ZnO光伝導素子を利用したテラヘルツ波発生

小野 晋吾¹, 猿倉 信彦², 福田 承生³¹名古屋工業大学 (〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町)²大阪大学 レーザーエネルギー学研究センター (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-6)³東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号)

Generation of Terahertz Radiation Using Zinc Oxide as Photoconductive Material

Shingo ONO,¹ Nobuhiko SARUKURA,² and Tsuguo FUKUDA³¹Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555²Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871³Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received October 25, 2010)

Terahertz (THz) radiation is generated from photoconductive antennas fabricated on a single crystal zinc oxide (ZnO). The all-solid state UV femtosecond laser is used for excitation. The THz-radiation power shows quadratical dependence on the electric field below 800 V/cm, and the obtained spectrum extends up to 1 THz. Moreover, the high crystallinity of the hydrothermally grown ZnO single crystal shows high transparency in the visible, near-infrared, and THz frequency regions. These observed characteristics open up the possibility of using ZnO in integrated active optics.

Key Words: Terahertz radiation, Photoconductive switch, Ultraviolet laser, ZnO

1. はじめに

応用範囲の拡大を続けるテラヘルツ技術において、レーザーを用いた多様なテラヘルツ波光源が利用されているが、その中でも光伝導素子を用いた発生法は最も代表的な手法であり、現在も広く利用されている。この光伝導素子は、超短パルスレーザーを照射することで生成した光励起キャリアを外部電場で駆動し、過渡電流とすることでテラヘルツ波を発生させることができる。1983年に、Austonらはサファイア基板上に成長させたシリコンのエピタキシャル薄膜(SOS; Silicon on Sapphire)に10 μmの間隔の電極を作製し、この素子からのテラヘルツ波発生に成功している¹⁾。その後、半絶縁性ガリウム砒素(SI-GaAs; Semi-insulator GaAs)をはじめとする様々な材料が光伝導体として用いられてきた^{2,3)}。光伝導素子から発生するテラヘルツ波の出力を効率よく大きくするための方法の一つは、電極間に印加する光励起キャリア駆動のための電場を強くすることである。そのため、高電場を印加可能な絶縁破壊しきい値の高いワイドギャップ材料が注目を集めている。

本研究では、水熱合成法によって成長したZnO単結晶基板を用いた光伝導素子からのテラヘルツ波放射を行った。また、テラヘルツ領域におけるZnOの透過特性評価を行うことで、テラヘルツ光学材料としての可能性についても同時に調べたのでこれらについて述べる。

2. 光伝導素子からの高出力テラヘルツ波発生

光伝導素子から発生するテラヘルツ波の出力は、いくつかの理由により飽和し、ある一定以上にはならない。例えば、境界条件から、電極近傍におけるテラヘルツ波は以下のように記述できる^{4,5)}。

$$E_{THz} = -E_b \frac{\sigma_s \eta_0}{\sigma_s \eta_0 + (1 + \sqrt{\epsilon_r})} \quad (1)$$

ここで、 E_b は電極に印加した電場、 σ_s は基板表面における光伝導率、 η_0 は真空のインピーダンス、 ϵ_r は基板の比誘電率である。たとえば、(1)式において $\sigma_s \rightarrow \infty$ とすると、 E_{THz} が飽和することが分かる。つまりどんなにレーザーの励起強度を上げても、発生するテラヘルツ波は E_b 以上にはならない。そのため、高出力のテラヘルツ波を得るためには、電極間により大きな電場をかけることが必要であり、また σ_s を大きくするために、移動度が大きい半導体材料を、より強い光で励起する必要がある。GaAsが光伝導素子に広く用いられる理由の一つは、約3000 cm²/Vsという高い移動度にある。

またより高出力のテラヘルツ電磁波を得るために、大口径(large-aperture)光伝導素子が提案されている。これは、電極間隔を数mm～数cm程度と大きく広げ、それに合わせた大きなスポットサイズのパルス光で励起するので、テラヘルツ波の放出面積を拡大することで発生す

るテラヘルツ波を高出力化するというものである。電極間隔が広くて励起光があまり集光できない場合、チャープパルス増幅などによる励起光の高出力化が必要である。さらにこの手法は、電極間のテラヘルツ波放出領域が波長に比べて十分に大きいため、テラヘルツ波は励起光と同軸上に放出されるという特徴を持っている。Youらは、半導体基板にGaAsを用い、電極間隔1 cmの光伝導素子から、高出力のテラヘルツ波を発生させている⁶⁾。

3. ワイドギャップ材料を用いた光伝導素子

光伝導素子の電極間に印加できる電場の条件は、基板に使用した光伝導材料の絶縁破壊しきい値によって決まる。現在基板材料として一般的に用いられているのは、半絶縁性ガリウム砒素であるが、その絶縁破壊しきい値は約 10^4 V/cmである。一方様々な半導体材料の中で、最大のしきい値を持つものはダイヤモンドであり、その値は 10^6 V/cm以上である。このようなダイヤモンドなどのワイドギャップ材料を用いた光伝導素子は、火炎検出等における紫外線モニタリング用フィルタレスセンサなどに利用される一方で、テラヘルツ電磁波発生用素子としても注目されている⁷⁾。Yonedaらは、CVD法(化学気相成長法)によって作製された大面積多結晶ダイヤモンド膜を光伝導材料とし、その上にアレー状に作製した電極に 10^5 V/cmの電場を印加することで、光伝導素子からの高出力テラヘルツ波発生について報告している⁸⁾。しかし、ダイヤモンドは、そのバンドギャップの大きさ(5.5 eV)から、励起光源にKrFエキシマレーザーを必要とする⁹⁾。エキシマレーザーは小型化が難しく、固体レーザーに比べ、安定性、ランニングコストといった問題点がある。さらにダイヤモンドに関しても、大型の単結晶を手に入れることが難しく、多結晶薄膜のキャリアの移動度($70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)は、単結晶の移動度($1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)に比べてかなり小さくなる。

これに対して、本研究で用いたZnOは光デバイス応用などを見据えた結晶成長技術が急速に発達しており、水熱合成法により大型で高品質な単結晶作製が可能である。これを用いることで、単結晶上への大口径光伝導スイッチの作製が可能であり、 $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という移動度は、多結晶ダイヤモンド薄膜に比べると数倍の大きさである¹⁰⁾。また、ZnO単結晶の透過端は390 nm(バンドギャップ3.2 eV)であり、チタンサファイアレーザーの第2もしくは第3高調波で励起することができる。この波長変換のためには、CsLiB₆O₁₀、LiB₄O₇、BaB₂O₄、LiB₄O₇などの非線形光学結晶が揃っており、それに加えて、Ce³⁺:LiCaAlF₆(Ce:LiCAF)、Ce³⁺:LiSrAlF₆、Ce³⁺:LiLuF₄などの紫外レーザー材料を用いたチャープパルス増幅が可能である¹¹⁻¹⁸⁾。これらのレーザー材料の中でも特にCe:LiCAFは劣化についての報告がなく、Nd:YAGレーザーの第4高調波で励起可能であり、超短パルスの発生や増幅に適した波長280から320 nmに及ぶ非常に広い利得帯域幅を持っている。この単結晶を用いたチャープパ

ルス増幅システムでは、波長290 nmにおいて、30 GWのピークパワー(パルス幅115 fs, パルスエネルギー3.5 mJ)が得られている¹⁵⁾。近年では大型の高品質結晶の育成も可能になっており、大口径Ce:LiCAF結晶を用いたパワー増幅器からは98 mJのパルスエネルギーが得られている¹⁶⁾。このように、ワイドギャップ材料の励起に必要な固体レーザー光源に関する技術は確立されている。

今回テラヘルツ波発生に用いた光伝導素子には、10 mm角、厚さ0.5 mmのZnO単結晶基板上に電極間隔1 mmのストリップライン型銀電極(長さ5 mm, 幅1 mm)を作製し、大口径光伝導素子とした¹⁹⁻²⁰⁾。この電極間に、チタンサファイア再生増幅器からのレーザーパルスの第3高調波(波長: 290 nm, 繰り返し周波数: 1 kHz, 平均出力: 25 mW, パルス幅: 200 fs)をシリンドリカルレンズで集光し、1 mm×5 mmのスポットサイズで照射した。テラヘルツ波の出力は、液体ヘリウム冷却型ゲルマニウムボロメーターでロックイン検波し、スペクトルは、偏光フーリエ干渉分光器で分光した。Fig. 1に、発生したテラヘルツ波の出力と光伝導素子への印加電場の関係を示す。光伝導素子の電極間に2 kV/cmまでの電場を印加し、テラヘルツ波の出力を測定した結果、800 V/cmを越えたあたりでテラヘルツ波出力の飽和が観測された。これは励起レーザーの出力が十分でないため、光励起キャリアが少なく、暗電流の影響が強く出たと考えられる。ZnO結晶の絶縁性を高め、暗電流の影響を軽減できれば、より高出力のテラヘルツ波発生も期待できる。本実験では、2 kV/cm以上の電場では、電流値の増加により定電圧電源の安全装置が働いたため、これより高い電場を印加していないが、文献20のZnO薄膜を用いた光伝導素子には14 kV/cmまでの電界を加えている。これ以上では電極が先に破壊したが、GaAsよりも大きい絶縁破壊しきい値が期待できる。Fig. 2に実測されたテラヘルツ波スペクトルを示す。およそ0.35 THz付近を

Fig. 1 THz radiation power dependence on the electric field. Saturation is observed above 800 V/cm.

Fig. 2 THz radiation spectrum from a ZnO photoconductive switch.

中心に、1 THzにおよぶ幅広いスペクトルが観測された。スペクトル全域にわたって現れている◆で示した鋭い吸収線は、大気中の水蒸気吸収である²¹⁾。

4. テラヘルツ領域における光学材料としてのZnO

現在、光伝導素子から発生させたテラヘルツ波を利用した分光計測を行う場合、放物面鏡を用いて集光し、サンプルに照射することがほとんどである。これは、紫外～近赤外領域で用いられるような一般的な光学素子は、テラヘルツ領域の光を透過しないため使用できず、またこの領域で使用するような光学系の開発が進んでいないことが原因である。しかしこのように自由空間にシステムを組み上げると、調整が大変な上、大気中の水蒸気によるテラヘルツ電磁波の吸収があり、これを避けるためには装置が大きくなってしまう。そのため、これらの問題を克服するための光導波路に利用可能な光学材料が求められている²²⁾。

Fig. 3 (a)はテラヘルツ領域におけるZnO単結晶の透過スペクトルを示しており、この測定には、磁場中配置したインジウム砒素に超短パルスレーザーを照射し発生させたテラヘルツ波を用いた²²⁻²⁴⁾。図の周期構造は結晶の表面と裏面からの反射波の干渉によるものである。この周期構造の間隔からZnOの屈折率を見積もることができ、ZnOの屈折率を2.9とし、以下の式でフィッティングを行った結果、吸収係数は 0.23 cm^{-1} であった。

$$T = \frac{(1 - R_0)^2 e^{-\alpha d}}{(1 - R_0 e^{-\alpha d})^2 + 4 R_0 e^{-\alpha d} \sin^2 \frac{2\pi}{\lambda} n d} \quad (2)$$

ここで、 $R_0 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$ は反射率、 $\alpha = \left(\frac{4\pi\kappa}{\lambda} \right)$ は吸収係数、 κ は減衰係数、 λ は波長、 d はサンプルの厚みである。

このように、テラヘルツ領域での優れた透過特性を持つZnOは、これまでテラヘルツ波発生に用いられてきたSiやGaAsとは異なり、Fig. 3 (b)に示すように可視から近赤外領域においても高い透過率を示す。そのため、幅広い波長領域に対応する扱いやすい光学素子設計を可能にする。たとえば、以前我々はポリメチルペンテン

Fig. 3 (a) Transmission spectrum of a ZnO single crystal in the THz region. The periodic structure is due to the interference from the front and back surfaces of the ZnO crystal. (b) Transmission spectrum in the visible, near-infrared and mid-infrared regions.

(TPX)を用いたテラヘルツ波用レンズダクトと呼ばれる集光用光学素子を開発しているが、TPX(屈折率1.4)に比べて屈折率の大きいZnOを用いることで、より損失の少ないレンズダクトの設計が可能である上に、光源と集光素子を一体化させたより扱いやすいデバイス作製も期待できる²⁵⁾。

5. まとめと今後の展望

本稿では、ZnOのテラヘルツ波発生用光伝導材料と屈折光学素子材料としての特性について述べた。最近のテラヘルツ波発生に関する研究は、単に高出力のテラヘルツ波を発生させるというだけでなく、発生したテラヘルツ波をいかに効率よく利用できるかという点が重要になっている。この点で、ZnOのテラヘルツ波領域における光学特性はきわめて優れたものである。さらに、結晶成長技術の進歩によって、大型で高品質な単結晶が手に入りやすくなっていることもあり、今後ZnOを用いたテラヘルツ研究の進展が期待できる。

参考文献

- 1) D. Auston and P. Smith: Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 631.
- 2) S. Gupta, J. Whitaker, and G. Mourou: IEEE J. Quantum Electron. **28** (1992) 2464.
- 3) M. Tani, M. Matsuura, and K. Sakai: Appl. Opt. **36** (1997) 7853.
- 4) B. B. Hu, J. T. Darrow, X.-C. Zhang, D. H. Auston, and P. R. Smith: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 886.

- 5) 村上 英俊, 小野 晋吾, 猿倉 信彦: 応用物理 **75** (2006) 202.
- 6) D. You, R. R. Jones, P. H. Bucksbaum, and D. R. Dykaar: Opt. Lett. **18** (1993) 290.
- 7) K. Hayashi, T. Tachibana, N. Kawakami, Y. Yokota, K. Kobashi, H. Ishihara, K. Uchida, K. Nippashi, and M. Matsuoka: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 7301.
- 8) H. Yoneda, K. Tokuyama, K. Ueda, H. Yamamoto, and K. Baba: Appl. Opt. **40** (2001) 6733.
- 9) Y. Nabekawa, K. Kondo, N. Sarukura, K. Sajiki, and S. Watanabe: Opt. Lett. **18** (1993) 1922.
- 10) K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda: Semicond. Sci. Technol. **20** (2005) S49.
- 11) Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L296.
- 12) R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, and K. Yamanouchi: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 3492.
- 13) Y. Suzuki, S. Ono, H. Murakami, T. Kozeki, H. Ohtake, N. Sarukura, G. Masada, H. Shiraishi, and I. Sekine: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L823.
- 14) M. Dubinskii, V. Semashko, A. Naumov, R. Abdulsabirov, and S. Korableva: J. Mod. Opt. **40** (1993) 1.
- 15) Z. Liu, T. Kozeki, Y. Suzuki, N. Sarukura, K. Shimamura, T. Fukuda, M. Hirano, and H. Hosono: Opt. Lett. **26** (2001) 301.
- 16) S. Ono, Y. Suzuki, T. Kozeki, H. Murakami, H. Ohtake, N. Sarukura, H. Sato, S. Machida, K. Shimamura, and T. Fukuda: Appl. Opt. **41** (2002) 7556.
- 17) N. Sarukura, Z. Liu, Y. Segawa, K. Edamatsu, Y. Suzuki, T. Itoh, V. V. Semashko, A. K. Naumov, S. L. Korableva, R. Y. Abdulsabirov, and M. A. Dubinskii: Opt. Lett. **20** (1995) 294.
- 18) J. L. Gabayno, M. Cadatal-Raduban, M. Pham, K. Yamanoi, E. Estacio, W. Garcia1, T. Nakazato, T. Shimizu, N. Sarukura, T. Suyama, K. Fukuda, K. J. Kim, A. Yoshikawa, and Fumio Saito: Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 120213.
- 19) S. Ono, H. Murakami, A. Quema, G. Diwa, N. Sarukura, R. Nagasaka, Y. Ichikawa, E. Ohshima, H. Ogino, A. Yoshikawa, and T. Fukuda: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 261112.
- 20) R. Umezawa, R. Nagasaka, M. Cadatal, S. Ono, N. Sarukura, and Y. Ichikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 030209.
- 21) H. M. Pickett, R. L. Poynter, and E. A. Cohen: Submillimeter, Millimeter, and Microwave Spectral Line Catalog, accessed via World Wide Web (<http://spec.jpl.nasa.gov>) from the Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California.
- 22) X. C. Zhang, Y. Lin, T. Hewitt, T. Sangsiri, L. Kingsley, and M. Weiner: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 2003.
- 23) N. Sarukura, H. Ohtake, S. Izumida, and Z. Liu: J. Appl. Phys. **84** (1998) 654.
- 24) H. Ohtake, S. Ono, M. Sakai, Z. liu, T. Tsukamoto, and N. Sarukura: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 1398.
- 25) M. Goto, A. Quema, H. Takahashi, S. Ono, and N. Sarukura: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L317.