

研究助成報告書（中間・終了） No.1

整理番号	-J-	報告者氏名	南 康夫
------	-----	-------	------

研究課題名

テラヘルツ波を用いたピコ秒間のイオン電流の発現とその制御法に関する開発

<代表研究者> 機関名：徳島大学 職名：特任准教授 氏名：南 康夫

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

超イオン伝導体中では可動イオンがポテンシャル障壁によりトラップされているが、一定以上の電圧の印加により可動イオンはポテンシャル障壁を乗り越え、ホッピングしながら移動し電流となる。本研究では、テラヘルツ波の照射により可動イオンの運動を制御し、さらにそれをマクロな電流として取り出すことを目的とした。室温でマクロな電流として取り出すことができれば、次世代の二次電池として期待されている超イオン伝導体のキャリアダイナミクスを調べることができ、実用化へ近付く。また、これまでに実現してきた高強度テラヘルツ波による物質の状態変化は、主に原子の振動する様子が変わったというものや半導体中の電子が励起されたというものが大半であり、本研究の目指す、原子・イオンの運動モード自体が変化する様子、つまり、イオンを操作したというものは皆無と言ってよく、学術的にも興味深い。

本研究では、ストイキオメトリック Na・ β -アルミナの多結晶を合成し研究対象とした。Na・ β -アルミナの可動イオンは Na イオンであり、一定以上の電場印加により c 軸に垂直なスピネル層の間隙を Na イオンが移動して電流となることが知られている。

テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) により、超イオン伝導体 Na・ β -アルミナの透過スペクトル計測を行ったところ、テラヘルツ波の強度によって吸収スペクトルが変化することを見出した。この原因是、テラヘルツ波の強度によって可動イオン (Na イオン) の運動のモードが変化するためであり、弱いテラヘルツ波の照射下では可動イオンが振動しているのに対して、高強度テラヘルツ波の照射下では可動イオンが移動していると考えられる。

テラヘルツ波照射による可動イオンの移動をより直接的に観測すべく、テラヘルツ照射によって励起されたイオン運動によって生じる電流を計測した。測定結果により、照射したテラヘルツ波電場の極値の絶対値が 50 kV/cm より大きい場合に電流が誘起されていることがわかった。また、テラヘルツ波の極性に応じて誘起される電流の値が正負の値をとること、つまり、テラヘルツ波の偏光極性に対応してイオンが正負方向へ移動することがわかった。この電流計測結果から、可動イオンの運動・移動を照射するテラヘルツ波の強度、偏光、極性、照射回数で制御できると考えられる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

ポスター

Y. Minami, B. Ofori-Okai, P. Sivarajah, I. Katayama, J. Takeda, and T. Suemoto, "Ionic Current in Superionic Conductor Na⁺ Beta-Alumina Induced by Terahertz Electric Fields", International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves 2019.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

次世代の二次電池（充電式電池）への利用の期待されている、超イオン伝導体中の可動イオンの運動をピコ秒オーダーで制御する礎を築く。

超イオン伝導体中では可動イオンがポテンシャル障壁によりトラップされているが、一定以上の電圧の印加により可動イオンはポテンシャル障壁を乗り越え、ホッピングしながら移動し電流となる。本研究では、テラヘルツ波の照射によって生じる可動イオンの運動を制御し、さらにそれをマクロな電流として取り出すことを目的とする。室温でマクロな電流として取り出しができれば、次世代の二次電池として期待されている超イオン伝導体のキャリアダイナミクスを調べることができ、実用化へ近付く。また、これまでに実現してきた高強度テラヘルツ波による物質の状態変化は、主に原子の振動する様子が変わったというものや半導体中の電子が励起されたというものが大半であり、本研究の目指す、原子・イオンの運動モード自体が変化する様子、つまり、イオンを操作したというものは皆無と言ってよく、学術的にも興味深い。

本研究では、ストイキオメトリック $\text{Na} \cdot \beta\text{-アルミナ}$ の多結晶を合成し試料とした。 $\text{Na} \cdot \beta\text{-アルミナ}$ の可動イオンは Na イオンであり、一定以上の電場印加により c 軸に垂直なスピネル層の間隙を Na イオンが移動して電流となる。

テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) により、超イオン伝導体 $\text{Na} \cdot \beta\text{-アルミナ}$ の透過スペクトル計測を行った（図1）。試料の c 軸方向にテラヘルツ波が透過する配置とした。高強度テラヘルツ波の発生には LiNbO_3 結晶を用いたパルス面傾斜法を利用した。結晶で発生したテラヘルツ波を、ワイヤーグリッド偏光子によって強度・偏光を変調し、軸外し放物面鏡を用いて試料へ照射した。試料を透過したテラヘルツ波を EO サンプリング法により計測した。

テラヘルツ波の強度を変えて $\text{Na} \cdot \beta\text{-アルミナ}$ の吸収スペクトルを測定したものを見ると（図2）、破線は最大電場が 38 kV/cm のテラヘルツ波で透過計測を行ったときの吸収スペクトルである。1.8 THz に見られるピークは可動イオン (Na イオン) の振動による吸収に対応している。この可動イオンによる吸収ピークが明瞭にみられることから、可動イオンは移動せずに可動

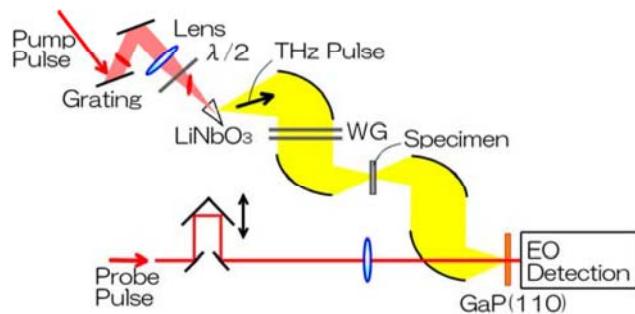


図1 透過型高強度テラヘルツ・スペクトロスコピーオの概略図。

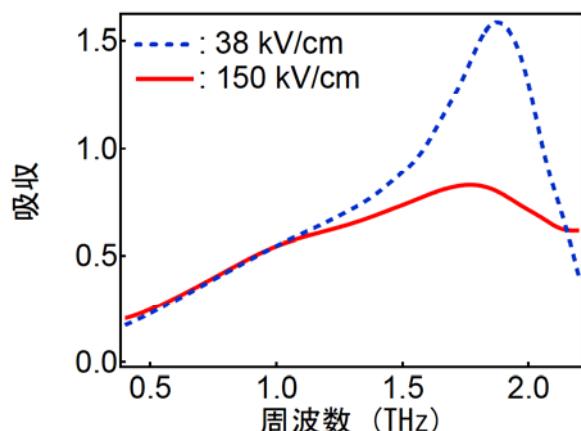


図2 ナトリウム・ β -アルミナによるテラヘルツ波の吸収スペクトルの最大電場依存性。実線は最大電場が 300 kV/cm のテラヘルツ波を照射したときの吸収スペクトル、破線は最大電場が 38 kV/cm のテラヘルツ波を照射したときの吸収スペクトル。

イオンをトラップしているポテンシャルの底で振動していることがわかる(図3(a))。実線は最大電場が300 kV/cmのテラヘルツ波で透過計測を行ったときの吸収スペクトルである。弱いテラヘルツ波の吸収スペクトルと異なり、1.8 THzに見られるピークが小さくなっている。これは、可動イオンが移動し、振動の吸収スペクトルへの影響が小さくなつたためだと考えられる(図3(b))。

図3に示すように、弱い電場を印加した場合にはイオンは移動せず、エネルギーポテンシャルの底で振動しているのに対し、強い電場を印加した場合にはイオンはエネルギーポテンシャルの頂点を乗り越えて移動する。本研究で用いたコサイン型の高強度テラヘルツ波を照射した場合には、波形の正負電場の非対称性に起因してイオンがより強い電場成分を持つ方向に移動することになる。図2の吸収スペクトルはこの結果を捉えていると考えられる。

イオンの移動自体は非常に早く完了すると予想され、時々刻々変化する瞬時電流を計測することは困難だと考えられるが、テラヘルツ波(パルス)の照射毎にイオンが一定距離移動してポテンシャルにトラップされてその位置に留まるため、イオンの平均移動速度(=テラヘルツ波の照射繰り返し時間に移動するイオンの移動距離)に応じた電流値が計測されると考えられる。

実際に図4に示すような測定系を図1中のSpecimenの位置に設置し、テラヘルツ照射によって誘起された電流を計測した。試料には、ストイキオメトリックなNa・ β -アルミナ結晶をカット、研磨し、幅1 mm、長さ2 mm、厚さ20 ミクロン(c 軸方向)とした多結晶を用いた。試料の両端に電極を取り付け、テラヘルツ波の進む方向が試料の c 軸方向と同方向となるよう、また、テラヘルツ波の偏光方向が端子間方向となるように試料を設置した。試料のない場合には電流が誘起されないこと

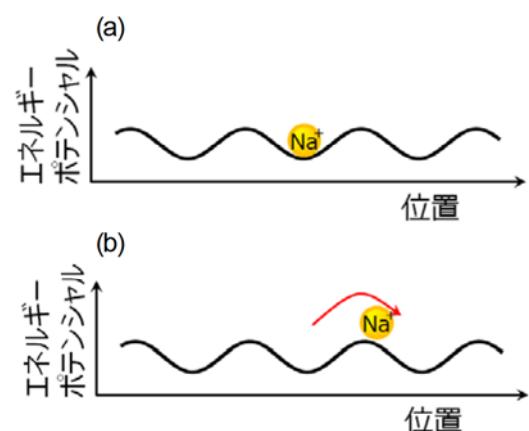


図3 Naイオンの応答のイメージ図。Naイオンは通常、エネルギーポテンシャルの底で振動しているが(a)、大きな電場が印加されるとホッピングしながら移動する(b)。

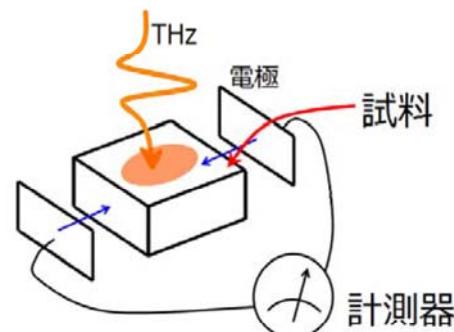


図4 テラヘルツ波で誘起するイオン電流計測の試料周辺の配置。

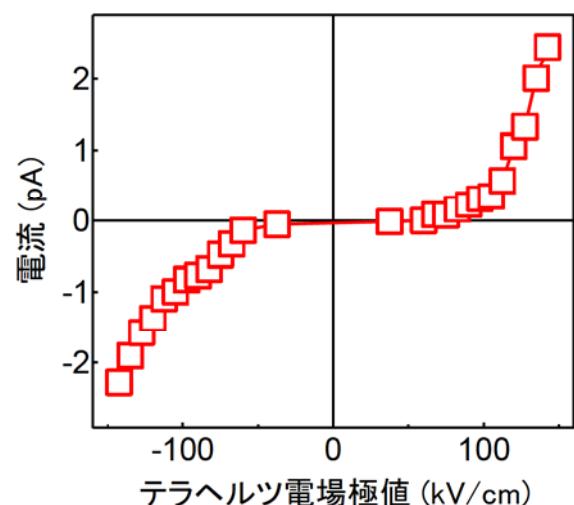


図5 誘起された電流のテラヘルツ波電場強度依存性。

を確認した。

ワイヤーグリッド偏光子によりテラヘルツ波の強度を調整して、誘起された電流を計測したところ図5のようになった。テラヘルツ波の電場の極値を横軸としている。照射したテラヘルツ波電場の極値の絶対値が 50 kV/cm より大きい場合に電流が誘起されていることがわかる。また、テラヘルツ波の極性に応じて誘起される電流の値が正負の値をとっていることがわかる。つまり、テラヘルツ波の偏光極性に対応してイオンが正負方向へ移動したことになる。

ここで、電流は $I = nqAv$ (n : 荷電粒子の密度、 q : 電荷、 A : 断面積、 v : 速度) で表されるが、テラヘルツ波の照射毎（本研究では 1 ms 毎）にイオンが移動するため、 v は 1 ms 毎に動く距離に対応した値となる。したがって、計測された電流は $I = nqAl/t$ (l : イオンの移動距離、 t : テラヘルツ波の照射繰り返し照射時間) と表され、イオンの移動距離に比例した値となる。実際の計測では損失があると予想されるため、現段階ではイオンの移動距離の絶対値を算出できないものの、テラヘルツ波の強度、偏光、極性、照射回数でイオンの位置を直線内で制御できることになる。

以上のように、超イオン伝導体内を対象としたテラヘルツ波応答に関する実験を行った。テラヘルツ波の吸収スペクトル計測からは、弱いテラヘルツ波を照射したときと高強度テラヘルツ波を照射したときとでスペクトルが変化することを見出した。高強度テラヘルツ波の照射によるスペクトル変化は、超イオン伝導体内の可動イオンが振動状態から伝導状態へと移行したことが原因と考え、その移動を電流計測という直接的な方法で検出した。電場強度と偏光極性に応じて検出される電流値が変化するため、可動イオンの運動・移動を照射するテラヘルツ波の強度、偏光、極性、照射回数で制御できると考えられる。