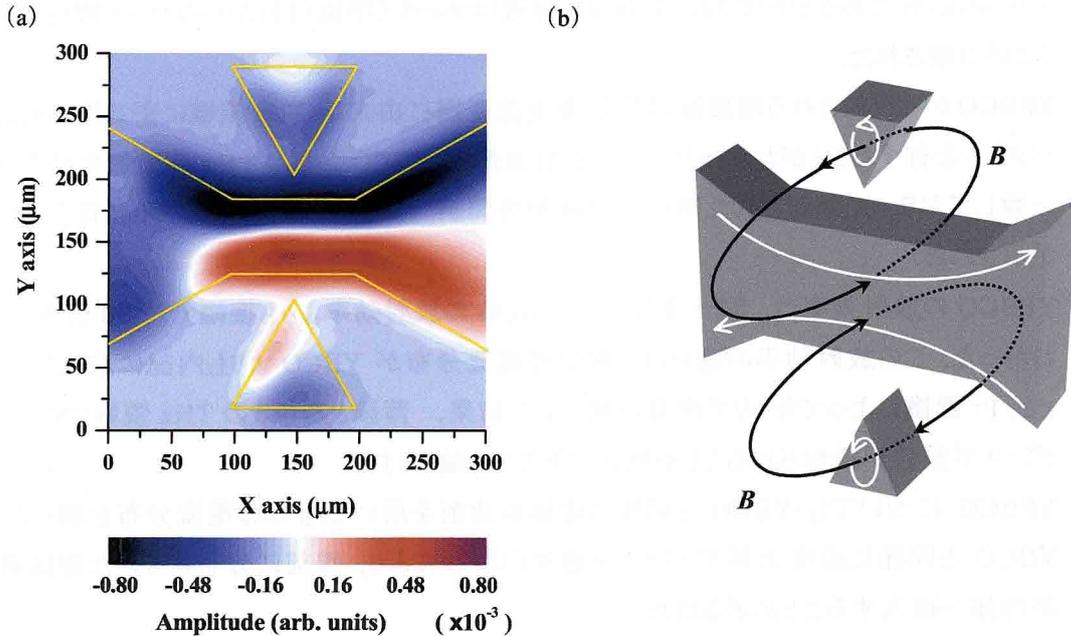


図 6-28 (a) 磁束侵入時における YPBCO 薄膜の電流分布, 及び, (b) 磁束トラッピングの概念図. (a) の図中の実線は YPBCO アンテナの位置を示す.

の強度分布も図 6-27(a)と反対であり, 超伝導トラップ電流も逆に流れている. 図 6-27(a), 及び, 図 6-27(b)ともにブリッジ部の両端に記されているマーカー(写真 6-1 参照)からも微弱ながら THz 波が観測されている. 図 6-28(a)は図 6-27(b)の測定条件と同一条件で磁場を印加したときの超伝導電流分布であり, マーカーの形状に沿って THz 波が観測されていることがわかる. その電流分布から想像される磁束の侵入方向はアンテナ素子のブリッジ部の磁束とは逆であり, このことからアンテナ素子内に進入した磁束は図 6-28(b)の様にマーカー部を経由していると予想できる.

## 6-5 結言

本実験では, フェムト秒レーザーを用いて YPBCO の時間分解過渡的反射率変化測定を行った. また, アンテナ素子に加工した YPBCO 薄膜にバイアス電流を流してレーザーパルスを照射することにより THz 波が放射されることを確認し, その放射特性を調べた. 以下に本章の結論を示す.

1. 超伝導状態の YPBCO の過渡的反射率変化は, YBCO のそれとは全く異なり, 正に現れた過渡的反射率変化が数百フェムト秒後に負の方向へオーバーシュートすることがわかった. 負の過渡的反射率変化量は温度上昇とともに減少し, 超伝導転移温度で消滅することから超伝導性を担う  $CuO_2$  面からの応答であることが示された.
2. 正の過渡的反射率変化量は超伝導状態, 常伝導状態のどちらの状態でも存在しており, YBCO の応答とは異なることから, Liechtenstein らの提唱する Pr ドープにともなう新たなバン

- ドからの応答であると予想され、1.58 eV 付近にフェルミ準位付近からのバンド間遷移があることが示唆された。
3. YPBCO から放射される電磁波は超伝導電流変調に由来し、THz 領域にまで及ぶ周波数スペクトルを有することがわかった。その放射波形は YBCO からの THz 波放射の時間波形と一致しており、光励起された準粒子の緩和時間が YBCO と YPBCO で殆ど同じであることが示された。
  4. YPBCO の放射効率は、同一条件下の YBCO の放射効率よりも振幅で約 20 倍強いことがわかった。この放射効率の違いは、超伝導電流分布が YBCO よりも内部に進入していることと、Pr 置換によってキャリア密度が減少した結果、薄膜と基板との THz 領域でのインピーダンス不整合が緩和されることが原因であると結論づけた。
  5. YPBCO についても YBCO と同様に電磁波放射を用いて超伝導電流分布を調べた結果、YBCO と同様に温度上昇やバイアス電流の増加により、端部に分布していた超伝導電流が内部へ進入することが示された。

## 参考文献

1. M. Hangyo, S. Tomozawa, Y. Murakami, M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, and S. Nakashima, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2122 (1996).
2. J. G. Bednortz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
3. J. H. Schön, Ch. Kloc, and B. Batlogg, *Science*, **293**, 2432 (2001).
4. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
5. S. L. Cooper, D. Reznik, A. Kotz, M. A. Kalow, R. Liu, M. V. Klein, W. C. Lee, J. Giapintzakis, and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **47**, 8233 (1993).
6. J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel, *Phys. Rev. B* **36**, 226 (1987).
7. Y. X. Jia, J. Z. Liu, A. Matsushita, M. D. Lan, P. Klavins, and P. N. Shelton, *Phys. Rev. B* **46**, 11745 (1992).
8. N. Seiji, S. Adachi, and H. Yamauchi, *Physica C*, **227**, 337 (1994).
9. J. Fink, N. Nücker, H. Romberg, M. Alex, and M. B. Maple, J. J. Neumeier, and J. W. Allen, *Phys. Rev. B* **42**, 4823 (1990).
10. D. P. Norton, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. D. Budai, B. C. Chakoumakos, and H. R. Kerchner, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1537 (1991).
11. K. Takenaka, Y. Imanaka, K. Tamasaku, T. Ito, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46**, 5833 (1992).
12. R. Fehrenbacher and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3471 (1993).

13. A. I. Liechtenstein and I. I. Mazin, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1000 (1994).
14. S. G. Han, Z. V. Vardeny, K. S. Wong, and O. G. Symko, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2708 (1990).
15. M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, N. Wada, and M. Hangyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1578 (1996).
16. C. J. Stevens, D. Smith, C. Chen, J. F. Ryan, B. Podobnik, D. Mihailovic, G. Wagner, and J. E. Evetts, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2212 (1997).
17. D. H. Reitze, A. M. Weiner, A. Inam, and S. Etemad, *Phys. Rev. B* **46**, 14309 (1992).
18. A. S. Kazerronian, T. K. Cheng, S. D. Brorson, Q. Li, E. P. Ippen, X. D. Wu, T. Venkatesan, S. Etemad, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Solid State Communication.* **78**, 95 (1991).
19. J. Yu, S. Massidda, and A. J. Freeman, *Phys. Lett. A* **122**, 703 (1987).
20. M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, N. Wada, and M. Hangyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L93 (1997).
21. M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, M. Hangyo, N. Wada, and Y. Murakami, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* **7**, 2913 (1997).
22. R. Buhleier, S. D. Brorson, I. E. Trofimov, J. O. White, H.-U. Habermeier, and J. Kuhl, *Phys. Rev. B* **50**, 9672 (1994).
23. M. Tonouchi, N. Wada, M. Hangyo, M. Tani, and K. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2364 (1997).
24. S. Shikii, T. Kondo, M. Yamashita, M. Tonouchi, and M. Hangyo, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1 (1999).
25. C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 250 (1962).
26. E. Zeldov, John R. Clem, M. McElfresh, and M. Darwin, *Phys. Rev. B* **49**, 9802 (1994).



## 7 イオンビーム照射により平坦化処理された YBCO 薄膜のフェムト秒光応答による評価

### 7-1 緒言

超伝導材料の応用の一つにエレクトロニクスへの応用があり、その場合薄膜技術が主な基盤技術となる。近年の薄膜化技術の向上により、薄膜の結晶性は良質なものが得られるようになった。しかしながら、依然として薄膜内には結晶欠陥が存在し、その影響で表面の形状は凸凹になっている。積層デバイスを作製する上で、薄膜表面の平坦性は重要であり、原子オーダーの滑らかさが望まれる。この薄膜表面の平坦化処理法としてイオンビーム照射によるエッチング処理がある[1]。これは電圧により加速されたイオンが薄膜表面に照射される際に生じるスパッタリング (sputtering) 現象を応用したものであり、表面の凸凹を優先的にエッチングすると云われている。しかしながら、イオンビーム照射に伴って表面に欠陥が生じて結晶性が劣化する可能性や表面の電子状態を変化させてしまい超伝導特性に影響が表れる可能性がある。この様な表面の物性を調べる上で、光学測定は有力な手法である。本研究の様に薄膜表面の電子状態の変化に限定した場合には、反射測定が重要な情報を提供することが予想される。特に、ポンプ・プローブ法による時間分解過渡的反射率変化測定は、超伝導状態の非平衡緩和過程を時間領域で観測する為に他の光学測定とは別の重要な情報を与えると予想される[2-7]。

以上のことから本章では、Ar イオンビームを用いて平坦化された YBCO 薄膜表面の形状を原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, 以後 AFM と記す) を用いて観察するとともに、表面の電子状態をフェムト秒レーザーによるポンプ・プローブ分光をはじめとして様々な光学測定により評価した結果について述べる。はじめに酸化物高温超伝導体薄膜の作製方法について述べる。次にイオンビーム照射を用いた平坦化処理法と AFM による観察結果について述べ、最後に平坦化処理した薄膜表面の光学応答の結果について述べる。

### 7-2 YBCO 薄膜の表面状態

本章で用いた YBCO 薄膜は、反応性蒸着法により MgO 基板上に作製されたものである。薄膜は c 軸配向膜であり、転移温度は 85 K であり、膜厚は 150 nm である。反応性蒸着法で作製された薄膜は、他の薄膜作製法に対して比較的効率よく良質の薄膜を作製することが可能であるが、その薄膜表面はドロプレットなどの付着物があり、凸凹である(図 7-1)。また、基板と薄膜との結晶の格子定数の違いにより生じた格子欠陥がこの表面の凸凹の粗い原因でもある。今回用いた基板材料の MgO[100]の格子定数は  $a=0.422$  nm で c 軸配向膜の YBCO 薄膜とのミスマッチは 9%にも達しており、適合していない。このミスマッチによって結晶内に格子欠陥が生じ、結晶成長中で螺旋状に成長してスパイラル構造を形成し、その結果として表面に凸凹の形状が生まれると云われている。その上、表面の凸凹の原因が基板との格子定数の不一致だけでなく、基板自体の欠陥にも起因していることから、その完全な除去は非常に困難である。現在、電圧で加速された Ar イ

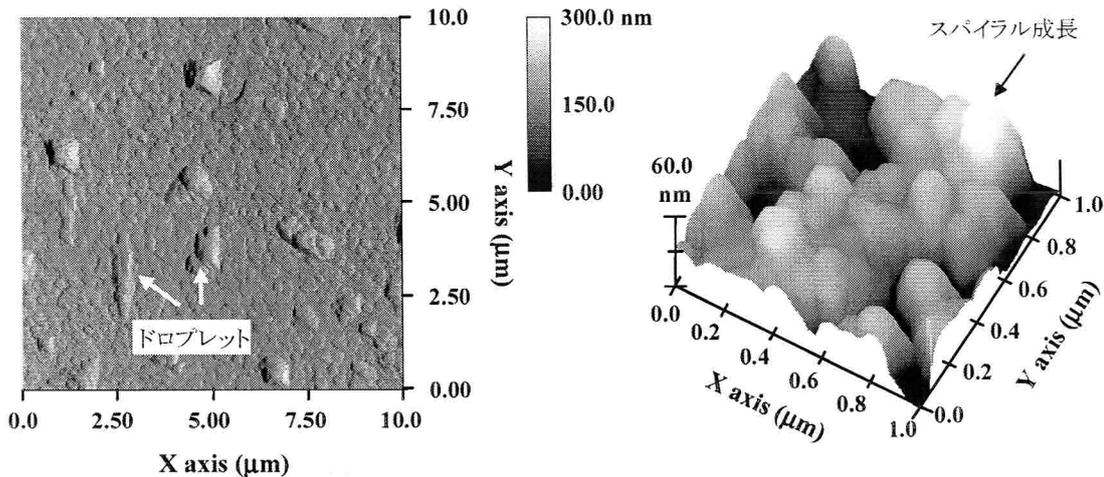


図 7-1 YBCO 薄膜表面の AFM 像.

オンビームを YBCO 薄膜に照射させると薄膜表面が平坦化されることが報告されており、平坦化プロセスへの応用が期待されている[1].

### 7-3 YBCO 薄膜への Ar イオンビーム照射

#### 7-3-1 YBCO 薄膜の Ar イオンビーム照射によるエッチング特性

本研究で用いたイオンミリング装置は、コモンウェルス・サイエンティフィック社製の IBS-250 である。はじめに、エッチングの基礎特性としてビーム電圧、及び、ビーム入射角の関数とし、YBCO のエッチング量を次の手順で測定した。エッチング量測定の様式図を図 7-2 に示す。まず、レジストを YBCO 薄膜にスピコートする。そして、試料を 100 °C に加熱したホットプレートで 1 min 程予備加熱した後、光学顕微鏡でレジストの一部を感光する。感光した後、現像液で感光した部分を除去し、水洗した後に再びホットプレートで 5 min ほど加熱する。この際、1000 倍の倍率で光量を最大にし 25 s 間ほど感光すると、約 400 μm の直径の穴ができる。その試料をイオンミリング装置のチャンバーにセットし、 $5 \times 10^{-6}$  Torr になるまで真空引きを行った。真空度を確認した後、Ar ガスをチャンバー内に注入し、チャンバー内の真空

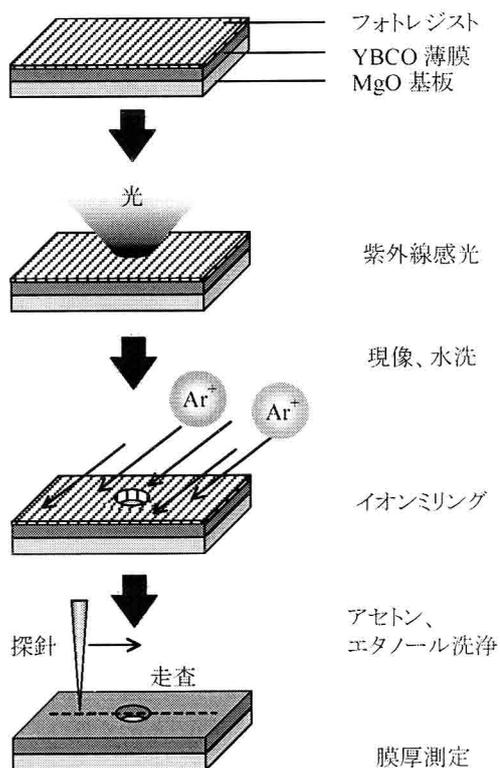


図 7-2 エッチング量測定の様式図.

度が  $2\sim 2.5 \times 10^{-4}$  Torr になる様にガス流入量を調整した。イオンミリング処理後、アセトン、及び、エタノールで超音波洗浄し、YBCO 薄膜上に塗布されたフォトレジストを除去した後に、膜厚計 (Alpha-Step 500) を用いてエッチング量を測定した。以上の手順で計測した YBCO のエッチング特性の結果を図 7-3 に示す。図 7-3 は YBCO 薄膜に対して Ar イオンビームが垂直に入射した場合のエッチング量の時間依存性のグラフである。計測点が少ないもののエッチング量は時間に対してほぼニアに増加しており、ビーム電圧が高いほど単位時間あたりのエッチング量は大きいことがわかる。そして、ビーム電圧とエッチング時間をそれぞれ 300 V で 10 min に固定し、入射角 ( $\theta$ ) を変動させてエッチング量を調べた結果が図 7-4 (a) である。エッチング量は入射角が約  $45^\circ$  の時に最大値となり、Tonouchi らの報告と一致する結果が得られている[1]。本測定はイオンビームの出力条件を固定し、入射角のみを変化させたので、入射角  $\theta$  の時の単位面積あたりに照射される Ar イオンの電荷密度は、垂直入射の時の電荷密度に対して  $\cos^{-1}(\theta)$  倍になる。従って、電荷密度を同条件にした時の入射角  $\theta$  からのエッチング量を  $Y(\theta)$  とすると、エッチング収量  $Y(\theta)/Y(0)$  は、図 7-4 (a) と  $\cos^{-1}(\theta)$  の積を  $\theta=0$  のときの数値で規格化したものとなり、図 7-4 (b) になる。その結果、最大値となる角度は、 $45^\circ$  から  $60^\circ$  にシフトする。この結果は、過去に報告されている実験結果とも定性的に一致している。なお、Sigmund の理論では、低エネルギー領域でのスパッタ率は  $\cos^{-1}(\theta)$  に比例すると云われており、低入射角ほど ( $\theta$  が大きいほど) スパッタ率が大きいとされている。しかしながら、これはターゲットが原子レベルで平坦であることを前提としている場合の結果であり、表面が凸凹状になっているときには最大値

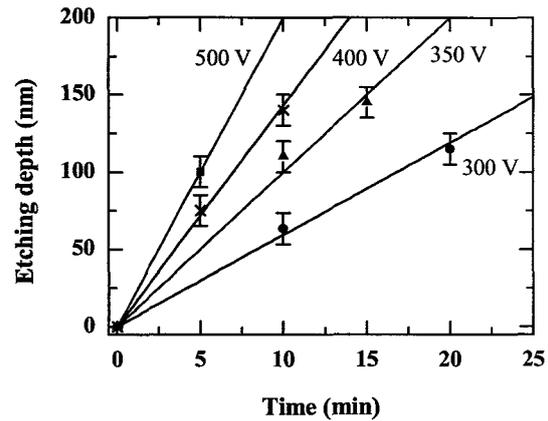


図 7-3 エッチング量の時間依存性。

(a) (b)

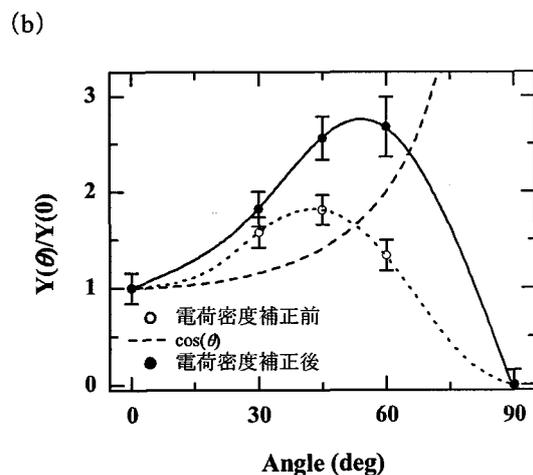
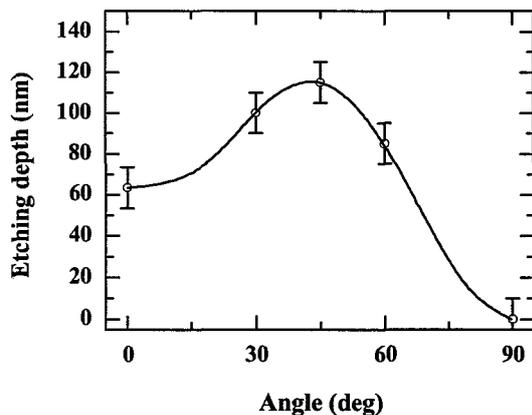


図 7-4 YBCO 薄膜の Ar イオンビーム照射によるエッチングのイオンビーム入射角依存性。(a) エッチング量、及び、(b) エッチング収量。

は低入射側へシフトすることが実験的に知られている。今回のスパッタ収量のピークが過去の実験結果に対して低入射角側にシフトしたのは、この表面の凸凹が原因であると思われる。更に合金や化合物に対しては、昇華エネルギーや質量比だけでは説明不可能な異なった様相を示していることが報告されており、このことも原因の一つに挙げられる。

### 7-3-2 原子間力顕微鏡 (AFM) による薄膜表面の観察

本研究で用いた AFM 装置は、デジタルインスツルメンツ社製の NanoScope<sup>®</sup> III Constant AFM である。7-2 で述べた YBCO 薄膜を 1/4 サイズに分割し、うち 3 枚をビーム電圧 300 V, 400 V, 及び、500 V でどれも 600 Å エッチングされる様に処理し、残り 1 枚はエッチング処理をせずに参照用試料とした。照射時間は 300 V, 400 V, 及び、500 V に対し、それぞれ 10, 4, 及び、3 min であり、Ar イオンビームは試料に対して垂直 ( $\theta=0^\circ$ ) に入射するように設定した。

図 7-5 に反応性蒸着法により作製された YBCO 薄膜 (以後蒸着膜と記す) の AFM 像を示す。凸部のところが結晶欠陥などによって生じたスパイラル構造であり、(a)~(d) いずれも 20 nm 程の大きさである。(a) のエッチング処理を行っていない薄膜表面はゴツゴツとした形状をしている。エッチング処理をした薄膜表面はその凸凹が丸みを帯びており、低電圧程滑らかであるように見える。本研究室で PLD 法を用いて作製された YBCO 薄膜 (以後 PLD 膜と記す) の AFM 像を図 7-6 に示す。(a) のエッチング処理をしていない薄膜表面の凸凹が先の反応性蒸着法により作製されたものに比べて大きく、50 nm の高さの範囲に渡っている。一方、エッチング処理を行った方は表面の凸凹は格段に小さくなっており、低電圧ほどその凸凹が小さい。500 V, 及び、400 V で処理した試料の凸凹は 60 nm の範囲で凸凹を繰り返しているが、ビーム電圧が 300 V のものになると、急激に凸凹が小さくなり、20 nm の範囲で収まる。この結果により、Ar イオンビーム照射により、薄膜に形成された凸凹がエッチングされ、平坦化している。表面の平坦化を定量的に比較する為に選択した領域の凸凹の平均値  $Rm$  (Mean roughness) を算出した。なお、表 7-1 に任意に選択した領域 ( $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ ) の  $Rm$  値を 10 回平均した値を示す。ここで  $Rm$  は、

$$Rm = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x, y)| dx dy \quad (7-1)$$

$f(x, y)$ : 中心面に対する表面の関数。  
 $L_x, L_y$ : 表面における  $x, y$  方向の次元。

である。

表 7-1  $Rm$  値のビーム電圧依存性。

	$Rm$ (蒸着膜) (nm)	$Rm$ (PLD 膜) (nm)
エッチング処理なし	1.80	11.20
ビーム電圧 500 V (3 min)	1.18	4.55
ビーム電圧 400 V (4 min)	1.14	3.32
ビーム電圧 300 V (10 min)	1.05	1.07

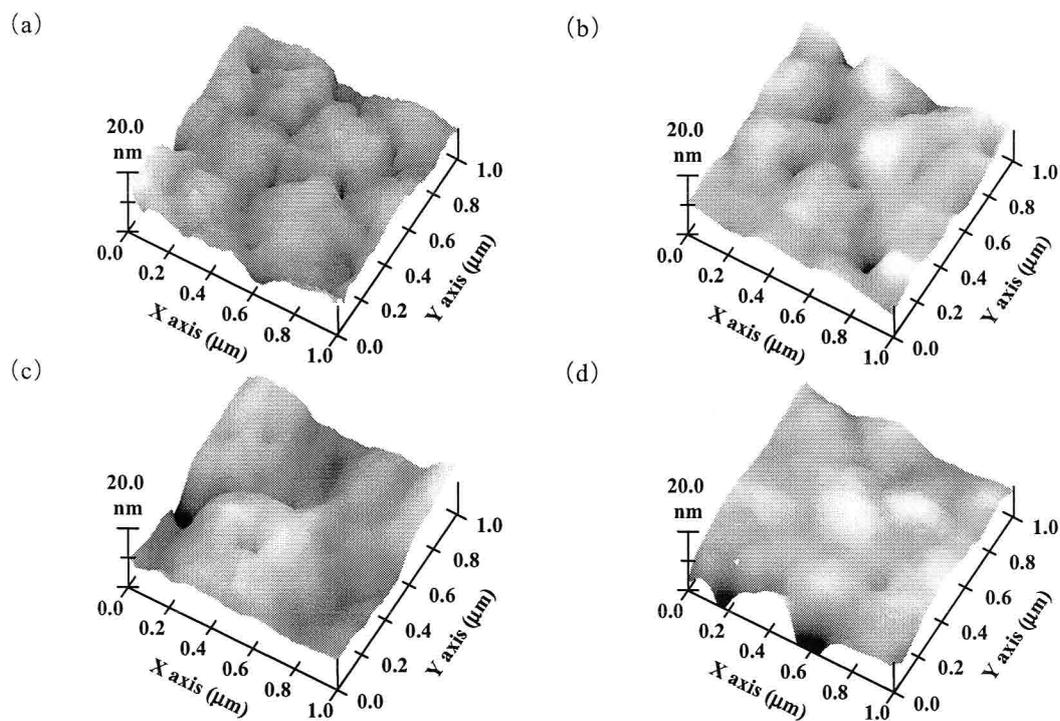


図 7-5 蒸着膜の表面形状のビーム電圧依存性. (a)エッチング処理なし, (b)ビーム電圧 500 V, (c)ビーム電圧 400 V, 及び, (d)ビーム電圧 300 V.

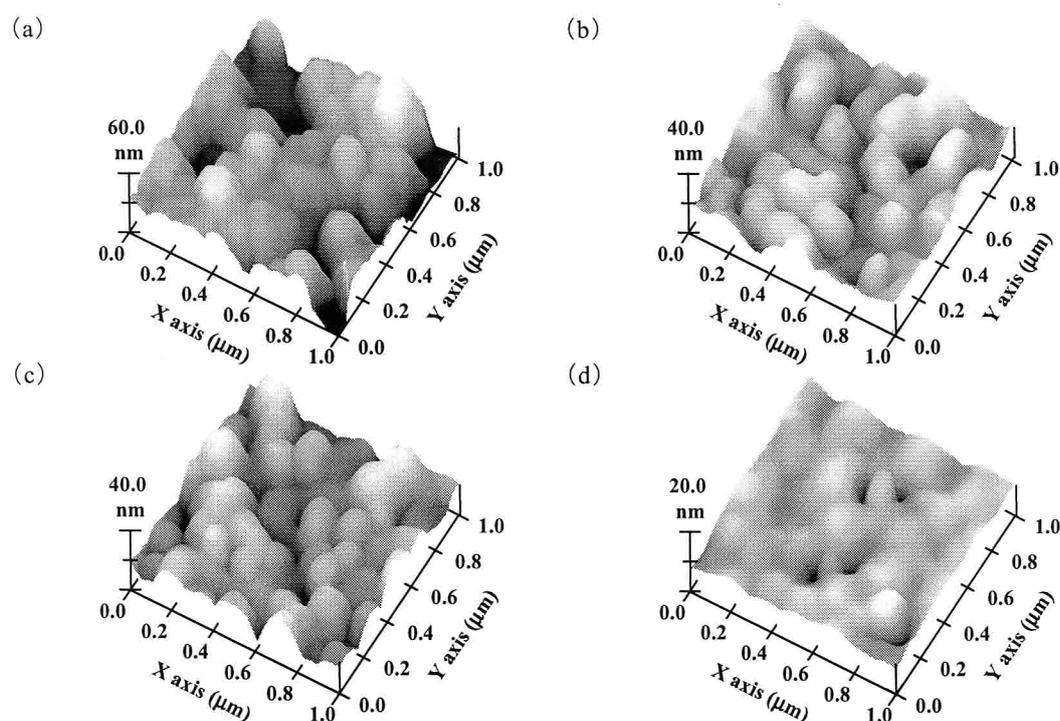


図 7-6 PLD 膜の表面形状のビーム電圧依存性. (a)エッチング処理なし, (b)ビーム電圧 500 V, (c)ビーム電圧 400 V, 及び, (d)ビーム電圧 300 V.

定量的な比較から、蒸着膜も PLD 膜と同様にわずかながらではあるが低出力イオンビーム照射の方が平坦化されていることがわかる。蒸着膜は PLD 膜に対して平坦化効果が小さく、そして、ビーム電圧 300 V のイオンビーム照射での  $R_m$  値が蒸着膜でも PLD 膜でも  $R_m$  値が約 1 nm と近い数値であることから、イオンビーム照射を用いた平坦化処理法では  $R_m \sim 1$  nm で飽和状態になると予想される。また、PLD 膜の表面の凸凹が大きいのは、当時、最適条件を模索している段階であり、ドロプレットの生成を防ぐ為の遮蔽板の位置や基板温度、成長速度などによって表面形状が変化する為、これらの条件により表面の凸凹が大きくなっているものと思われる。

## 7-4 エッチング処理された YBCO 薄膜表面の光学特性

### 7-4-1 エッチング処理された YBCO 薄膜の時間分解過渡的反射率変化

エッチング処理による YBCO 薄膜表面の変化を調べる為には均一な膜質を有する試料が望ましい。本研究で用いた蒸着膜が市販品で薄膜品質を保証されているのに対し、本研究室で作製された PLD 膜は高い転移温度を達成しているものの、AFM での結果が示すように凸凹が大きく、また均一性について不安がある。本研究では、蒸着膜の試料を用いて得られた光学応答の結果を考察することにする。試料間の測定結果を比較する為、極力同一条件下での測定を行える様に、同じ手法で作製された 4 つの試料 (エッチング処理なし、ビーム電圧 300 V、ビーム電圧 400 V、及び、ビーム電圧 500 V で処理した試料) を同時にクライオスタットにマウントした。クライオスタットの試料配置部はサンプルを X、及び、Z 方向に平行移動させることが可能な構造である為、冷却後に他の試料をスライドさせるだけでほぼ同一条件で測定が行える。なお、ポンプ光とプローブ光の光強度はそれぞれ 25 mW、及び、15 mW とした。

図 7-7 に蒸着膜の時間分解過渡的反射率変化の温度依存性を示す。ポンプ光を照射後、数百フェムト秒の間に反射率が変化している。そして、過渡的反射率変化量 ( $|\Delta R|_{\max}$ ) は温度上昇とともに減少し、 $T_c$  ( $\sim 85$  K) 付近で非常に小さくなっている。そして、室温では  $\Delta R$  は極めて小さくなり、

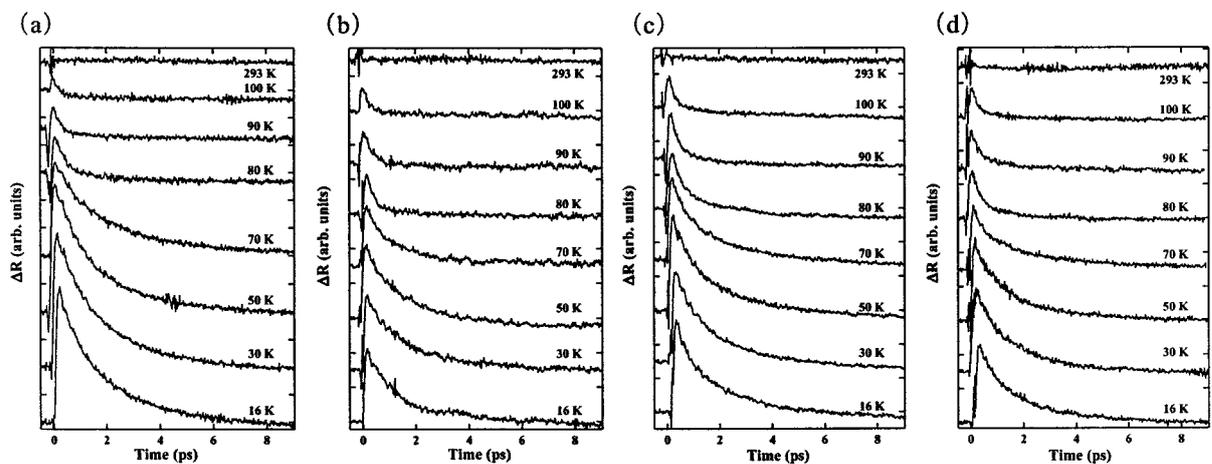


図 7-7 蒸着膜の過渡的反射率変化の時間波形。(a) エッチング処理なし、(b) ビーム電圧 300 V、(c) ビーム電圧 400 V、及び、(d) ビーム電圧 500 V。

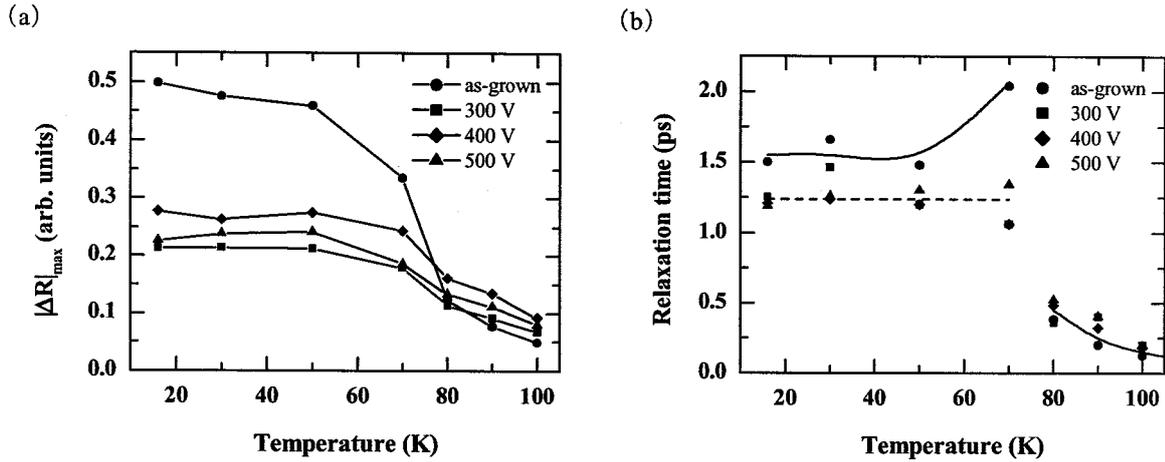


図 7-8 蒸着膜の時間分解過渡的反射率変化測定の結果。 (a) 過渡的反射率変化量の温度依存性、及び、 (b) 緩和時間の温度依存性。

ポンプ光との干渉効果とノイズに埋もれてしまっている。この過渡的反射率変化量はポンプ光による励起後 300~400 fs 後でピークに達し、16 K のときでは、10 ps 後には励起前の値に戻っている。過渡的反射率変化量と緩和時間の温度依存性の結果を図 7-8(a)、及び、図 7-8(b) に示す。図 7-9(a) のエッチング処理をしていない試料 (as-grown) では、低温ほど過渡的反射率変化が大きくなっている。そして、 $T_c$  (~85 K) 付近で急激に変化している。このような傾向は Han らや Stevens らの報告と定性的に一致している[2, 7]、これに対し、エッチング処理を行った試料の過渡的反射率変化量 ( $|\Delta R|_{\max}$ ) は、エッチング処理をしていない試料に比べて小さく、16 K のときでは半分程の過渡的反射率変化量である。そして常伝導状態に近づくとき  $|\Delta R|_{\max}$  は若干減少し、エッチング処理をしていない試料とほとんど同じである。また、エッチング処理を受けた試料同士の比較ではそのビーム電圧による相違は殆どなく、出力の順に並んでもいないことからビーム電圧依存性は見られないと考える。

一方、図 7-8(b) は過渡的反射率変化の緩和時間の温度変化を示したものである。その結果、緩和時間は過渡的反射率変化量の温度依存性と同様に  $T_c$  付近で大きく変化している。エッチング処理をしていない YBCO の緩和時間は 16 K で約 1.6 ps であり、50 K まで緩和時間はほとんど変化していない。そして、 $T_c$  に近づくとき緩和時間は長くなり、70 K では 2 ps に達している。その後、緩和時間は急激に減少し、常伝導状態での緩和時間は 0.5 ps ほどになっている。一方、エッチング処理をした蒸着膜における超伝導状態の過渡的反射率変化の緩和時間は約 1.2 ps とエッチング処理をしていない試料に対して短い。 $T_c$  付近では緩和時間の上昇はなく、16 K の時とほとんど同じである。そして、常伝導状態ではエッチング処理の有無によらず、その緩和時間がほとんど等しく、約 0.5 ps で減衰している。また、緩和時間もエッチング処理した試料で違いは殆ど見られない。

#### 7-4-2 Raman 分光、近赤外～紫外域の反射測定、及び、 $T_c$ 測定による評価

銅酸化物超伝導体では、超伝導性を示す  $\text{CuO}_2$  面のキャリア密度は Cu-O 鎖の酸素注入量によ

って変化する. 本実験のような加速をうけた Ar イオンの衝突の場合, ダメージにより薄膜表面の結晶内の酸素含有量 ( $7-\delta$ ) にも変化が生じている可能性がある. この薄膜表面の酸素欠損の評価を行う為に,  $500\text{ cm}^{-1}$  付近の Raman 分光, 及び, 近赤外~紫外領域の反射測定を行った. Hangyo らの報告[8]によると,  $\delta \sim 0$  のとき,  $500\text{ cm}^{-1}$  付近に c 軸方向の Cu-O の酸素の伸縮モードによるスペクトルピークが存在し, このモードは酸素欠損量  $\delta$  に対し非常に敏感であり,  $\delta$  の増加に伴ってスペクトルのピーク位置が低エネルギー側へシフトしていくことが報告されている. 測定は Ar イオンレーザー (Spectra Physic 社製, model2017), 分光器 (Spex 社製, ダブルモノクロメーター1403), 検出器 (CCD9000, フォトメトリック社製) を用いて行い, レーザー出力を  $50\text{ mW}$  にして常温で測定した. 図 7-12 に Raman 分光の測定結果を示す. 図からエッチング処理の有無に関わらず全て  $500\text{ cm}^{-1}$  の所にスペクトルのピークが存在しており, イオンビーム照射によって薄膜表面数十 nm (光侵入長程度) の酸素欠損量 ( $\delta$ ) は変化していないことが結論される.

次に近赤外~紫外領域の反射スペクトルの結果を図 7-10 に示す. 測定には, 島津社製の UV3100-PC を用いた. c 軸の YBCO の近赤外~紫外領域の反射スペクトルは,  $\text{CuO}_2$  面に注入されたキャリア密度に応じて, プラズマ端が大きく変化することが報告されている. プラズマ端に注目すると図 7-10 からエッチング処理の有無に関わらず, プラズマ端の位置は変化していない. このことから, エッチングの前後で YBCO 表面の  $\text{CuO}_2$  面のキャリア密度は変化していないことが考えられる.

### 7-4-3 Ar イオンビーム照射による YBCO 薄膜の光学特性変化の考察

最初に蒸着膜のエッチング処理による光学特性の変化について考察する. エッチング処理をしていない YBCO からの時間分解過渡的反射率変化測定の結果は, 過渡的反射率変化量, 及び, 緩和時間の温度依存性が超伝導状態と常伝導状態で大きく異なっていたことから, Han らの報告と同様に, YBCO の過渡的反射率変化は超伝導特性を反映しているものと思われる[2]. そして, エ

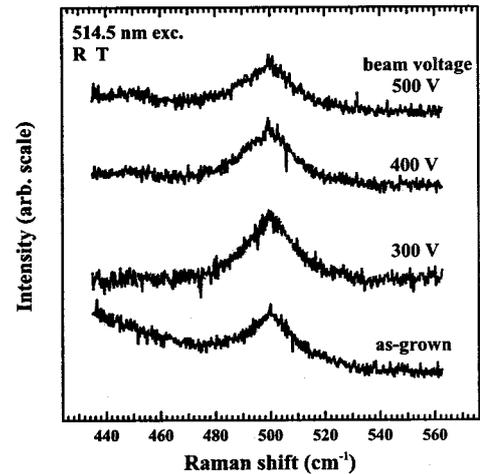


図 7-9  $500\text{ cm}^{-1}$  近傍の YBCO の Raman スペクトル.

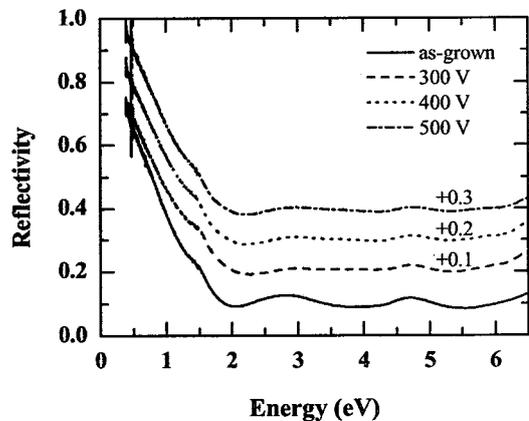


図 7-10 近赤外~紫外領域の反射スペクトルのビーム電圧依存性. エッチング処理をした試料のスペクトルは縦軸方向へシフトさせてある.

エッチング処理の有無で超伝導状態での YBCO の過渡的反射率変化の応答に大きな差が現れている。常伝導状態での応答は、過渡的反射率変化量、及び、緩和時間ともにエッチング処理による相違は見られないことから、エッチング処理の影響が超伝導状態の応答にあらわれていると予想される。Han や Stevens らの報告によると[2, 7], 超伝導状態の過渡的反射率変化量 ( $|\Delta R|_{\max}$ ) は、ポンプ光によって破壊されたクーパー対の密度に対応していると云われている。このことから、エッチング処理により過渡的反射率変化量が減少したことは、薄膜表面の超伝導電子密度が減少したことに対応すると考えられる。一方、超伝導特性は、結晶構造内の酸素欠損量で変化することが知られている。Raman 分光、及び、近赤外~紫外域の反射測定の結果からは、YBCO 薄膜表面の酸素欠損、及び、キャリア密度はイオンビーム照射前後で殆ど変化していないと考えられる。このことから、エッチング処理で酸素が欠損することはなく、キャリア密度も変化していないことが伺える。これらの結果から、YBCO 薄膜表面は酸素欠損することなく、キャリア密度を保持した状態でエッチングされるが、何らかのダメージによって超伝導状態時に形成されるクーパー対の数が減少したものと推定される。また、緩和時間の方もエッチング処理によって減少していることから、光励起された準粒子の緩和時間が短くなったと考えられ、薄膜表面に欠陥などが生じたことが予想される。

イオンビーム照射による YBCO 薄膜表面の超伝導物性の変化は、Raman 分光、及び、近赤外~紫外域の反射測定では確認できず、時間分解過渡的反射率変化測定では確認できた。本研究の結果から、時間分解過渡的反射率変化測定は他の光学測定よりも、YBCO の超伝導特性の変化を敏感に反映していることが予想される。このことを利用して、時間分解過渡的反射率変化測定を処理プロセス中の薄膜の特性評価に応用できることの可能性が示されたといえる。

## 7-5 結言

本章では、フェムト秒レーザー励起による超高速光応答の応用例として、イオンビーム照射による YBCO 薄膜表面の平坦化処理に伴う表面の物性変化を、時間分解過渡的反射率変化測定を用いて調べた。以下に本章の結論を示す。

1. Ar イオンビーム照射により、薄膜表面に成長したスパイラル構造の凸凹が除去され、表面が平坦化される様子を観測した。平坦化は、低出力イオンビームである程効率よく平坦化ができ、1 nm 程までの平坦化が期待できることを見出した。
2. ポンプ・プローブ分光法による時間分解過渡的反射率変化測定の結果、エッチング処理を行った YBCO 薄膜は過渡的反射率変化量、及び、緩和時間ともに超伝導状態で減少した。過渡的反射率変化量の減少から、平坦化処理により超伝導電子密度が減少したことが予想された。そして、緩和時間の減少から薄膜表面に欠陥などが生じたことが示唆された。
3. イオンビーム照射前後の Raman スペクトルに変化が見られなかったことから、エッチングによる酸素欠損はないことが示された。また、近赤外~紫外域の反射測定の結果より、常伝導状態のキャリア密度も変化していないことが示された。

4. 時間分解過渡的反射率変化測定は他の光学測定よりも、YBCOの超伝導特性の変化を敏感に反映しており、処理プロセス中の薄膜特性評価に応用できることが示唆された。

### 参考文献

1. M. Tonouchi, H. Shimakage, Z. Wang, S. Tomozawa, M. Hangyo, and Y. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, A161 (1996).
2. S. G. Han, Z. V. Vardeny, K. S. Wong, O. G. Symko, and G. Koren, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2708 (1990).
3. G. L. Eesley, J. Heremans, M. S. Meyer, G. L. Doll, and S. H. Liou, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3445 (1990).
4. J. M. Chwalek, C. Uher, J. F. Whitaker, G. A. Mourou, J. Agostinelli, and M. LeLental, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1696 (1990).
5. T. Gong, L. X. Zheng, W. Xiong, W. Kula, Y. Kostoulas, R. Sobolewski, and P. M. Fauchet, *Phys. Rev. B* **47**, 14495 (1993).
6. A. Frenkel, F. Gao, Y. Liu, J. F. Whitaker, C. Uher, S. Y. Hou, and J. M. Phillips, *Phys. Rev. B* **54**, 1355 (1996).
7. C. J. Stevens, D. Smith, C. Chen, J. F. Ryan, B. Podobnik, D. Mihailovic, G. A. Wagner, and J. E. Evetts, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2212 (1997).
8. M. Hangyo, S. Nakashima, K. Mizoguchi, A. Fujii, A. Mitsuishi, and T. Yotsuya, *Solid State Communications*, **65**, 835 (1988).

## 8 総括

本研究では、フェムト秒レーザーを THz 波放射の励起に用いたテラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) システムを構築し、THz 領域の電磁応答から半導体や誘電体の物性を調べた。また、フェムト秒レーザーを用いて  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) 系高温超伝導体の時間分解過渡的反射率変化や THz 波放射を測定し、超高速光応答からその物性を調べた。本章では、本研究で得られた結果を各章毎に総括し、最後に今後の展望について述べる。

第 1 章では、これまでの電波領域から光領域における分光技術について説明し、本研究の目的と位置付けを明らかにした。

第 2 章では、モード同期 Ti:sapphire レーザーを用いて構築した透過型の THz-TDS (THz-TDTS) システムについて述べた。構築した THz-TDTS システムでは、THz 領域の透過率と位相差から、その領域の複素屈折率を直接求めることが可能である。この THz-TDTS システムを基に、コンパクト化を目的として、通常使用されている比較的大型のモード同期 Ti:sapphire レーザーの代わりに小型のファイバーレーザーを用いた THz-TDTS システムを試作した。そして抵抗率の異なる n 型 Si ウエハの測定を行い、その結果を Drude モデルで解析し、試作したシステムの性能を評価した。その結果、試作したシステムにより、n 型 Si ウエハの複素電気伝導度を  $0.01 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  の精度で求められることがわかった。

第 3 章では、構築した THz-TDTS システムを用いてドープされた n 型 Si における THz 領域の電磁応答の温度変化を調べた。その結果、n 型 Si の低周波領域の複素電気伝導度が 150 K 付近で大きく変化することを見出した。この結果を Drude モデルで解析した結果、常温から 150 K 付近までの低周波領域の電気伝導度の増加は移動度の増加が強く影響し、150 K 付近から低温における低周波領域の電気伝導度の減少はキャリアの凍結が強く影響していることがわかった。また、低温下の n 型 Si の電磁応答は Drude モデルから逸脱していき、低温での光学定数の解析にはキャリアの散乱のエネルギー依存性を考慮する必要があることがわかった。次に、THz-TDTS の半導体薄膜評価への応用として GaN 薄膜や ITO 薄膜の測定結果について述べた。GaN 薄膜および ITO 薄膜の THz 領域の電磁応答を Drude モデルで解析した結果、直流電気伝導度はある程度の精度で求められるが、自由キャリアの吸収分散が本測定領域よりも高周波領域にまで及んでいる為に全体の描像を描けない為、キャリア密度と移動度を独立に導出することが困難であることが明らかになった。

第 4 章では、構築した THz-TDTS システムを用いて有機非線形光学結晶である DAST の光学定数を調べ、この結果を基に計算した DAST からの差周波混合による THz 波放射の効率と、実験的

に報告されている放射効率を比較した。その結果、DAST からの差周波混合による THz 波放射の効率は、厚さが 1.0 mm の場合では、1.1  $\mu\text{m}$  付近の励起波長が高効率で約 0.7 THz での放射効率が大きいことが予想され、この結果は、Taniuchi らの実験結果と一致することを明らかにした。

5 章では、モード同期 Ti:sapphire レーザーを用いて構築した反射型の THz-TDS (THz-TDRS) システムについて述べた。本システムでは、反射型の測定でこれまで問題とされていた試料配置による位相差の補正に対して、光学定数の既知な平行平板試料(高抵抗 Si ウエハ)を張り合わせる方法を提案し、1 THz で  $10^{-2}$  rad 以下の精度で位相差を補正することに成功した。

第 6 章では、Pr 置換による YBCO の超伝導物性の変化を調べる為に、 $\text{Y}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$  (YPBCO) についてフェムト秒レーザーを用いて時間分解過渡的反射率変化と THz 波放射をの測定をおこなった。その結果、超伝導状態の YPBCO の過渡的反射率変化は、YBCO とは異なり、単純な緩和を示さず、正に現れた過渡的反射率変化が数百フェムト秒後に負の方向へオーバーシュートすることがわかった。負の過渡的反射率変化は温度上昇とともに減少し、超伝導転移温度で消滅することから超伝導性を担う  $\text{CuO}_2$  面からの応答であることが示された。一方、THz 波放射測定の結果、YPBCO から同じ放射機構に従って THz 波が放射されることを確認した。その放射波形は YBCO からの THz 波放射波形と一致しており、光励起された準粒子の緩和時間が YBCO と YPBCO で殆ど同じであることが示された。また、YPBCO の放射効率は、同一条件下の YBCO の放射効率よりも振幅で約 20 倍強いことがわかった。この放射効率の違いは、超伝導電流分布が YBCO よりも内部に進入していることと、Pr 置換によってキャリア密度が減少した結果、薄膜と基板との THz 領域でのインピーダンスの不整合が緩和されることが原因であると結論づけた。

第 7 章では、イオンビーム照射による YBCO 薄膜表面の平坦化処理に伴う物性変化を時間分解過渡的反射率変化測定で調べた。その結果を、Raman 分光等の光学測定の結果と比較した。その結果、Raman 分光や近赤外~紫外域の反射測定では、イオンビーム照射前後でスペクトルに違いがなく、表面の酸素欠損やキャリア密度の減少は見られないが、時間分解過渡的反射率変化測定の結果から、平坦化処理を行った YBCO 薄膜は超伝導状態における過渡的反射率変化量および緩和時間がともに減少しており、超伝導特性が劣化することが示された。そして、時間分解過渡的反射率変化測定は他の光学測定よりも、YBCO の超伝導特性の変化を敏感に反映しており、処理プロセス中の薄膜の特性評価に応用できることが示唆された。

次に本研究の今後の課題および展望について述べる。

はじめに THz-TDS システムの課題について述べる。本研究で構築したシステムは、15 GHz~3 THz の領域の電磁応答を測定することが可能であるが、このシステムの性能の向上を考えると、高周波化が一つとして考えられる。本研究で測定した高ドープ半導体薄膜を例に挙げると、高ドープ

半導体の場合ではキャリアの散乱確率が数十 THz になり、15 GHz~3 THz の領域の測定では自由キャリアの吸収分散の一端しか測定することができない。この為に、本研究ではキャリア密度と移動度を独立に精度良く導出することができなかつた。測定領域の高周波化には、レーザーの短パルス化や放射素子や検出素子の材料の再検討が必要である。現在、10 THz 以上の高周波領域の電磁波放射には、光整流などの非線形光学効果を用いたものが主流であるが、非線形光学効果による電磁波放射はアンテナから放射される電磁波強度に比べて一般に小さい為に分光光源として応用する為には、検出段階でノイズを如何にして減少させるかが鍵となるであろう。

次に時間分解過渡的反射率変化測定の課題について述べる。この測定法では、プローブ光の光強度を検出する為に、測定結果はレーザー光の中心波長の光学応答を反映しているものと考えられる。この為にスペクトル領域は、フェムト秒レーザーの波長可変性に制限される。時間分解過渡的反射率変化測定の詳細な考察には、スペクトル情報を取り入れた議論が必要であろう。

本研究は、フェムト秒レーザーの物性研究への応用についての初期段階の研究であるといえる。フェムト秒レーザーを用いた測定手法を用いることによって、これ迄のフーリエ分光などに見られるスペクトル強度の情報だけの測定ではなく、時間領域の情報を得ることができる。本研究では、このことを利用して、テラヘルツ時間領域分光法や過渡的反射率変化測定法を今までにない新たな物性研究手法として用いることができる可能性を示すことができたといえる。今後、フェムト秒レーザーを用いた測定技術が発展し、様々な物理現象の解明や産業応用に利用されることを期待する。

## 謝辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において萩行正憲教授のご指導の下に行ったものである。終始懇切丁寧なご指導、ご援助を賜りました大阪大学超伝導フォトニクス研究センター教授 萩行正憲先生に深く感謝しお礼申し上げます。そして、この場を借りてお世話になった方々に末筆ながら感謝の意を表したいと思えます。

今回、このような研究の場を提供して下さった前センター長 志水隆一先生(現、大阪工業大学情報科学部教授)、並びに、現センター長 辻毅一郎先生にお礼申し上げます。

物質・生命工学専攻教授 伊東一良先生、物質・生命工学専攻教授 高井義造先生、応用物理学専攻教授 八木厚志先生、及び、応用物理学専攻助教授 中村収先生、には、本論文作成にあたり詳しくご検討頂き、有益な御教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

また、御指導頂きました大阪大学超伝導フォトニクス研究センター教授 斗内政吉先生、大阪大学超伝導フォトニクス研究センター助教授 村上博成先生に心から厚く御礼申し上げます。

終始有益なご助言、御援助を頂きました草尾健司研究支援推進員、西川富雄研究支援推進員、森川治先生(現、海上保安大学校自然科学講座助教授)、大阪大学超伝導フォトニクス研究センター助手 長島健先生、及び、大阪大学超伝導フォトニクス研究センター助手 川山巖先生に心からお礼申し上げます。

ご多忙にも関わらず、ラマン分光測定の依頼を快くお引き受け下さった、木曾田賢治先生(現、和歌山大学教育学部助教授)に感謝いたします。

長谷宗明博士(現、物質・材料研究機構材料研究所物性解析研究グループ 研究員)にはご多忙の中、私の為に時間を割いて頂き、数々の測定上の貴重なご意見を頂きました。ここに深く感謝し御礼申し上げます。

本研究遂行にあたり、数々の測定上の貴重なご意見を頂きました式井慎一氏(現、富士フィルム)に深く感謝いたします。

低温機器の御指導、及び、冷媒の供給においてご協力頂きました本学低温センター技官 牧山博美氏に深く感謝いたします。

良質な YPBCO 薄膜と YBCO 薄膜の提供、及び、貴重なご意見を頂きました Friedrich-Schiller 大学教授 Paul Seidel 先生、大学院博士課程 Hagen Wald 氏、大学院博士課程 Kai-Uwe Barholz 氏、及び、Frank Schmidl 博士に心より感謝いたします。

良質な DAST 結晶の提供、及び、貴重なご意見を頂きました東北大学電気通信研究所教授 伊藤弘昌先生に心より感謝いたします。

研究遂行にあたり叱咤激励しあった萩行グループ 大学院博士後期課程 山下将嗣氏、及び、斗内グループ 大学院博士後期課程 貴田徳明氏に深く感謝し、御礼申し上げます。英語の添削をして頂いた萩行グループ 大学院博士後期課程 Alex Quema 氏に感謝いたします。その他、研究、及び、日常生活においてお世話になりました超伝導フォトニクス研究センター萩行グループ、

及び、斗内グループのみなさまに心より感謝いたします。

本研究の一部は、先導的研究オープンセンターにて行われました。先導的研究オープンセンターの関係者の皆様に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、日本学術振興会より特別研究員として御支援頂きました。ここに謹んで感謝いたします。

本センター前秘書の高野麻里子さん、及び、現秘書の玉井さやかさんには、事務的な面でお世話になっただけでなく、いつも笑顔で励まして頂きました。深く感謝いたします。

最後にこの様な研究を進められたのも家族の支えがあったからこそと痛感しています。いつも陰ながら温かく励ましてくれた私の家族に深く感謝いたします。

## 発表論文リスト

1. S. Nashima, M. Kawamura, S. Shikii, M. Tonouchi, and M. Hangyo:  
“Ion beam milling of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films and their characterization”  
Advances in Superconductivity XI, vol. 1, pp. 129-132 (1999).
2. S. Nashima, M. Tonouchi, M. Hangyo, K.-U. Barholz, H. Wald, and P. Seidel:  
“Femtosecond optical response of  $\text{Y}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films”  
Physica B, vol. 284-288, pp. 931-932 (2000).
3. S. Nashima, M. Tonouchi, M. Hangyo, K.-U. Barholz, F. Schmidl, and P. Seidel:  
“Two components in femtosecond optical response of  $\text{Y}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films in superconducting state”  
Japanese Journal of Applied Physics, vol. 39, Part 2, no. 7A, pp. L663-L666 (2000).
4. S. Nashima, O. Morikawa, K. Takata, and M. Hangyo:  
“Temperature dependence of optical and electronic properties of moderately doped silicon at terahertz frequencies”  
Journal of Applied Physics, vol. 90, no. 2, pp. 837-842 (2001).
5. S. Nashima, O. Morikawa, K. Takata, and M. Hangyo:  
“Measurement of optical properties of highly doped silicon by terahertz time domain reflection spectroscopy”  
Applied Physics Letters, vol. 79, no. 24, pp. 3923-3925 (2001).

## 共著論文

1. M. Hangyo, S. Nashima, M. Kawamura, S. Shikii, and M. Tonouchi:  
“Ion-beam milling of YBCO thin films and their characterization by time-resolved pump-probe method”  
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 9, no. 2, pp. 1952-1955, (1999).
2. H. Wald, S. Nashima, M. Yamshita, M. Tonouchi, P. Seidel, and M. Hangyo:  
“Femtosecond Optical Response of YPrBaCuO Thin Films”  
Advances in Superconductivity XII, vol. 1, pp. 224-227, (2000).

3. T. Kiwa, I. Kawashima, S. Nashima, M. Hangyo, and M. Tonouchi:  
“Optical Response in Amorphous GaAs Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition”  
Japanese Journal of Applied Physics, vol. 39, no. 11, pp. 6304-6308, (2000).
4. A. Quema, M. Migita, S. Nashima, and M. Hangyo:  
“Terahertz-Time Domain Spectroscopic Measurement of Moderately-Doped Silicon Using InAs Emitter under Magnetic Field”  
Japanese Journal of Applied Physics, vol. 40, no. 2A, pp. 867-872, (2001).

### 国際会議・国際ワークショップ発表

1. S. Nashima, M. Kawamura, S. Shikii, M. Tonouchi, and M. Hangyo:  
“Ion Beam Milling of YBCO thin films and their characterization by femtosecond pump-probe method”  
The International Workshop on Current Topics of Laser Technology, Kobe, Japan, March 9th (1998).
2. S. Nashima, M. Kawamura, S. Shikii, M. Tonouchi, and M. Hangyo:  
“Ion beam milling of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films and their characterization”  
11th International Symposium on Superconductivity (ISS '98), Fukuoka, Japan, November 16-19 (1998).
3. S. Nashima, M. Tonouchi, M. Hangyo, K.-U. Barholz, and P. Seidel:  
“Femtosecond optical response of  $\text{Y}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films”  
11th International Symposium on Superconductivity (ISS '98), Fukuoka, Japan, November 16-19 (1998).
4. S. Nashima, M. Tonouchi, M. Hangyo, K.-U. Barholtz, H. Wald, and P. Seidel:  
THz radiation from  $\text{Y}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films excited with femtosecond laser pulses  
The 6th International Workshop on Femtosecond Technology (FST '99), Chiba, Japan, July 13-15 (1999).
5. S. Nashima, M. Tonouchi, and M. Hangyo, K.-U. Barholz, H. Wald, and P. Seidel:  
“Femtosecond optical response of  $\text{Y}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films”  
22nd International Conference on Low Temperature Physics, Espoo and Helsinki, Finland,

August 4-11 (1999).

6. S. Nashima, H. Wald, M. Tonouchi, and M. Hangyo, K.-U. Barholz, and P. Seidel:  
“THz radiation from superconducting  $Y_{0.7}Pr_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  films by femtosecond laser excitation”  
7th IEEE International Conference on Terahertz Electronics (THz '99), Nara, Japan, November 25-26 (1999).
7. S. Nashima, O. Morikawa, K. Takata, M. Tonouchi, and M. Hangyo:  
“Noncontact measurement of carrier density and mobility of Si wafer by time domain THz spectroscopy”  
The 7th International Workshop on Femtosecond Technology (FST2000), Tukuba, Japan, June 29-30 (2000).
8. S. Nashima, O. Morikawa, K. Takata, and M. Hangyo:  
“Temperature Dependence of Low Energy Carrier Dynamics of Silicon by Terahertz Time Domain Spectroscopy”  
8th International Conference on Terahertz Electronics (THz2000), Darmstadt, Germany, September 28-29 (2000).
9. S. Nashima, M. Hangyo, J. Shikata, and H. Ito:  
“Characterization of the terahertz-wave parametric generation from MgO doped  $LiNbO_3$  by terahertz time domain spectroscopy”  
The 8th International Workshop on Femtosecond Technology (FST2001), Tukuba, Japan, June 28-29 (2001).
10. S. Nashima, M. Hangyo, J. Shikata, and H. Ito,  
“Terahertz time domain spectroscopy of MgO doped  $LiNbO_3$ ,”  
26th International Conference on Infrared and Millimeter Waves (IRMMW), Toulouse, France, September 10-14 (2001).

## 付録

## A 電磁波と物質の相互作用

光(電磁波)と物質の相互作用は光(電磁波)の電場と荷電粒子との相互作用が主である。半導体の場合, THz 領域では自由キャリアとの相互作用が支配的である。ここでは, 物質の電気伝導特性と電磁応答の関係について述べる。

物質中で自由電荷( $\rho$ )がある状態の場合, Maxwell 方程式は,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (\text{A-1})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{A-2})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{A-3})$$

$$\nabla \times \frac{\mathbf{B}}{\mu_r \mu_0} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \sigma \mathbf{E} \quad (\text{A-4})$$

となる。ここで  $\mathbf{D}$ : 電気変位,  $\mathbf{B}$ : 磁束密度,  $\mathbf{E}$ : 電界,  $\mu_r$ : 比透磁率,  $\mu_0$ : 真空透磁率,  $\sigma$ : 電気伝導度である。また,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (\text{A-5})$$

$$\mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} \quad (\text{A-6})$$

とする。ここで  $\varepsilon_0$ : 真空誘電率,  $\mathbf{P}$ : 分極,  $\chi_e$ : 電気感受率である。半導体の場合, 電気的中性( $\rho=0$ ), 及び, 非磁性である( $\mu_r=1$ )とする。式(A-3)に $\nabla \times$ を作用させ式(A-4)を代入し,  $\mathbf{B}$ を消去すると,

$$\nabla \times \nabla \times \frac{-\mathbf{E}}{\mu_0} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D} + \frac{\partial}{\partial t} (\sigma \mathbf{E}) \quad (\text{A-7})$$

が得られる。ここで  $\nabla \times \nabla \times = \nabla(\nabla \cdot) - \nabla^2$  の公式と式(A-1)から式(A-4)の左辺は,

$$\nabla \times \nabla \times \frac{-\mathbf{E}}{\mu_0} = \nabla \left( \nabla \cdot \frac{-\mathbf{E}}{\mu_0} \right) - \nabla^2 \frac{-\mathbf{E}}{\mu_0} = \nabla^2 \frac{\mathbf{E}}{\mu_0} \quad (\text{A-7a})$$

となり, 式(A-7)は,

$$\nabla^2 \frac{\mathbf{E}}{\mu_0} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}) + \frac{\partial}{\partial t} (\sigma \mathbf{E}) \quad (\text{A-8})$$

となる。式(A-8)の解として,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i(\omega t - k'z)) \quad (\text{A-9})$$

で表される平面波を用いると,  $\nabla = -ik'$ , 及び,  $\partial/\partial t = i\omega$ となるから,

$$k'^2 = \mu_0 \omega^2 \left( \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \chi_e - \frac{i\sigma}{\omega} \right) \quad (\text{A-10})$$

のような波数  $k'$  と周波数  $\omega$  の関係式が得られる。ここで真空中の光速  $c$  が  $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$  であることを用いると, 式(A-10)は

$$k'^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left( 1 + \chi_e - \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega} \right) \quad (\text{A-11})$$

となる。ここで式(A-10)の括弧内の項は物質の比誘電率であり、複素表示  $\tilde{\epsilon}$  で表される。 $\tilde{\epsilon}$  を用いると媒質中の波数  $k'$  は

$$\tilde{k}' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (\text{A-12})$$

と表される。 $\omega/c$  は真空中の電磁波の波数であるから式(A-12)は媒質中の波数が真空中の波数の  $\sqrt{\tilde{\epsilon}}$  になることを意味する。ここで複素屈折率  $\tilde{n} = n - i\kappa$  を複素誘電率  $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$  を用いて

$$\tilde{n} = n - i\kappa = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (\text{A-13})$$

と定義する。これを用いると式(A-9)は

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{\omega\kappa}{c}z\right) \exp\left(i\omega\left(t - \frac{n}{c}z\right)\right) \quad (\text{A-14})$$

となり、光(電磁波)が  $c/n$  の速度で伝搬するにつれて電界が  $\exp(-\omega\kappa z/c)$  のように減衰し、媒質に吸収されることを示す。屈折率( $n$ )、及び、減衰係数( $\kappa$ )を光学定数(optical constant)という。また、式(A-11)は電気伝導度を複素数で表示( $\tilde{\sigma} = \sigma_1 - i\sigma_2$ )し、 $1 + \chi_e$  を  $\epsilon_\infty$  とおくと、

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_\infty - i\frac{\tilde{\sigma}}{\epsilon_0\omega} \quad (\text{A-15})$$

と表される。式(A-13)、及び、式(A-15)から、電気伝導度と屈折率が密接に関係していることがわかる。すなわち、光学(電磁)応答の測定から試料の光学定数が得られれば、その試料の電気伝導度を求めることが可能となる。

## B Drude モデル

Drude モデルとは、固体中の自由キャリアに作用する周期ポテンシャルや散乱時間のエネルギー依存性を無視することで得られる自由キャリアの運動に対する近似で、半導体の電気伝導特性を説明するときによく使われる。

電場  $E(t)$  が作用すると、個々の電子は運動方程式、

$$m^* \frac{d}{dt} \mathbf{v} + \frac{m^*}{\tau} \mathbf{v} = -e \mathbf{E}(t) \quad (\text{B-1})$$

に従う。ここで  $\tau$  は電子散乱時間、 $\mathbf{v}$  は電子のドリフト速度、 $-e$  は電子の電荷、 $m^*$  は電子の有効質量である。自由電子に交流電界が加わることを考える。交流電界を、

$$\tilde{E}(t) = E_0 \exp\{i(\omega t - kz)\} \quad (\text{B-2})$$

として、式(B-1)を解くと、

$$\tilde{v} = \frac{-e\tau}{m^*} \frac{\tilde{E}(t)}{1+i\omega\tau} \quad (\text{B-3})$$

が得られる。ここで、キャリア密度を  $N_C$  として電流密度  $\mathbf{j}$  の関係式、

$$\mathbf{j} = -e N_C \mathbf{v} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E}(t) \quad (\text{B-4})$$

を用いて複素電気伝導度  $\tilde{\sigma} (= \sigma_1 - i\sigma_2)$  を求めると、

$$\tilde{\sigma} = \frac{N_C e^2 \tau}{m^*} \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad (\text{B-5})$$

となる。ここで、プラズマ振動数 ( $\omega_p = \sqrt{N_C e^2 / \epsilon_0 m^*}$ )、及び、散乱確率 ( $\Gamma = 1/\tau$ ) を用いて、

$$\tilde{\sigma} = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\Gamma - i\omega} = \epsilon_0 \omega_p^2 \frac{\Gamma + i\omega}{\Gamma^2 + \omega^2} \quad (\text{B-6})$$

つまり、

$$\sigma_1 = \epsilon_0 \omega_p^2 \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (\text{B-7})$$

$$\sigma_2 = \epsilon_0 \omega_p^2 \frac{\omega}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (\text{B-8})$$

と表せる。式(B-7)、及び、式(B-8)から自由電子による電気伝導特性は、角振動数 ( $\omega$ ) やプラズマ振動数 ( $\omega_p$ )、及び、電子の散乱確率 ( $\Gamma$ ) に依存することがわかる。また、付録Aで述べたように、電気伝導度と光学定数は密接に関係しており、自由キャリアの振る舞いは反射率や透過率に反映される。半導体中の自由キャリアの応答は、THz 領域におよんでいる。このことから、半導体のTHz 領域の光学定数を測定し、それを Drude モデルで解析すれば、非接触に半導体中の自由キャリア応答を調べることができる。

本論文で紹介した半導体材料の物性定数をまとめておく。表 B-1 は、主な半導体材料の物性

112 B Drude モデル

定数である. 表中の  $m_t$ ,  $m_l$ ,  $m_{lh}$ ,  $m_{hh}$ ,  $m_e$ , 及び,  $m_h$  は, それぞれ横有効質量, 縦有効質量, 軽い正孔の有効質量, 重い正孔の有効質量, 電子, 及び, 正孔の有効質量である.  $\mu_e$ , 及び,  $\mu_h$  は電子, 及び, 正孔の移動度である.  $\epsilon_\infty$  はドーピングする前の THz 領域の誘電率である.

表 B-1 半導体の物性定数. 各物性定数は常温下での値を示す.

	有効質量 ( $m^*/m_0$ )	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$\epsilon_\infty$
Si	$m_e=0.26$ ( $m_l=0.19, m_t=0.98$ ) $m_h=0.37$ ( $m_{lh}=0.15, m_{hh}=0.49$ )	$\mu_e=1500$ $\mu_h=450$	11.9
Ge	$m_l=0.082, m_t=1.64$ $m_{lh}=0.044, m_{hh}=0.28$	$\mu_e=3900$ $\mu_h=1900$	16
GaAs	$m_e=0.067$ $m_h=0.34$ ( $m_{lh}=0.082, m_{hh}=0.45$ )	$\mu_e=8500$ $\mu_h=400$	13.1
InSb	$m_e=0.0135$ $m_{lh}=0.021, m_{hh}=0.39$	$\mu_e=80000$ $\mu_h=1250$	17.7
InAs	$m_e=0.026$ $m_{lh}=0.025, m_{hh}=0.41$	$\mu_e=33000$ $\mu_h=460$	14.6
GaN	$m_e=0.2$ $m_h=0.8$	$\mu_e=100\sim400$ $\mu_h=10$	9~11
ITO	$m_e=0.3$	$\mu_e=30\sim100$	-

## C n型シリコンのキャリア密度と移動度の温度変化

半導体であるSiは、価電子帯と伝導帯の間にフェルミ面が位置する為、電気伝導に起因する自由キャリアは、一般に熱的な励起で伝導帯へ励起された電子(または価電子帯へ励起された正孔)である。また、半導体は不純物の注入によって自由キャリア密度が敏感に変化する上、不純物によって電気伝導を担うキャリアが電子(n型半導体)や正孔(p型半導体)になる。本研究で使用したn型のSiはIV族元素のリン(P)原子をドープすることでキャリアを生成している。Si中にP原子を不純物としてドープした場合は5個の価電子のうち4個は周囲4個のSiと共有結合する為+1価のイオンと見なすことができる。この+1価の

イオンの周りに残った5個目の電子がクーロン引力で緩く束縛される。P原子をドープした場合、イオン化エネルギー $\Delta E_D=45\text{ meV}$ であることから熱エネルギー程度のエネルギーでキャリアを容易に励起することができる。励起するキャリアは、不純物ドープ量と温度によって自由キャリアが形成され、フェルミ統計で表される。図C-1の様に、禁止帯中での $E_D$ の準位に $N_D$ のドナー密度をもつn型半導体を考える。 $E_C$ は伝導帯の底のエネルギー、 $E_V$ は価電子帯の上部のエネルギーであり、また、禁止帯幅( $E_C-E_V$ )を $E_g$ とする。伝導帯や価電子帯中の一つのエネルギー状態は反平行スピンの2個の電子を収容できるのに対し、ドナー準位には1個の電子しか収容できない。その為電子の占有確率 $f(E)$ は、ドナー準位 $E_D$ 、及び、フェルミ準位 $E_F$ として、

$$f(\varepsilon_D) = \frac{1}{1 + 1/2 \exp((\varepsilon_D - \varepsilon_F)/k_B T)} \quad (\text{C-1})$$

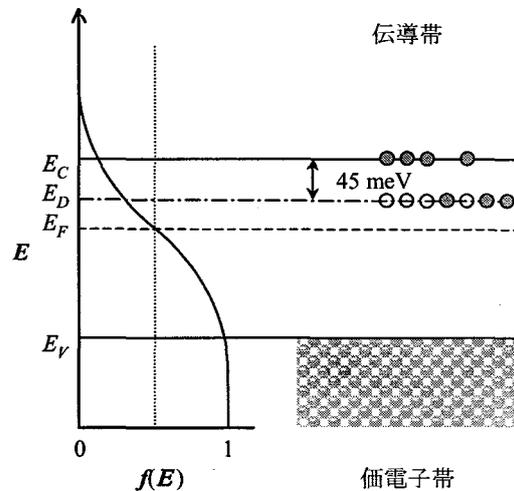
となる。 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度である。従ってドナー準位に存在する電子の密度 $n_D$ は、ドナー密度 $N_D$ と占有確率 $f(E_D)$ をかけて、

$$n_D = \frac{N_D}{1 + 1/2 \exp((\varepsilon_D - \varepsilon_F)/k_B T)} \quad (\text{C-2})$$

となる。正にイオン化するドナー準位の密度は $(N_D - n_D)$ であるから、電子密度を $n$ とすれば電荷中性条件は、

$$n \cong N_D - n_D \quad (\text{C-3})$$

となる。この時、伝導帯のキャリア密度 $n$ はドナー準位からの熱励起によるキャリア密度と近似でき、ドナー準位に分布するキャリア密度 $n_D$ との比は、



図C-1 n型Siのドナーにおけるエネルギー準位と電子分布。

$$\frac{n}{n_D} = \frac{N_D^+}{N_D - n} = \frac{N_D(1 - f_D(\epsilon_D))}{N_D f_D(\epsilon_D)} = \frac{\exp((\epsilon_D - \epsilon_F)/k_B T)}{2} \quad (C-4)$$

となる。ここで  $n$  は状態密度  $N_C$ 、伝導帯の底におけるエネルギー準位  $E_C$  を用いて、

$$n = \frac{N_C}{2} \exp\left(-\frac{\epsilon_C - \epsilon_F}{k_B T}\right) \quad (C-5)$$

であることを用いると、ドナー密度  $N_D$  だけを含む n 型半導体の電子密度は次式で与えられる。

$$\frac{n^2}{N_D - n} = \frac{N_C}{2} \exp\left(-\frac{\epsilon_C - \epsilon_D}{k_B T}\right) = \frac{N_C}{2} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_D}{k_B T}\right) \quad (C-6)$$

なお、状態密度  $N_C$  は自由キャリアの有効質量と温度を用いて、

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (C-7)$$

で表される。また、Si の場合、伝導帯の底にある等エネルギー面は 6 つの回転楕円体で構成されていることを考慮に入れると、式 (C-7) には新たに  $\times 6$  が加わる。従って、

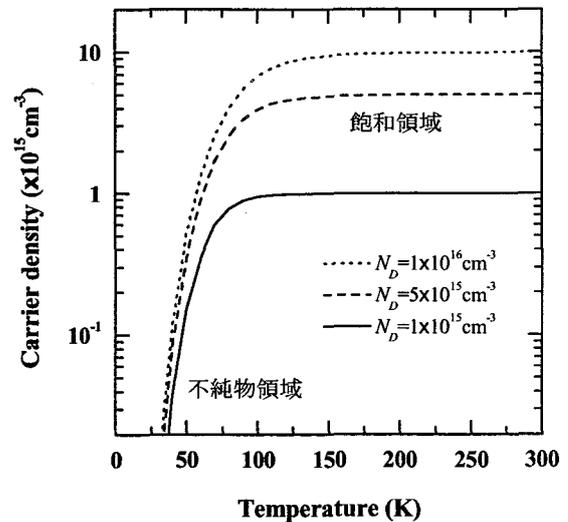
$$\frac{n^2}{N_D - n} = 6 \left( \frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_D}{k_B T}\right) \quad (C-8)$$

となる。Si の自由電子の有効質量は回転軸を基準に縦有効質量  $m_l$ 、及び、横有効質量  $m_t$  を用いて、 $m_n^* = m_l^{2/3} m_t^{1/3} = (0.19 m_0)^{2/3} (0.92 m_0)^{1/3} = (0.033 m_0)^{1/3}$  である。図 C-2 は式 (C-8) から得られた n 型 Si のキャリア密度の温度特性である。図から n 型 Si のキャリア密度は約 100 K を境に不純物領域から飽和領域にうつることがわかる。またドナー密度が大きくなると、不純物領域から飽和領域への移行温度は高くなる。

次に移動度の温度変化について述べる。移動度  $\mu$  は、有効質量  $m^*$ 、及び、キャリアの散乱確率  $\Gamma$  を用いて  $\mu = e/m^* \Gamma$  と表されることから、キャリアの散乱確率に依存し、その散乱機構は温度に大きく依存するものが多い。キャリアの全体の散乱確率は各散乱確率の総和で表され、各散乱過程  $\tau_i$  を用いて次の様に表される。

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} = \sum_i v_{ei} N_i S_i \quad (C-9)$$

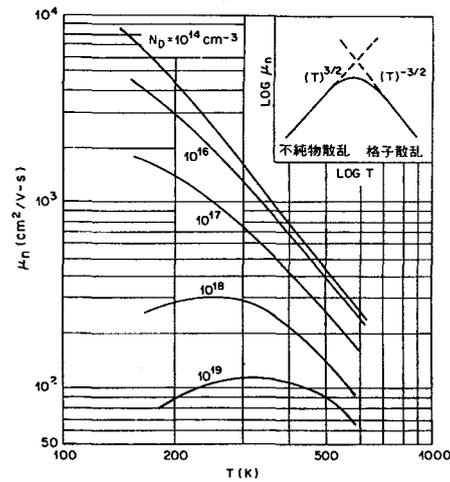
となる。ここで、キャリアの速度  $v_e$  は熱エネルギーで与えられるとし ( $v_e = \sqrt{3k_B T/m^*}$ )、 $N_i$ 、及び、 $S_i$  は各散乱過程の散乱体密度、及び、散乱断面積である。重要な散乱機構として格子散乱と不



図C-2 n型Siのキャリア密度の温度特性。

純物散乱がある。ここでは、格子散乱の衝突時間を $\tau_L$ 、イオン化不純物散乱の衝突時間を $\tau_I$ とする。格子散乱は格子原子の熱振動が原因である。格子振動によって格子による周期ポテンシャルが乱され、キャリアと格子の間でエネルギーのやりとりが行なわれる。格子振動は温度とともに大きくなるので、格子散乱は温度の高いところで顕著になる。アインシュタインモデルから導かれる格子散乱の散乱断面積 $S_L$ は、温度 $T$ に比例する。従ってフォノン散乱確率 $1/\tau_L$ は $T^{3/2}$ に比例する。一方、不純物散乱は、キャリアがイオン化した不純物の側を通り抜けるときのクーロン力によっておきる。不純物散乱が起こる確率はイオン化不純物の総量に依存する。不純物散乱は、高温では $v_e$ が大きいので不純物の近傍を通り抜ける時間は短くなり、散乱されにくくなる。不純物イオン散乱の散乱断面積 $S_I$ は理論上、 $T^{-2}$ に比例する為、イオン化不純物散乱確率 $1/\tau_I$ は $T^{-3/2}$ に比例する。

キャリアの散乱機構が格子散乱と不純物散乱である場合を考えると、移動度は低温で不純物散乱が強く寄与するため $T^{3/2}$ に比例し、高温では格子散乱が強く寄与する為 $T^{-3/2}$ に比例することになる。図C-3はいくつかのドーパ量のn型Siの移動度の温度依存性である。図C-3から、ドーパ量が $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のn型Siでは常温から温度が減少するにつれて移動度が減少しており、不純物散乱が強く影響している。一方、本研究で使用した(第3章参照)試料のドーパ量( $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )では温度が減少するにつれて移動度が単調に増加し不純物散乱の影響が小さいことが予想される。



図C-3 不純物濃度の異なるn型Siの移動度と温度の関係。