

テラヘルツ分光スペクトルから何が分かるか： 広帯域化で広がるアプリケーション



特 集

大塚電子株式会社 新分野研究室
室長 北岸 恵子

はじめに

本日はアプリケーションデータを見ていただきながら、テラヘルツ分光でどんなことができそうなのかについて話します。テラヘルツ波は電波と光の間の領域で、当社のホームページにもその関連の話題をやさしく分かりやすいように連載していますので、ご覧いただきたいと思います。

テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) と
TR-1000

まず、当社で開発した透過型テラヘルツ時間領域分光器「TR-1000」について説明させていただきます。本体の大きさは400mm(幅)×540mm(奥行)×390mm(高さ)で、重さは37.9kgです。本体には、レーザーヘッド、テラヘルツ光源等が備わっていて、そのほか各種コントローラとコンピューターで構成されます。パルスレーザーから射出された光の一部(ポンプ光)がエミッターに当たり、テラヘルツ光が出ます。分けられた残りの光(プローブ光)が検出器であるアンテナユニットに入り、その逆側から入ってくるテラヘルツ信号を検知します。プローブ光路上にある遅延ステージが下がることによって、プローブ光がアンテナユニットに入るタイミングをずらして、テラヘルツパルスの時間経過を検知します。

この装置の特徴の1つとして、ファイバーレーザーから射出される二波長(1560nmと780nm)を利用して、広域帯化を図っています。テラヘルツ光路上のミラーを動かすことによって、780nmを一次光源波長とした低温成長ガリウム砒素薄膜(LT-GaAs)からのテラヘルツパルス、あるいは1560nmを一次光源波長としたDAST結晶からのテラヘルツパルスのいずれかを選択します。検出部は共通です。使用しているフェムト秒パルスレーザーは元光が1560nmで、二次高調波として同期の取れた780nmパルスを出していますので、両方を有効利用しています。装置の性能を示すために、サンプルなしで、

10回繰り返して測定したテラヘルツパルス波形を重ねてみると、ほとんどずれていません。DAST結晶からのテラヘルツパルスの半値幅は150フェムト秒くらいしかありませんが、それでもほとんど重なり、装置が安定して動作していることがわかります。

THz-TDSのデータから何が分かるか

データから何がわかるかについて、話します。テラヘルツパルスの時間波形(X軸:時間)をフーリエ変換するとフーリエスペクトル(X軸:周波数)が出てきます。ここでタイムドメインからフリークエンスドメインに次元が換わるわけです。元がパルスの時間波形ですから、フーリエスペクトルは振幅強度と位相差の両方が算出されます。振幅強度スペクトルだけの利用でも、通常の分光のように透過スペクトルと吸収スペクトルが求められます。テラヘルツの場合は、表面での反射などがあり、吸収スペクトルより透過スペクトルの方がよい場合があります。マルトースを錠剤にして測った場合を例にとります。まず、サンプル、およびサンプルのないリファレンスについて、透過したテラヘルツパルスの

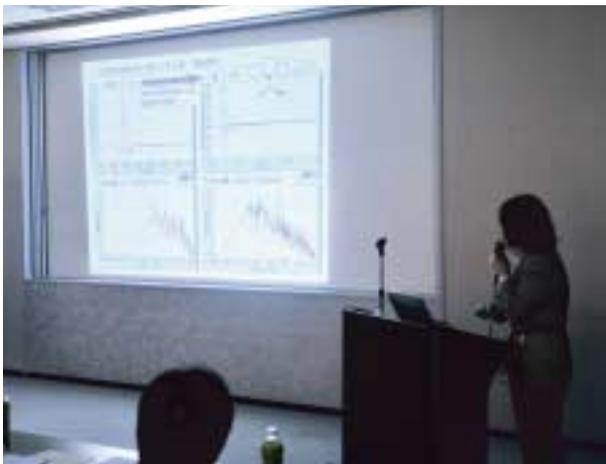


講師 北岸 恵子 氏

波形データが得られます。これをフーリエ変換することにより、サンプルとリファレンスの振幅強度スペクトル、位相差スペクトルが求められます。サンプルとリファレンスの振幅強度スペクトルの比から透過スペクトルが算出され、その逆数の対数を計算すると吸収スペクトルが出てきます。パーセント濃度オーダーでは、吸光度対濃度は直線に乗ります。透過(吸収)スペクトルのピーク位置については、理研のデータベースと比較してみてもほとんど一致しています。手法は違いますが、同じような値が出てくるということです。

サファイア板、セラミック板における複素屈折率・複素誘電率の算出

次にサファイア板の測定について説明します。マルチースのときと同様に時間波形をフーリエ変換した振幅強度スペクトルから透過スペクトルと吸収スペクトルが出ます。さらに、サファイア板の厚さを実測して、振幅強度スペクトル、位相差スペクトルを使って複素屈折率が計算されます。実部が屈折率、虚部が消衰係数です。複素屈折率から、複素誘電率が求められます。実部が誘電率、虚部が誘電損失です。セラミック板(アルミナ)についても、これらの測定と解析をしてみました。周波数領域スペクトルの波形がギザギザしているのは反射の影響です。時間波形の反射部分をカットしてフーリエ変換すると、ギザギザは抑えられます。



測定データからほかに何が解釈できるかという、反射を積極的に利用し、時間波形のピーク間隔に厚さを考慮して測定周波数域全体の屈折率が算出でき

ます。セラミック板では、2.9程度になっています。先ほどの振幅強度スペクトルのギザギザの間隔から屈折率を出すことも試みました。求められた屈折率は、周波数が増すにつれて少しずつ値が大きくなって先ほどの複素屈折率実部の計算結果とほとんど同じになります。

JFCCセラミック標準粉体での測定

セラミックスについて、板にする前の粉体のテラヘルツスペクトルを見てみよう、JFCCから出ている標準セラミック粉体を測定してみました。粉体を直接、中空のセルに入れて測っていますが、アルミナの場合ですと、単に増えていくだけです。炭化ケイ素では、特異的な吸収ピークが見られます。これらは小粒径の粉体ですから、粉体の粒子からの散乱等の影響はないものと思われます。DASTを用いて広周波数域で測定すると、特徴はよりはっきり見えてきます。

高抵抗シリコン基板の測定

話を板に戻します。高抵抗のシリコン基板で同様の測定をしてみました。時間波形データには、反射が見られます。反射による部分をカットして解析すると、屈折率が3.46程度です。1mmの板なのですが、消衰係数はゼロに近い0.001以下、誘電損失もほとんどゼロになります。高抵抗のシリコン基板は、テラヘルツ帯とより短波長での特性の差が少ない材料ではないかと思われます。

光学材料の特性

次はフッ化カルシウムです。これはFT-IRでよく使われている光学材料ですが、その測定データを見ますと、屈折率は2.7くらいになります。可視、紫外より高い値です。また、テラヘルツ帯での透過性が良いとはいえ、テラヘルツ分光での光学材料にはそれほど適していないのではないのでしょうか。分光測定をするにあたっては、その波長域(周波数域)で材料の評価をするというのが手順だと思います。可視域で光学材料としてよく用いられるBK7と合成石英を測定してみると、どちらも1mmの板ですが、光の通り方が違います。合成石英はテラヘルツ光をよく通しますが、BK7はあまり通しません。DAST結晶をテラヘルツ光源とした場合でも、同様

な傾向が見られます。BK7 と合成石英は可視の分光では同じように使っているわけですが、テラヘルツ帯ではBK7の使用は難しいこととなります。光学材料の特性を比較表(BK7、合成石英、フッ化カルシウム、サファイア、高抵抗シリコン基板)にしてみると、屈折率、消衰係数がかなり異なるものがあることがわかります。

ポリマー材料の測定

市販のポリマーフィルムやポリマーシートを測定してみました。高密度ポリエチレンシートは、あまり吸収がなく、屈折率 1.54 程度。やわらかい低密度ポリエチレンシートでは、少し消衰係数が高かったものの、大きな差はありません。テフロンの 0.08mm という薄いシートでは減衰が少なかったです。テラヘルツ域の全反射(ATR)測定でテフロンがプリズムに使われるのは、このようにテラヘルツ光の消衰が少ないからです。シリコンのフィルムやシートについても測定してみました。いずれも屈折率は 1.5 前後になっています。テラヘルツ帯ではポリマー材料が異なる特性を示すことがあり、注意が必要だと思えます。

私の方でそんなに多くの種類の試料を持っているわけではありませぬので、ぜひ皆さんの協力をいただきたいと思っています。もっといろいろなものを測って、これは使える、使えない、あるいはこれは他の周波数域と似ているとか違うとか、さらに情報交換を進めていけたらいいと考えています。

ペリレン誘導体の測定

有機EL材料として知られているペリレン誘導体の3種類、各4mgを中空セルに入れて測定しました。振幅スペクトルのピークの数や形状は似ていますが、位置や高さが全然違ってきます。これらに関しては、FT-IRで冷却ポロメータを使った測定も可能ですが、テラヘルツ分光では常温ですぐに測定できる点が優れています。ピークの帰属については今後の課題となってくると思えます。

液体の測定

液体は測ることができるのかという問い合わせがあり、光路長の短い液体用セルをつくりました。光路長が短いのは、水のテラヘルツ領域での吸収がき

わめて高いためです。水、メタノール、エタノール、プロパノール、トルエンについて、2 THzでの複素屈折率と複素誘電率を出して比較すると、屈折率、消衰係数、誘電率、誘電損失のすべてにおいて水が大きな値を示します。水以外のものは屈折率 1.5 程度、消衰係数は炭素差が長くなるに連れて減っていき、トルエンのような非極性溶媒はほとんど減衰しない状況です。複素誘電率の虚部については、さきほどの複素屈折率の実部と虚部との積に比例した値になります。屈折率が高いのはゆっくり光が通るといふことになり、消衰係数が高いのは光が減衰するという事です。ゆっくり通って減衰するわけですから、水の誘電損失はきわめて大きくなります。水の中に何か溶けている状況を測るのは、非常に難しいです。なぜかといえば、水は少量であっても、ゆっくり光が通過して、たくさん光を吸収してしまうから、多少ほかのものが混じっていたとしても見えにくいのです。水溶液の測定は、テラヘルツ帯では非常に難しいということをご承知いただきたいと思えます。



イオン液体の測定

最近注目されているイオン液体についても測定してみました。時間波形のデータを見ると、セルの反射が出てくるので、反射のある所は部分的にカットしています。今回測定したイオン液体では、サンプル間に大きな差はなく、屈折率が 1.5 前後、消衰係数が 1.4 程度になります。複素誘電率も大体一定していて、分子量が小さいほうが高く、大きいほうが低く、おそらく分子量の補正してやればほぼ一定に

なると思います。

医薬品・食品分野のテラヘルツ分光

医薬品や食品分野のサンプルは錠剤形成して測定することが広く行われます。複素屈折率の評価はあまりされず、指紋スペクトルと呼ばれる個々の化合物に特徴的な吸収スペクトルによる定性分析が主です。糖類を何種類か、甘味料を中心に測ると、それぞれに特有の吸収スペクトルピークが見られます。LT-GaAs のデータに比べて、DAST 結晶を用いる方がより高周波数域までピークが見られます。アミノ酸の光学異性体の測定で、D 体とL 体はほとんど同じ吸収スペクトルを示します。D 体とL 体が等量混合したラセミ体では、両者が交互に並ぶため、片方だけ存在する場合とは異なる分子間相互作用が形成され、D 体、あるいはL 体のみとは違う所にピークが現れます。



次に薬の中に入っているような有機酸を測ってみました。サルチル酸、アスコルビン酸、コハク酸ですが、これもそれぞれ違う吸収スペクトルを示しています。正しく測定できているかを確認するために理研のデータと比較してみました。そうすると1.08THz のピーク以外は、4THz くらいまでよく一致しています。LT-GaAs のみを用いたTHz-TDS では2THz 程度までですから、DAST 結晶をテラヘルツ光源にすることにより、広い周波数域でよく一致していることとなります。

結晶多形についてですが、私たちは薬品そのものをそんなに知っているわけでないので、簡単に手に入るものとしてクエン酸の無水物、一水和物、三Na二水和物について測定してみますと、やはり明らかに違うことが分かりました。また、カルバマゼピン、スルファチアゾールの結晶多形についても、異なる吸収スペクトルを示しました。

まとめ

当社は、Erドープ・ファイバーレーザーを1次光源として、LT-GaAs、DAST の2種類のテラヘルツ光源を搭載したコンパクトなテラヘルツ時間領域分光システムを開発しました。錠剤、固体、液体、フィルムなどの測定、解析を通じてTHz-TDS の長所や短所について検討を行っています。デモも行っています。私たちとしても幅広いサンプルの測定をしたいと思っておりますので、気軽に声をかけて頂きたいと思います。