

Spectroscopy using terahertz quantum cascade laser 「テラヘルツ量子カスケードレーザーを用いた分光計測」

1. イントロダクション

近年、量子カスケードレーザー (QCL) の開発が進み、それに対する応用研究が盛んに行われている。QCLの特徴としては、半導体中のバンド構造の制御によって、中赤外からテラヘルツ (THz) 領域の広い範囲で任意の周波数を発振可能で、小型、高出力、室温動作可能といった利点がある。そのことから、ガス分光用光源やイメージング用光源として注目されている[1]。

この理由として、THz 領域では様々な物質が固有の透過、吸収特性を示すことが挙げられる。そしてこのような物質の透過、吸収スペクトルを測定することで、物質の同定など様々な応用が期待されている。しかし従来、THz-QCL はチューニングが出来ず、THz 波を直接検出できる検出器も不足していた。しかしながら近年、THz 技術の発達により THz-QCL のチューニング範囲が拡大し、THz 帯に対応した検出器も開発されてきている。

本稿では、THz-QCL を用いた分光計測に関する論文を紹介する。THz-QCL を分光計測の光源として用いることで、シングルで高分解能な分光計測が可能になり、今後もさらに研究が進んでいく分野ではないかと考える。

2. High-resolution heterodyne spectroscopy using a tunable quantum cascade laser around 3.5 THz [2]

2.1. イントロダクション

近年、THz 周波数範囲での天体観測や大気リモートセンシングの需要が高まってきており、高分解能なヘテロダイン分光計を開発した。この分光計は、局部発振器として 2.9THz の THz-QCL を用いて、ミキサーとして NbN ホットエレクトロンボロメーター (HEB) を使用している[3]。

しかし前回までの実験ではいくつかの問題点があり、十分ではなかった。その一つとして、以前使用していた THz-QCL は発振周波数の制御が出来なかった。チューニングが出来ると、より多くの分子線を対象にでき、未知のスペクトル線を知ることが出来るため分光器のアプリケーションとして非常に良い。また以前は、液体水素の冷却装置を使用していた。しかし比較的高いレーザーの DC 電力消費が原因で、気球や宇宙ミッションのための深刻な障害となる。したがって、液体寒剤のないクーラーが望ましい。しかし、乾式クーラーは機械的振動が課題となっている。

本稿では、局部発振器として 3.5THz-QCL を用いて高分解能なヘテロダイン分子分光計実験を行った。このヘテロダイン分子分光計は、以前のものとは比べて、3つの違いがある。1つ目は、チューナブルな QCL を用いている点である。2つ目は、QCL を動作させるためにパルス管冷却装置を用いている点である。3つ目は、3.5THz でのメタノールの分子線を確認した点である。

2.2. 実験装置

図 2.2 に、実験装置を示す。THz-QCL はバイアス電圧を 13.9 ~14.9 V に変化させることによって、3450.8~3452.0 GHz のシングルモードで放射する。また温度 12 K, DC 電力 3 W において、最大 0.8 mW を達成した。検出器には、1.6~5.3 THz まで感度がある NbN-HEB ミキサーを結合したスパイラルアンテナを使用した。

THz-QCL は安定化制御無しで発振している。また、信号源はガスセルと黒体放射の組み合わせとなっている。ガスセルからのメタノールの放射はビームスプリッターによって THz-QCL のビームと合わされ、HEB ミキサーに入射される。そしてミキサーで IF 信号へダウンコンバートされる。そして IF 信号は、帯域 0.5 ~12 GHz の低ノイズアンプによって増幅される。その後室温環境で増幅され、1.5 GHz の幅のローパスフィルターを通過して検出される。

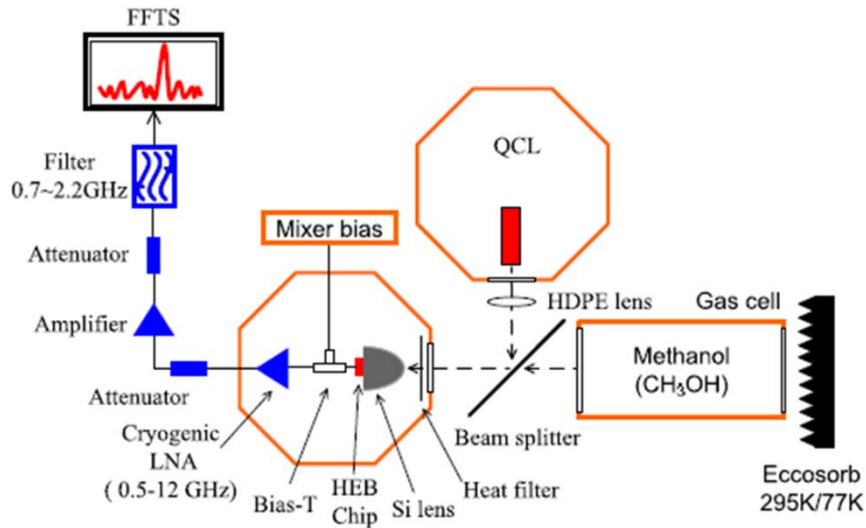


図 2.2 実験装置

2.3. 実験結果

図 2.3.1 は局部発振器の周波数近傍で算出されたメタノールの放射スペクトルを示す。ガス圧力は 1 mbar で、温度は 300 K であった。赤矢印は局部発振器のチューニング範囲を示しており、LSB と USB は 0 ~ 1.5 GHz のローパスフィルターを使用した時の FFTS の検出帯域に対応している。

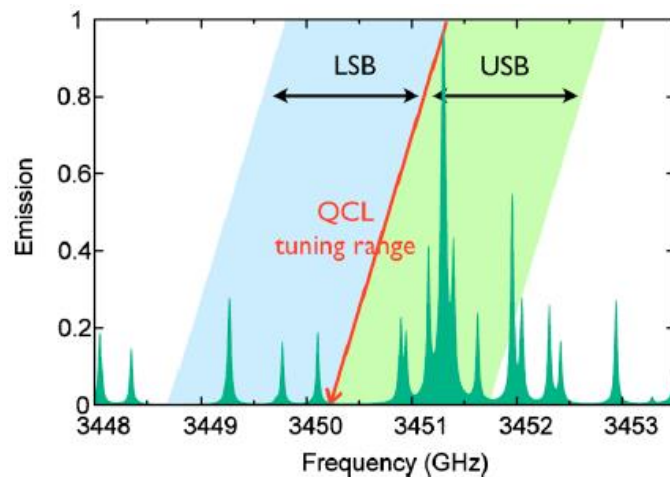


図 2.3.1 算出されたメタノールの放射スペクトル

図 2.3.2 に、3.5 THz での測定結果とシミュレーションによって算出されたメタノールのスペクトル比較を示す。0.67 mbar の低圧の場合、良く一致した結果が得られている。しかし 1.4 mbar の高圧の場合、実験結果と理論値の間に強度の誤差がみられた。この誤差は、ガスセルからの放射が原因となる HEB ミキサの動作点のシフトによって引き起こされた。なぜなら高圧の場合、メタノール分子からの放射量は比較的高くなるからである。また、測定されたガス圧力とシミュレーションでの値の違いは、ガス圧力校正の不正確さが原因である。さらに、圧力拮がり係数は 14.8 MHz/mbar ($0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) となり、この係数は周波数によって大きく変化することを示唆している。

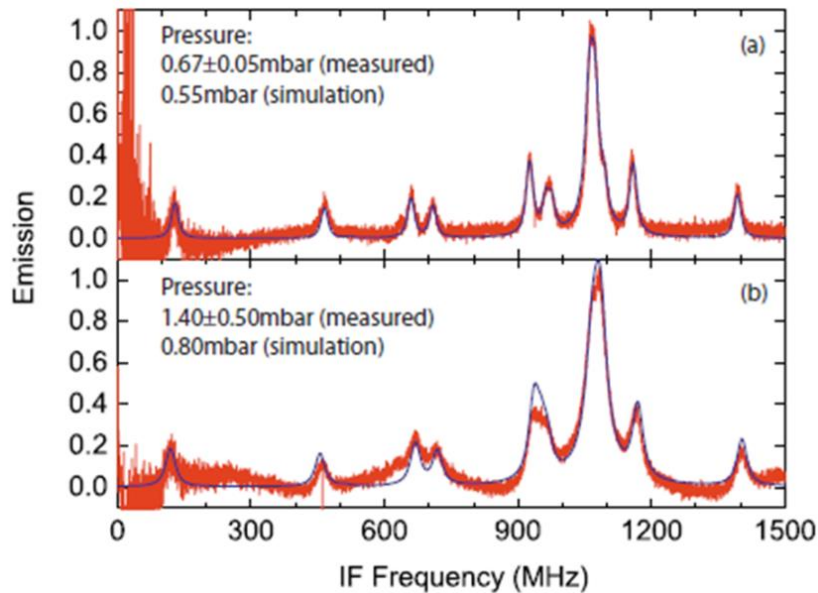


図 2.3.2 メタノールのスペクトル比較

図 2.3.3 に、THz-QCL のバイアス電圧を変化させることによって発振周波数を変化させた時の、いくつかのメタノールスペクトルを示す。バイアス電圧を上げると THz-QCL の周波数が減少し、3451.2988 GHz での強いメタノールの放射が LSB の 13 MHz から USB の 1064 MHz へ変化した。

また 1 GHz のチューニング範囲内で、測定値と理論値の比較を行った。すると全体の周波数範囲で良く一致していた。そこで次にフィッティングを行い、発振周波数を導出した。

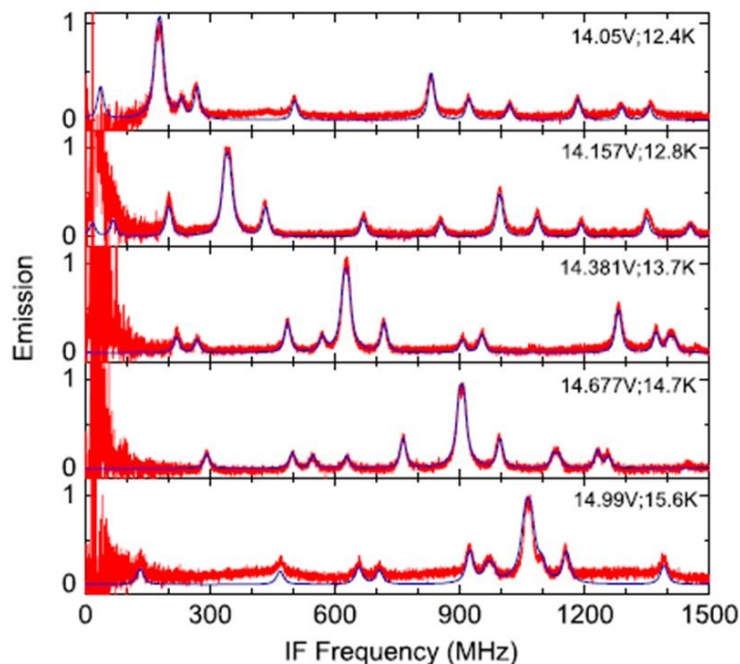


図 2.3.3 THz-QCL をチューニングした時の放射スペクトル

今回の実験で測定された分子スペクトルは文献値とよく一致していたため、THz-QCL のシングルモード放射の動作範囲を確認した。その結果を図 2.3.4 に示す。まず温度を変化させることのみによってチューニング範囲を測定した。結果を図 2.3.4 の挿入図に示す。温度 13.2~17.6 K の変化によって、150 MHz 発振周波数が変化した。ここから、温度同調係数は 33 MHz/K と分かった。そして熱的効果を差し引いた後、同じように電気同調効率は 859 MHz/V であった。

最後に、本実験でのメタノールスペクトルの最小線幅は圧力 0.43 mbar において 11 MHz であった。

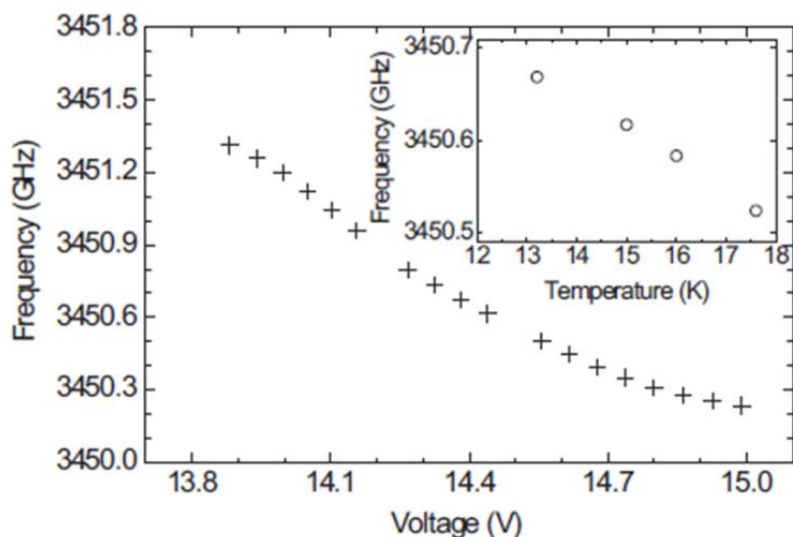


図 2.3.4 THz-QCL のチューニング特性

2.4. まとめ

結論として、我々は、3.5THz-QCL を局部発振器として使用した調整可能な高分解能なヘテロダイン分光計を実証した。さらにヘテロダイン分光測定において、バイアス電圧の調節により 1 GHz の周波数チューニングを達成した。周波数チューニング範囲内で測定されたスペクトルは、理論的なシミュレーションとよく一致していた。したがって、それをフィッティングすることにより、正確に発振周波数を導出した。チューニング範囲はまだ小さいが、THz-QCL のチューニング範囲は拡大すると考えている。

3. Multi-channel terahertz grating spectrometer with quantum-cascade laser and microbolometer array [4]

3.1. イントロダクション

多くの物理現象はテラヘルツ周波数に存在している。例として、分子の回転遷移や固体のフォノンスペクトル、超伝導体のエネルギーギャップなどがある。このことから、爆発物の検知や環境計測、生物医学の分野での応用が盛んに行われている[5]。ここで、可視と赤外領域において広帯域回折格子分光法が使われていた。この方法にマルチピクセル検出器を用いると広いスペクトル範囲の同時計測が可能になる。

THz-QCL はレーザーベースの吸収分光法のための魅力的な放射源である。その理由は3つあり、1つ目はQCLの放射周波数は狭いため高分解能な分光が可能な点である。また2つ目は、パワーが高出力(数十 mW)な点で、3つ目は、広い利得媒質である。

本稿では、マルチモード放射の THz-QCL を用いた THz 分光計について報告する。各モードはモノクロメーターによって分離され、マイクロボロメーターアレイ上に結像される。

3.2. 実験装置

実験装置を図 3.2.1 に示す。主な装置は、THz-QCL、27 cm のガスセル、回折格子モノクロメーターと赤外線カメラである。THz-QCL はコンパクトな空冷式で、ビームはポリメチルペンテンのレンズによって集光される。ガスセルはレンズとモノクロメーターの間にあり、厚さ 1 mm の高密度ポリエチレンを窓材として使っている。セル内の圧力は、キャパシタンスマネーターで測定される。この装置のスペクトル分解能は約 10 GHz である。カメラは 640×480 ピクセルで、ゲルマニウムレンズとマイクロボロメーターで構成されている。カメラのフレームレートは 50 Hz で、8 ms と 12 ms のデータ積算時間によって決定される。

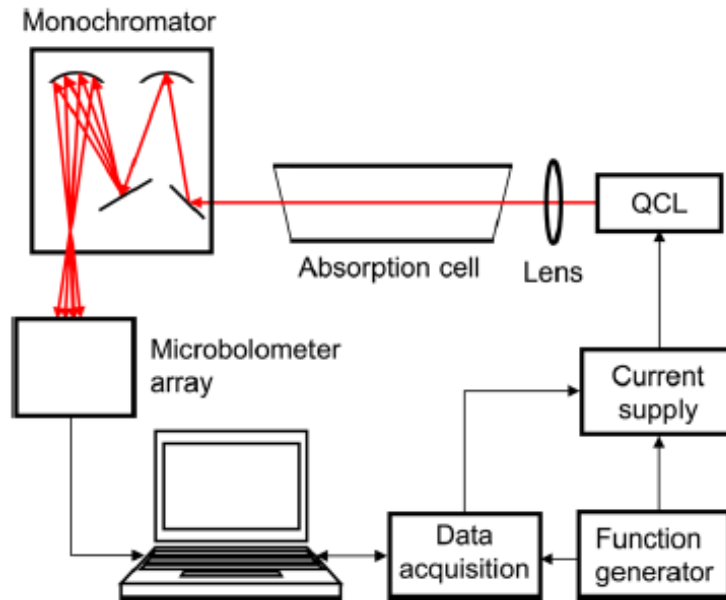


図 3.2.1 実験装置

図 3.2.2 に、マイクロボロメーターアレイを用いて測定された THz-QCL の放射スペクトルを示す。駆動電流と温度を変化させており、合計で約 31 GHz ごとに分けられた 4 つの縦モードが検出されている。周波数較正はゴーレイセル検出器とモノクロメーターの標準モードで行った。各モードのパワーは駆動電流と温度に依存する。駆動電流 450 mA において、パワーは約 0.1 mW、550 mA と 650 mA では約 0.3 mW であった。

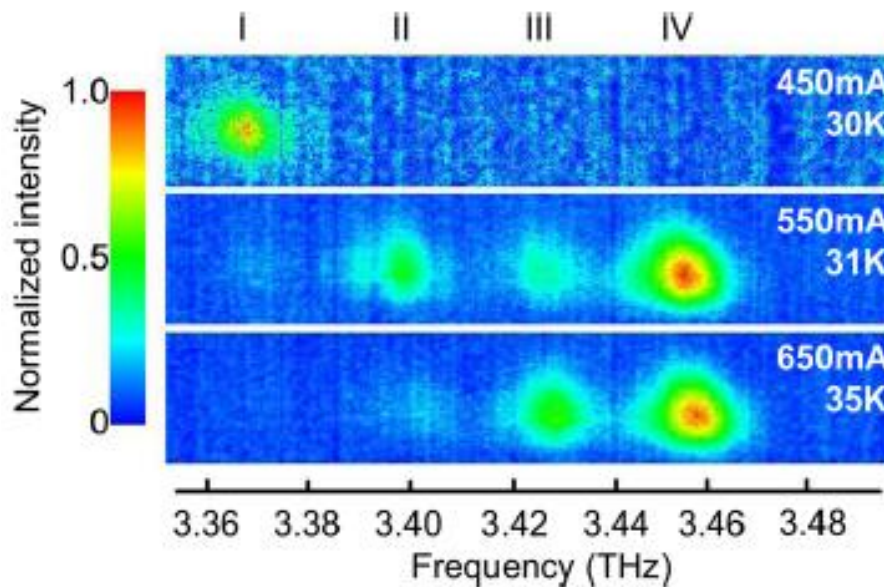


図 3.2.2 THz-QCL の放射スペクトル

3.3. 実験結果

この実験装置の分光能力を評価するために、ガスセルにメタノール (CH_3OH) を圧力 1 hPa で満たした。この圧力で吸収線の半値幅 (FWHM) は約 25 MHz である。またロックインアンプの積算時間は 0.65 mA の電流ステップにつき 500 ms であった。このロックインアンプは Labview プログラムが使われた。各モードの信号はソフトウェアによって積算され、各モード別々かつ同時にロックインアンプ増幅されて検出された。実験結果を図 3.3.1 に示す。各モードのスペクトル範囲において、メタノールの吸収線が少なくとも 2 つは存在している。すべての吸収線には SNR が与えられ、ノイズはマイクロボロメーターによって制限される。また SNR は吸収強度に依存する。レーザーパワーの影響を見積もるため、各モードの最も良い SNR をもつ線を調べた。するとこれらの線は、ほとんど同じ吸収強度を持っていた。したがって、モード III の低い SNR は比較的小さいレーザーパワーによって引き起こされたと考えた。

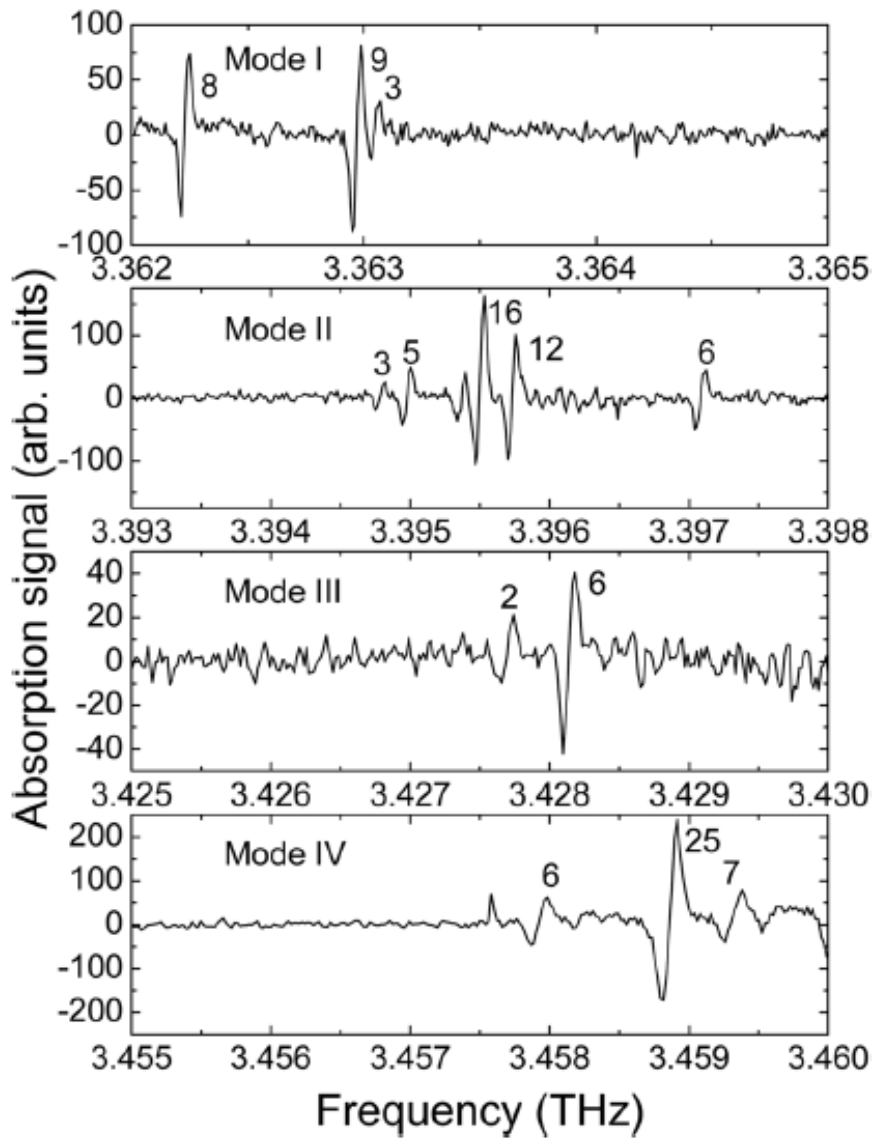


図 3.3.1 メタノールの分光結果

また、周波数校正をメタノール吸収線のデータを用いて行った。図 3.3.2 に 4 つのモードでの周波数チューニング結果を示す。それは 12~31 MHz/mA の間で変化する。各モードにつき吸収線の数が限られているため、図で用いている線形フィッティングは簡単な見積りである。チューニング特性は温度と電流変化によって起きる有効屈折率の変化によって引き起こされる。測定された吸収線の半値幅は 3.363 THz の低周波数では約 30 MHz で、3.459 THz の高周波数では約 100 MHz の間で変動する。1 hPa において、メタノールの回転遷移の線幅は圧力拡がりに支配され約 25 MHz である。また、メタノールのドップラー広がり 300 K で 5.5 MHz である。その他の要因としては周波数変調によって 3.363 THz で約 20 MHz、約 8 MHz の周波数スキャンのステップがある。3.459 THz では、これらの値はそれぞれ約 53 MHz、約 20 MHz となる。

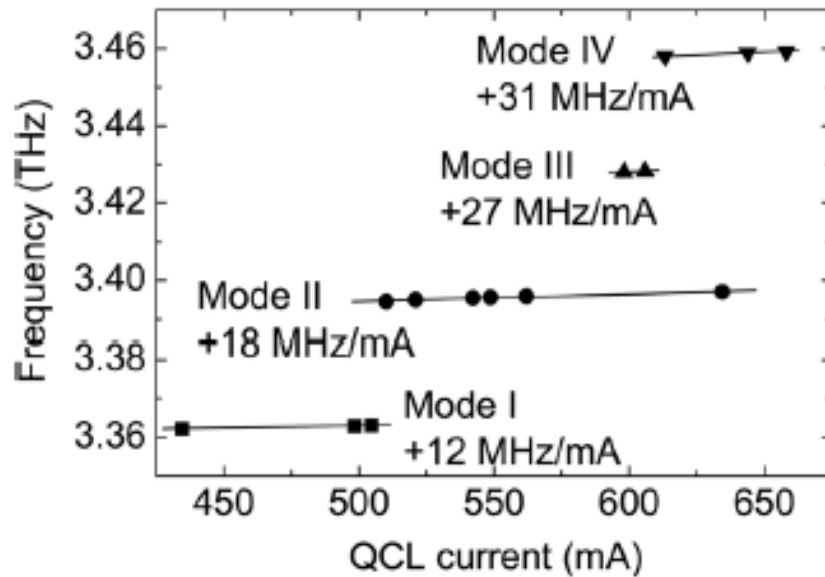


図 3.3.2 放射モードの周波数チューニング結果

3.4. まとめ

本稿では, THz-QCL を用いて可動部の無い広帯域テラヘルツ分光装置を実証した. しかしいくつかの改良点が考えられる. 1つ目は, より高感度な検出器アレイを使用することで SNR を改善できる点である. また 2つ目は, 絶対周波数精度は FTS で測定したメタノールのスペクトルによって制限されるため, より精度の高いデータを使うことで精度を大幅に向上させることが出来るという点である.

4. Frequency-Comb-Assisted Terahertz Quantum Cascade Laser Spectroscopy [6]

4.1. イントロダクション

近年 THz-QCL は, キーアプリケーションとして盛んに研究が進められている. またそれと平行して, 周波数コムシンセサイザーも THz 周波数の高分解能測定のためのツールとして研究されている[7].

THz の範囲では, 単純な分子の回転遷移はドップラー制限と自然線幅を持ち, それぞれ数百 kHz と数 Hz の狭さである. その結果, 低圧やコールドガスサンプルでの分光に周波数を高精度に調整できる狭線幅放射光源を用いることで挑戦することができる.

THz-QCL は比較的ハイパワーであり, 100 Hz 程度の狭い線幅と高いスペクトル純度を持っているため, THz 計測の理想的な光源である. また THz-FCS を使うことで, QCL の周波数変動を量子限界まで減少するだけでなく, 絶対放射周波数を制御できる. THz-QCL と近赤外のレーザーをモード同期した例は多く報告されている[8].

本稿でも, THz-QCL と THz-FCS をロックすることによって高分解能でチューニング可能なガス分光計測を行っている.

4.2. 実験装置

実験装置を図 4.2 に示す. 用いた THz-QCL は, 液体ヘリウムで 47.5 K に冷却され 2.5 THz の CW-THz 波を放射する. この時, THz-QCL に与える電流は 430 mA で出力パワーは ~1 mW である. またチタンサファイアレーザーを用いて THz コムを発生させている. 繰り返し周波数は 77.5 MHz で, この 2 つを用いて THz-QCL の位相同期を行っている. さらに分光計測を行うガスセルの長さは 10 cm で, 本実験ではメタノールガスの計測を行った.

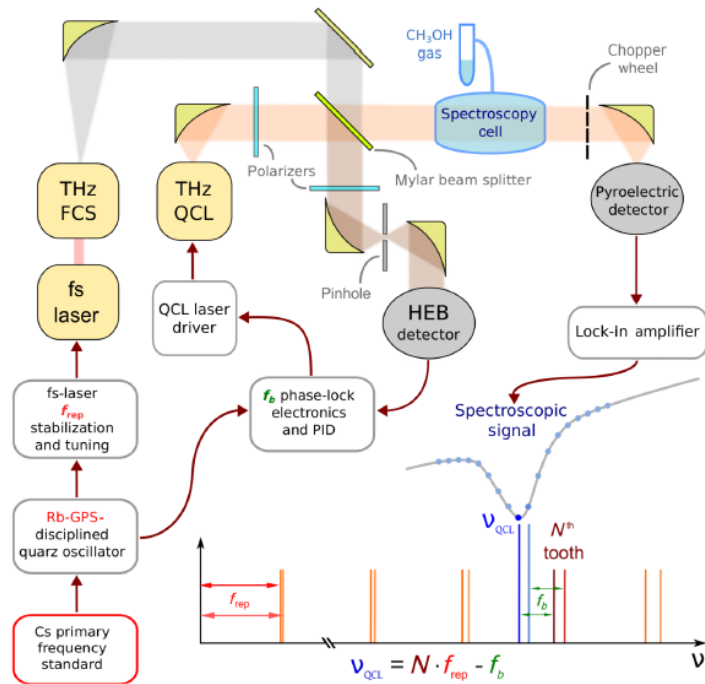


図 4.2 実験装置

4.3. 実験結果

図 4.3.1 にチタンサファイアレーザーの繰り返し周波数をスイープした時の実験結果を示す。メタノールの吸収線を横切るように THz-QCL をチューニングしており、1 Hz ステップで 5 kHz 繰り返し周波数を変化させた。これは THz-QCL においては、33 kHz ステップで 170 MHz の変化量に相当する。

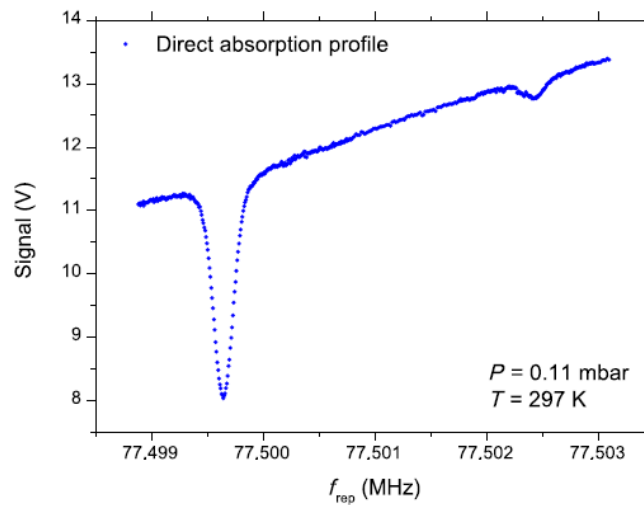


図 4.3.1 繰り返し周波数のチューニングによって測定されたスペクトル信号

図 4.3.2 (a) に、測定プロットをフォークト関数を用いてフィッティングした結果を示す。また下には残差プロットが示されている。この残差プロットがほぼ平行であるため、フィッティング曲線と測定されたプロットが良く一致していることが分かる。さらに 200 よりも高い SNR が示されている。また、SNR と線幅によってフィッティングした時の中心周波数のエラーが取得される。それは 30 ~40 kHz の範囲であった。

中心周波数の圧力における線形依存性を図 4.3.2 (b) に示す。約 240 kHz/mbar の圧力シフトが測定され、圧力 0 での中心絶対周波数は $\nu_{QCL} = 2553830.766(10)$ MHz であった。この線形フィットで与えられる約 10 kHz の誤差は、 4×10^9 の不確かさに対応しており、これは THz コムの精度より 2 ケタ悪くなっている。しかし周波数安定性を持つ THz コムと mW レベルのパワーを持つ THz-QCL を使用することで、これまでになかった精度を達成した (図 4.3.3)。

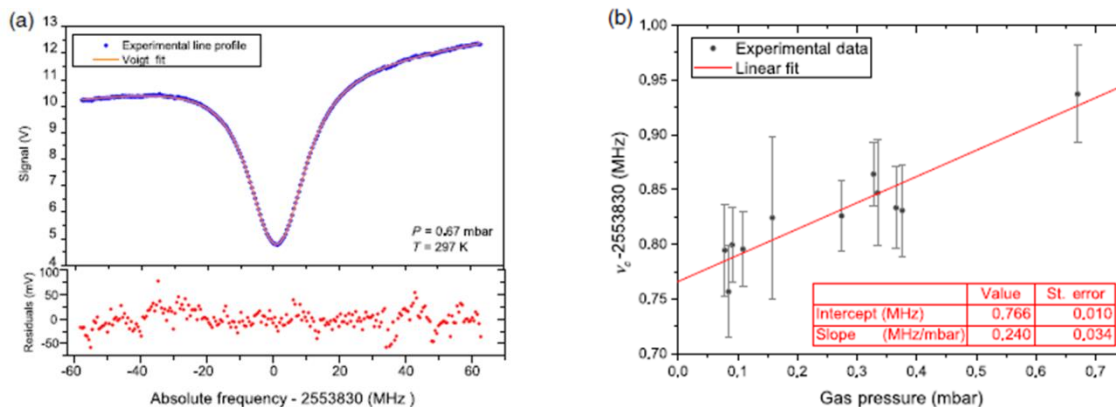


図 4.3.2 (a) フォークト関数でのフィッティング結果 (b) ガス圧力における中心周波数依存

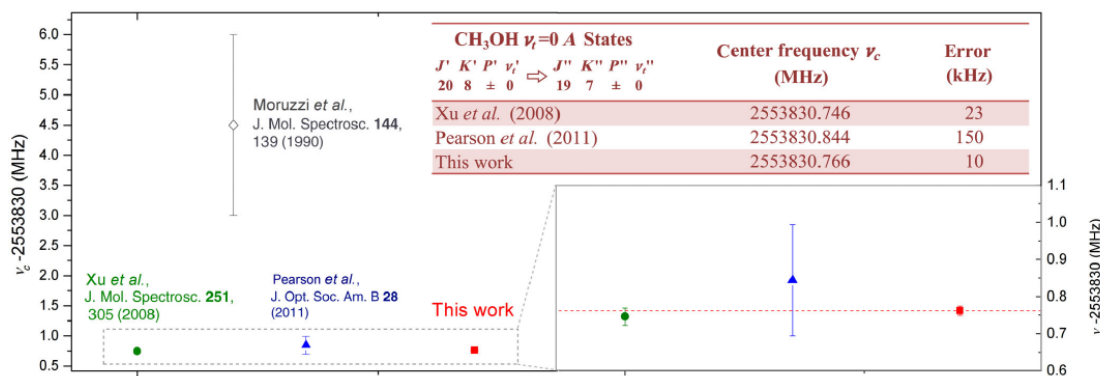


図 4.3.3 分光計測結果の比較

4.4. まとめ

今回の実験で、これまでで最も高精度な分光結果が得られた。この要因として、光源のパワーがμWからmWに3ケタ向上したことによって、高いSNRを達成したことが挙げられる。しかし、さらにTHzコム発生効率を向上するために、ホットエレクトロンボロメーターの代わりにショットキーバリアダイオードやグラフェントランジスタを使うことが出来る。そのような改良を加えていくことで最終的には、THzベースの天文学や高精度ガスセンシング、低温分子物理学など異なる分野の新しい道を開き、急速に開発中の最新技術が巨大なTHzギャップを埋めていくだろう。

5. 結言

今回の雑誌会では、THz-QCL を用いた分光計測というテーマで論文を紹介した。1 つ目の論文では、チューナブルな THz-QCL と HEB を用いて、1 GHz のチューニング範囲でメタノールの分光計測を行っている。これにより、実用的なヘテロダイナ分光計のアプリケーションとして応用が期待されている。2 つ目の論文では、THz-QCL を用いて広帯域な分光計測を行っている。こちらは改良を加えることで実用的な分光装置になると考えられている。さらに3 つ目の論文では、THz-QCL と THz コムのビート信号を制御に用いることでチューニング可能な分光計測を行っている。そして最終的な精度は、今までで最高の結果を示した。

全体を通して THz-QCL は分光計測用の光源として非常に期待されている。今後、THz-QCL のチューニング範囲の拡大やハイパワー化が進むとさらに高精度で広範囲の分光計測が可能になるだろう。

参考文献

- [1] A. A. Danylov, T. M. Goyette, J. Waldman, M. J. Coulombe, A. J. Gatesman, R. H. Giles, X. Qian, N. Chandrayan, S. Vangala, K. Termko, W. D. Goodhue and W. E. Nixon, OPTICS EXPRESS, **18**, 16264-16272 (2010).
- [2] Y. Ren, J. N. Hovenier, R. Higgins, J. R. Gao, T. M. Klapwijk, S. C. Shi, B. Klein, T.-Y. Kao, Q. Hu, and J. L. Reno, APPLIED PHYSICS LETTERS, **98**, 231109 (2011).

- [3] Y. Ren, J. N. Hovenier, R. Higgins, J. R. Gao, T. M. Klapwijk, S. C. Shi, A. Bell, B. Klein, B. S. Williams, S. Kumar, Q. Hu, and J. L. Reno, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **97**, 161105 (2010).
- [4] R. Eichholz, H. Richter, S. G. Pavlov, M. Wienold, L. Schrottke, R. Hey, H. T. Grahn, and H.-W. Hubers, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **99**, 141112 (2011).
- [5] R. M. Woodward, B. E. Cole, V. P. Walker, R. J. Pye, D. D. Arnone, E. H. Linfield, and M. Pepper, *PHYSICS IN MEDICINE AND BIOLOGY*, **47**, 3853 (2002).
- [6] S. Bartalini, L. Consolino, P. Cancio, and P. De Natale, *PHYSICAL REVIEW X* **4**, 021006 (2014).
- [7] S. Barbieri, P. Gellie, G. Santarelli, L. Ding, W. Maineult, C. Sirtori, R. Colombelli, H. E. Beere, and D. A. Ritchie, *NATURE PHOTONICS*, **4**, 636 (2010).
- [8] M. Ravaro, C. Manquest, C. Sirtori, S. Barbieri, G. Santarelli, K. Blary, J.-F. Lampin, S. P. Khanna, and E. H. Linfield, *OPTICS LETTERS*, **36**, 3969 (2011).