

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654097

研究課題名(和文)高温超電導テラヘルツ波発振素子の高精度物性研究応用

研究課題名(英文) Application of the high-Tc superconducting terahertz emitter to precise material research

研究代表者

南 英俊 (MINAMI, Hidetoshi)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：00190702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：高温超伝導テラヘルツ波発振素子を用いてパラメータフリーなテラヘルツ帯光吸収係数計測系を構成し、0.5THz付近のサブテラヘルツ帯での水の光吸収係数を1%以下の誤差で高精度に計測することを可能にした。試料の温度を5～70の範囲で制御できるようにし、Na₂CO₃水溶液を対象とし研究を行った。また、高温超伝導テラヘルツ波発振素子を液体窒素冷却で発振させることに成功し、購入したショットキーバリアダイオード検出器を使い、液体ヘリウムフリーな計測系を構築した。

研究成果の概要(英文)：Using the high-Tc superconducting terahertz emitter, we developed a parameter-free system to measure the absorption coefficients of liquid samples in sub-terahertz frequency region. This allows us to get the absorption coefficient of water within 1% error at around 0.5 THz. Making a sample holder which allows the temperature to set between 5 and 70 degrees centigrade, we studied the absorption coefficient of Na₂CO₃ solution as functions of the concentration and temperature. We have also succeeded to modify the high-Tc superconducting terahertz emitter to work in liquid nitrogen, and developed a helium-free measurement system with a Schottky barrier diode detector.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：テラヘルツ 高温超伝導 ジョセフソン効果 光吸収係数

1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ帯の分光分析にはフーリエ変換赤外分光(FT-IR)技術が確立し広く普及しているが、最近、フェムト秒レーザーを使いピコ秒のテラヘルツパルスを発生・検出する時間領域テラヘルツ分光法(THz-TDS)の開発が進み普及の勢いを示している。フーリエ変換型のスペクトル計測、高速時間分解計測による複素誘電率測定や深さ情報を得られるなど優れた特性を持つ。一方、単色連続テラヘルツ光源を使う分光は単位周波数当りのエネルギー密度が高いため高分解能な計測において高 S/N が期待できるが、現状では適当な光源が不足していることもありその優位性は乏しく開発は進んでいない。

テラヘルツ帯には分子の配向、高分子の振動、分子間の振動などによる吸収がある。テラヘルツ光は水によって強く吸収されるため水溶液の吸収測定は難しいが、水溶液中のイオン、高分子、生体分子、水素結合した分子等の大域構造、分子の集団運動の研究によって、化学反応、生体化学反応や相転移の理解が期待されるため、水溶液の状態での高精度の光吸収係数計測技術が望まれる。

ところで、我々はアルゴンヌ国立研究所との共同研究によって、2007年、高温超伝導体の固有ジョセフソン接合系から単色連続テラヘルツ波を発生させることに成功した。現在、研究代表者と分担者ら筑波大学のグループによって、0.32 THz~1.0 THzの周波数域、線幅 0.5 GHz 以下、最大で数十 μ W の連続テラヘルツ波を得られるようになっている。スペクトル強度は、この周波数帯域で光源として広く使われている高圧水銀灯より数百倍以上強い。そこで、この発振素子を使ったイメージング装置を開発し、その応用としてテーパ状試料セルを用いた高精度の光吸収係数計測に着手した。

2. 研究の目的

高強度の単色連続テラヘルツ波光源を用いたパラメータフリーかつ高精度なテラヘルツ帯光吸収係数の計測技術を開発し、精密物性研究へ応用することを目的とした。特に、水溶液中の高分子や水素結合した分子等の構造、存在形態の研究への応用を試みる。また、高温超伝導テラヘルツ波発振素子の性能向上を図るとともに、液体ヘリウムフリーな計測系を構築する。

3. 研究の方法

単色テラヘルツ光源として、我々が開発した高温超伝導テラヘルツ波発振素子を使っ

て研究を進める。ビスマス系高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の高品位結晶を微細加工することにより発振素子を作製する。強度変調されたテラヘルツ光を可動ステージにセットされた図1に示すようなテーパ状試料セルに集光した状態で、試料セルをテーパ方向に移動させ二次元のラスタースキャン透過イメージングを行う。透過光強度を InSb ホットエレクトロン検出器または本基金で購入したショットキーバリアダイオード検出器で測定する。また空のテーパ状セルでのスキャンで生じる干渉縞から周波数を精密に計測する。試料の厚さを連続的に変えながら透過光の強度を測定することで、界面による反射と干渉およびセル材での吸収による不正確さを排除し、パラメータフリーで高精度の光吸収係数を計測する。

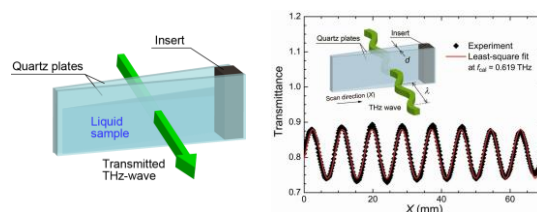


図1 テーパ状試料セル

発振素子の高出力化と安定性の向上、光学系、試料セルと電気信号処理系の改良によって、透過光強度の測定精度を向上させ光吸収係数を高精度に再現性よく計測できる装置の開発を行う。また、試料セルの温度を制御できるようにする。製作したシステムによって、今回は Na_2CO_3 水溶液を試料としてイオン化と水和の組成依存性と温度変化がどのように光吸収係数に反映するかを研究した。

高温超伝導テラヘルツ波発振素子を使ったこの計測システムを使いやすくするため、液体ヘリウムフリーのシステムの構築を行う。これまで発振素子の冷却には液体ヘリウムフロー冷凍機を用いているが、液体窒素冷却で動作する発振素子を開発しポータブルテラヘルツ光源システムを構築する。また、液体ヘリウムを使う InSb ホットエレクトロン検出器に替え室温動作のショットキーバリアダイオード検出器を新しく導入し、構築した計測システムの評価を行う。

4. 研究成果

構築した光吸収係数計測システムを図2に示す。発振素子からのサブテラヘルツ波が2枚の軸外し放物面鏡で試料に集光され、透過光強度が InSb ホットエレクトロン検出器で測定される。液体試料は石英ガラス製テーパ状セルに封入され可動ステージに固定された温度可変ホルダに入れられる。

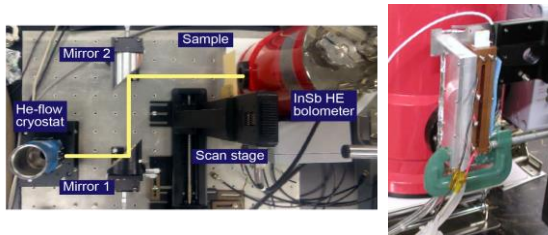


図2 サブテラヘルツ帯域光吸収計測システムの光学系と温度可変試料ホルダ

純水とエタノールの光吸収係数の測定例を図3に示す。横軸は試料の厚さであり縦軸は相対的透過光強度である。この傾きからパラメータフリーで吸収係数が算出される。

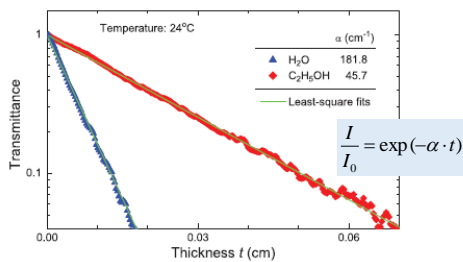


図3 純水とエタノールのサブテラヘルツ帯域光吸収係数の測定例($f = 0.618$ THz)

研究当初は相対的透過光強度が線形な範囲は1~1.5桁であったが、研究期間中に発振の高強度化と安定性の向上、光学系、試料セルと電気信号処理系の改良とによって、図4に示すように線形な範囲を2.5桁程度に拡張できるようになった。これにより0.5THz付近のサブテラヘルツ帯で水の光吸収係数を1%以内の誤差で再現性よく計測できるようになった。ただし、精度については試料セルの形状測定に強く依存し改善する必要がある。

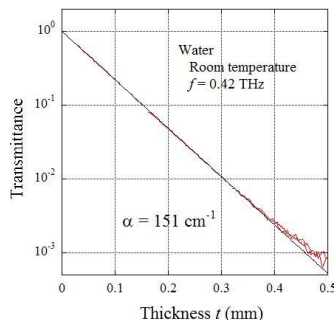


図4 改良されたシステムによる純水のサブテラヘルツ帯域光吸収係数の測定例

テーパ状試料セルは、David M. Wieliczka, *et.al.* “Wedge shaped cell for highly absorbent liquids: infrared optical constants of water”, Applied Optics 28

(1989) 1714-1719. 及び Xiang Qin Lin, *et.al.* “A V-shaped spectroscopic cell for FTIR measurements”, Chinese Chem. Lett. 22 (2011) 481-484. などに報告があるが、様々な試料で温度を変えて測定しようとする、温度上昇による液体試料の蒸発、試料セルの耐薬品性、耐熱性などの問題が生じた。我々はこれらの問題に取り組み、ペルチエ素子を使って試料の温度が5°C~70°Cの範囲で制御できるようになった。

この計測系を用いて、Na₂CO₃水溶液を試料としてイオン化と水和の組成依存性と温度変化がどのように光吸収係数に反映するかを研究した。図5に3つの濃度でのサブテラヘルツ波吸収係数の温度依存性を純水の結果とともに示す。図6に純水との差を示す。

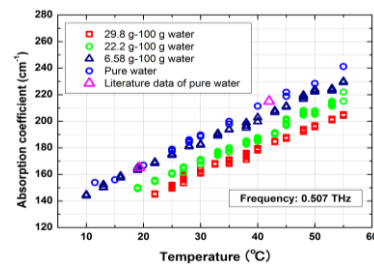


図5 Na₂CO₃水溶液のサブテラヘルツ波吸収係数

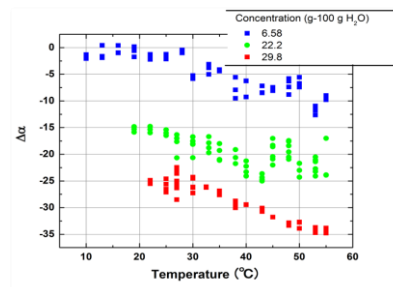


図6 吸収係数の純水との差

純水との比較から水分子の振動緩和を見ていると考えられる。30°C~40°Cに吸収係数のアノーマリーが現れる。Na₂CO₃は10水和物を作ることが知られており、34°Cで分解する。水溶液中での溶質の存在形態、水和状態の変化が光吸収に反映している。これらの結果は改良前のシステムで測定されており精度が低いので、今後改良した計測系で再実験および追加の実験を行った後研究成果を論文発表する予定である。

研究期間終盤になって、高温超伝導テラヘルツ波発振素子を液体窒素冷却で発振させることに成功した(特許出願および論文を準備中)。発振強度は窒素沸点77.4K付近で最適化された。液体窒素冷却での動作とFTIRによるスペクトルを図7に示す。発振の安定性も格段に向上した。購入した室温動作のショットキーバリアダイオード検出器を使い液体ヘリウムフリーな光源&検出系が可能

になった。

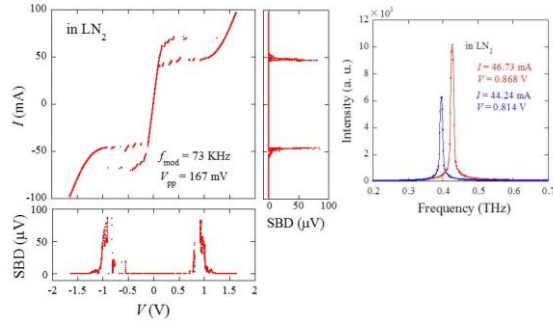


図7 液体窒素冷却での素子の電流電圧特性とショットキーバリアダイオードによるテラヘルツ波の検出と、液体窒素冷却での発振のスペクトル

ショットキーバリアダイオード検出による純水の光吸収係数の測定例を図8に示す。2桁弱の線形性により水の光吸収係数を2%以内の誤差で再現性よく計測できる。液体ヘリウムフリーで使い勝手がよい計測系の構築に道が開けた。

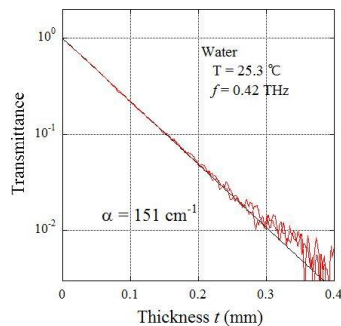


図9 ショットキーバリアダイオード検出による純水のサブテラヘルツ光吸収係数測定

研究期間内に、国際会議のプロシーディングを含め論文発表18件、学会発表32件、特許出願1件、特許取得3件を行った。論文1件、学会発表の2件と特許出願の1件は本研究課題と密接に関係する成果である。17件の論文、30件の学会発表と3件の特許取得は発振素子の動作理解、製造法とイメージング応用に関係したものである。

5. 主な発表論文等（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計18件）

1. C. Watanabe, H. Minami, T. Yamamoto, T. Kashiwagi, R. A. Klemm, and K. Kadowaki, Spectral investigation of hot spot and cavity resonance effects on the terahertz radiation from high- T_c superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ mesas, J. Phys.: Condens. Matter, 査読有, **26** (2014) 172201 (10pp), DOI: 10.1088/0953-8984/26/17/172201.

2. T. Kashiwagi, …H. Minami(4th), …K. Kadowaki(17th), Computed tomography image using sub-terahertz waves generated from a high- T_c superconducting intrinsic Josephson junction oscillator, Appl. Phys. Lett., 査読有, **104** (2014) 082603 (4pp), DOI: 10.1063/1.4866898. 17人
3. H. Minami, …K. Kadowaki(8th), Local SiC photoluminescence evidence of hot spot formation and sub-THz coherent emission from a rectangular $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ mesa, Phys. Rev. B, 査読有, **89** (2014) 054503 (9pp), DOI: 10.1103/PhysRevB.89.054503. 8人
4. T. Kashiwagi, …H. Minami(5th), …K. Kadowaki(16th), Reflection type of terahertz imaging system using a high- T_c superconducting oscillator, Appl. Phys. Lett., 査読有, **104** (2014) 022601 (5pp), DOI: 10.1063/1.4861602. 16人
5. S. Sekimoto, C. Watanabe, H. Minami(3rd), …K. Kadowaki(7th), Continuous 30 μW terahertz source by a high- T_c superconductor mesa structure, Appl. Phys. Lett., 査読有, **103** (2013) 182601 (5pp), DOI: 10.1063/1.4827094. 7人
6. T. M. Benseman, …H. Minami(6th), K. Kadowaki(7th), …, Powerful terahertz emission from $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ mesa arrays, Appl. Phys. Lett., 査読有, **103** (2013) 022602 (4pp), DOI: 10.1063/1.4813536. 8人
7. K. Delfanzari, …H. Minami(11th), …K. Kadowaki(15th), Tunable terahertz emission from the intrinsic Josephson junctions in acute isosceles triangular $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ mesas, OPTICS EXPRESS, 査読有, **21** (2013) 2171-2184, DOI: 10.1364/OE.21.002171. 15人
8. T. M. Benseman, …K. Kadowaki(6th), H. Minami(7th), …, Direct imaging of hot spots in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ mesa terahertz sources, J. Appl. Phys., 査読有, **113** (2013) 133902 (5pp), DOI: 10.1063/1.4795591. 8人
9. M. Tsujimoto, H. Minami, …K. Kadowaki(10th), Terahertz imaging system using high- T_c superconducting oscillation devices, J. Appl. Phys., 査読有, **111** (2012) 123111 (4pp), DOI: 10.1063/1.4729799. 10人
10. H. Minami, …K. Kadowaki(7th), Coupling to External Structures: Boundary Conditions for the $\text{Bi}2212$ -based Superconducting THz Emitter, J. Physics: Conference Series, 査読有, **400** (2012) 022072 (4pp), 7人 DOI: 10.1088/1742-6596/400/2/022072.

〔学会発表〕（計32件）

1. 渡辺千春、南英俊、…門脇和男、高温超

- 伝導体 THz 波発振デバイスに生じる Hot-spot の操作と観察、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014-3-17~20、青山学院大学相模原キャンパス
2. 中出蔵馬、…南英俊、門脇和男、固有ジョセフソン接合発振素子を用いた反射型 THz イメージング及び THz-CT 装置の開発、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014-3-17~20、青山学院大学相模原キャンパス
 3. 南英俊、…門脇和男、高温超伝導体テラヘルツ波発振デバイスの高温動作、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014-3-17~20、青山学院大学相模原キャンパス
 4. 柏木隆成、…南英俊、…門脇和男、固有ジョセフソン接合系 Bi2212 単結晶を用いた発振素子の高出力化とその応用、日本物理学会第 69 回年次大会、2014-3-27~30、東海大学湘南キャンパス
 5. 北村健郎、…南英俊、門脇和男、固有ジョセフソン接合系 Bi2212 単結晶メサ構造の磁場下における THz 波発振特性 V、日本物理学会第 69 回年次大会、2014-3-27~30、東海大学湘南キャンパス
 6. T. Kashiwagi, …H. Minami, …K. Kadowaki, …, A terahertz imaging system using high T_c superconducting oscillators fabricated from the Bi2212 single crystals, American Physical Society March Meeting 2014, 2014-3-3~7, Colorado Convention Center, Denver, USA
 7. 柏木隆成、…南英俊、…門脇和男、固有ジョセフソン接合系 Bi2212 単結晶を用いた発振素子の制御と複数動作の試み II、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013-9-25~28、徳島大学常三島キャンパス
 8. 関本俊佑、南英俊、…門脇和男、高温超伝導テラヘルツ波発振素子からの 30 μ W 級発振、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013-9-16~20、同志社大学京田辺キャンパス (京都)
 9. 渡辺千春、南英俊、…門脇和男、高温超伝導 THz 波発振デバイスに生じる Hot-spot の位置制御、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013-9-16~20、同志社大学京田辺キャンパス (京都)
 10. 中出蔵馬、南英俊、…門脇和男、高温超伝導 THz 波発振素子による液体試料の精密光吸収係数測定、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013-9-16~20、同志社大学京田辺キャンパス (京都)
 11. 南英俊、…門脇和男、Bi2212 メサ型テラヘルツデバイスにおける不均一温度分布の影響、日本物理学会第 68 回年次大会、2013-3-26~29、広島大学
 12. 関本俊佑、…南英俊、…門脇和男、高温超伝導テラヘルツ波発振素子の新規構造による高出力化への試み、日本物理学会第 68 回年次大会、2013-3-26~29、広島大学
 13. C. Watanabe, H. Minami, …K. Kadowaki, Simultaneous observation of temperature distribution and THz emitting spectra of Bi2212 THz devices, American Physical Society March Meeting 2013, 2013-3-18~22, Baltimore, USA
 14. M. Tsujimoto, …H. Minami, K. Kadowaki, Tunable THz radiation from intrinsic Josephson junctions in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ in a localized phase rotating mode, American Physical Society March Meeting 2013, 2013-3-18~22, Baltimore, USA
 15. T. M. Benseman, … K. Kadowaki, H. Minami, Direct imaging of hot spots in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+}$ mesa terahertz sources, American Physical Society March Meeting 2013, 2013-3-18~22, Baltimore, USA
 16. C. Watanabe, …H. Minami, …K. Kadowaki, Synchronized operation and heating effect of series-connected superconducting THz emitting devices, International Symposium on Frontiers in THz Technology (FTT 2012), 2012-11-27~29, Nara, Japan
 17. S. Sekimoto, …H. Minami, …K. Kadowaki, A superconducting THz emitter with a modified mesa structure for high power generation, International Symposium on Frontiers in THz Technology (FTT 2012), 2012-11-27~29, Nara, Japan
 18. 渡辺千春、南英俊、…門脇和男、Bi2212 メサ型テラヘルツデバイスにおける温度分布、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012-9-18~21、横浜国立大学
 19. 辻本学、…南英俊、門脇和男、Bi2212 固有ジョセフソン接合系における THz 発振の広帯域可変周波数特性、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012-9-18~21、横浜国立大学
 20. 南英俊、…門脇和男、Bi2212 メサ型テラヘルツ発振デバイスにおける温度分布の顕微観察、第 73 回応用物理学会秋季学術講演会、2012-9-11~14、愛媛大学
 21. 渡辺千春、…南英俊、…門脇和男、高温超伝導体テラヘルツ波発振素子のアレイ化、第 73 回応用物理学会秋季学術講演会、2012-9-11~14、愛媛大学
- [産業財産権]
○出願状況 (計 1 件)
- ① 名称: 試料透過光検出方法および試料透過光検出装置
発明者: 南英俊、辻本学、門脇和男

権利者：国立大学法人 筑波大学
種類：特許
番号：特願 2013-029429
出願年月日：2013年2月18日
国内外の別：国内

○取得状況（計3件）

- ① 名称：指向性を有するテラヘルツ帯域電磁波発振装置
発明者：門脇和男、掛谷一弘、南英俊、山本卓、山口勇人
権利者：国立大学法人 筑波大学
種類：特許
番号：第 5445894 号
取得年月日：2014年1月10日
国内外の別：国内
- ② 名称：高次調波を利用するテラヘルツ帯域電磁波発振装置
発明者：門脇和男、掛谷一弘、南英俊、山本卓、山口勇人
権利者：国立大学法人 筑波大学
種類：特許
番号：第 5229876 号
取得年月日：2013年3月29日
国内外の別：国内
- ③ 名称：テラヘルツ帯電磁波発振装置及びその製造方法
発明者：門脇和男、掛谷一弘、南英俊
権利者：国立大学法人 筑波大学
種類：特許
番号：第 5229859 号
取得年月日：2013年3月29日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南 英俊 (MINAMI, Hidetoshi)
筑波大学・数理物質系・講師
研究者番号： 00190702

(2) 研究分担者

門脇 和男 (KADOWAKI, Kazuo)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号： 00272170