

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
物質系専攻

2021 年度

修士論文

# 空間反転対称性の破れた系を用いた テラヘルツ波の検出

2022年1月17日提出

指導教員

岡本 博 教授

貴田 徳明 准教授

丸池 文哉



# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 テラヘルツ科学.....	1
1.2 テラヘルツ電磁波の時間波形測定 .....	2
1.3 強誘電体ドメインイメージング .....	3
1.4 本研究の目的.....	6
第2章 実験方法 .....	8
2.1 EOS.....	8
2.2 テラヘルツ電磁波放出・検出光学系 .....	14
2.2.1 光学系概要.....	14
2.2.2 測定のパラメータ設定と S/N 比.....	16
2.3 同一結晶上テラヘルツ放出・検出光学系 .....	21
第3章 圧電体を用いたテラヘルツ電磁波検出.....	22
3.1 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ を用いたテラヘルツ電磁波検出 .....	22
3.1.1 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ の基礎物性 .....	22
3.1.2 時間波形 .....	24
3.1.3 アジマス角依存性 .....	24
3.2 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ を用いたテラヘルツ電磁波検出.....	29
3.2.1 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ の基礎物性 .....	29
3.2.2 時間波形 .....	30
3.2.3 アジマス角依存性 .....	31
3.3 まとめ.....	33
第4章 クロコン酸を用いたテラヘルツ電磁波検出 .....	34
4.1 クロコン酸の基礎物性.....	34
4.2 実験方法についての補足 .....	39
4.3 クロコン酸を用いたテラヘルツ電磁波検出.....	39
4.4 アジマス角依存性 .....	40
4.5 まとめ.....	43
第5章 同一結晶上におけるテラヘルツ電磁波の発生及び検出 .....	44
5.1 測定された時間波形.....	44
5.2 シグナル検出の機構について .....	46
5.3 まとめ.....	53
総括.....	54
参考文献 .....	55
謝辞.....	56





# 第1章 序論

## 1.1 テラヘルツ科学

テラヘルツ電磁波は、 $0.1\sim 10\text{ THz}$  ( $10^{11}\sim 10^{13}\text{ Hz}$ )程度の周波数を持つ電磁波で、エレクトロニクスで扱われる電波( $< 10^9\text{ Hz}$ )とオプティクスで扱われる光( $> 10^{15}\text{ Hz}$ )の中間に位置する(図1.1)。数十年前までは、テラヘルツ電磁波はエレクトロニクス、オプティクスのどちらの分野においても発生困難で未開拓な領域であったが、近年フェムト秒パルスレーザーの発展により容易に発生が可能となり、現在基礎・応用共に精力的な研究がなされている[1,2]。周波数 $1\text{ THz}$  ( $= 10^{12}\text{ Hz}$ )のテラヘルツ電磁波の波長は $300\text{ }\mu\text{m}$ 、光子エネルギーは $4\text{ meV}$ 、周期は $1\text{ ps}$ である。

図1.2のようにテラヘルツ電磁波の光子エネルギー領域には、強誘電体のソフトモードや磁性体のマグノン、分子性固体の分子の回転や振動、フォノンといった素励起が存在し、これら物性現象に対する分光光源として利用されている。さらに、テラヘルツ電磁波はその小さな光子エネルギーや、光としては比較的遅い周期を利用することで、従来オプティクスで用いられてきた光では不可能だった特殊な応用も可能である。例えば、テラヘルツ電磁波の周期 $\sim 1\text{ ps} = 10^{-12}\text{ s}$ は電子遷移の時間スケールより長い、格子の変形にかかる時間スケールより短い。これにより単一サイクルのテラヘルツパルスを照射すれば試料に損傷域値以上の強電場を印加でき、電子系の強電場効果の探索が行われている。また、テラヘルツ電磁波の光子エネルギー $\sim 4\text{ meV}$ は電子の遷移エネルギー $\sim 1\text{ eV}$ より小さいため、電子系に吸収されず、テラヘルツ電磁波を繰り返し照射しても系が熱化することはない。このような特性から、光の照射によって高速・高繰り返しに物性を変調する光スイッチへの応用が期待されている。

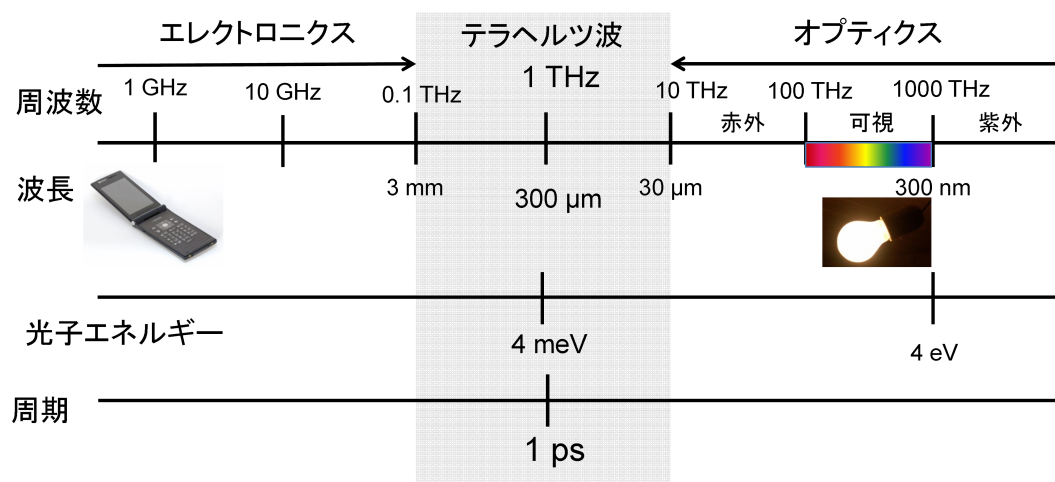


Figure 1.1 テラヘルツ電磁波の領域[24]。

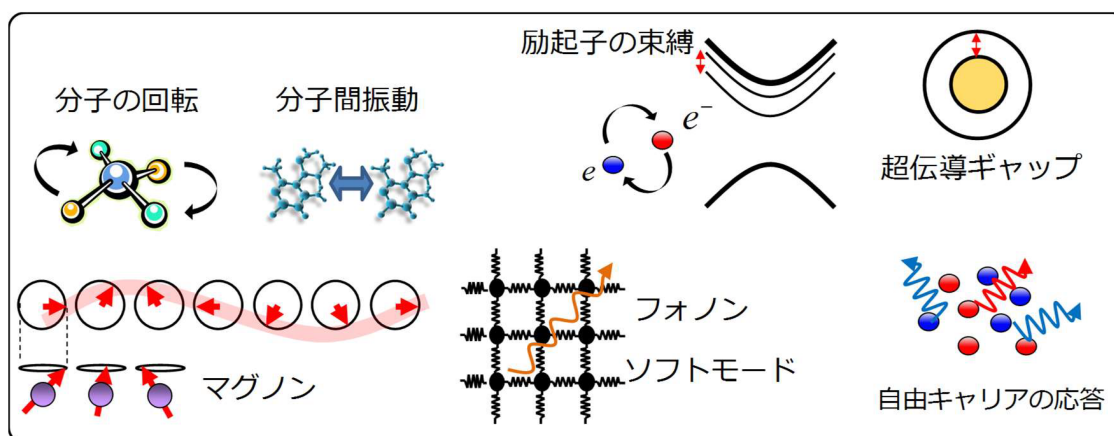


Figure 1.2 テラヘルツ電磁波のエネルギー領域にある各種素励起[23]。

## 1.2 テラヘルツ電磁波の時間波形測定

テラヘルツ電磁波の周期の長さは、テラヘルツ電場の時間分解測定を可能にする。図 1.3 のように、テラヘルツ電磁波の周期 $\sim 1$  psはフェムト秒レーザーパルスの典型的な時間幅 $\sim 100$  fsより十分長い。そのため、テラヘルツ電磁波とフェムト秒レーザーパルスを同期させることにより、テラヘルツ電磁波の各位相部分に選択的にフェムト秒レーザーパルスとの相互作用を引き起こすことができる。

テラヘルツ電磁波の時間波形測定はその応用上必要不可欠なものである。すなわち、分光測定においてはテラヘルツ電磁波の時間波形を直接測定できるため、近似を用いずに光学定数を測定できる。また、強電場効果の研究ではテラヘルツ電場のピークに同期させてプローブすることが必要である。テラヘルツ電場の時間波形測定はその際必要である。

テラヘルツ電磁波の時間分解測定手法にはいくつかあるが、テラヘルツ電場の各位相部分にフェムト秒パルスレーザーを同期させることは共通している。一例として、光伝導スイッチ法がある。これは電極を張り付けた半導体を利用する方法で、テラヘルツ電場と同期させてフェムト秒パルスレーザーを電極間に照射すると、半導体に生じた自由電子がテラヘルツ電場によって駆動されて電流が流れる。その電流値からテラヘルツ電場を求める方法である。テラヘルツ電磁波の時間波形測定法の中でも EOS (Electro-Optical Sampling) は光伝導スイッチ法より測定できる周波数帯域が広いことから広く用いられている。これは、二次の非線形光学結晶に電場を印加すると電場の大きさに応じた屈折率の異方性が現れることを利用して、テラヘルツ電場とフェムト秒パルスレーザーを同期させて EO 結晶に入射することにより、フェムト秒パルスレーザーに生じる偏光回転角からテラヘルツ電場の大きさを測定する手法である。

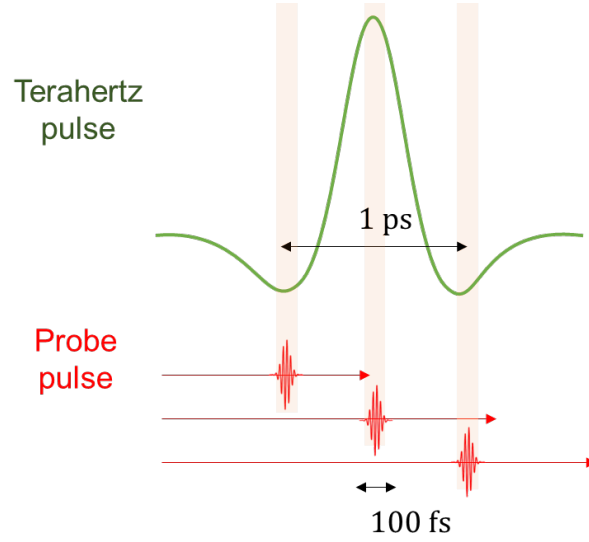


Figure 1.3 テラヘルツ電磁波の時間波形測定概念図。

### 1.3 強誘電体ドメインイメージング

テラヘルツ電磁波の時間波形が測定できることによってはじめて可能になる物性測定手法も存在する。強誘電ドメインのイメージングがその例で、強誘電体にフェムト秒パルスレーザーを照射したときに発生するテラヘルツ電場の向きから分極の向きが分かる。この手法では、分極の情報はテラヘルツ電場の向きに含まれているため、テラヘルツ波の時間波形の取得によってはじめて可能になる。

強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生原理は以下のようなものである。

一般に、高強度パルスレーザーのような強い電場を物質に印加すると線形分極 $P_L$ に加え、非線形分極 $P_{NL}$ も発生するようになる。このとき発生する分極 $P$ は、

$$P = P_L + P_{NL} = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots) \quad (1.3.1)$$

と表される。非線形分極からは

$$E(t) \propto \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_{NL} \quad (1.3.2)$$

に従って電磁波が放射される。

非線形分極から放射される光の周波数は元の電場とは異なる。例えば、周波数 $\omega_1, \omega_2$ の光 $E_1(t) = E_1 \cos \omega_1 t$ と $E_2(t) = E_2 \cos \omega_2 t$ を照射して二次非線形分極 $P^{(2)}$ が生じたとすると、

$$\begin{aligned} E(t) &= E_1(t) + E_2(t), \\ P^{(2)}(t) &= \epsilon_0 \chi^{(2)} E(t) E(t) \\ &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \left[ \frac{E_1^2 + E_2^2}{2} + (E_1^2 + E_2^2)(\cos 2\omega_1 t \right. \\ &\quad \left. + \cos 2\omega_2 t) + E_1 E_2 \{ \cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t \} \right] \end{aligned}$$

第 3、第 4 項が第二高調波発生(SHG)、第 5、第 6 項がそれぞれ和周波発生(SFG)、差周波発生

(DFG)を表す項である。

ここで、強誘電体のような空間反転対称性の破れた物質だけが非ゼロの二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を持つ。これは、二次の非線形分極

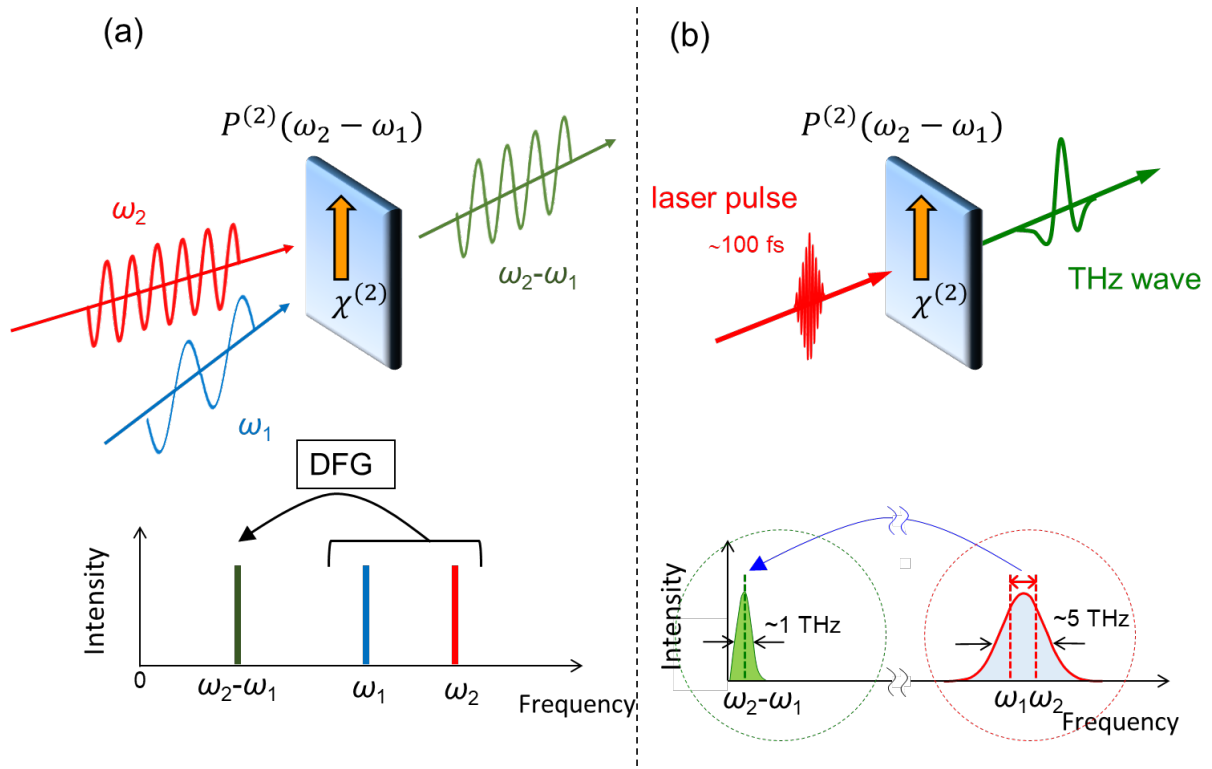
$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E E \quad (1.3.3)$$

に空間反転を施すと、結晶を空間反転させたときの二次非線形感受率を $\chi^{(2)'}$ として

$$-P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)'} (-E)(-E) \quad (1.3.4)$$

となるが、空間反転対称性を持つ物質では $\chi^{(2)} = \chi^{(2)'}$ なので、 $\chi^{(2)} = 0$ となるからである。

強誘電体からのテラヘルツ電磁波放出は差周波発生過程による。図 1.4 にフェムト秒パルスレーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生概念図を示す。図 1.4(a)には上で説明した周波数 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ の CW 光を入射した場合で、差周波発生によって周波数 $\omega_2 - \omega_1$ の CW 光が発生する。一方で図 1.4(b)に示されるフェムト秒パルスレーザーを入射する場合には、パルスレーザーのスペクトルが広がりを持つため、パルスレーザーのスペクトルの中で差周波をとる周波数 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ のペアができる。発生する差周波はレーザーパルスのスペクトル幅程度になるが、100 fs 程度の時間幅を持つフェムト秒パルスレーザーのスペクトル幅は $\sim 5$  THzなので、差周波発生からテラヘルツ電磁波が発生する。



**Figure 1.4** フェムト秒パルスレーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生概念図。(a)CW 光を入射した場合。(b)フェムト秒パルスレーザーを入射した場合。

強誘電体ドメインイメージングは強誘電体から発生するテラヘルツ電場の向きを調べることで分極を測定する手法である。この手法は、反対向きの分極を持つドメインから発生するテラヘルツ電場は位相が反転することに基づく。反対向きの分極を持つドメインどうしは空間反転の関係

にある。したがって、 $+P$ 、 $-P$ ドメインの二次非線形感受率を $\chi_+^{(2)}$ 、 $\chi_-^{(2)}$ とすると、式(1.3.3)、式(1.3.4)から、以下の関係が成り立つ。

$$\chi_+^{(2)} = -\chi_-^{(2)}. \quad (1.3.5)$$

従って、発生するテラヘルツ電場 $E_{\text{THz}} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E E$ も分極ドメインによって位相を反転させる。図 1.5 は有機強誘電体クロコン酸において $+P$ 、 $-P$ ドメインから放射されたテラヘルツ電磁波だが、実際に符号が反転している[3]。ドメインイメージングではフェムト秒パルスレーザーの照射位置を強誘電体試料上で走査させることによって分極ドメインの分布を得る。図 1.6 にクロコン酸のドメインイメージング画像を示す[3]。ドメインイメージングの空間分解能は照射するフェムト秒パルスレーザーのスポット径で決まるが、この例では $\sim 16 \mu\text{m}$ と報告されている。

強誘電体の分極測定方法として一般的なものとして  $P$ - $E$  曲線の測定が挙げられる。この方法では強誘電体試料上に電極を置いて電圧を印加し、試料を流れる電流の変化から強誘電体試料の分極値を求める。 $P$ - $E$  曲線の測定では、試料のうち電極間にある部分のみの分極値しか求めることはできず、測定によって元の状態を破壊してしまうため強誘電ドメインのイメージングには不向きであった。近年、空間分解可能かつ非破壊な分極測定手法として電子顕微鏡を用いた手法、レーザーパルスによる手法が開発されてきている。レーザーパルスによる強誘電ドメインイメージングではレーザーパルスを集光して試料の一部分に照射することで空間分解測定を可能にしている。この手法は測定原理によって二つに分けられる。そのうちの 하나가レーザーパルス照射によって発生する SHG 光の観測で、もう一つがテラヘルツ電磁波の観測である。これらは共に強誘電性に伴う空間反転対称性の破れによって生じるが、SHG プローブの場合放射される SHG 光の波長が短く放射 SHG 光のパワーしか求められないため、分極の大きさしかわからない。一方でテラヘルツ電磁波プローブの場合には放射されるテラヘルツ電場の向きを測定できるため、分極の大きさとともに向きを調べることができる。

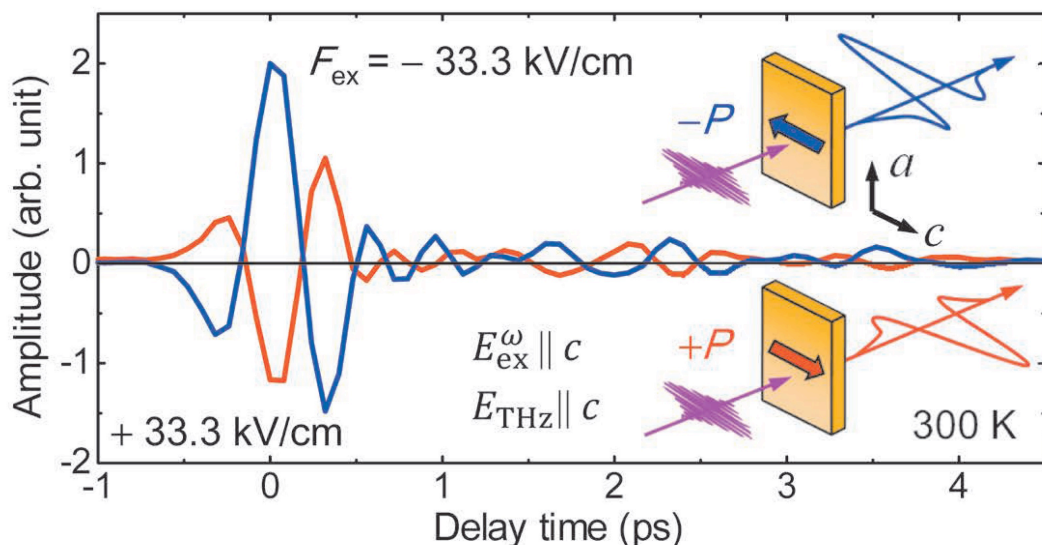


Figure 1.5 有機強誘電体クロコン酸からのテラヘルツ電磁波発生。赤線は $+P$ ドメインから、青線は $-P$ ドメインからの放射[3]。



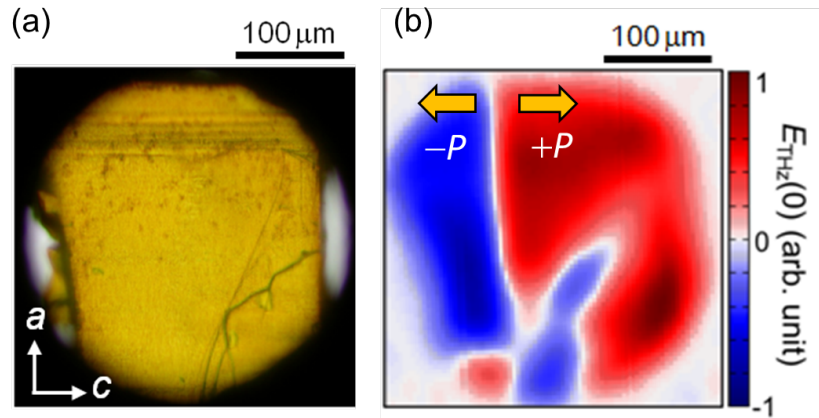


Figure 1.6 (a)クロコソ酸試料の光学顕微鏡画像。(b)テラヘルツ電磁波によるドメインイメージング画像[3]。

## 1.4 本研究の目的

テラヘルツ電磁波を用いた単純な分光測定はあらゆる物質に対して可能である。一方で強誘電体の分極ドメインイメージングのような、対象物質から放射されるテラヘルツ電磁波の測定によって物性を測定する場合には適用できる物質にある制限がある。すなわち、テラヘルツ電磁波の検出に特定の装置を用いる都合上、対象物質内で発生したテラヘルツ電磁波が結晶外まで十分な強度を保ったまま運ばなければならない。対象物質がテラヘルツ電磁波を発生させる機構を持っていたとしても、その物質自体がテラヘルツ電磁波を吸収する場合や後で説明する位相整合条件が破れている場合には、対象物質内を伝播するにつれてテラヘルツ電磁波は徐々に弱まってしまう。

本研究はこのような問題を解決するための基礎に当たる。すなわち、テラヘルツ電磁波を発生させる対象物質内でテラヘルツ電磁波を検出することを試みた。テラヘルツ電磁波が対象物質内を伝播するにつれ弱まる場合にも、発生したテラヘルツ波が結晶内を長距離動く前に検出することができれば、テラヘルツ波が弱まる前に検出することができると考えられる。

EOS というテラヘルツ電磁波検出法では二次非線形光学結晶を用いることを述べた。強誘電体や圧電体のように空間反転対称性の破れた物質は、一般に二次の非線形光学定数を持つ。したがってこれらの物質群では、結晶内で発生したテラヘルツ電磁波をその結晶自体を EO 結晶として用いることによって検出することが原理的には可能である。しかしながら、現在 EO 結晶として用いられているのは ZnTe や GaP といった一部の物質で、二次非線形感受率を持つ物質一般でテラヘルツ電磁波の検出がなされてきたわけではない。これはこれらの物質が特に大きな二次非線形感受率を持ち、位相整合条件をよく満たすためテラヘルツ電磁波の検出に適しているためである。

本研究では、まず圧電体  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  や有機強誘電体クロコソ酸を用いたテラヘルツ電磁波の検出の実験を行った。これらの物質は空間反転対称性が破れており、二次の非線形光学定数を持つもののこれまでテラヘルツ電磁波の検出には用いられていなかった物質である。また、同一結晶内でのテラヘルツ電磁波の発生と検出を試みた。実験では、大きな非線形感受率を持ち

位相整合条件も満たすことから、テラヘルツ電磁波の発生・検出に広く用いられている  $\text{ZnTe}$  を対象物質として用いた。

## 第2章 実験方法

本章では、本研究において用いた光学系について記述する。2.1 節ではテラヘルツ電磁波検出手法である EOS (Electro-Optical Sampling) について説明する。2.2 節では 3 章から 4 章に記述する空間反転対称性の破れた物質を用いた EOS の実験に用いた光学系について、2.3 節では 5 節に記述する同一結晶上でのテラヘルツ電磁波の放出及び検出に関する実験で用いた光学系について述べる。

### 2.1 EOS

本実験では、テラヘルツ電磁波を検出するために EOS(electro-optical sampling)という手法を用いた。図 2.1 に EOS の概念図を示す。EOS では Pockels 効果を用いる。これは二次の非線形光学結晶に電場を印加すると屈折率に異方性が生じる効果である。静電場を印加した二次非線形光学結晶にさらに直線偏光のプローブ光を入射すると、静電場によって生じた屈折率の異方性はプローブ偏光を楕円偏光に変化させる。生じた偏光変化から、印加された静電場を検出できる。EOS は Pockels 効果による電場の検出を静電場からテラヘルツ電場へ拡張したものである。プローブ光として時間幅が極めて短いフェムト秒パルスを用いることでテラヘルツ電場のうち、一部の位相部分のみと相互作用させることでテラヘルツ電磁波の時間波形を検出することを可能としている。まず、テラヘルツ電場を静電場とみなして EOS の原理を説明する。その後、テラヘルツ電場を波束として扱った EOS の説明を紹介する。

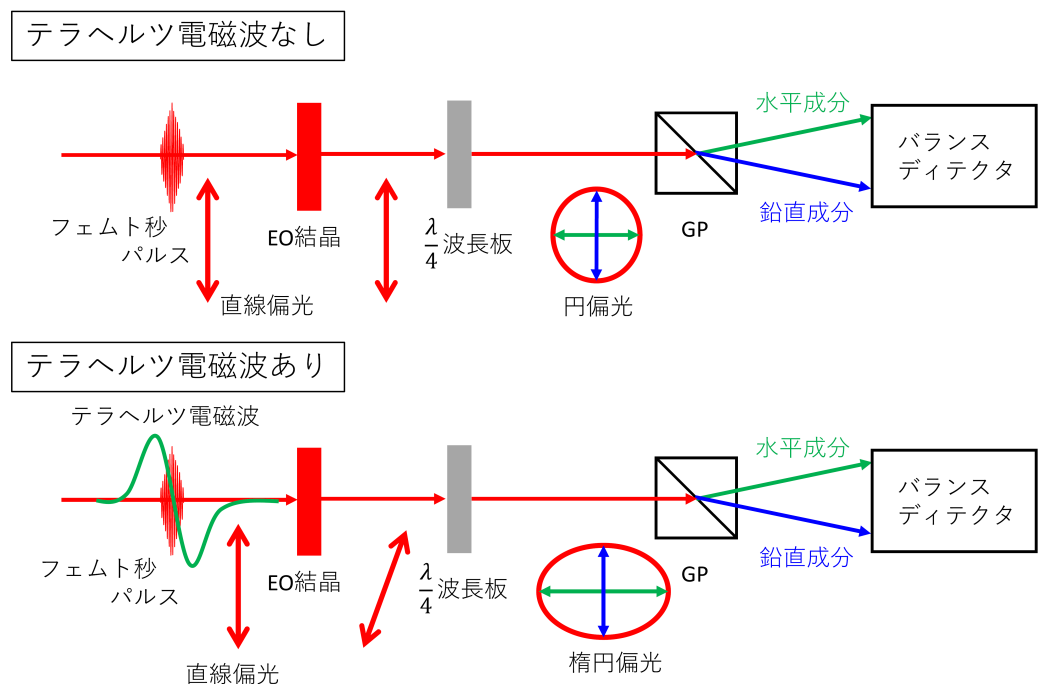


Figure 2.1 EOS の概念図。

まず、テラヘルツ電場を静電場とみなして EOS の原理を説明する[4-6]。簡単のため、検出



に用いる二次非線形光学結晶として ZnTe を用いた場合を想定する。図 2.2(a)のように、ZnTe の(110)面に垂直にテラヘルツ電磁波とプローブ光を入射する。ZnTe の結晶軸を xyz とする。テラヘルツ電磁波の偏光と ZnTe の[001]軸のなす角は $\theta$ で、プローブ偏光は水平面(xy 面)に平行である。ZnTe の結晶構造は立方晶であり点群は  $T_d$ である。対称性から ZnTe のポッケルス係数 $r_{ij}$ は次のように表される。

$$\mathbf{r}_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & r_{41} \end{pmatrix}. \quad (2.1.1)$$

従って、電場印加時の屈折率楕円体は以下のように表される。

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n^2} + 2r_{41}(E_x yz + E_y zx + E_z xy) = 1. \quad (2.1.2)$$

$E_x$ 、 $E_y$ 、 $E_z$ はテラヘルツ電磁波の各軸方向の成分である。テラヘルツ電磁波は z 軸と角 $\theta$ を成すから各成分は以下になる。

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = E_{\text{THz}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.1.3)$$

式(2.1.1)に代入して、屈折率楕円体は以下になる。

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n^2} + 2r_{41}E_{\text{THz}} \left( \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} yz - \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} zx + \cos \theta xy \right) = 1. \quad (2.1.4)$$

プローブ光の入射軸に垂直な屈折率楕円体の断面を求める。座標系 xyz を z 軸の周りに $45^\circ$ 回転させた座標系  $x'y'z'$ を考えると、

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = R_z \left( \frac{\pi}{4} \right) \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(x' - y') \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(x' + y') \\ z' \end{pmatrix}. \quad (2.1.5)$$

これを式に代入すると、以下になる。

$$\frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{n^2} + r_{41}E_{\text{THz}}(2y'z'\sin \theta + (x'^2 - y'^2)\cos \theta) = 1. \quad (2.1.6)$$

プローブ光の $k$ ベクトルは  $x'$ 軸に平行なので式に $x' = 0$ を代入すると、屈折率楕円体の断面は以下のように表される。

$$\frac{y'^2 + z'^2}{n^2} + r_{41}E_{\text{THz}}(2y'z'\sin \theta - y'^2\cos \theta) = 1. \quad (2.1.7)$$

テラヘルツ電場印加時の誘電軸を求める。誘電軸を  $y''$ 、 $z''$ とすると屈折率楕円体は以下になる。

$$\frac{y''^2}{n_{y''}^2} + \frac{z''^2}{n_{z''}^2} = 1. \quad (2.1.8)$$

図 2.2(b)のように、 $y'$ 、 $z'$ 軸を角 $\phi$ 回転させた軸が  $y''$ 、 $z''$ 軸であるとすると、

$$\begin{pmatrix} y'' \\ z'' \end{pmatrix} = R(-\phi) \begin{pmatrix} y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y' \cos \phi + z' \sin \phi \\ -y' \sin \phi + z' \cos \phi \end{pmatrix}. \quad (2.1.9)$$

式に代入すると、以下になる。

$$\left( \frac{\cos^2 \phi}{n_{y''}^2} + \frac{\sin^2 \phi}{n_{z''}^2} \right) y'^2 + \left( \frac{\sin^2 \phi}{n_{y''}^2} + \frac{\cos^2 \phi}{n_{z''}^2} \right) z'^2 + 2yz' \left( \frac{1}{n_{y''}^2} - \frac{1}{n_{z''}^2} \right) \cos \phi \sin \phi = 1. \quad (2.1.10)$$

式と式の係数を比較すると以下の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \left( \frac{\cos^2 \phi}{n_{y''}^2} + \frac{\sin^2 \phi}{n_{z''}^2} \right) &= \frac{1}{n^2} - r_{41} E_{\text{THz}} \cos \theta, \\ \left( \frac{\sin^2 \phi}{n_{y''}^2} + \frac{\cos^2 \phi}{n_{z''}^2} \right) &= \frac{1}{n^2}, \\ \left( \frac{1}{n_{y''}^2} - \frac{1}{n_{z''}^2} \right) \cos \phi \sin \phi &= r_{41} E_{\text{THz}} \sin \theta. \end{aligned} \quad (2.1.11)$$

式(2.1.11)から以下の関係が導かれる。

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{n_{y''}^2} - \frac{1}{n_{z''}^2} \right) &= r_{41} E_{\text{THz}} \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta}. \\ \tan 2\phi &= -2 \tan \theta. \end{aligned} \quad (2.1.12)$$

ここで、 $\Delta n \equiv n_y'' - n_z'' \ll n_y'' \cong n_z'' \equiv n$ を仮定すると、

$$\left( \frac{1}{n_{y''}^2} - \frac{1}{n_{z''}^2} \right) = 2 \frac{\Delta n}{n^3} \quad (2.1.13)$$

と表すことができる。したがって、屈折率の異方性 $\Delta n$ は以下のように表される。

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{41} E_{\text{THz}} \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta}. \quad (2.1.14)$$

$\Delta n$ は $\theta = \frac{\pi}{2}$ のとき最大となる。このとき、 $\phi = -\frac{\pi}{4}$ である。

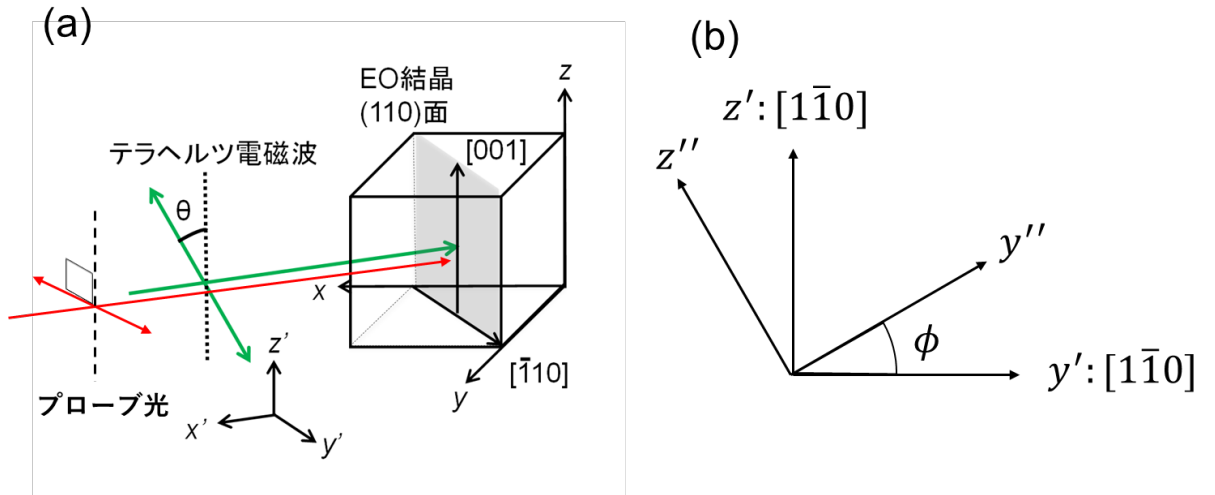


Figure 2.2 (a)テラヘルツ電磁波、プローブ光の偏光と軸の配置。(b)誘電軸と結晶軸の関係。

屈折率の異方性によりプローブ光に生じた位相差を検出する方法を説明する。

検出には図 2.1 のような光学系を用いる。EO 結晶を透過したプローブ光はまず、 $\lambda/4$ 板を

透過してさらに $\frac{\pi}{2}$ の位相差をつけられた後、ウォーラストプリズムによって水平線構成成分と鉛直偏光成分に分けられる。各偏光成分はバランスディテクタへ入射され、エネルギーの差分に比例した電圧信号がシグナルとして得られる。

得られるシグナルは以下に説明するような式で与えられる。EO 結晶透過によって生じる位相差を $\Gamma$ とすると、

$$\Gamma = \frac{\omega}{c} \Delta n d. \quad (2.1.15)$$

$\lambda/4$ 板の誘電軸が ZnTe の誘電軸と平行、すなわち鉛直軸に $45^\circ$ をなす方向であるとする、 $\lambda/4$ 板透過後のプローブの偏光成分は以下のように表される。

$$\begin{pmatrix} E_h \\ E_v \end{pmatrix} = R\left(-\frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma} \end{pmatrix} R\left(\frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} E_{\text{probe}} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{E_{\text{probe}}}{2} \begin{pmatrix} 1 + e^{i(\Gamma-\frac{\pi}{2})} \\ 1 + e^{i(\Gamma+\frac{\pi}{2})} \end{pmatrix}. \quad (2.1.16)$$

水平成分、鉛直成分のエネルギー $I_h$ 、 $I_v$ は

$$\begin{aligned} I_h &= |E_h|^2 = \frac{|E_{\text{probe}}|^2}{2} (1 + \sin \Gamma), \\ I_v &= |E_v|^2 = \frac{|E_{\text{probe}}|^2}{2} (1 - \sin \Gamma) \end{aligned} \quad (2.1.17)$$

バランスディテクタから得られるシグナルは水平・鉛直成分のエネルギーの差分 $\Delta I$ に比例する。

$$\Delta I = I_h - I_v = |E_{\text{probe}}|^2 \sin \Gamma = |E_{\text{probe}}|^2 \sin \left( \frac{\omega}{c} n^3 r_{41} d E_{\text{THz}} \right). \quad (2.1.18)$$

位相差 $\Gamma$ が小さい場合には、

$$\Delta I \approx |E_{\text{probe}}|^2 \frac{\omega}{c} n^3 r_{41} d E_{\text{THz}}. \quad (2.1.19)$$

このとき、シグナルはテラヘルツ電場 $E_{\text{THz}}$ に比例している。

位相差の検出は直感的には以下のように説明できる。

検出の下にあるのは、振幅を測定したい波と参照波を干渉させて、干渉波の振幅が増減を調べることによって振幅を測定する方法である。例えば、水平偏光成分を参照項として鉛直偏光成分を測定するとする。偏光成分が $(E_1, E_2)$ と表せたとなると、水平・鉛直軸から $45^\circ$ 傾いた方向の成分を取ると、それぞれ $\frac{1}{\sqrt{2}}(E_1 - E_2)$ 、 $\frac{1}{\sqrt{2}}(E_1 + E_2)$ となり、干渉によって強め合う場合と弱めあう場合が得られる。各成分のエネルギー差 $\Delta I = 2E_1E_2$ となり、 $E_2$ に比例している、エネルギーの測定によって符号を含めて電場を測定することができる。

しかし、これは二つの偏光成分の位相があっている場合の話である。二つの偏光に位相差 $\Gamma$ がついている場合には偏光成分は $E$ を実数として $E(1, e^{i\Gamma})$ と表すことができるが、特に位相差 $\Gamma$ が小さい場合には $e^{i\Gamma} \cong 1 + i\Gamma$ から、偏光成分は $E(1, 1 + i\Gamma)$ である。位相差 $\Gamma$ によって生じた振幅の変化 $\Gamma E$ は位相が $\frac{\pi}{2}$ ずれた成分として現れている。位相差 $\Gamma$ を測定するためには、上で述べたように位相差 $\Gamma$ による成分 $i\Gamma E$ ともとの参照波 $E$ の間で干渉させたいが、 $\frac{\pi}{2}$ の位相ず

れのために波形のピークが合わず、干渉波の振幅が変化しないため測定できない。、そのため一方の位相を、 $\lambda/4$ 板を用いて $\frac{\pi}{2}$ ずらす必要がある。

一方、テラヘルツ電場及びプローブ光を波束として扱った EOS の説明では、EOS は二次非線形光学効果による和周波発生及び差周波発生で説明される[7]。すなわち、プローブ光とテラヘルツ電磁波の間の二次非線形光学効果によって、下記の非線形分極

$$P_{NL}^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E(\omega) E(0)$$

が誘起され、この非線形分極からプローブ光と同周波数の光が放射される。透過光にはプローブ光の透過光に加えてこの非線形分極からの光も混ざるが、非線形分極 $P_{NL}^{(2)}$ から放射される電磁波はプローブ光から概ね $\frac{\pi}{2}$ 位相がずれているため、プローブ光と非線形分極 $P_{NL}^{(2)}$ の向きが異なれば透過光は楕円偏光になる。テラヘルツ電場を波束として扱う場合には、下記のようによりプローブパルスとテラヘルツ電磁波の間のコヒーレンスに関わる因子がシグナルに現れる。

EOS をテラヘルツ電磁波とプローブパルスの間の和周波・差周波発生で扱った研究によると、EOS で得られるシグナルの表式は以下ようになる。

$$S(\tau) = \frac{\pi \varepsilon_0}{c} \frac{\omega_0^2}{|k'(\omega_0)|} \exp[-2\beta(\omega_0)l] \int_{-\infty}^{+\infty} A_{THz}(\Omega) f(\Omega) \exp(-i\Omega\tau) d\Omega, \quad (2.1.20)$$

$$\begin{aligned} f(\Omega) = & \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{\text{eff}}^{(2)}(-\omega; \Omega, \omega - \Omega) \\ & \times \left\{ \frac{\exp[i\Delta k_+(\omega, \Omega)l] - 1}{i\Delta k_+(\omega, \Omega)} \right\} \\ & \times A_{\text{probe}}^*(\omega) A_{\text{probe}}(\omega - \Omega) d\omega \end{aligned}$$

$S(\tau)$ の式の積分の前にある因子において、 $\omega_0$ はプローブパルスの中心周波数であり、プローブ光に対する EO 結晶の吸収など線形な応答を表している。積分に関しては、 $A_{THz}(\Omega)$ がテラヘルツ電場のフーリエ成分であり、テラヘルツ電場の時間波形

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A_{THz}(\Omega) \exp(-i\Omega\tau) d\Omega. \quad (2.1.21)$$

にフィルター関数 $f(\Omega)$ がかかった形になっている。フィルター関数は 3 つの因子の積で表される。 $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(-\omega; \Omega, \omega - \Omega)$ は和周波発生に関わる二次非線形感受率である。 $C_{\text{probe}}(\Omega) = A_{\text{probe}}^*(\omega) A_{\text{probe}}(\omega - \Omega)$ はプローブ光スペクトルの自己相関でプローブパルスの時間幅に創刊した量である。 $\left\{ \frac{\exp[i\Delta k_+(\omega, \Omega)l] - 1}{i\Delta k_+(\omega, \Omega)} \right\}$ において、位相不整合 $\Delta k_+(\omega, \Omega) = -k(\omega) + k(\omega - \Omega) +$

$k(\Omega)$ は和周波発生による周波数変化前後の  $\mathbf{k}$  ベクトルの変化で、項全体としてはテラヘルツ電場とプローブパルスの速度差により生じる、相対的な位置のずれによるなまりの効果を表す。すなわち、もしテラヘルツ電磁波とプローブパルスの速度が同じなら、プローブパルスとの相互作用はテラヘルツ電場の常に同じ位相部分とのみ起こる。しかし図 2.3 のように、

二つの光に速度差がある場合には、プローブパルスと相互作用するテラヘルツ電場の位相部分が結晶の進行に伴ってずれてしまう。プローブパルスとテラヘルツ電場の間のコヒーレンスはコヒーレンス長 $l_c$ を指標として表される[8]。コヒーレンス長はプローブ光とテラヘルツ電磁波が EO 結晶中を進行する際に、プローブパルスと相互作用するテラヘルツ電場の位相部分の位相が $\pi$ ずれるまでにプローブパルスが進行する距離として表される。表式は、以下のようになる。

$$l_c(\Omega) = \frac{\lambda_{\text{THz}}(\Omega)}{2 |n_{\text{probe}}^g - n_{\text{THz}}(\Omega)|}. \quad (2.1.22)$$

$n_{\text{probe}}^g$ はプローブパルスの群屈折率、 $n_{\text{THz}}(\Omega)$ はテラヘルツ電磁波の屈折率である。

式の $\Delta k_+(\omega, \Omega)$ は一般には吸収の効果も含むため、 $\left\{ \frac{\exp[i\Delta k_+(\omega, \Omega)l] - 1}{ik_+(\omega, \Omega)} \right\}$ はコヒーレンスの条件だけでなく、テラヘルツ電磁波及びプローブ光の吸収の効果も表す。

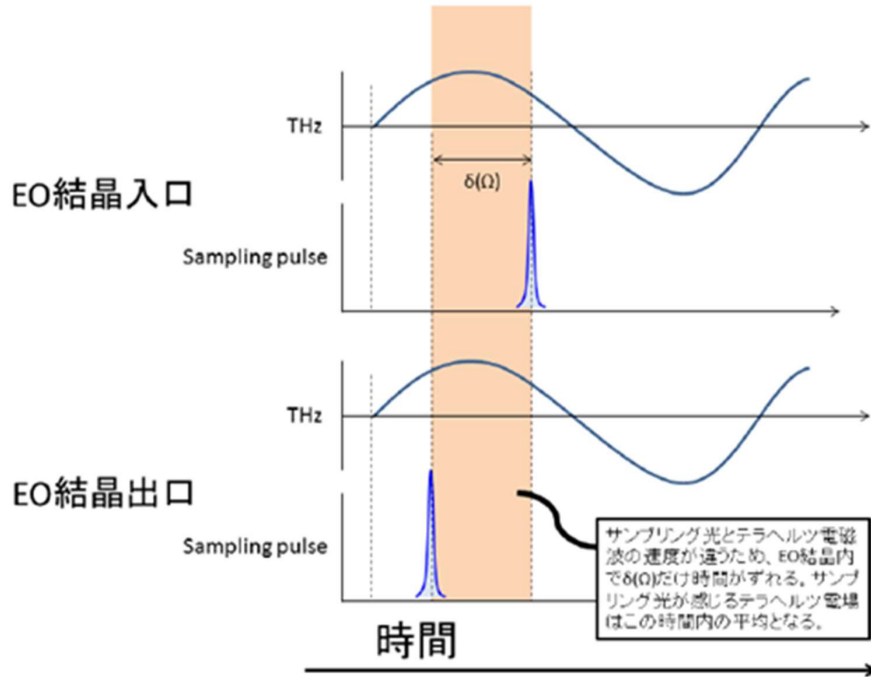


Figure 2.3 テラヘルツ電場とプローブパルスの間のコヒーレンス[23]。

二次非線形光学結晶にテラヘルツ電場とプローブ光を入射すると、プローブ光と同周波数の非線形分極が生じることを述べた。プローブ光によって生じる線形分極と合わせると、

$$P_{\text{tot}}(\omega) = P_L + P_{NL} = \epsilon_0(\epsilon(\omega) + \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E)E(\omega) \quad (2.1.23)$$

となり、比誘電率テンソルが $\epsilon$ から $\epsilon + \chi^{(2)}E$ に変化している。屈折率テンソルは比誘電率テンソルの逆テンソルなので、比誘電率に現れた $\chi^{(2)}E$ によって屈折率テンソルも補正を受け、その補正項がポッケルス定数で表された $rE$ である。比誘電率テンソル $\epsilon + \chi^{(2)}E$ の逆テンソルを計算することによって、

$$r_{ijk} = -\frac{2}{n_j^2 n_k^2} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \quad (2.1.24)$$

が得られる。ここで、両テンソルは縮約を用いずに表示した。

## 2.2 テラヘルツ電磁波放出・検出光学系

### 2.2.1 光学系概要

反転対称性の破れた物質による EOS の実験には図 2.4 のような光学系を用いた。光源には Ti:Sapphire レーザー (Coherent 社製 Vitesse) を用いた。中心周波数は 800 nm、時間幅は 100 fs、繰り返し周波数は 60 MHz、出力は 300 mW、1 パルスのパワーは 4 nJ、偏光方向は水平方向である。光源からの光はビームスプリッタでテラヘルツ電磁波発生用のポンプ光と検出用のプローブ光に分けられる。エネルギー比はポンプ光：プローブ光=3:1 である。

ポンプ光はディレイステージを通過しプローブ光との時間差を調整された後、周波数 2 kHz のオプティカルチョッパーを通過し、焦点距離 50 mm のレンズ 1 によってテラヘルツ電磁波発生用の ZnTe に入射する。ポンプ光のパワーはオプティカルチョッパーが無い状態で 155 mW である。オプティカルチョッパーは一定の周期でポンプ光のオン・オフを切り替える装置である。ZnTe は図 2.2 のように(110)面を用い、発生するテラヘルツ電磁波が最大となるようポンプ偏光に対して約 35° 結晶軸を傾けている。発生するテラヘルツ電磁波はほぼ水平な変更を持つ。ZnTe から放射されるテラヘルツ電磁波は焦点距離 750 mm の放物面鏡 PM1 によってコリメートされた後、焦点距離 10 mm の PM2 によってふたたび EO 結晶上に集光される。PM1 と PM2 の間にはワイヤーグリッドとシリコン板を置いた。ワイヤーグリッドは一定の方向に延びる細いワイヤーを並べた素子で、その方向に平行なテラヘルツ電磁波の偏光成分のみを吸収する。本実験ではテラヘルツ電磁波の水平成分のみが透過するようにワイヤーグリッドを配置した。シリコン板は波長 800 nm のポンプ光を反射するがテラヘルツ電磁波は透過させるので、テラヘルツ電磁波とともに ZnTe を透過するポンプ光を取り除くために配置した。

プローブ光は焦点距離 200 mm のレンズ 2 によって検出素子上に集光される。放物面鏡 PM2 には直径 1 mm 程度の小さな穴が開いており、プローブ光をそこに通すことによってテラヘルツ電磁波と同軸に入射することができる。ナイフエッジ法によって測定した焦点におけるプローブ光の半径はおよそ 50 μm である。EO 結晶を透過したプローブ光は λ/4 板を透過し位相差 π/2 をつけられた後、レンズ 3 によってコリメートされる。その後ウォーラストプリズムに入射して水平偏光成分と鉛直偏光成分に分けられた後、バランスディテクタに入射する。バランスディテクタは入射した光のパワーを電圧に変換して出力する計測器で、二つある入射部分にそれぞれ光を入射するとそれらのパワーの差分を電圧として出力する。バランスディテクタにポンプ光及びプローブ光の迷光が入るとノイズになってしまうので、黒紙で暗室を作りバランスディテクタの付近の光学系を覆った。プローブ光を通すために、暗室には直径 2 cm 程度の穴をあけている。

バランスディテクタの損傷閾値は~20 mW である。本実験ではシグナルと無関係なノイズを除くためにテラヘルツ電磁波が検出されないときにバランスディテクタからの出力がゼロになるようにバランスディテクタへの入射光量を調整した。そのために、バランスディテクタの各入射部

の手前に ND フィルタを配置した。

バランスディテクタが出力する電圧信号はアンプに送られた後、ロックインアンプに入力される。本実験では、ポンプ有りときとポンプ無しときのシグナルの差分を検出している。これはテラヘルツ電場と無関係なポンプ光のオン・オフによらないノイズを取り除くためである。ロックインアンプは図 2.5 のように一定の周期で入力信号に正負の符号をつけて足し合わせて出力する計測器で正負の符号をポンプのオン・オフに同期させることでポンプ光オン・オフのときの差分をシグナルとして得ることができる。ロックインアンプからの出力は PC に送られる。

本研究では、測定はすべて空気中で行った。

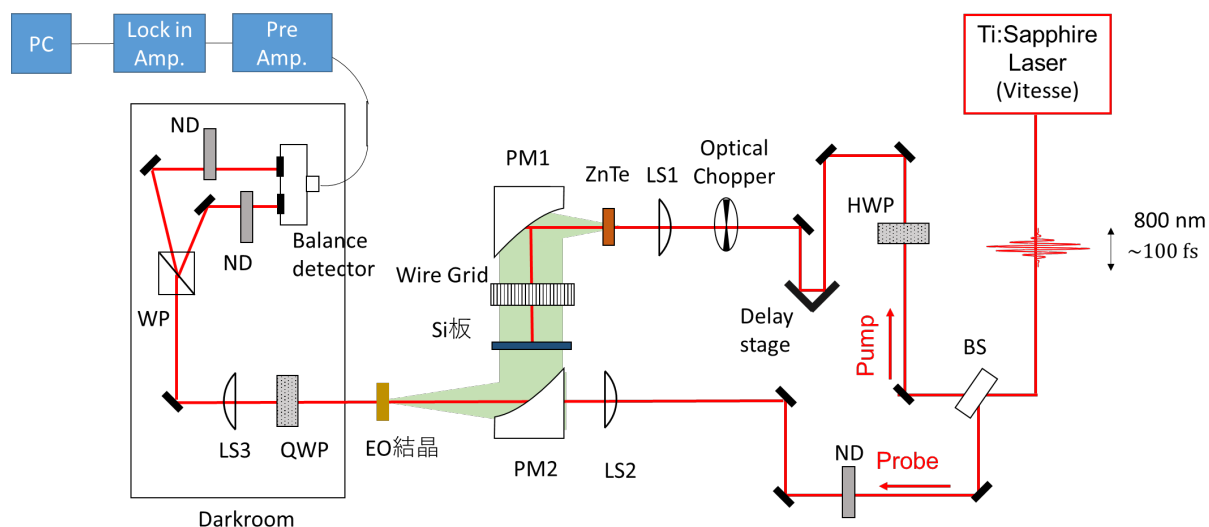


Figure 2.4 空間反転対称性の破れた物質を用いたテラヘルツ電磁波検出の実験で用いた光学系。

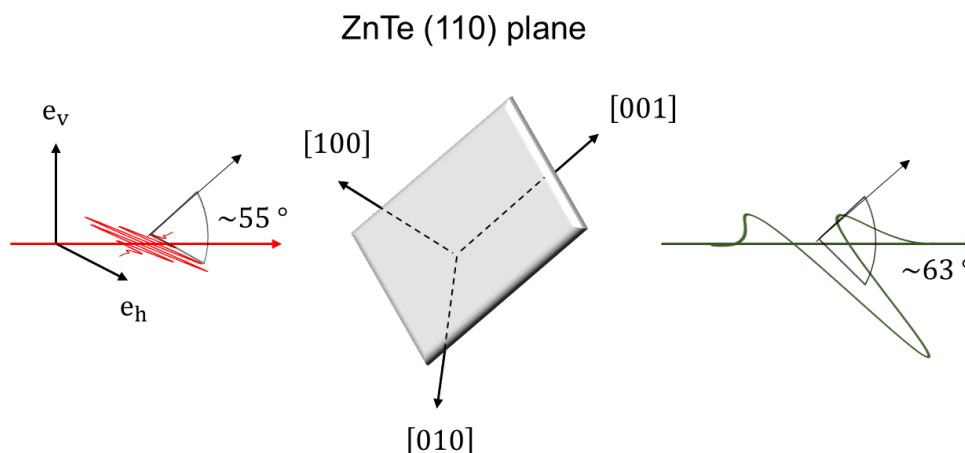


Figure 2.5 ZnTe によるテラヘルツ電磁波放出における、偏光と結晶軸の関係。

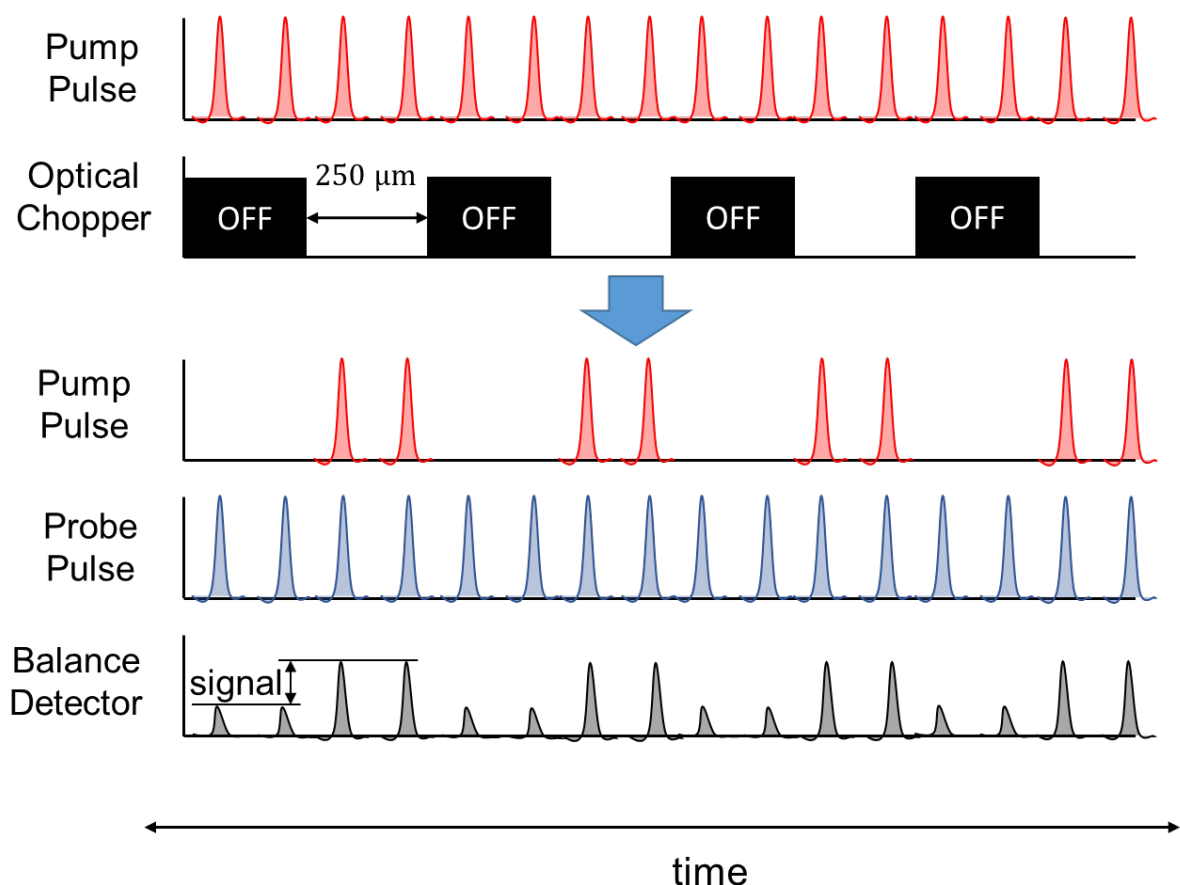


Figure 2.6 シグナル処理の模式図。

### 2.1.2 測定のパラメータ設定と S/N 比

バランスディテクタの損傷閾値は 20 mW である。一方でプローブ光のパワーは検出素子に入射する直前で 75 mW 程度であり、減衰を無視すればバランスディテクタへの入射光量は片側 37.5 mW で損傷閾値と同程度である。したがって、バランスディテクタの損傷閾値の観点からはバランスディテクタへの入射光量を最大にするとノイズが生じてしまう可能性がある。一方でバランスディテクタへの入射光量が小さすぎる場合にも測定が困難であると予想できる。バランスディテクタ直前の ND フィルタを調整することで、測定に最適なバランスディテクタへの入射光量を調べた。バランスディテクタへの入射光量はディテクタの片方の入射部からの出力電圧で表す。検出に用いた素子は厚さ 1 mm の ZnTe である。

図 2.7 にバランスディテクタへの入射光量を変化させて測定したテラヘルツ電磁波を示す。図 2.7(a)は EO 結晶に入射するプローブ光が 14 mW のとき、(b)は 75 mW のときのテラヘルツ電磁波と強度スペクトルである。表はアンプの Gain やロックインアンプの Sensitivity(分解能)をまとめたものである。10 mV、30 mV といった低光量は ND フィルタの調整だけでは得られなかったため、検出素子入射時点でのプローブ光のパワーを 14 mW 及び 75 mW に変えて測定した。図 2.7(a)において、入射光量 50 mV の波形と 60 mV の波形を比較すると 7 ps~8.5 ps 付近で入射光



量 60 mVの方がノイズの影響で波形が崩れている。これは光量 50 mVではGainが10なのに対し、光量 60 mVではGainが5であり、後者の測定では相対的に測定の分解能が低いためであると考えられる。実効的な分解能はロックインアンプの分解能をロックインアンプに入力される電圧で規格化した、 $\frac{\text{Sensitivity}}{\text{Gain} \times \text{光量}}$ で与えられる。

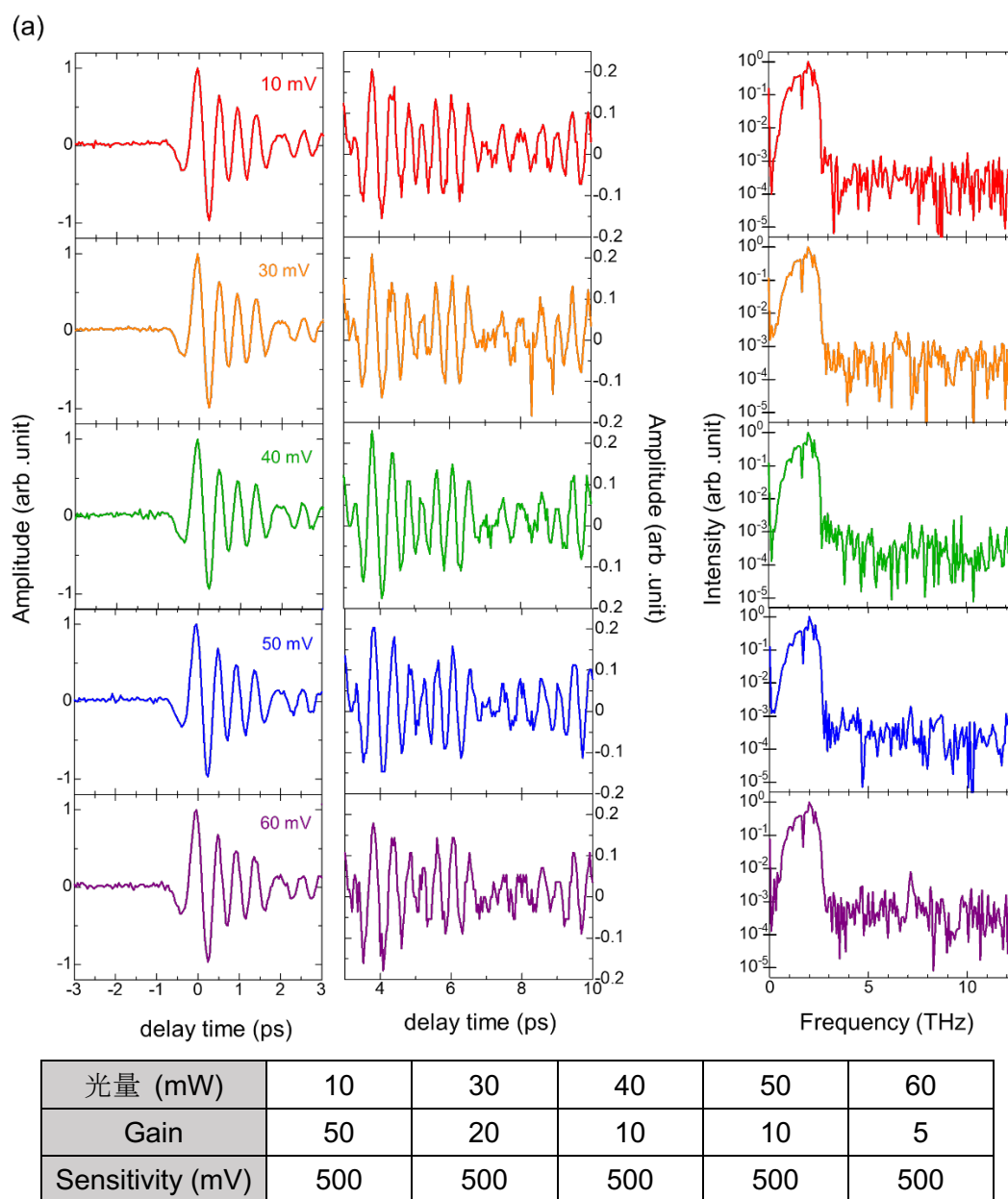
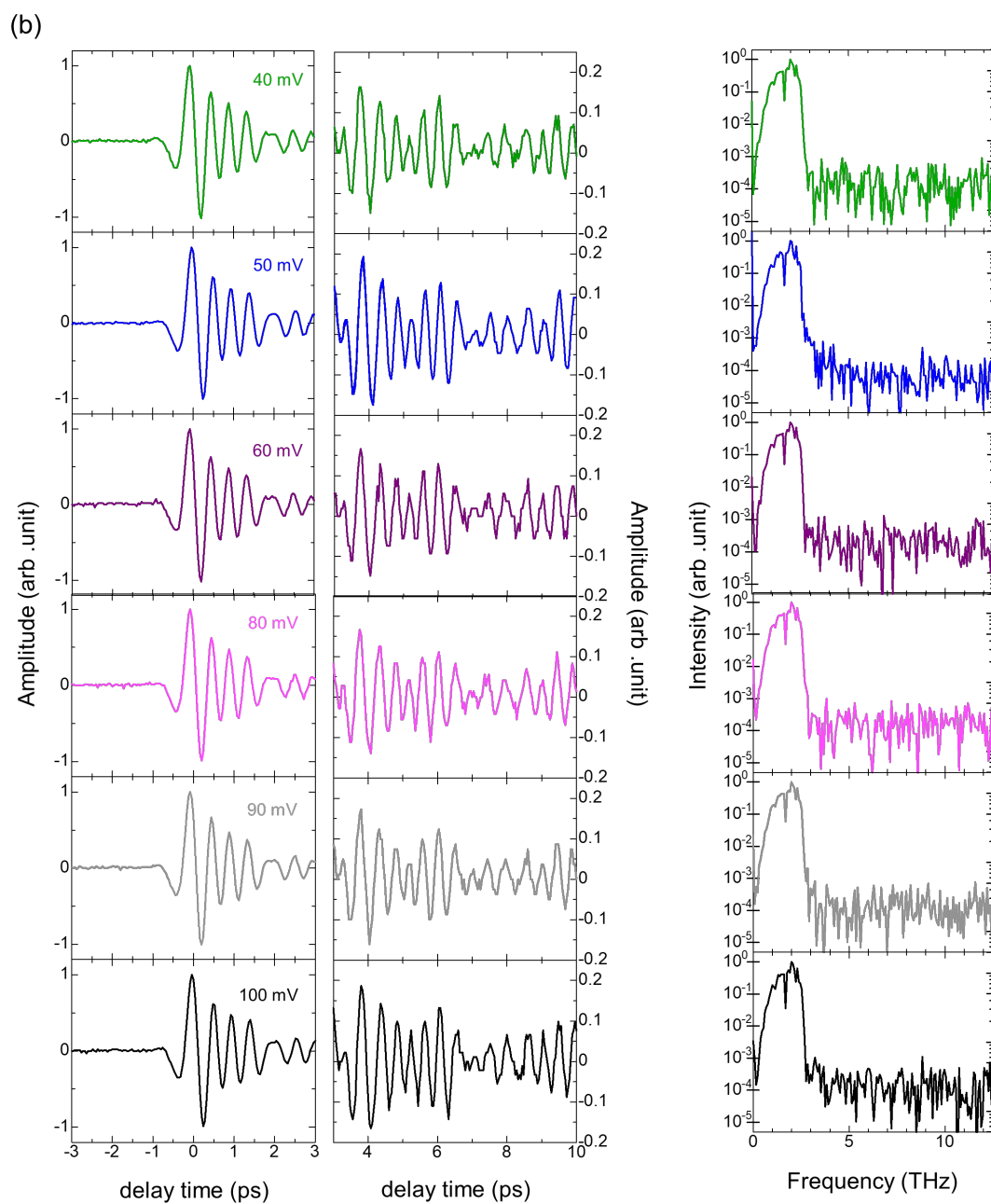


Figure 2.7(a) EO 結晶に入射するプローブ光が 14 mW のときの、バランスディテクタに入射する光量と検出されたテラヘルツ電磁波の時間波形と規格化された強度スペクトル。



光量 (mW)	40	50	60	80	90	100
Gain	50	10	5	5	5	5
Sensitivity (mV)	200	500	500	500	500	500

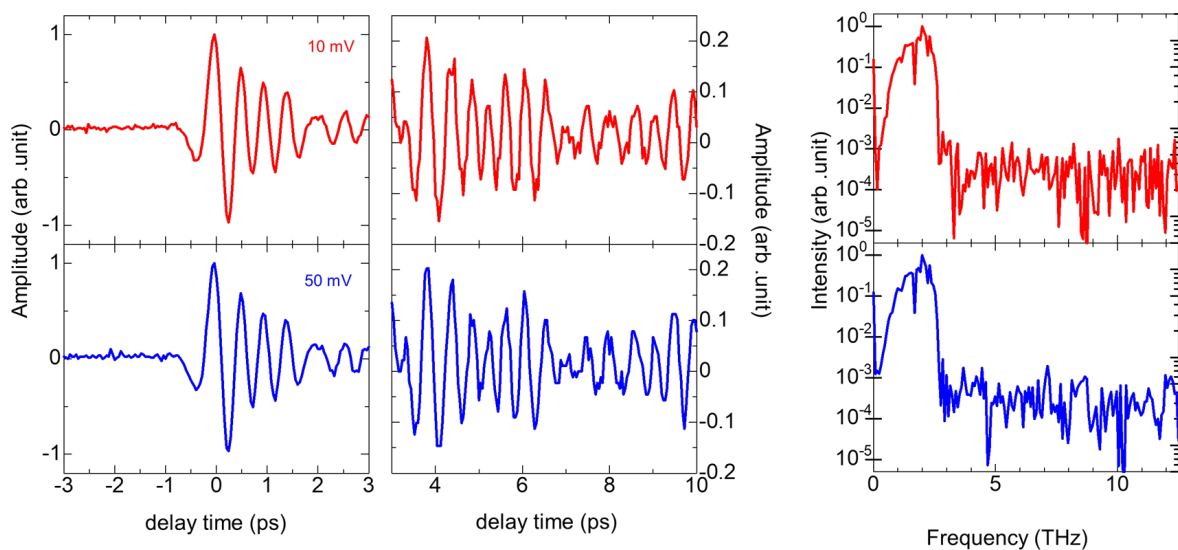
Figure 2.7(b) EO 結晶に入射するプローブ光が 75 mW のときの、バランスディテクタに入射する光量と検出されたテラヘルツ電磁波の時間波形と規格化された強度スペクトル。

実効的な分解能を揃えて波形を比較したものを図 2.8(a)、(b)に示す。図 2.8(a)では実効的な分

解能は1、図 2.8(b)では実効的な分解能も1である。図 2.8(a)においてバランスディテクタへの入射光量 40 mV の場合の強度スペクトルと 50 mV の場合の強度スペクトルを比較すると 3 THz 以上のノイズ領域の値はどちらも  $2 \times 10^{-4}$  程度で、ほぼ同じである。一方で図 2.8(b)においてノイズレベルを比較すると光量 40 mV では  $1 \times 10^{-4}$ 、50 mV では  $5 \times 10^{-5}$ 、100 mV では  $7 \times 10^{-5}$  程度である。光量 40 mV の場合が 50 mV の場合より S/N 比がやや悪いのはバランスディテクタへ入射する光量が小さく測定が困難なため、100 mV の場合が 50 mV の場合より S/N 比がやや悪いのはバランスディテクタの損傷閾値に近づき正確な測定が困難なためと考えられる。また(a)と(b)で光量 50 mV のときのノイズレベルを比較すると、(a)の場合のノイズレベルが  $1 \times 10^{-4}$  であるのに対して、(b)の場合には  $5 \times 10^{-5}$  である。これは検出素子に入射する光量が多い(b)の場合の方が外部の擾乱による影響が小さいためと考えることができる。バランスディテクタへの入射光量を 50 mV に固定して、EO 結晶への入射光量を変化させたときの波形と規格化強度スペクトルを図 2.9 に示す。

本実験では、以上の測定で最も S/N 比がよかった検出素子への入射光量 75 mW、バランスディテクタへの入射光量 50 mV の条件で測定を行った。

(a)



**Figure 2.8(a)** EO 結晶に入射するプローブ光が 14 mW のときの、バランスディテクタに入射する光量と検出されたテラヘルツ電磁波の時間波形と規格化された強度スペクトル。実効的な分解能はどちらも1。

(b)

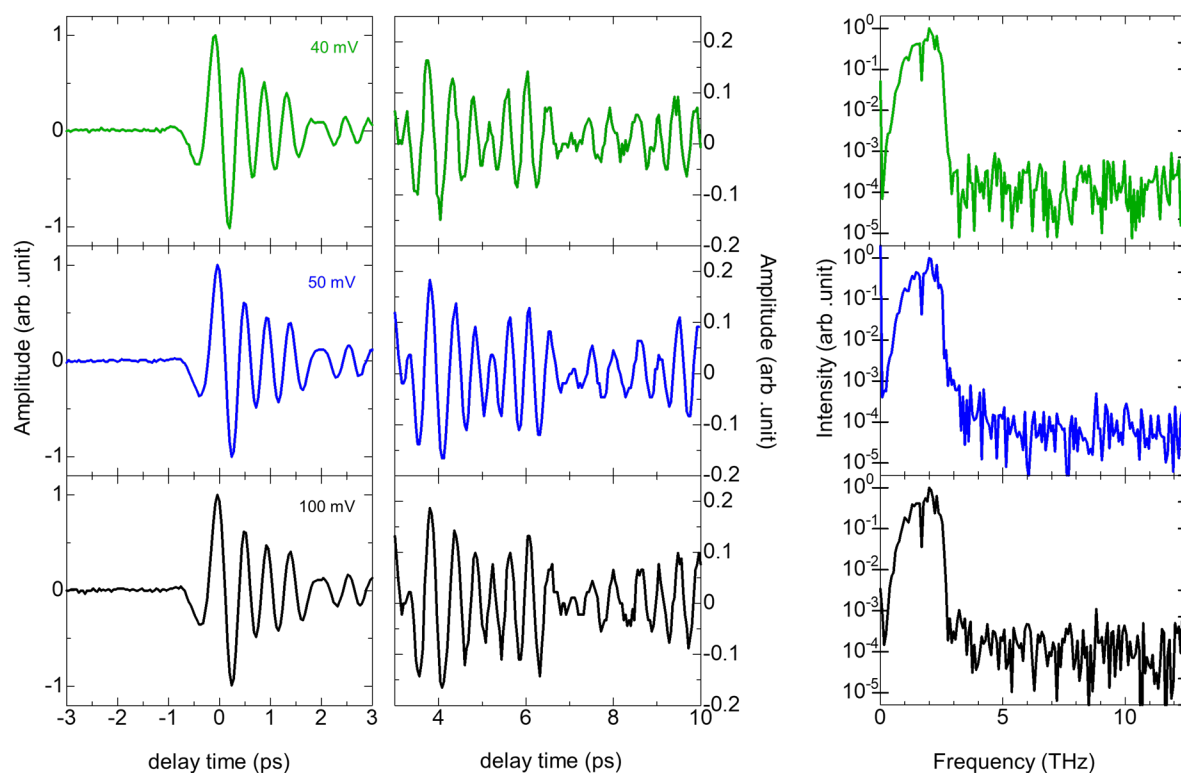


Figure 2.8(b) EO 結晶に入射するプローブ光が 14 mW のときの、バランスディテクタに入射する光量と検出されたテラヘルツ電磁波の時間波形と規格化された強度スペクトル。実効的な分解能はいずれも 1。

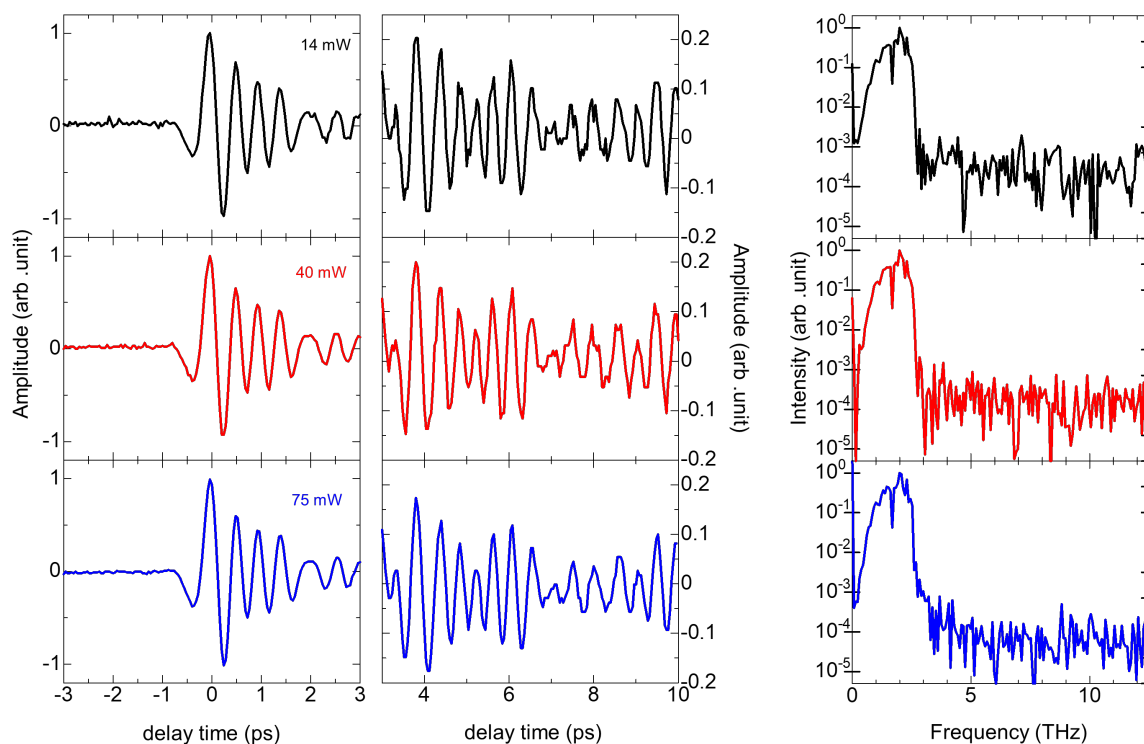


Figure 2.9 バランスディテクタへの入射光量が 50 mV のとき、EO 結晶へ入射するプローブ光量と測定されるテラヘルツ時間波形と規格化強度スペクトル

## 2.3 同一結晶上テラヘルツ放出—検出光学系

テラヘルツ電磁波の放出と検出を同一結晶上で行う実験で用いた光学系について説明する。この実験では EO 結晶として厚さ 1 mm の ZnTe を用いた。実験に用いた光学系を図 2.10 に示す。プローブ光路は 2.2 節で説明した光学系と同様である。ポンプ光はオプティカルチョッパーまでは 2.2 節で説明した光学系と同様だが、オプティカルチョッパーを通過した後試料面に対し斜めに入射する。ポンプ光の集光に用いたレンズ 1 の焦点距離は 250 mm である。ポンプ光を試料に対して斜めに入射したのは、ポンプ光とプローブ光を同軸に入射した場合 ZnTe を透過したポンプ光がプローブ光と同一の光路を通るため、オプティカルチョッパーで取り除くことができないノイズになるためである。図 2.11 に示すように、ポンプ光の入射角は約  $18^\circ$  で、波長 800 nm の光に対する ZnTe の屈折率 2.7 を用いて計算した屈折角は約  $6.7^\circ$  である。ZnTe を透過したポンプ光は再び斜めに進むため、プローブ光と分離することができる。ポンプ光とプローブ光の照射位置 CCD カメラを用いて合わせた。

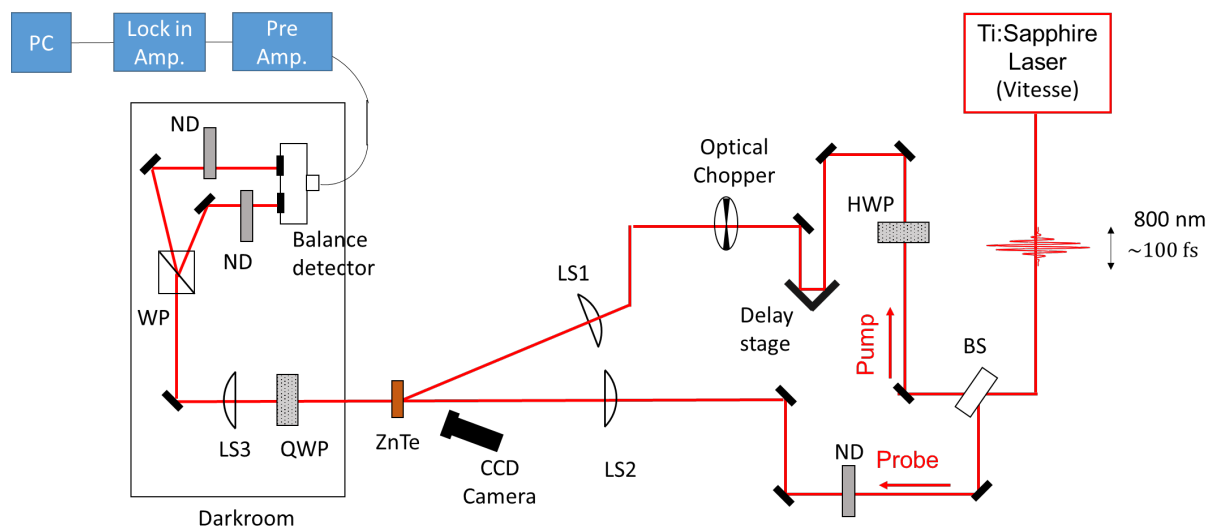


Figure 2.10 同一結晶上テラヘルツ電磁波放出—検出の実験で用いた光学系。

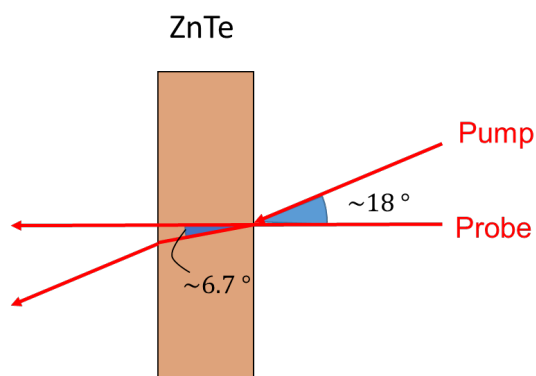


Figure 2.11 ポンプ光の入射角と屈折角。

## 第3章 圧電体を用いたテラヘルツ電磁波検出

本章では、空間反転対称性の破れた物質のうち圧電体を用いたテラヘルツ電磁波検出に関する研究結果を述べる。3.1 節では  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  を、3.2 節では  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  をそれぞれ対象物質とした研究について述べる。

### 3.1 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ を用いたテラヘルツ電磁波検出

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (以下 BSO) を用いてテラヘルツ電磁波を検出した。検出されたシグナルが EOS によって生じたことを確かめるためにシグナルのアジマス角依存性も測定した。3.1.1 小節では BSO の基本的な物性について述べる。3.1.2 小節では測定された時間波形を示す。3.1.3 小節ではアジマス角依存性について述べる。

測定には BSO の (110) 面を用いた。BSO 試料の厚さは 1 mm である。

#### 3.1.1 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ の基礎物性

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) のように、 $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  の組成式を持つ酸化物はシレナイト酸化物と呼ばれ、シレナイト構造という共通の構造を持つ。シレナイト酸化物  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  の結晶構造を図 3.1.1(a) に示す [9,10]。図 3.1.1(b) は図 3.1.1(a) から Bi を取り除いて簡単にした結晶構造である。図 3.1.1(b) のように、シレナイト酸化物では M 原子が体心立方格子状に整列し、その周りを 4 つの O 原子が正四面体を作って取り囲んだ構造を取る。空間反転対称性の破れた正四面体構造を含むため、シレナイト酸化物の結晶では全体として空間反転対称性が破れており、圧電性を持つ。また、空間反転対称性の破れは非ゼロの二次非線形感受率を持つことを示す。実際先行研究において、 $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (M=Ge, Si, Ti) への高強度パルスレーザーの照射によって、二次非線形光学効果によるテラヘルツ電磁波の発生が観測されている [33]。

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  の結晶は立方晶で、点群は 23、空間群は  $T(123)$  に属する。対称性から、点群  $T$  に属する結晶の二次非線形光学係数  $\chi_{ij}^{(2)}$  は、以下のように表される。

$$\chi_{ij}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{41} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{41} \end{pmatrix} \quad (3.1.1)$$

ポッケルス係数  $r_{ij}$  と二次非線形光学係数  $\chi_{ij}^{(2)}$  の間には、 $r_{ij} = -\frac{2}{\epsilon^2} \chi_{ij}^{(2)}$  の関係があるので、ポッケルス係数テンソル  $r_{ij}$  も  $\chi_{ij}^{(2)}$  と同じ形を持つ。

$$r_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & r_{41} \end{pmatrix}. \quad (3.1.2)$$

これは ZnTe と同じ形である。

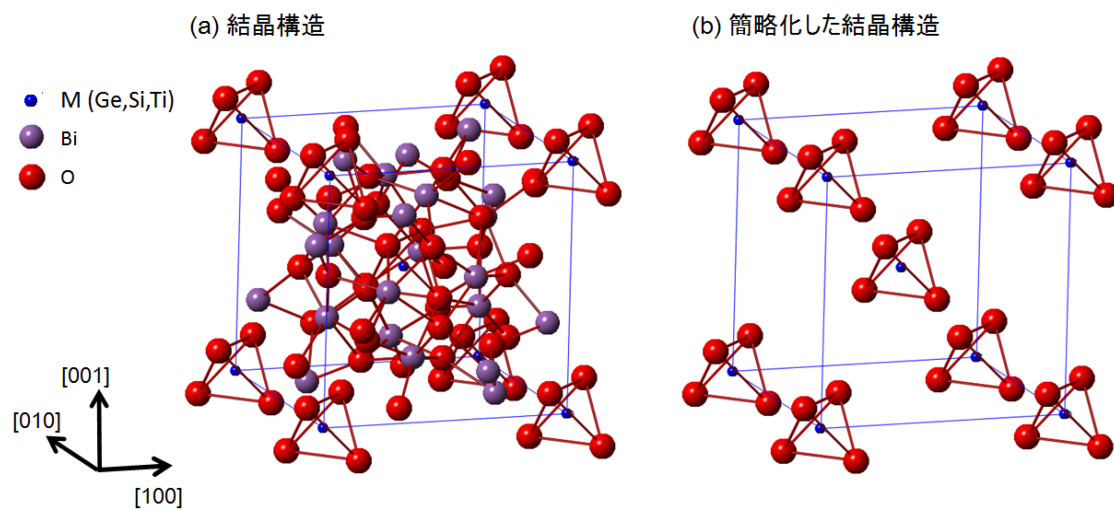


Figure 3.1.1 (a)シレナイト酸化物の結晶構造。(b)簡略化した結晶構造[9,10]。

先行研究において、BSO の定常光学スペクトルが可視・テラヘルツ領域共に測定されている[11]。  
図 3.1.2 に定常光学スペクトルを示す。

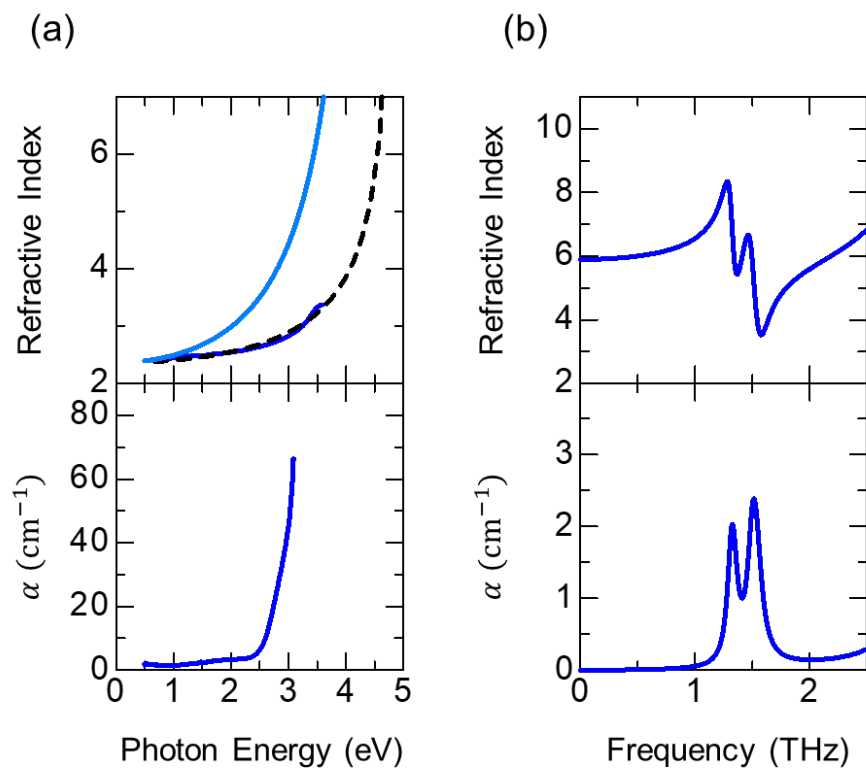


Figure 3.1.2 BSO の光学定数。(a)可視領域。(b)テラヘルツ領域[11]。

### 3.1.2 時間波形

図 3.1.3(a)、(b)に測定された時間波形を示す。(a)は 17 ps の比較的長く測定した時間波形で、周期 0.5 ps 程度の波形が 15 ps 程度まで続く。図 3.1.3(b)は 4.5 ps の長さで積算したもので、図 3.1.3(c)は図 3.1.3(b)の波形をフーリエ変換して得た強度スペクトルである。強度スペクトルはピークの値で規格化した。

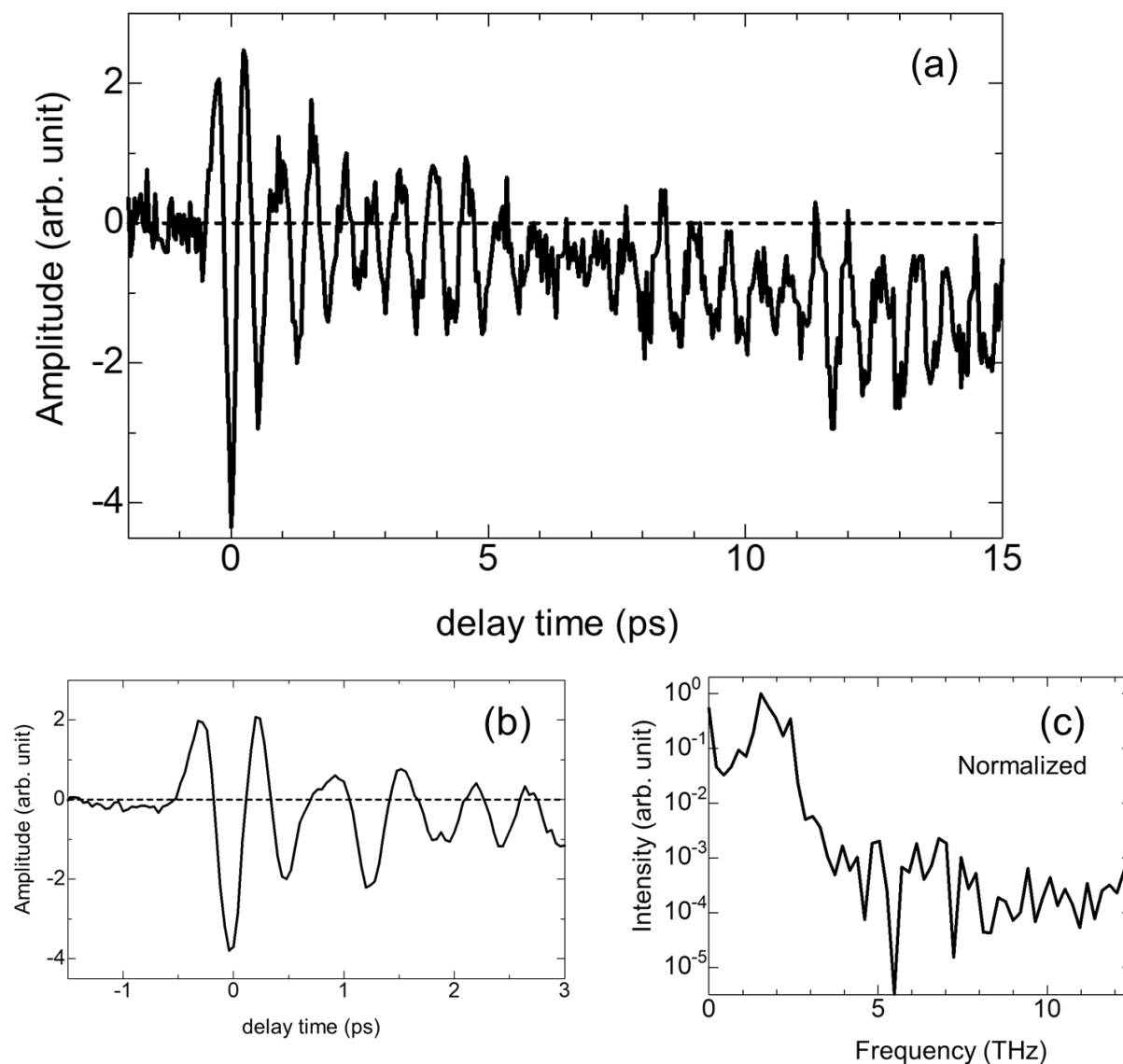


Figure 3.1.3 (a)、(b)測定された BSO の時間波形。(c)(b)をフーリエ変換して得た規格化強度スペクトル。

### 3.1.3 アジマス角依存性

#### アジマス角依存性の理論

図 3.1.4 のようにアジマス角依存性の実験では、テラヘルツ偏光、プローブ偏光を変化させずに試料を固定したホルダーを回転させることによって結晶軸を回転させた。その場合に EOS のシ



グナルに生じる角度依存性を計算する。

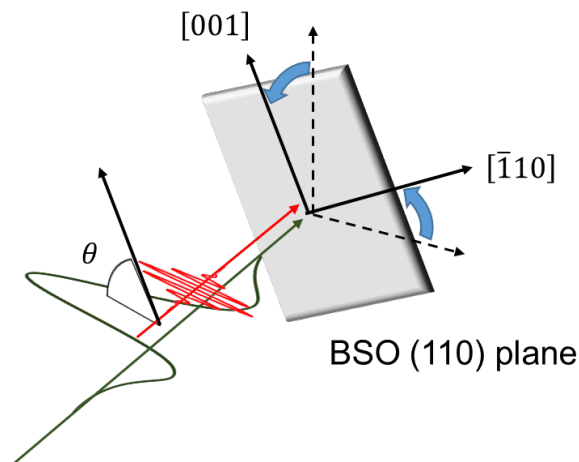


Figure 3.1.4 アジマス角依存性の実験におけるテラヘルツ・プローブ偏光と結晶軸。

本研究で使用した光学系では、プローブ光は EO 結晶を透過した後、 $\lambda/4$ 板を透過して $\pi/2$ の位相補正を受け、ウォーラストンプリズムとバランスディテクタによって水平偏光・鉛直偏光のエネルギー差を測定する。結晶軸を回転させることで結晶軸とテラヘルツ電場のなす角が変化すると、屈折率の異方性 $\Delta n$ が変化すると同時に EO 結晶の誘電軸の向きも変化していく。2.1 節の EOS の説明では、EO 結晶の誘電軸に合わせて $\lambda/4$ 板の誘電軸を配置していたため、バランスディテクタで測定されるシグナルが屈折率の異方性を反映していることが容易に導かれた。ここで行うようなアジマス角依存性の実験ではそのような前提が崩れてしまうが、実際には EO 結晶の誘電軸に対して $\lambda/4$ 板の誘電軸が傾いても問題ないことをまず説明する。

水平・鉛直方向を軸として $(E_h, E_v)$ と表せる偏光を持つ光を $\lambda/4$ 板、ウォーラストンプリズム、バランスディテクタに通してエネルギー差の測定を行うことを考える。 $\lambda/4$ 板の誘電軸は水平・鉛直方向から $45^\circ$ 傾いており、ウォーラストンプリズムは水平・鉛直偏光成分に分けるよう配置する。 $\lambda/4$ 板を透過したとき、水平・鉛直偏光成分は以下のように表される。

$$\begin{pmatrix} E_h' \\ E_v' \end{pmatrix} = R\left(\frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} R\left(-\frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} E_h \\ E_v \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (E_h + E_v) + i(E_h - E_v) \\ (E_h + E_v) - i(E_h - E_v) \end{pmatrix} \quad (3.2.1)$$

バランスディテクタで測定されるエネルギー差 $\Delta I$ は

$$\begin{aligned} \Delta I &\propto |E_h'|^2 - |E_v'|^2 \\ &= \frac{1}{4} \{ |(E_h + E_v) + i(E_h - E_v)|^2 - |(E_h + E_v) - i(E_h - E_v)|^2 \} \\ &= -\text{Re}[(E_h + E_v)i(E_h^* - E_v^*)] \\ &= \text{Im}[E_h E_v^* - E_h^* E_v] \\ &= -i(E_h E_v^* - E_h^* E_v) \\ &= -i(\vec{E}^T \times \vec{E}^*)_k. \end{aligned}$$

従って、

$$\Delta I \propto -i \left( \vec{E}^{\dagger} \times \vec{E}^{\dagger*} \right)_k. \quad (3.2.2)$$

沿え字の  $k$  はプローブ光の  $\mathbf{k}$  ベクトル方向の成分であることを表している。 $\Delta I$  の計算の 5 行目の等号は  $E_h E_v^* - E_h^* E_v$  が純虚数であるためである。このように、測定されるシグナルは  $\vec{E}^{\dagger}$  とその複素共役  $\vec{E}^{\dagger*}$  の外積で表されるため、光軸周りの回転で変化しない。したがって、EO 結晶の誘電軸に対して  $\lambda/4$  板の誘電軸が傾いていても測定されるシグナルに影響しない。

次に、プローブ偏光の EO 結晶の誘電軸に対する傾きの効果を説明する。

図 3.1.5 のようにプローブ偏光と EO 結晶の誘電軸が角  $\rho$  を成し、EO 結晶に生じた屈折率の異方性によってプローブ偏光に位相差  $\Gamma$  が生じたとする。EO 結晶を透過したときの偏光は、誘電軸の方向に軸を取ると、 $E(\cos \rho, -e^{i\Gamma} \sin \rho)$  と表される。式(3.2.2)より、このとき測定されるシグナル  $\Delta I$  は、

$$\begin{aligned} \Delta I &\propto -i \left( \vec{E}^{\dagger} \times \vec{E}^{\dagger*} \right)_k \\ &= -i \cos \rho \sin \rho (e^{i\Gamma} - e^{-i\Gamma}) \\ &= \sin 2\rho \sin \Gamma. \end{aligned}$$

のように計算される。2.1 で求めたシグナルの表式と比較すると因子  $\sin 2\rho$  がかかっている。プローブ偏光が誘電軸に重なるとき ( $\rho = 0, \frac{\pi}{2}, \dots$  のとき)  $\sin 2\rho = 0$  であることからわかる通り、これは誘電軸とプローブ偏光が重なって複屈折が起こらなくなる効果を表している。

以上から、本実験のようにテラヘルツ電場、プローブ偏光を固定して EO 結晶の結晶軸のみ回転させる場合、回転角を  $\theta$  とすると、シグナル  $\Delta I$  は以下のように表される。

$$\Delta I \propto \sin 2\rho(\theta) \sin \Gamma(\theta). \quad (3.2.3)$$

BSO の場合に、 $\Delta I(\theta)$  の表式を具体的に求める。BSO の対称性から、ポッケルス係数テンソル  $r_{ij}$  は以下のように表される。

$$r_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & r_{41} \end{pmatrix}. \quad (3.2.4)$$

これは ZnTe のポッケルス係数テンソルと同じ形である。したがって BSO の場合にも、2.1 節で説明した ZnTe の場合の屈折率異方性  $\Delta n$  や誘電軸のずれ  $\phi$  の表式が成り立つ。本実験ではテラヘルツ電磁波、プローブ光共に水平偏光である。2.1 節より、BSO の結晶軸を傾けて  $[001]$  軸とテラヘルツ電場がなす角が  $\theta$  であるとき、屈折率異方性  $\Delta n$  や誘電軸のずれ  $\phi$  は

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{41} E_{\text{THz}} \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta}. \quad (3.2.5)$$

$$\tan 2\phi = -2 \tan \theta. \quad (3.2.6)$$

である。BSO の誘電軸とプローブ偏光のなす角  $\rho = \frac{\pi}{2} - \theta + \phi(\theta)$  なので、得られるシグナル  $\Delta I(\theta)$  は、以下のように表される。

$$\Delta I(\theta) \propto -\sin 2(\theta - \phi(\theta)) \sin \left( \frac{\omega}{c} dn^3 r_{41} dE_{\text{THz}} \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta} \right).$$

屈折率異方性  $\Delta n$  が十分小さいなら

$$\Delta I(\theta) \propto -\frac{\omega}{c} dn^3 r_{41} dE_{\text{THz}} \sin 2(\theta - \phi(\theta)) \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta} \quad (3.2.7)$$

である。

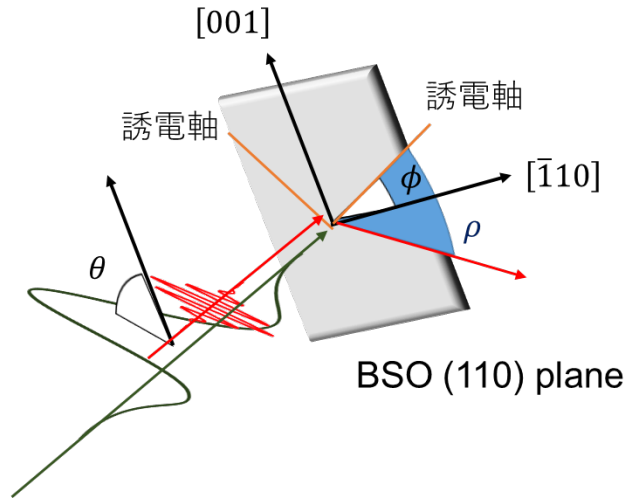


Figure 3.1.5 アジマス角依存性の実験における角度の関係。

#### 実験結果

図 3.1.6 に測定したシグナル振幅のアジマス角依存性を示す。図 3.1.7 は各角度で測定された時間波形である。プロットに用いたシグナル振幅は、-0.28 ps と 0 ps にみられるピークの差分を 2 で割ったものである。

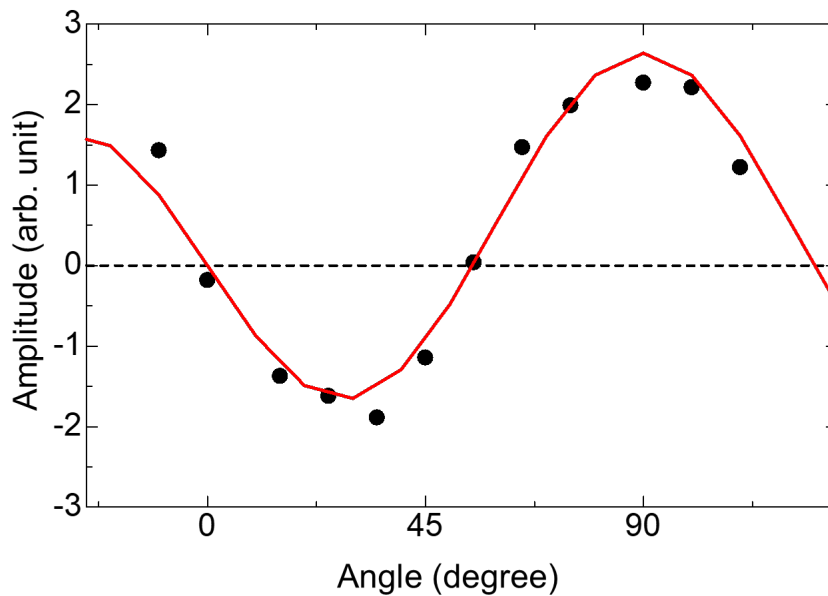


Figure 3.1.6 シグナル振幅のアジマス角依存性。黒点は測定結果。赤線はフィッティング曲線。

図 3.1.6 の黒点が測定されたアジマス角依存性で、赤線は式(3.2.7)に基づいてフィッティングした結果である。実験結果は概ね正弦曲線に近い曲線を描くが、角度が大きくなるにしたがって

振幅が増大する傾向を示しており、全体的に右肩上がりの曲線となっている。これは式(3.2.7)に示される $\theta$ 依存性、

$$\Delta I(\theta) \propto \sin 2(\theta - \phi(\theta)) \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta} \quad (3.1.8)$$

において、 $\sin 2(\theta - \phi(\theta))$ と $\sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta}$ が位相をずらして振動することに起因する。これは、テラヘルツ電場の向き、プローブ偏光を固定して BSO の結晶軸を回転させているため、テラヘルツ電場による屈折率異方性が最大化される角度でプローブ偏光が誘電軸の方向が近く、複屈折がうまく起こらないために生じる効果と考えられる。フィッティングは測定されたアジマス角依存性を概ね再現しており、EOS によってテラヘルツ電磁波が検出されていると考えられる。

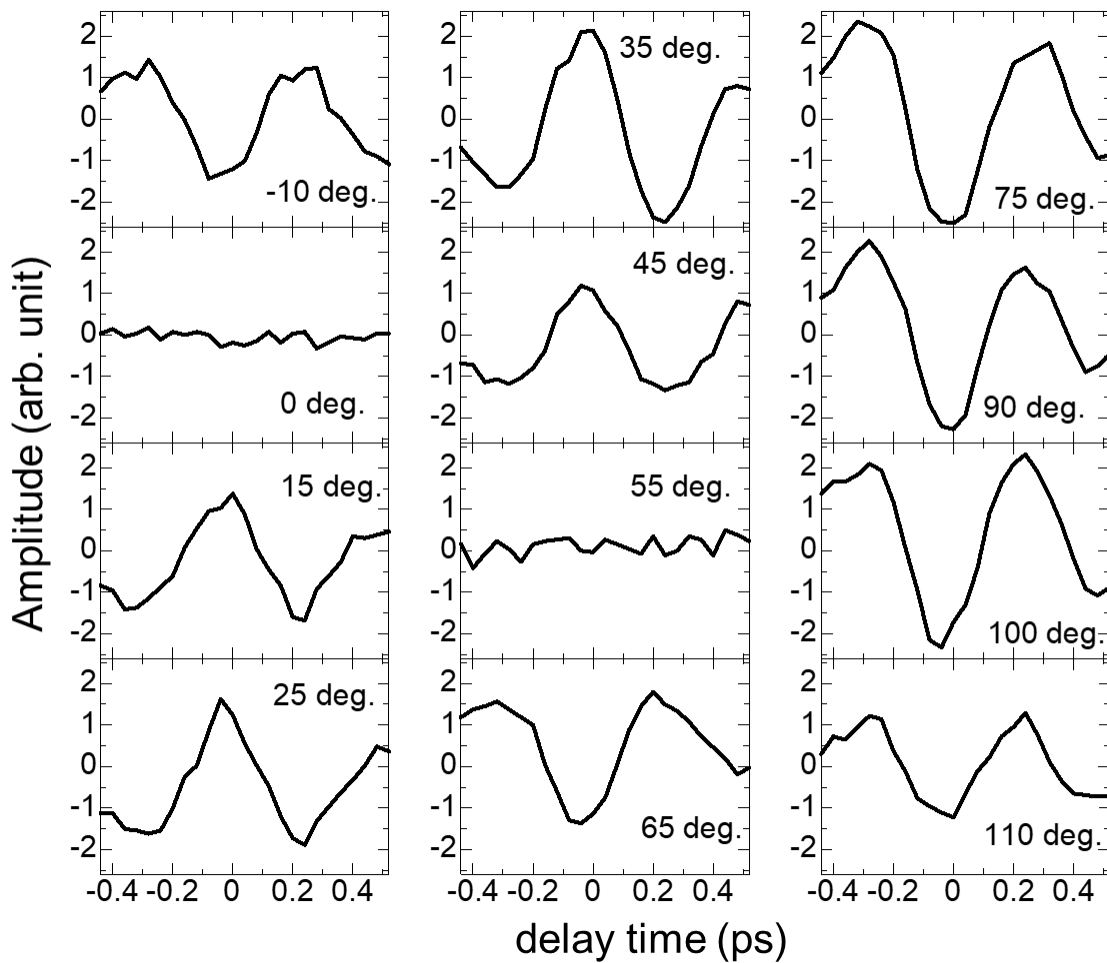


Figure 3.1.7 各アジマス角で測定された時間波形。

## 3.2 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ を用いたテラヘルツ電磁波検出

圧電体  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (以下、BGO) を EO 結晶として用いたテラヘルツ電磁波検出を試みた。3.2.1 小節で基礎物性を説明した後、3.2.2 で測定された時間波形を示す。3.1 節と同様に、この物質に対してもシグナルのアジマス角依存性を測定した。3.2.3 でアジマス角依存性について記述する。測定には(110)面を用いた。試料の厚さは 1 mm である。

### 3.2.1 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ の基礎物性

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  の結晶構造を図 3.2.1(a)に示す[12]。 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  も 3.1 節で説明したシレナイト酸化物  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  と同様に正四面体構造を持つ。図 3.2.1(b)は正四面体構造を顕に示した図で、正四面体の重心には Ge が、頂点には O がそれぞれ位置する。正四面体構造の存在によって、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  結晶でも空間反転対称性が破れており、圧電性を示す。また、非ゼロの二次非線形光学係数 $\chi^{(2)}$ を持つことも  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  と同様で、先行研究において  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  でも二次非線形光学効果によるテラヘルツ電磁波の発生が報告されている。

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  の結晶は立方晶で、点群は $T_d$ である。対称性から帰結される二次非線形光学係数テンソル $\chi_{ij}^{(2)}$ 、ポッケルス係数テンソル $r_{ij}$ は  $\text{ZnTe}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  と同じ式(3.1.1)、式(3.1.2)の形をとる。

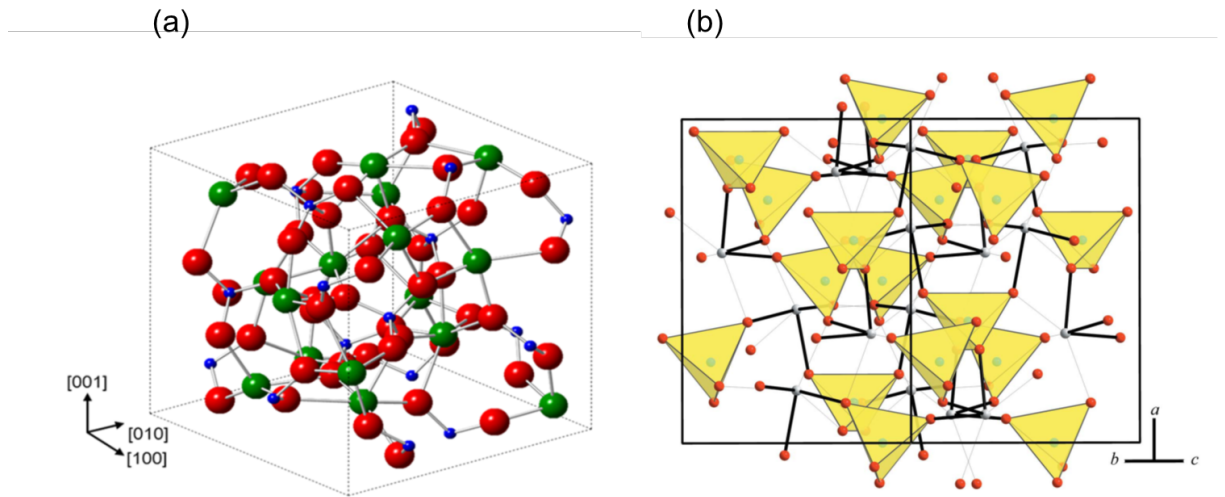


Figure 3.2.1 (a) $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  の結晶構造。(b)正四面体構造を顕にした  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  の結晶構造[12]。

また、先行研究において、BSO の定常光学スペクトルが可視・テラヘルツ領域共に測定されている。図 3.2 に定常光学スペクトルを示す。

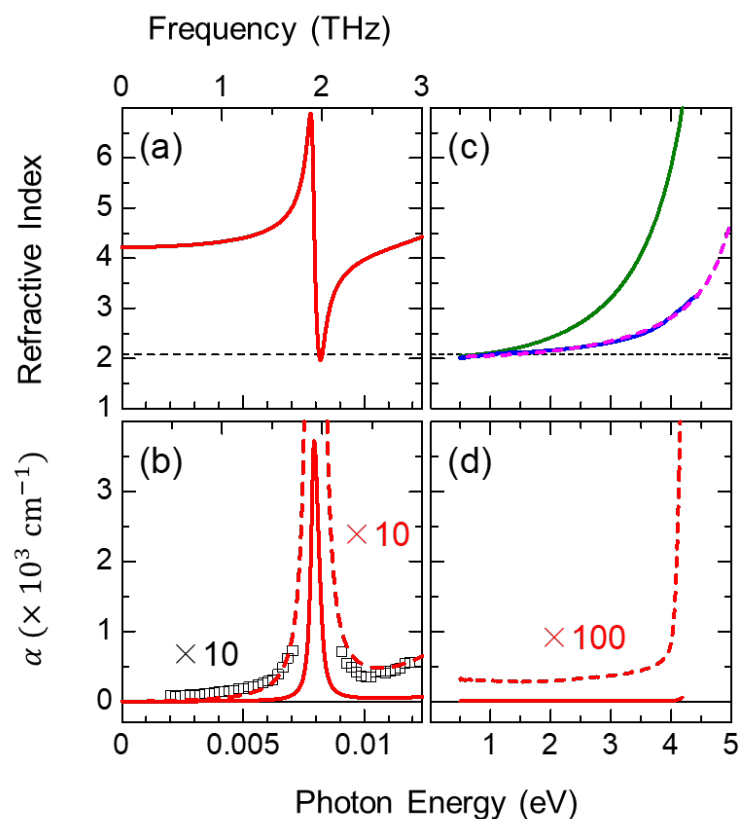


Figure 3.2.1  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  の光学定数。テラヘルツ領域の(a)屈折率、(b)減衰定数。可視領域の(c) 屈折率、(d)減衰定数。[11]

### 3.2.2 時間波形

図 3.2.2(a)、(b)に測定された時間波形を示す。(a)は 25 ps の比較的長く測定した時間波形で、周期 0.5 ps 程度の極めて単色性の強い波形が見られる。図 3.1.2(b)は 8 ps の長さで積算したもので、図 3.1.2(c)は図 3.1.2(b)の波形をフーリエ変換して得た強度スペクトルである。強度スペクトルはピークで規格化した。

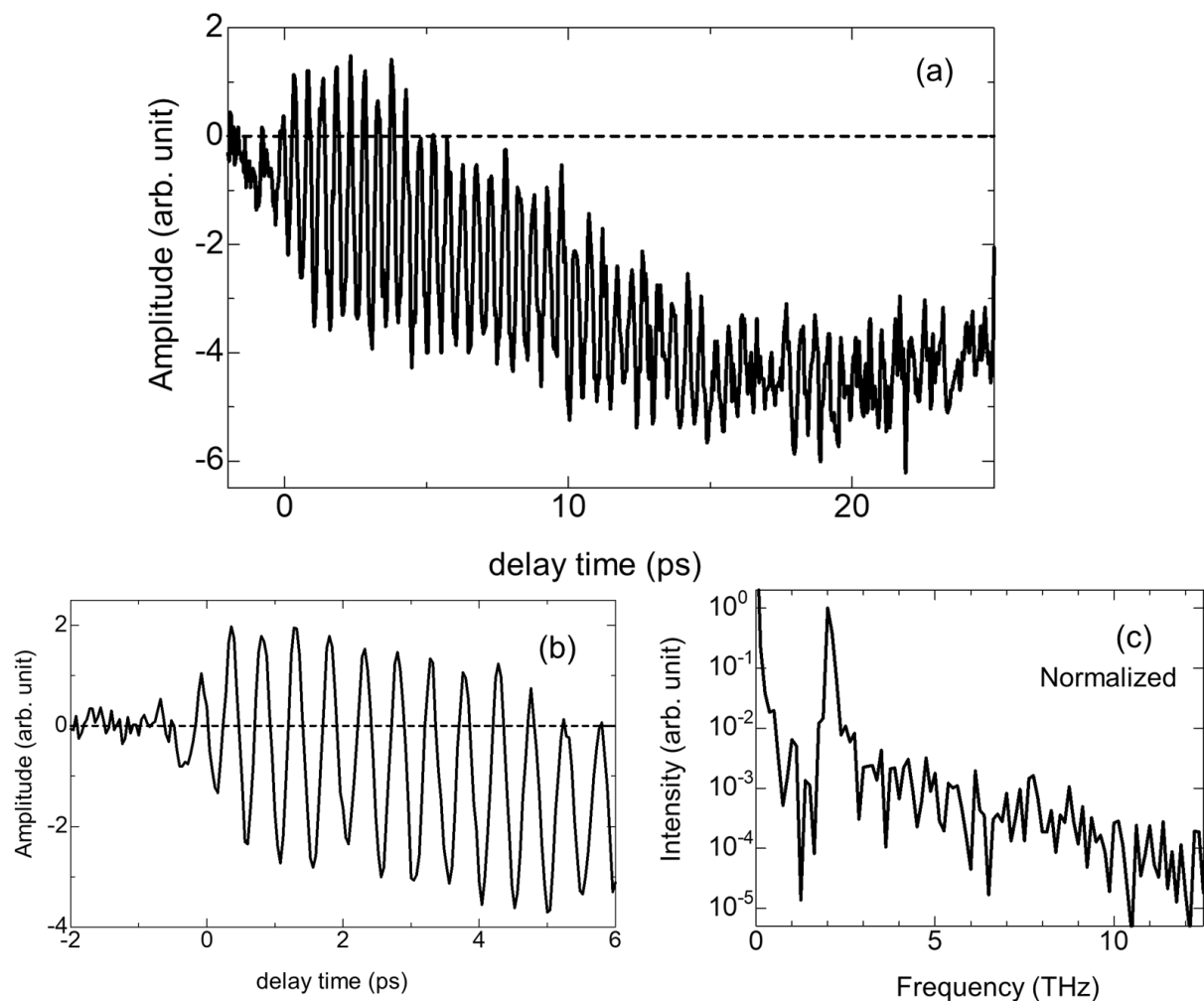


Figure 3.2.2 (a)、(b)測定された BGO の時間波形。(c)(b)をフーリエ変換して得た強度スペクトル。

### 3.2.3 アジマス角依存性

アジマス角依存性の測定は 3.1.3 の BSO の場合と同様の方法で行った。すなわち、テラヘルツ偏光とプローブ偏光を固定し、BGO の結晶軸を回転させた。

#### アジマス角依存性の理論

BGO の対称性は BSO と同じなので、BGO の  $\chi^{(2)}$  テンソルは BSO と同様に式(3.2.4)で表される。したがってアジマス角依存性の表式も同様に、式(3.1.8)で表される。

#### 実験結果

図 3.2.3 に測定したシグナル振幅のアジマス角依存性を示す。図 3.2.4 は各角度で測定された時間波形である。プロットに用いたシグナル振幅は、0.08 ps と 1.04 ps にみられるピークの差分を 2 で割ったものである。

図 3.2.3 の黒点が測定されたアジマス角依存性で、赤線は式(3.2.7)に基づいてフィッティングした結果である。フィッティングには、以下のような式を用いた。

$$\Delta I(\theta) = A \sin 2[(\theta + \Delta\theta) - \phi(\theta + \Delta\theta)] \sqrt{\cos^2(\theta + \Delta\theta) + 4 \sin^2(\theta + \Delta\theta)} \quad (3.2.1)$$

$A$ は振幅を表すパラメータである。 $\Delta\theta$ は ZnTe を固定するホルダーの角度から計算されたテラヘルツ・プローブ偏光と[001]軸のなす角 $\theta$ の誤差である。角 $\theta$ の計算では、ポンプ偏光と[001]軸が平行になるときのホルダー角を既知のものとして扱ったが、実際には[001]軸の方向を厳密に定めるのは困難なので、 $\theta$ には[001]軸の方向のずれに対応する誤差が生じる可能性がある。フィッティングに用いた定数は $A = -1.75$ 、 $\Delta\theta = -4^\circ$ である。フィッティング曲線は測定されたアジマス角依存性をよく再現しており、本実験で得られたシグナルが EOS によるものであることを示している。

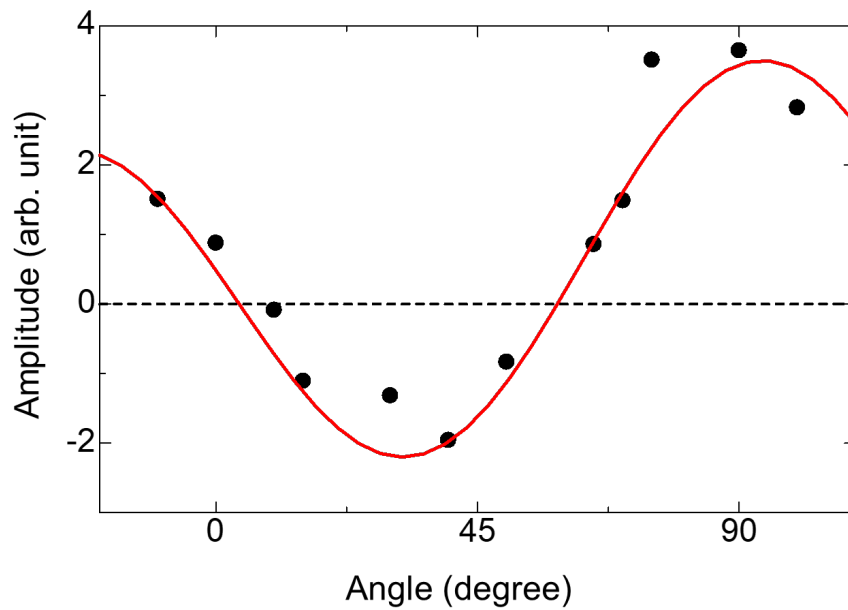


Figure 3.2.3 シグナル振幅のアジマス角依存性。黒点は測定結果、赤線はフィッティング曲線。



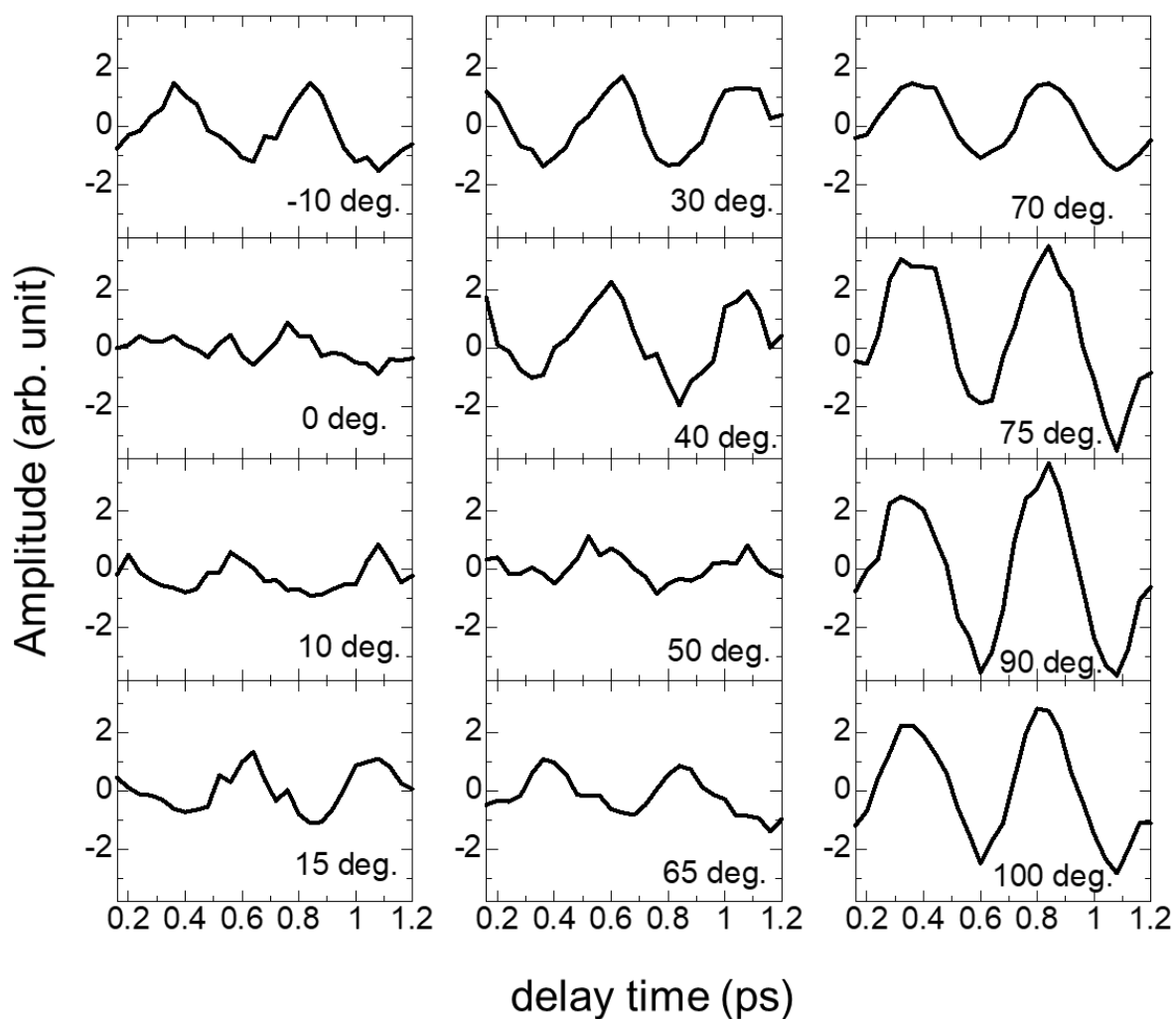


Figure 3.2.4 各アジマス角で測定された時間波形。

### 3.3 まとめ

圧電体  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  および  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  を用いて、初めてテラヘルツ電磁波の検出を行った。得られたシグナルのアジマス角依存性は、それぞれの物質の二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ から予想される関数でよくフィッティングでき、EOS によってシグナルが得られていることを確かめた。

## 第4章 クロコン酸を用いたテラヘルツ電磁波検出

本章では、有機強誘電体クロコン酸を用いたテラヘルツ電磁波検出の実験結果を述べる。テラヘルツ電磁波の時間波形を測定し、第3章と同様にアジマス角依存性も測定した。4.1節でクロコン酸の基礎物性について記述する。4.2節では実験に関して補足を行う。4.3節では測定した時間波形を示す。4.4節ではアジマス角依存性について述べる。

### 4.1 クロコン酸の基礎物性

クロコン酸の結晶構造を図4.1に示す[13]。クロコン酸は図4.1の左側に示す分子が水素結合によってシート状に結合した構造を持つ。クロコン酸分子が形成するシート状の面が *ac* 面で、結晶全体ではこのシート状の構造が *b* 軸方向に積層している。結晶は斜方晶で、点群は *mm2*、空間群は *Pca2<sub>1</sub>* に属する。

水素結合に寄与するプロトンの変位方向は巨視的に揃うため、図4.1の上下の図のように分極方向が *c* 軸方向に反平行な2種類の強誘電状態を持つ。このような水素結合に寄与するプロトンの変位によって強誘電性を発現する物質を水素結合型強誘電体という。一方で、プロトンの変位に伴って $\pi$ 共役系の電子の偏りも大きく変化する。水素結合型強誘電体の自発分極に対する、プロトンの変位による寄与と $\pi$ 電子の偏りによる寄与を比較した理論研究[14]から、クロコン酸では $\pi$ 電子の偏りによる寄与が極めて大きいことが知られている。クロコン酸は主に $\pi$ 電子の偏りによ

って巨大な自発分極を持つ。図4.2(a)は様々な周波数で測定されたクロコン酸の *P-E* 曲線である[15]。1 Hz の自発分極 $\sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ は代表的な向き強誘電体である  $\text{BaTiO}_3$  の自発分極 $\sim 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に匹敵する。

また、高温になるほど強誘電相が安定するのもクロコン酸の特徴である。図4.2(b)はクロコン酸の自発分極及び誘電率の温度依存性である。図4.2(b)の下図では温度が上昇するにつれて自発分極が微増している。図4.2(b)の上図では *c* 軸方向の誘電率が300 K程度から増加しているが、クロコン酸は常誘電転移を起こす前に400 K程度で融解するためキュリー—ワイス的な振る舞いはみられない。

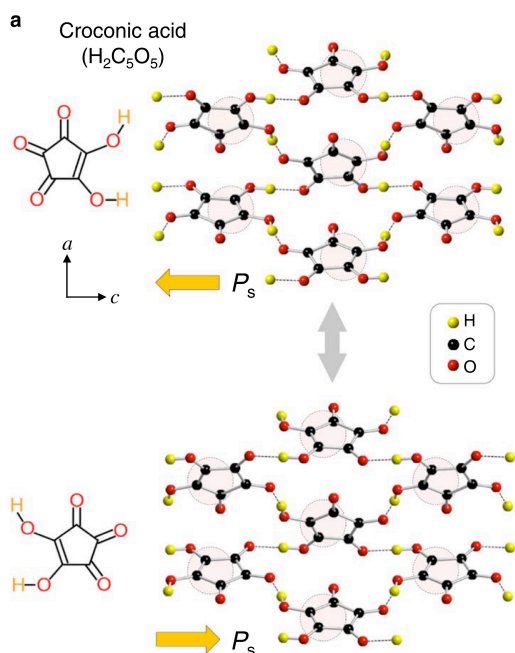
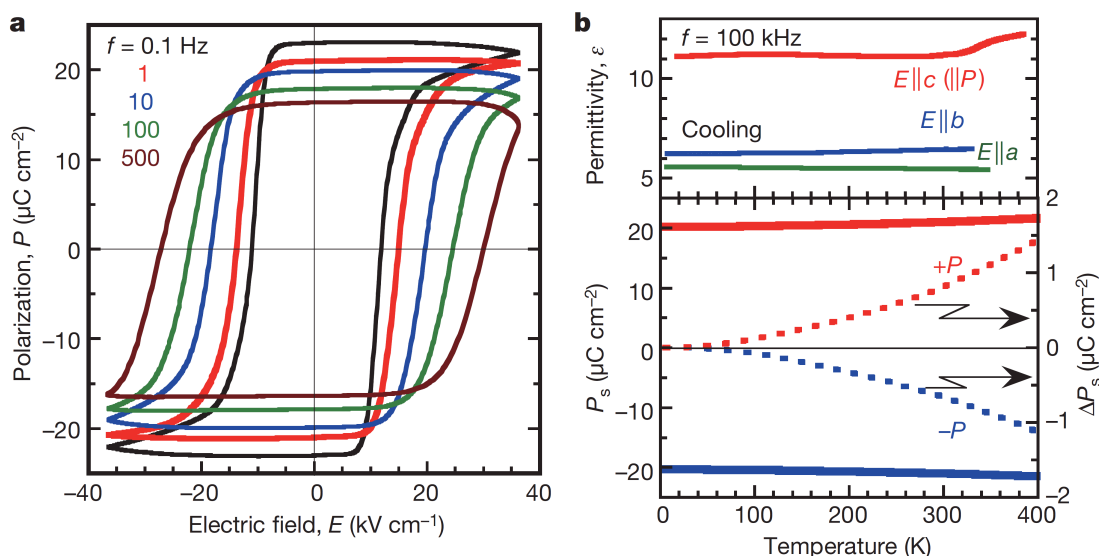


Figure 4.1 クロコン酸の結晶構造。[13]



**Figure 4.2** (a)様々な周波数におけるクロコン酸の P-E 曲線。(b)誘電率及び自発分極の温度依存性。[15]

クロコン酸の定常光学スペクトルは赤外—紫外・テラヘルツ領域共に先行研究において測定されている[16]。

図 4.3 に先行研究で測定されたクロコン酸のテラヘルツ領域の定常光学スペクトルを示す。図 4.3(a)は FTIR 顕微分光装置によって測定された反射スペクトル、図 4.3(b)はテラヘルツ時間領域分光法によって測定された透過率スペクトルである。先行研究では複数のローレンツ振動子を仮定して反射率、透過率に対するフィッティング解析が行われた。フィッティングは 1.8 THz 以下では透過率スペクトルに対して、1.8 THz 以上では反射率スペクトルに対して行われた。図 4.3(a)及び(b)の実線はフィッティング曲線である。フィッティングで得られた定数をもとに、光学係数が計算された。図 4.3(c)は屈折率、同図(d)は吸収係数である。また、図 4.3(e)はラマン散乱スペクトルで、図 4.3(d)の c 軸偏光の吸収係数スペクトルとピークがよく一致している。

図 4.4 に先行研究で測定されたクロコン酸の赤外—紫外領域の定常光学スペクトルを示す。図 4.4(a)及び(b)は室温において測定されたクロコン酸の透過率・反射率スペクトルである。透過率の測定に用いられた試料の厚みは100  $\mu\text{m}$ である。図 4.4(a)の透過率スペクトルを見ると 0.8 eV—1.5 eV 程度の範囲では透過率は 0.6 以上であり、2.5 eV 以上では透過率は 0.1 以下である。クロコン酸は黄色みがかった結晶であるが、透過率スペクトルはそれを反映している。図 4.4(c)は反射率スペクトルに最大エントロピー法に基づくクラマース—クロニッヒ変換を適用して計算された屈折率スペクトルである。先行研究では c 軸偏光の透明領域(1—2.5 eV)の屈折率に対し、Sellmeier の関係式

$$n = \left( 1 + \frac{s_0 \lambda_0^2}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} \right)^{1/2} \quad (4.1.1)$$

を用いてフィッティング解析が行われた。得られたパラメータは $S_0 = 2.08 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\lambda_0 = 348 \text{ nm}$ である。図 4.4(c)の黒線は、フィッティング曲線から得られた群屈折率スペクトルである。波長  $800 \text{ nm}$ 、光子エネルギー $1.55 \text{ eV}$ における群屈折率は $2.39$ である。図 4.4(d)は透過率・反射率スペクトルから計算された吸収係数スペクトルである。 $1.55 \text{ eV}$ における吸収係数は $65 \text{ cm}^{-1}$ で、侵入長 $l = 1/\alpha = 154 \text{ }\mu\text{m}$ である。

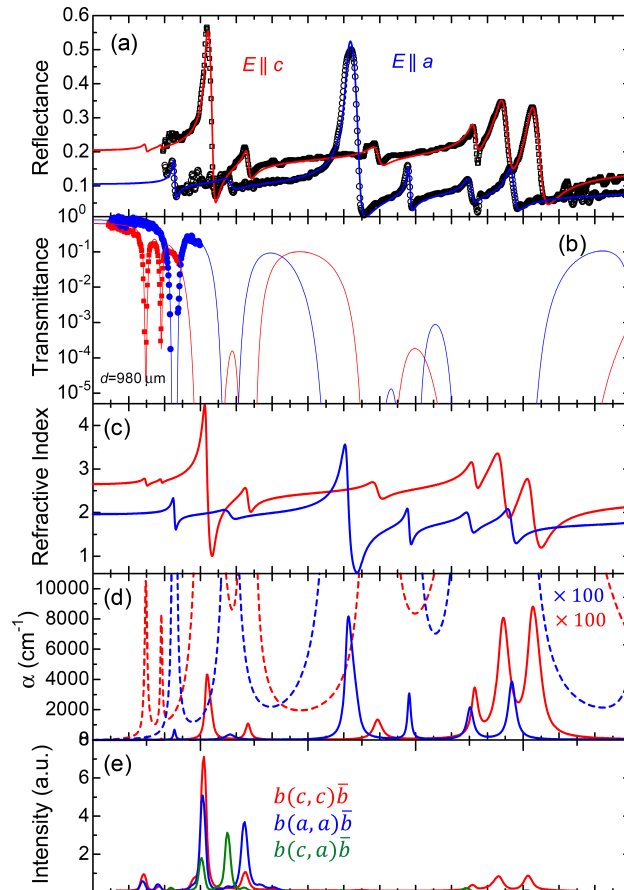


Figure 4.3 クロコン酸のテラヘルツ領域の定常光学スペクトル。それぞれの図中、赤線が  $E \parallel c$ 、青線が  $E \parallel a$ 。(a)反射率スペクトル。実線はローレンツ関数によるフィッティング。(b) 厚み $980 \text{ }\mu\text{m}$ の結晶で測定された透過率スペクトル。(c) 反射率スペクトルと透過率スペクトルのローレンツ共鳴によるフィッティングによって求めた屈折率スペクトル。(d) 吸収係数スペクトル。(e)Raman 散乱スペクトル。[16]

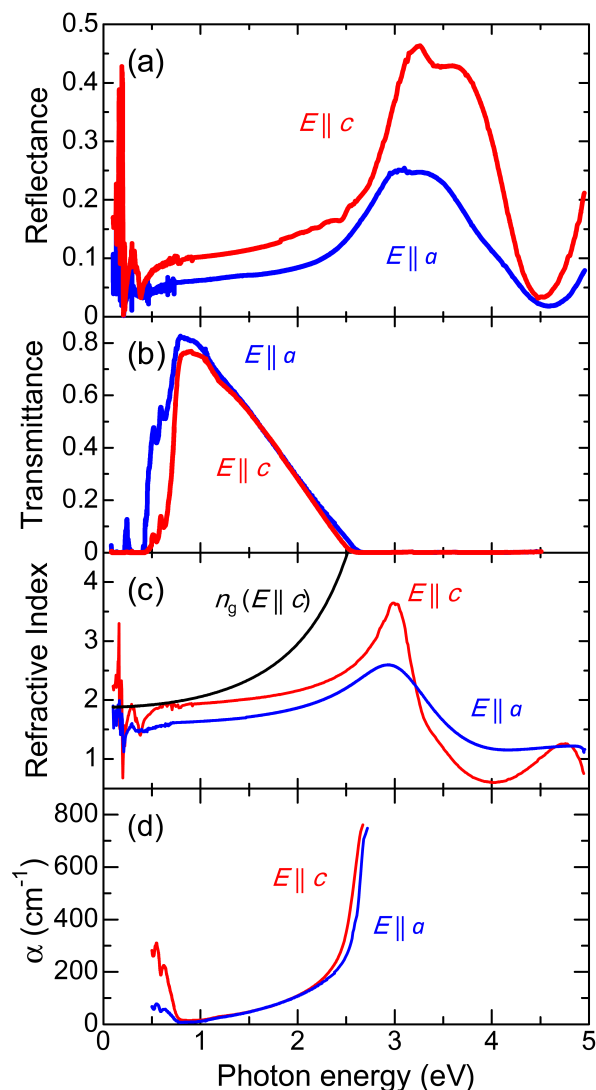


Figure 4.4 クロコン酸の赤外域から可視域の定常光学スペクトル。(a)赤外から紫外域の反射率スペクトル。(b) 厚み100  $\mu\text{m}$ の結晶で測定された透過率スペクトル。(c) 屈折率スペクトル。黒線は  $c$  軸偏光の群屈折率。(d) 吸収係数スペクトル。[16]

クロコン酸の点群  $\text{mm}2$  で一般に許容される二次非線形感受率テンソルの成分は、以下の式のように5つある。

$$\chi_{ij}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.1.2)$$

しかしクロコン酸では、 $c$  軸方向の巨大な電子分極が $\chi^{(2)}$ テンソルにも反映され、 $\chi_{33}$ がほかの成分より圧倒的に大きくなっている。SHG に関わるクロコン酸の二次非線形感受率 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ は先行研究[17]で報告されており、波長 1000 nm の光に対して $2.5 \times 10^{-6}$  esuである。この値は非常に大きく、代表的な二次非線形光学結晶である  $\text{LiNbO}_3$  では波長 1064 nm に対して $1.20 \times 10^{-7}$  esu [18]、DAST(4'-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate)では波長 1318 nm に対して $4.8 \times 10^{-6}$  esu [19]であり、クロコン酸の非線形感受率はこれらに匹敵する。

巨大な $\chi^{(2)}$ の理由はクロコン酸では励起に際して電子分極が大きく変調されることにある。単純な2準位モデルを考えたとき、二次非線形感受率の表式は以下のようになる[20]。

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \propto \sum_i \Delta\mu_{i0} \times f_i(\omega) \quad (4.1.3)$$

$$f_i(\omega) = |\langle i|x|0\rangle|^2 \times \left\{ \frac{2 \left[ 2\omega^2 + \omega_i^2 - \left(\frac{\gamma_i}{2}\right)^2 + 3i\omega\gamma_i \right]}{[(2\omega + i\gamma)^2 - \omega_i^2][(\omega + i\gamma_i)^2 - \omega_i^2]} - \frac{2(2\omega^2 + 2i\omega\gamma_i)}{(2\omega)^2[(\omega + i\gamma_i)^2 - \omega_i^2]} \right\}$$

ここで、 $\hbar\omega_i$ と $\hbar\gamma_i$ はそれぞれ基底状態 $|0\rangle$ および励起状態 $|i\rangle$ 間の遷移エネルギーとダンピング定数で、 $|\langle i|x|0\rangle|$ は遷移双極子である。 $\Delta\mu_{i0} = \mu_i - \mu_0$ は励起状態の電子変位 $\mu_i = |\langle i|x|i\rangle|^2$ と遷移状態の電子変位 $\mu_0 = |\langle 0|x|0\rangle|^2$ の差である。定常反射率スペクトルの解析から $f_1 \sim 6 \times f_2$ であり、 $|0\rangle$ から $|1\rangle$ への遷移による寄与が支配的である。したがって、

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \propto \Delta\mu_{10} \times f_1(\omega) \propto \Delta\mu_{10} \times |\langle 1|x|0\rangle|^2 \quad (4.1.4)$$

である。先行研究では第一原理計算で遷移に関わるの電子状態が計算されており、それを図4.5(a)に示す。図からもわかる通り、基底状態と遷移状態では $\pi$ 電子密度の分布が大きく変化している。励起によって $\pi$ 電子のc軸方向のパリティが反転するため、遷移双極子はc軸方向が最も大きい。基底状態では水素結合のプロトンに影響を受け、プロトンの方向（図では右側）の電子分布が大きくなっているが、電子が励起されるとプロトンに近い側の電子密度が減少する。その結果、電子励起によってc軸にほぼ平行に $\Delta\mu_{10} \sim 5.3 \text{ \AA}$ もの巨大な分極変化が生じる。したがって分極変化がc軸に平行に発生するので、クロコン酸の $\chi^{(2)}$ では $\chi_{33}$ がほかの成分より圧倒的に大きくなっている。図4.5(b)はクロコン酸分子( $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$ )で測定されたSHG強度のアジマス角依存性で、ポンプ偏光とc軸の間の角度に対してSHG強度をプロットしている。測定された依存性は $\cos^2 \phi$ でよく再現され、 $\chi_{33}$ が支配的であることを支持している。

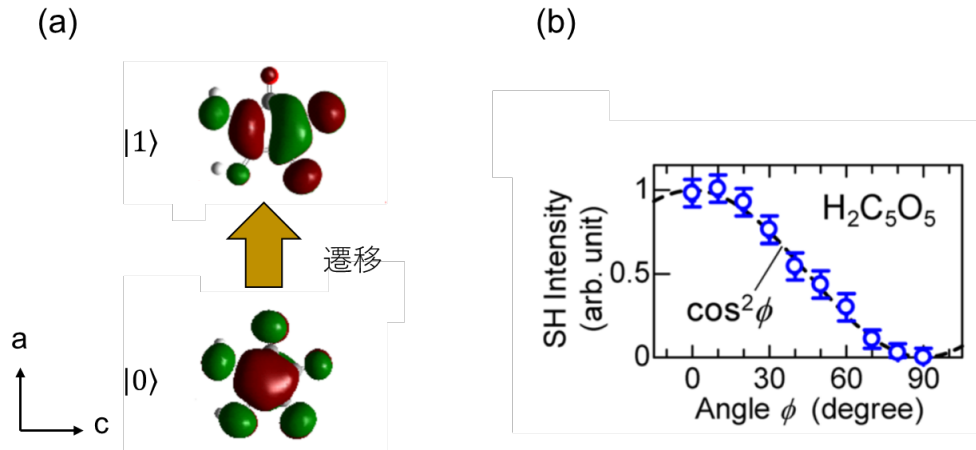


Figure 4.5 (a)第一原理計算で得られたクロコン酸の基底状態と第一励起状態の電子密度分布。(b)  $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$ で測定されたSHG強度のアジマス角依存性。[17]

## 4.2 実験方法についての補足

### 試料

クロコン酸試料は as-grown のクロコン酸結晶をへき開することで得た。クロコン酸結晶は  $b$  軸方向に剥がれやすく、 $b$  軸に垂直に剃刀を当てることで容易にへき開することができる。へき開によって得たクロコン酸結晶をカーボンペーストで金属板に固定したものを試料として用いた。図 4.6 は測定に用いたクロコン酸試料の写真である。ac 面の大きさは  $800\text{ }\mu\text{m} \times 800\text{ }\mu\text{m}$  程度で、厚さは  $230\text{ }\mu\text{m}$  である。

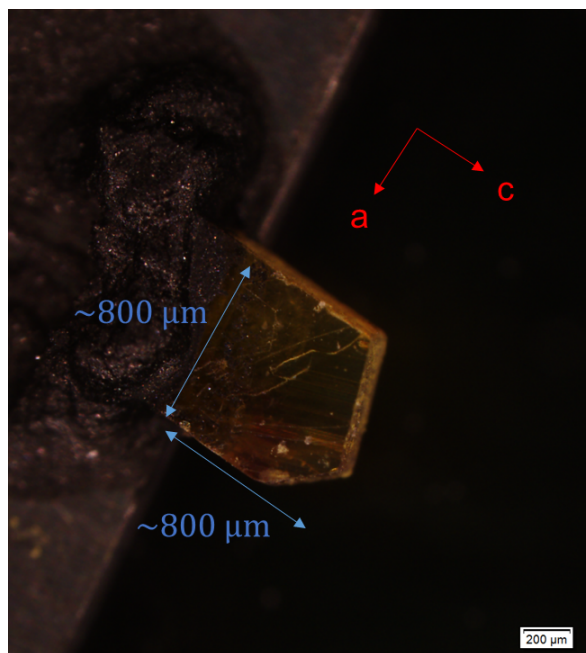


Figure 4.6 実験に用いたクロコン酸試料の写真。

### クロコン酸を用いたテラヘルツ電磁波検出

実験は 2.2 節で説明した光学系において、テラヘルツ電磁波の放出素子として厚さ  $1\text{ mm}$  の  $\text{ZnTe}$  を、検出素子としてクロコン酸結晶を用い、クロコン酸の  $ac$  面に垂直にテラヘルツ電磁波とプローブ光を入射した。また、テラヘルツ電磁波検出側に  $\text{CCD}$  カメラを置いてプローブ光のクロコン酸試料への照射位置を記録した。クロコン酸の二次非線形感受率  $\chi^{(2)}$  は分極に依存しており、 $\chi^{(2)}$  には分極ドメインの空間分布に由来する空間依存性がある。アジマス角依存性の測定ではクロコン酸試料を固定したホルダーを回転させて測定を行ったが、角度を変化させたときにプローブ光の照射位置が可能な限り変わらないようにするためにプローブ光の照射位置を確認した。

## 4.3 クロコン酸を用いたテラヘルツ電磁波検出

図 4.7(a) にクロコン酸を用いて測定された時間波形と  $\text{ZnTe}$  を用いて測定された時間波形を示す。 $\text{ZnTe}$  の厚みは  $1\text{ mm}$  である。各々の時間波形に定数倍を掛けることによって、測定時のアンプのゲインの違いによって生じる定数倍のずれをなくし、直接比較できるようにした。クロコン



酸で測定された時間波形は振幅が非常に小さく ZnTe の場合の $\sim 1/100$ 程度である。

図 4.7(b)は、図 4.7(a)に示したクロコン酸の時間波形をフーリエ変換して得た強度スペクトルを示す。スペクトルはピークの値で規格化した。

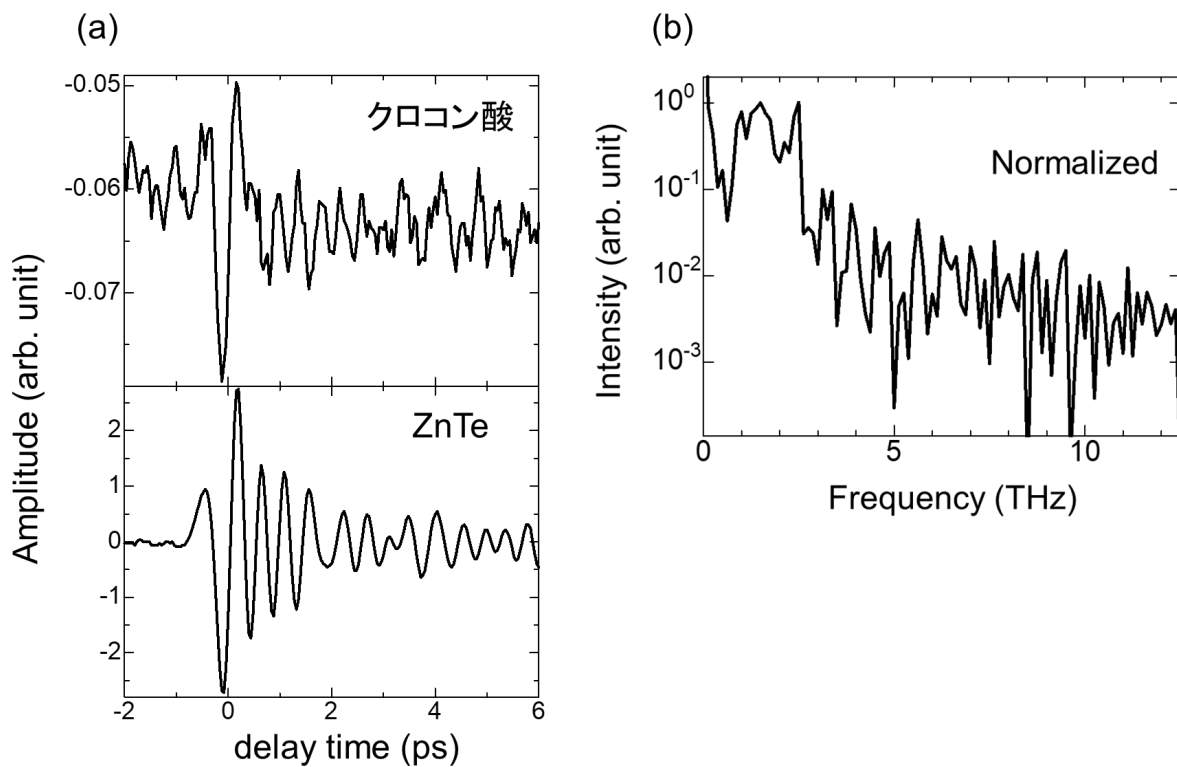


Figure 4.7 (a)クロコン酸を用いて測定した時間波形と ZnTe を用いて測定した時間波形。(b)(a)のクロコン酸の時間波形をフーリエ変換して得た規格化強度スペクトル。

## 4.4 アジマス角依存性

### アジマス角依存性の理論

アジマス角依存性の実験では、テラヘルツ偏光、プローブ偏光を変化させずに試料を固定したホルダーを回転させることによって結晶軸を回転させた。その場合に EOS のシグナルに生じる角度依存性を計算する。

クロコン酸の対称性から許される二次非線形感受率テンソルは、

$$\chi_{ij}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.4.1)$$

のように表される。しかし 4.1 節で説明したようにクロコン酸では c 軸方向の巨大な電子分極の存在によって、SHG に関わる二次非線形感受率テンソル $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ においては、 $\chi_{33}$ がその他の非ゼロ成分に比べ圧倒的に大きくなっている。EOS に関わる二次非線形感受率 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ を測定した研究は報告されておらず、 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ においても $\chi_{33}$ が主要項であるかは定かではないが、本実験ではそうであると仮定してアジマス角依存性の計算を行った。



すなわち、ポッケルス係数  $r_{ij}$  と二次非線形感受率  $\chi_{ij}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$  の間の関係  $r_{ij} = -\frac{2}{\epsilon^2} \chi_{ij}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$  より、以下の形のポッケルス係数テンソルを仮定した。

$$r_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & r_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4.2)$$

EOS シグナルのアジマス角依存性は以下のように求められる。本実験では、テラヘルツ電磁波とプローブ光をクロコン酸の  $ac$  面に垂直に入射する。クロコン酸の  $abc$  軸を、それぞれ  $xyz$  軸とする座標系を用いる。テラヘルツ電場と  $c$  軸のなす角を  $\theta$  とすると、テラヘルツ電場は

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = E_{THz} \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (4.4.3)$$

ポッケルス効果により、電場下での屈折率楕円体は以下のように表される。

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n^2} + 2r_{41}(E_x yz + E_y zx + E_z xy) = 1 \quad (4.4.4)$$

式(6)に式(5)を代入する。さらにプローブ光の  $k$  ベクトルは  $x$  軸に平行なので  $x = 0$  を代入すると、プローブ光の感じる屈折率楕円体は以下のように表される。

$$\frac{x^2}{n_a^2} + \left( \frac{1}{n_c^2} + r_{33} E_{THz} \cos \theta \right) z^2 = 1 \quad (4.4.5)$$

式(7)より誘電軸は  $a$ 、 $c$  軸に平行である。電場下での  $c$  軸偏光の屈折率  $n'_c$  は、

$$\begin{aligned} n'_c &= \left( \frac{1}{n_c^2} + r_{33} E_{THz} \cos \theta \right)^{-1/2} \\ &= n_c (1 + n_c^2 r_{33} E_{THz} \cos \theta)^{-1/2} \\ &\cong n_c - \frac{1}{2} n_c^3 r_{33} E_{THz} \cos \theta \end{aligned}$$

3 行目の近似では  $|n_c^2 r_{33} E_{THz} \cos \theta| \ll 1$  を仮定した。屈折率の異方性  $\Delta n$  は、以下のように表される。

$$\Delta n = n'_c - n_a = (n_c - n_a) - \frac{1}{2} n_c^3 r_{33} E_{THz} \cos \theta. \quad (4.4.6)$$

式(3.2.3)より、本実験で測定されるシグナル  $\Delta I$  のアジマス角依存性は、

$$\Delta I \propto \sin 2\rho(\theta) \sin \Gamma(\theta).$$

$\rho(\theta)$  はプローブ偏光と誘電軸のなす角、 $\Gamma(\theta)$  は結晶の厚みを  $d$  として  $\Gamma(\theta) = d\Delta n$  である。誘電軸は  $a$ 、 $c$  軸に平行なので  $\rho(\theta) = \theta$  である。

$$\begin{aligned} \sin \Gamma(\theta) &= \sin d \left[ (n_c - n_a) - \frac{1}{2} n_c^3 r_{33} E_{THz} \cos \theta \right] \\ &= \sin[d(n_c - n_a)] \cos \left( \frac{1}{2} d n_c^3 r_{33} E_{THz} \cos \theta \right) - \cos[d(n_c - n_a)] \sin \left( \frac{1}{2} d n_c^3 r_{33} E_{THz} \cos \theta \right) \\ &\cong \sin[d(n_c - n_a)] - \frac{1}{2} d n_c^3 r_{33} E_{THz} \cos[d(n_c - n_a)] \cos \theta \end{aligned}$$

3行目の近似は $|dn_c^3 r_{33} E_{THz} \cos \theta| \ll 1$ による。 $\sin \Gamma(\theta)$ の式の第一項はクロコン酸にもともとある屈折率の異方性による項で、電場に依存せず一定の値を取る。したがって、測定される時間波形では時間によらないバックグラウンド成分として現れる。後述するように、アジマス角依存性の実験ではシグナル振幅を時間波形のピークとディップの差分を2で割ることによって求めている。そのため、バックグラウンド成分はシグナル振幅に寄与しない。従って、シグナルのアジマス角依存性は以下の式で表される。

$$\Delta I \propto \sin 2\theta \cos \theta. \quad (4.4.7)$$

## 実験結果

図 4.8 に測定したシグナル振幅のアジマス角依存性を示す。図 4.9 は各角度で測定された時間波形である。プロットに用いたシグナル振幅は、 $-0.12 \text{ ps}$  と  $0.16 \text{ ps}$  にみられるピークの差分を2で割ったものである。

図 4.8 の黒点が測定されたアジマス角依存性で、赤線は式(4.4.7)に基づいてフィッティングした結果である。フィッティングには、以下のような式を用いた。

$$\Delta I = A \sin 2\theta \cos \theta. \quad (4.4.8)$$

$A$ は振幅を表すパラメータである。図 4.4.1 に示すように測定したアジマス角依存性は誤差が大きい。フィッティングでは比較的誤差の小さい $-62^\circ \sim -32^\circ$ 及び $118^\circ \sim 138^\circ$ の範囲を重視して行った。フィッティング定数は $A = 2.6$ である。測定値の誤差は大きいものの、フィッティング曲線は誤差の範囲で実験結果を再現しており、観測されたシグナルが EOS によるものであること、クロコン酸の $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ テンソルでも $\chi_{33}^{(2)}$ 成分がその他の非ゼロ成分に比べて著しく大きいことを支持しているといえる。

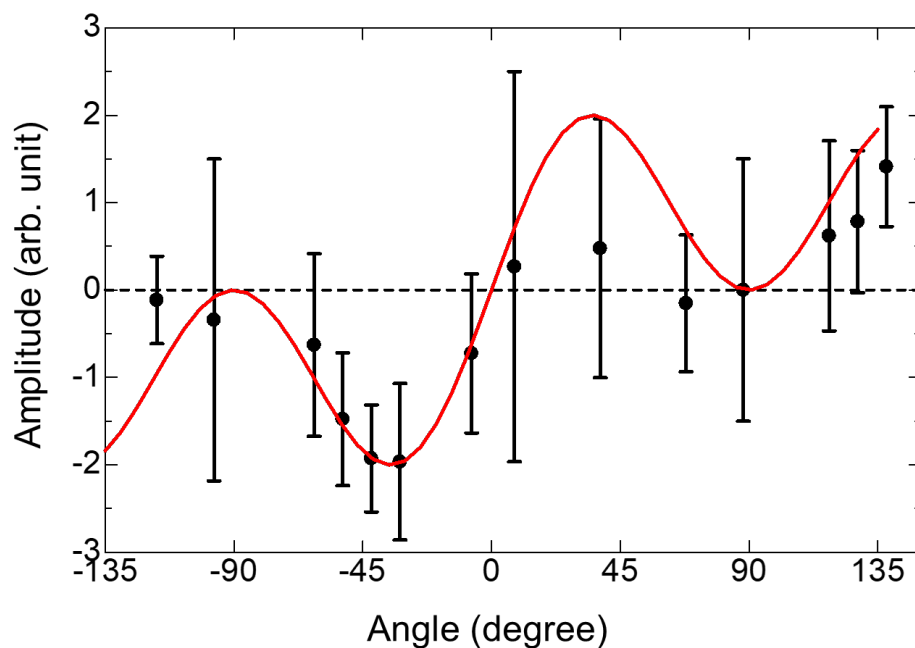


Figure 4.8 シグナル振幅のアジマス角依存性。黒点は測定結果。赤線はフィッティング曲線。

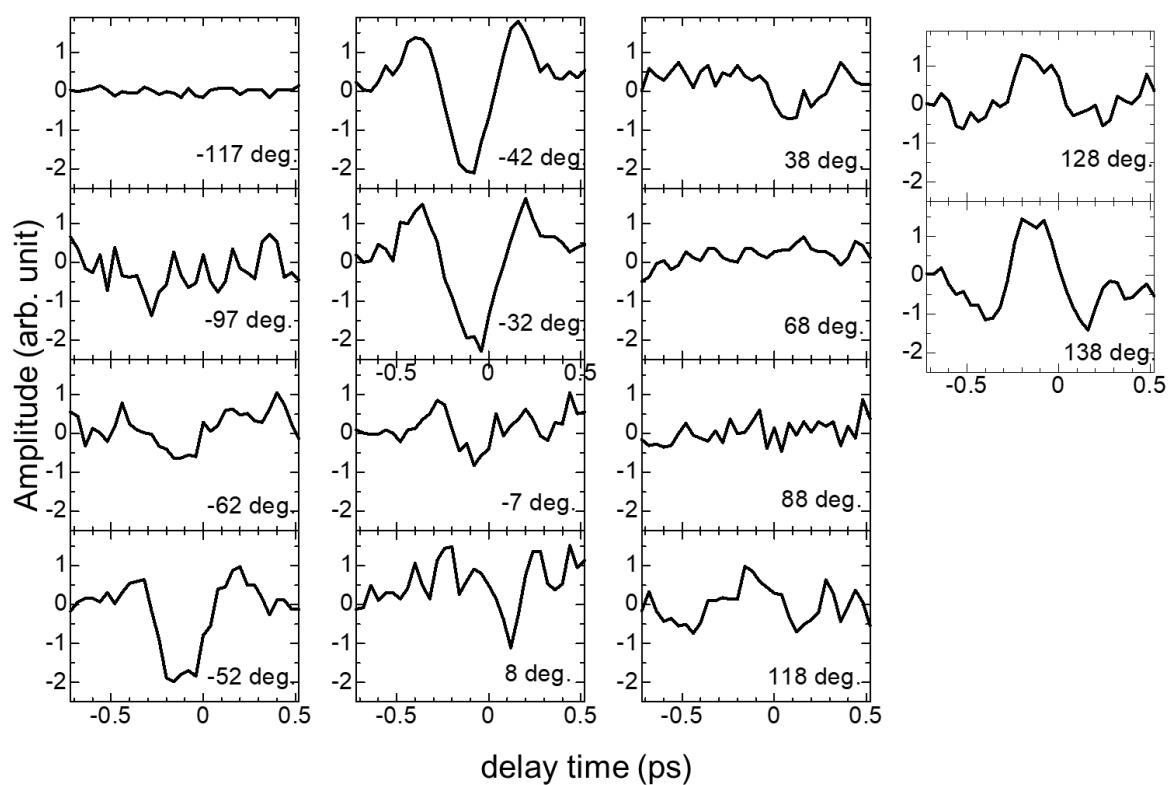


Figure 4.9 各角度における時間波形。

## 4.5 まとめ

誘起強誘電体クロコン酸を用いて初めてテラヘルツ電磁波の検出を行った。シグナルのアジマス角依存性は二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ から予想される関数でフィッティングでき、EOS によってシグナルが得られていることを確かめた。

## 第5章 同一結晶上におけるテラヘルツ電磁波の発生及び検出

本章では、ZnTe を用いて同一結晶上におけるテラヘルツ電磁波の発生及び検出の実験を行った結果について述べる。実験に使用した光学系は 2.3 節に述べた通りである。まず、5.1 節で測定した時間波形を示す。5.2 節でシグナルの発生機構について議論する。

### 5.1 測定された時間波形

図 5.1 に測定された時間波形を示す。0 ps 付近に観測される 1st シグナルの他に 20 ps 付近に小さな 2nd シグナルが、22 ps 付近にやや大きな 3rd シグナルが観測される。

3rd シグナルはテラヘルツ電磁波の裏面反射によって生じたものと考えられる。後述するが、測定された波形の第一ピークには不安定性があり、測定のたびにその形を変える。したがって、図 5.1 のような平均された波形においても第一ピークの位置は安定しない。そのため第一のシグナルでは 0.36 ps、第二の成分では 22.52 ps に見られる第二ピークの位置に着目すると、メインシグナルと第二シグナルの時間差は 22.16 ps である。1 THz のテラヘルツ電磁波に対する屈折率は 2.928 で[21]、実験に用いた ZnTe 結晶の厚さは 1 mm なのでメインシグナルと裏面反射成分の間の時間差を計算すると、 $2nd/c = 19.52$  ps である。

一方で、2nd シグナルに関しては以下のように考えられる。ZnTe の波長 800 nm の光に対する群屈折率は 2.467 であり[22]、結晶中ではテラヘルツ電磁波より中心波長 800 nm のポンプパルスの方がわずかに速い。そのため、3rd シグナルの 2 ps ほど前に現れる 2nd シグナルはポンプ光の裏面反射成分がプローブ光と相互作用したことによって現れたものと考えられる。2nd シグナルのディップは 19.76 ps に現れているので、1st シグナルとの時間差は 19.40 ps である。上と同様にしてメインシグナルと 20 ps 付近のシグナルの間の時間差を群屈折率から計算すると、16.45 ps である。

測定された各シグナル間の時間差と計算結果の間のずれは結晶の厚みが実際には 1 mm ではなかったためであると考えられる。もし、ずれの原因が ZnTe 結晶の厚みがずれていることならば、各シグナル間の時間差の比は屈折率による計算と一致するはずである。 $(1\text{st シグナル}-2\text{nd シグナル間の時間差})/(1\text{st シグナル}-3\text{rd シグナル間の時間差})$ を計算すると、測定値では 0.8755、計算値では 0.8427 で概ね一致している。実際の結晶の厚さ  $d$  はテラヘルツ電磁波、ポンプ光の裏面反射成分が現れる時刻から  $d = c\Delta t/2n$  ( $t$  は裏面反射成分が現れるまでの時間) で見積もることができる。テラヘルツ電磁波の裏面反射成分から見積もった厚さは 1.135 mm、ポンプ光の裏面反射成分から見積もった厚さは 1.179 mm である。

図 5.2 にメインシグナル及びテラヘルツ電磁波の裏面反射成分、従来のテラヘルツ電磁波の検出に異なる結晶を用いる場合のテラヘルツ電磁波の時間波形と強度スペクトルを示す。従来の測定方法として示しているのはテラヘルツ電磁波の放出・検出共に厚さ 1 mm の ZnTe を用いた場合である。それぞれの時間波形は定数を掛けることによってアンプのゲインの条件を揃えている。

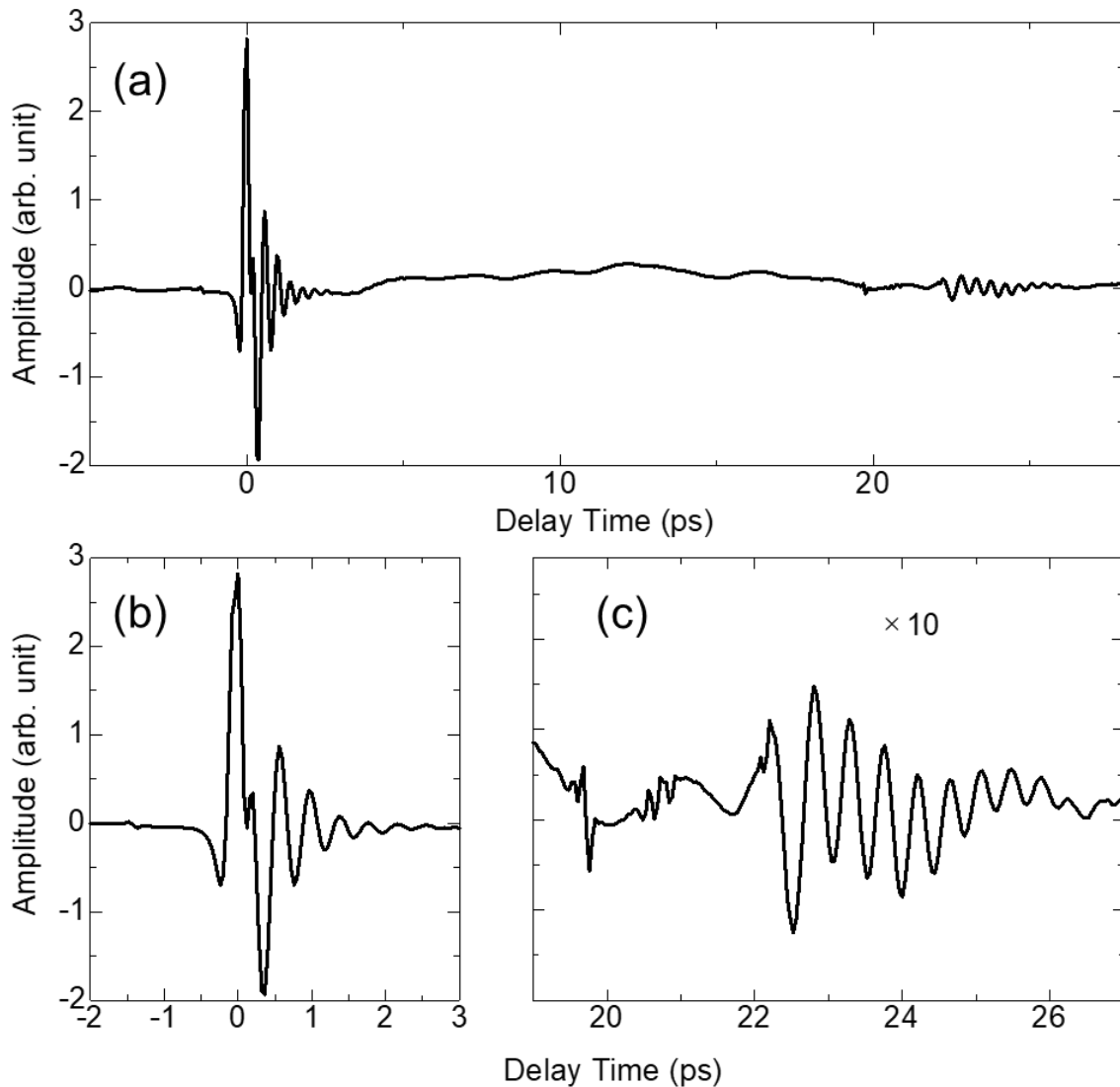


Figure 5.1 同一の ZnTe 結晶においてテラヘルツ電磁波の放出と検出を行って取得した時間波形。(a)測定した時間波形の全体。(b)メインシグナル、(c)裏面反射成分を抜き出したもの。

図 5.2(d)に示すのは図 5.2(a)~(c)に示した時間波形の強度スペクトルである。黒線は従来の測定方法の強度スペクトルで赤線は同一結晶上検出のメインシグナルのものである。この二つを比較すると、従来の測定方法では測定が困難な 3 THz 以上の領域においてもメインシグナルがスペクトルを持つことが分かる。これは、従来の方法ではテラヘルツ電磁波が一度結晶全体を通過するためテラヘルツ発生結晶である ZnTe による吸収や位相不整合の影響を受ける一方で、同一結晶上検出ではテラヘルツ電磁波が発生したすぐ後に検出が行われるためこのような影響を受けにくいためであると考えられる。また、青線で示される同一結晶上検出の裏面反射成分のスペクトルは、メインシグナルより従来の測定法によるスペクトルに近づいている。裏面反射成分は一度結晶内を往復しているため、従来の測定法と同様に ZnTe の吸収や位相整合条件の影響を受けているためであると考えられる。

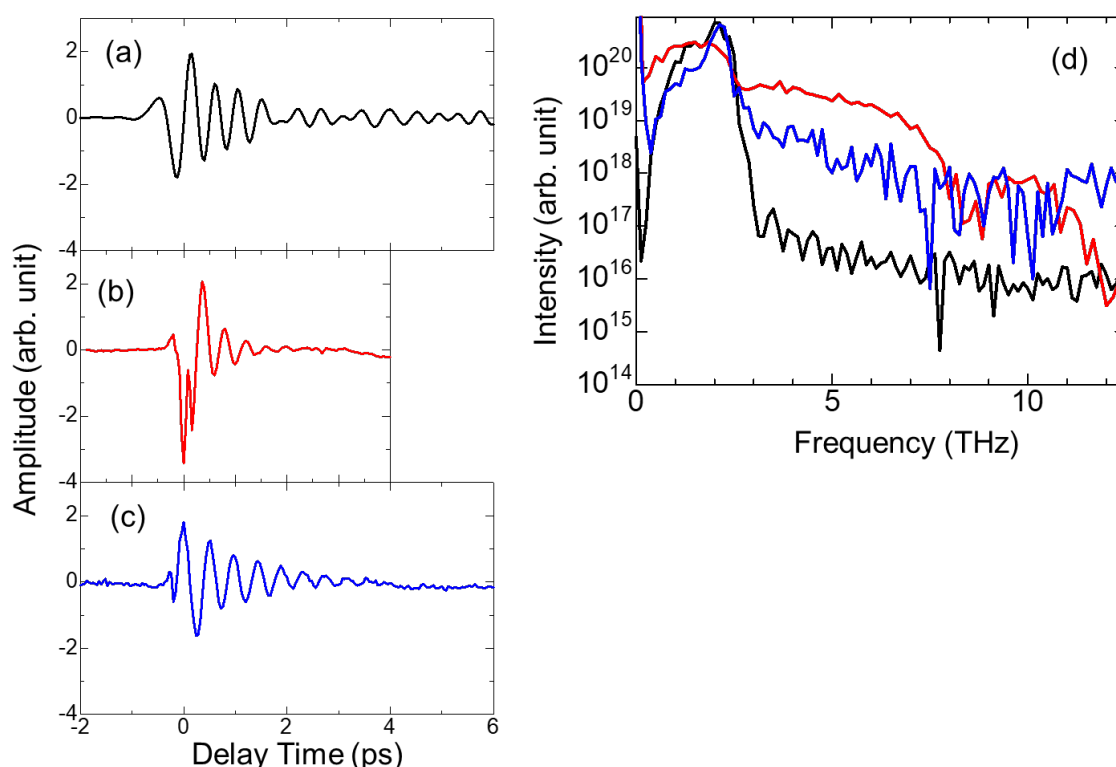


Figure 5.2 (a)従来の測定方法で取得したテラヘルツ電磁波の時間波形。(b)同一結晶上検出のメインシグナルの時間波形。(c)テラヘルツ電磁波の裏面反射成分。(d)(a)~(c)の時間波形をフーリエ変換して得た強度スペクトル。黒線は従来の測定方法、赤線はメインシグナル、青線はテラヘルツ電磁波の裏面反射成分に対応する。

前述したように、同一結晶上検出ではテラヘルツ電磁波の第一ピークに不安定性が見られる。図 5.3 は数回の測定データとそれらの平均である。各回の測定データは細線で、平均の時間波形は黒太線で示している。ここに見られる第一ピーク不安定性の原因については論文執筆時点で十分な議論ができていないのが実情で、ひとまず報告にとどめる。

## 5.2 シグナル検出の機構について

同一結晶上のテラヘルツ電磁波放出・検出において得られるシグナルが、ポンプ光によってテラヘルツ電磁波が発生し、それがプローブ光と相互作用して EOS が行われるというシナリオによるのか確かめるために実験を行った。発生したシグナルの振幅のポンプエネルギー依存性とアジマス角依存性を測定した。また、その過程で同一結晶上テラヘルツ検出を強誘電体ドメインイメージングに応用する際の問題点を発見した。

### ポンプパワー依存性

同一結晶上検出によって得られたシグナルの発生機構を調べるためにポンプパワー依存性を調べた。もし、ポンプ光によってテラヘルツ電磁波が発生し、発生したテラヘルツ電磁波が EOS

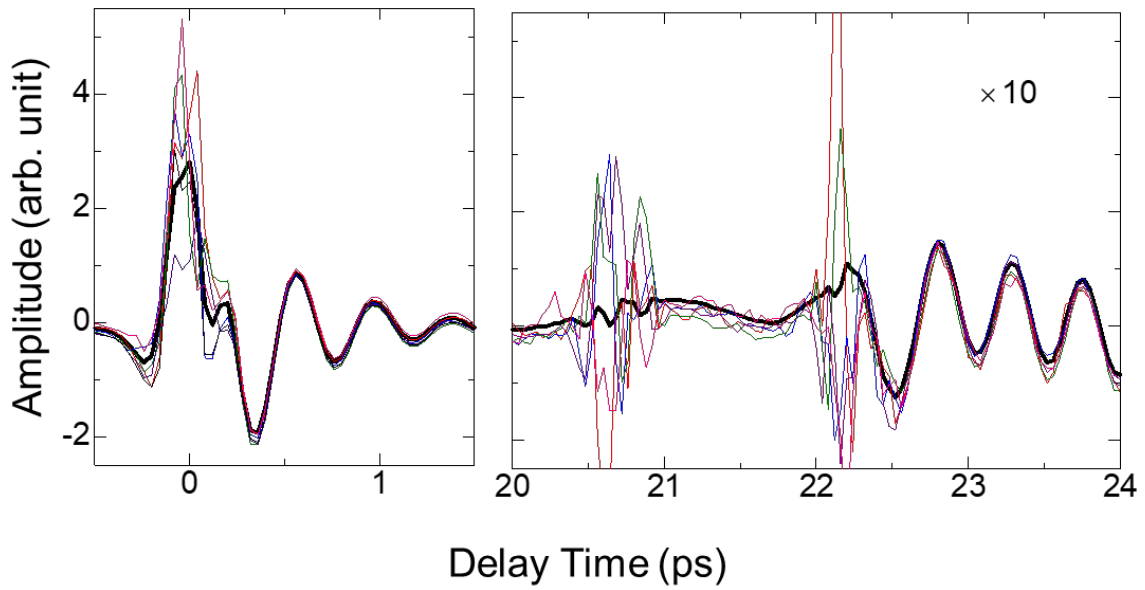


Figure 5.3 測定データの不安定性。各色の細線で示されるのは1回の測定で得られた時間波形で、黒太線で示されるのは平均の時間波形。

によりプローブ光の偏光変化として検出されているなら、検出されるシグナルは $E_{\text{THz}}$ に比例する。 $E_{\text{THz}} \propto P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)}(0; \omega, \omega) E(\omega) E(-\omega)$ より発生するテラヘルツ電磁波の振幅 $E_{\text{THz}}$ はポンプパワー $I(\omega)$ に比例する。したがって、シグナルはポンプパワー $I(\omega)$ に比例するはずである。

測定したポンプパワー依存性を図 5.4 に示す。振幅の値はメインシグナルからとり、図 5.1(b)の波形では 0.36 ps と 0.56 ps のピークに当たる二つのピークの差分を 2 で割ったものとした。

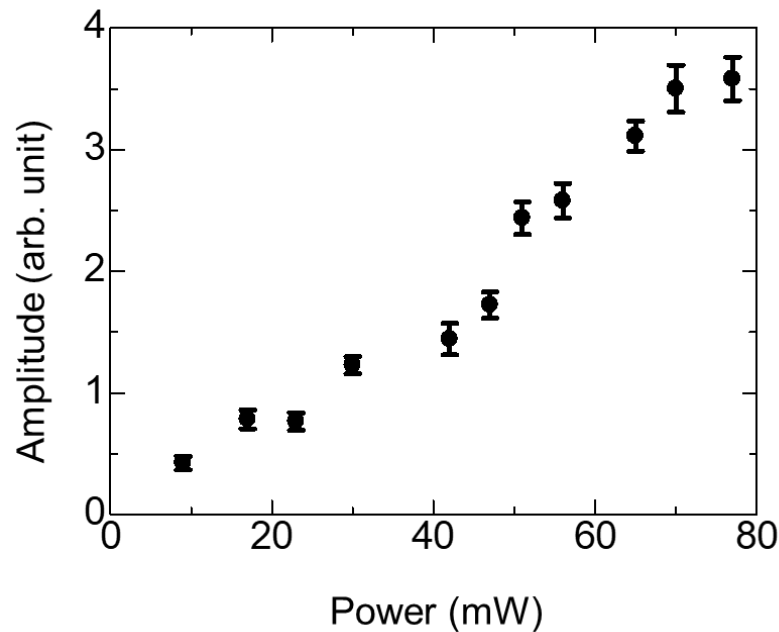


Figure 5.4 シグナル振幅のポンプパワー依存性。

測定結果は概ねポンプパワーに比例していると言え、シグナルが EOS によるものであることを支持している。

### アジマス角依存性

同一結晶上検出で得られたシグナルがテラヘルツ電磁波に対する EOS によって生じたものか確かめるためにアジマス角依存性の測定を行った。もし、EOS で説明できるなら ZnTe の  $\chi^{(2)}$  に従った角度依存性が現れるはずである。

### 測定条件とアジマス角依存性の理論

測定は ZnTe の結晶軸、プローブ偏光を固定し、ポンプ光路に  $\lambda/2$  板を挿入することによりポンプ偏光のみを回転させて行った。この測定条件は EOS においてテラヘルツ電磁波の偏光のみを変えることと等価である。アジマス角依存性は以下のように求められる。

まず、ポンプ偏光の傾きに対してテラヘルツ電場の偏光方向を求める。

ZnTe の対称性から二次非線形感受率テンソルは、以下の式で表される。

$$\chi_{ij}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14}^{(2)} \end{pmatrix}. \quad (5.2.3)$$

従って、ポンプ光によって発生する二次の非線形分極は以下の式ようになる。

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} EE = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (5.2.4)$$

ポンプ偏光が ZnTe の [001] 軸から角  $\theta$  傾いているとすると、

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (5.2.5)$$

これを代入して、

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \chi_{14}^{(2)} |E|^2 \begin{pmatrix} -\sqrt{2} \sin \theta \cos \theta \\ \sqrt{2} \sin \theta \cos \theta \\ -\sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (5.2.6)$$

ここで、結晶に合わせた座標軸  $xyz$  から  $z$  軸の周りに  $45^\circ$  回転させた座標系  $x'y'z'$  を取ると、

$$\begin{pmatrix} P_{x'}^{(2)} \\ P_{y'}^{(2)} \\ P_{z'}^{(2)} \end{pmatrix} = R_z \left( -\frac{\pi}{4} \right) \begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \chi_{14}^{(2)} |E|^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \sin \theta \cos \theta \\ -\sin^2 \theta \end{pmatrix}. \quad (5.2.5)$$

テラヘルツ電磁波は二次非線形分極  $P^{(2)}$  から、電磁双極子放射によって放射される。



$$E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{(2)}. \quad (5.2.6)$$

テラヘルツ電場の絶対値は、

$$|E_{\text{THz}}| \propto \varepsilon_0 \chi_{14}^{(2)} |E|^2 \sin \theta \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}. \quad (5.2.7)$$

また、放射されるテラヘルツ電磁波の偏光は $P^{(2)}$ に平行である。テラヘルツ電磁波と ZnTe の[001]軸のなす角を $\theta'$ とすると、

$$\cos \theta' = -\frac{\sin \theta}{\sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}}, \sin \theta' = -\frac{2 \cos \theta}{\sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}} \quad (5.2.8)$$

2.1 節から、屈折率の異方性 $\Delta n$ 、誘電軸のずれ $\phi$ は以下のように表される。

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{41} |E_{\text{THz}}| (\theta') \sqrt{\cos^2 \theta' + 4 \sin^2 \theta'}. \quad (5.2.9)$$

$$\tan 2\phi = -2 \tan \theta' \quad (5.2.10)$$

式(6.2.7)を代入すると、 $\Delta n$ の角度依存性は

$$\Delta n(\theta) \propto \sin \theta \sqrt{1 + 15 \cos^2 \theta}. \quad (5.2.11)$$

$$\tan 2\phi = -\frac{4}{\tan \theta}. \quad (5.2.12)$$

本実験では、プローブ偏光は ZnTe の $[1\bar{1}0]$ 軸に平行なので、プローブ偏光と ZnTe の誘電軸がなす角 $\rho$ は、 $\rho = \phi$ となる。

従って式(3.2.3)より、シグナル $\Delta I$ の $\theta$ 依存性は以下の式で表される。

$$\Delta I(\theta) \propto \sin 2\phi(\theta) \sin \theta \sqrt{1 + 15 \cos^2 \theta}. \quad (5.2.13)$$

## 実験結果

シグナル振幅のアジマス角依存性を図 5.5 に示す。図 5.6(1)、(2)は各角度に対応する平均の時間波形である。振幅はポンプパワー依存性を測定したときと同様に、メインシグナルの第二ピーク (0.4 ps) と第三ピーク (0.64 ps) の差分を 2 で割ったものを用いた。

図 5.6 の黒点が測定結果で、赤線がフィッティング曲線である。フィッティングには、以下の式を用いた。

$$\Delta I(\theta) = A \sin 2\phi(\theta + \Delta\theta) \sin(\theta + \Delta\theta) \sqrt{1 + 15 \cos^2(\theta + \Delta\theta)}. \quad (5.2.14)$$

$A$ は振幅を表すパラメータである。 $\Delta\theta$ は ZnTe を固定するホルダーの角度から計算されたポンプ偏光と[001]軸のなす角 $\theta$ の誤差である。フィッティングに用いた定数は、 $A = -1.8$ 、 $\Delta\theta = 1.5^\circ$ である。フィッティング曲線は測定されたアジマス角依存性を再現しており、振幅を測定するのに用いた第二ピーク (0.4 ps) より後のシグナルについては、ポンプ光によって発生したテラヘルツ電磁波が同一結晶内で EOS によって検出されることによって現れている、と考えられる。

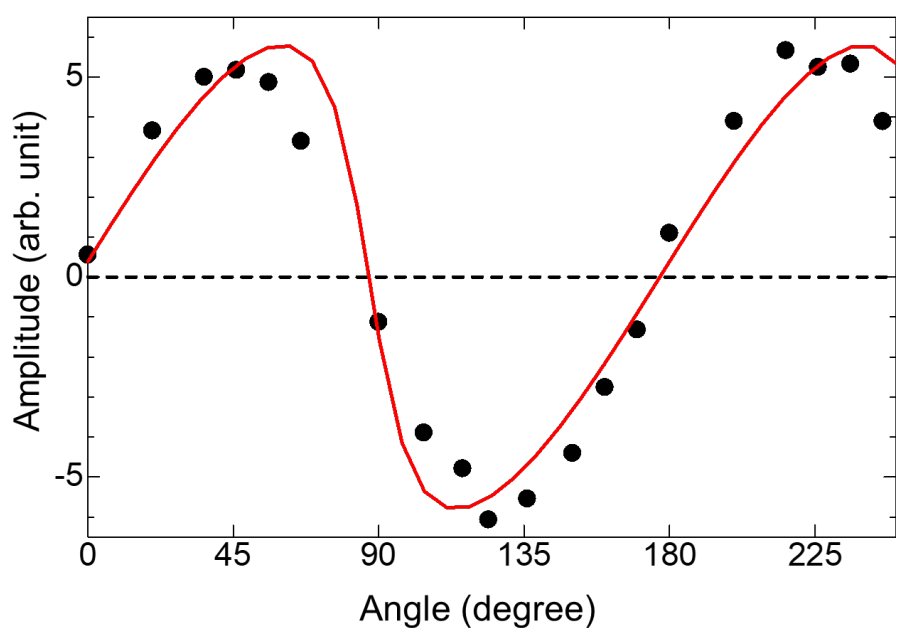


Figure 5.5 シグナル振幅のアジマス角依存性。黒点は測定結果、赤線はフィッティング曲線。

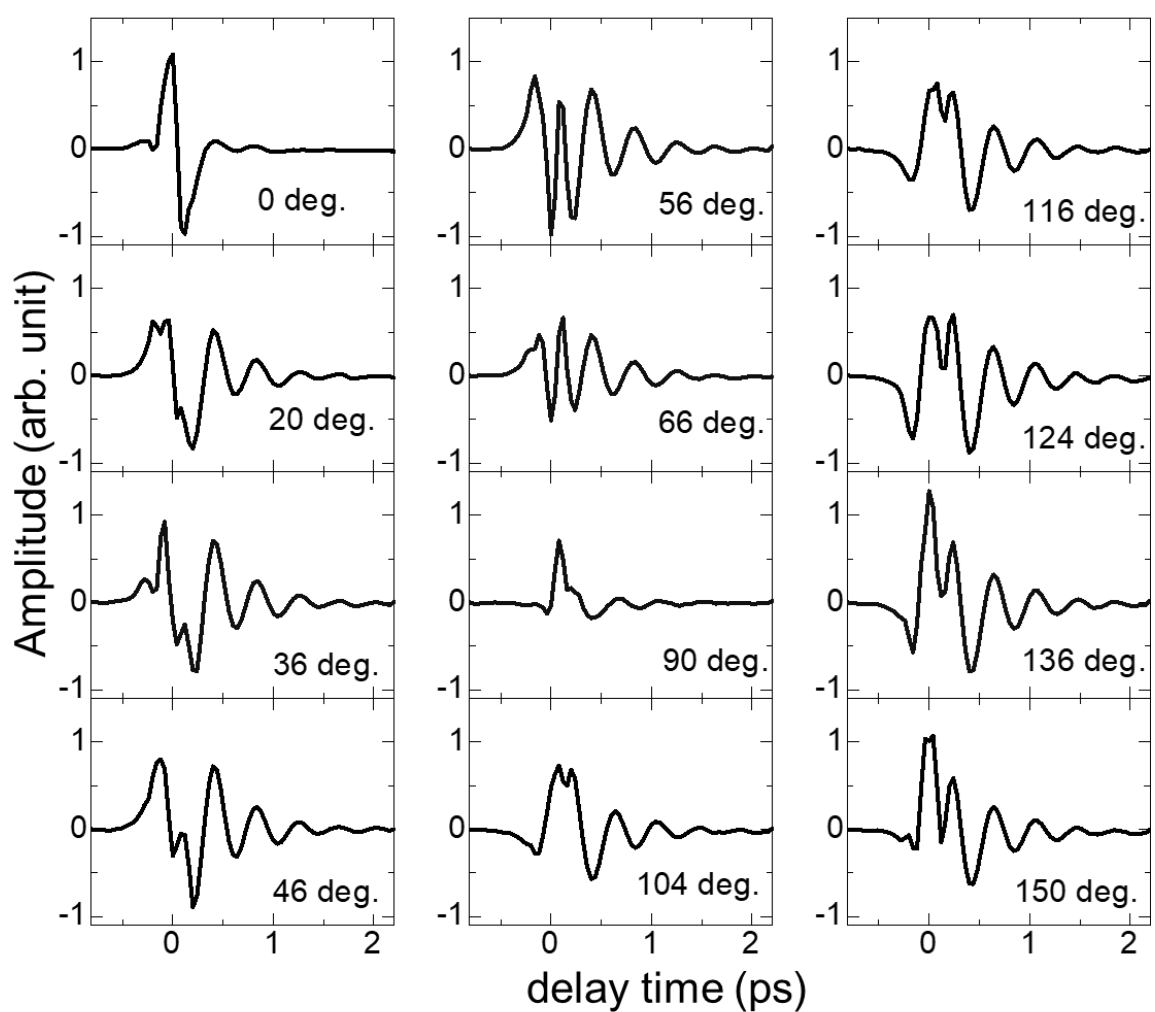


Figure 5.6(1) 各アジマス角で測定された時間波形。

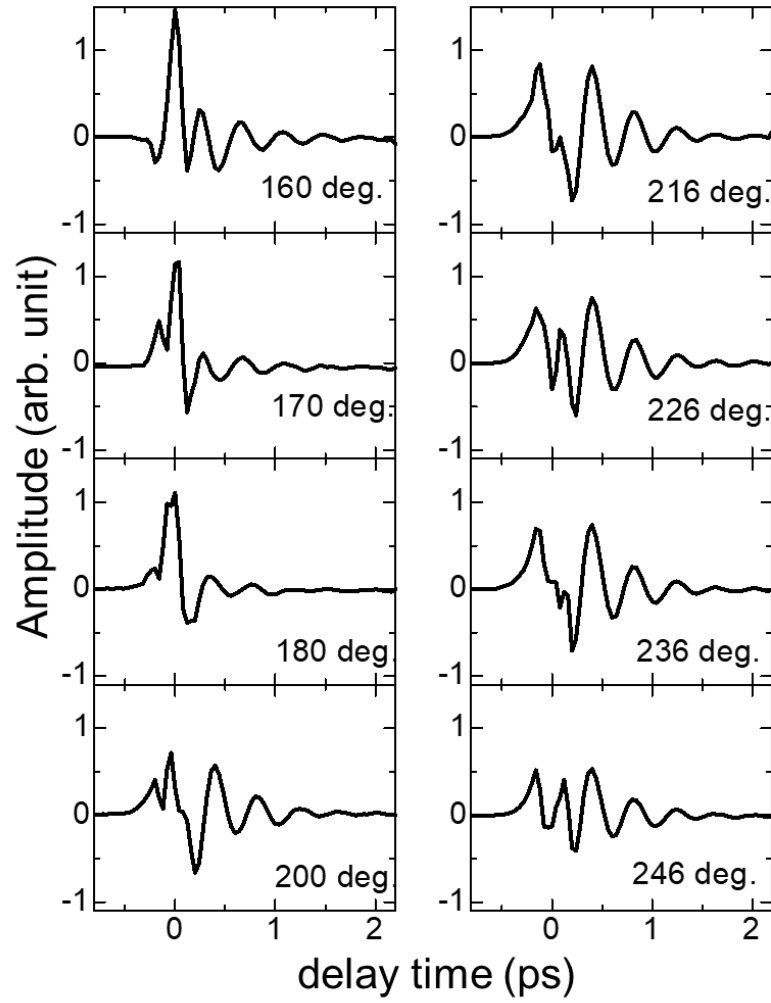


Figure 5.6(2) 各アジマス角で測定された時間波形。

#### 検出されたテラヘルツ電場の符号について

図 5.7 は結晶を光軸の周りに $180^\circ$ 回転させたときの時間波形である。黒線で示すのはポンプ偏光及びプローブ偏光と $[001]$ 軸のなす角が $90^\circ$ のときの時間波形で、赤線は $-90^\circ$ のときの時間波形である。

EOS では測定されるシグナルはテラヘルツ電場の向きによって符号を変える。結晶を $180^\circ$ 回転させると、

$$\begin{aligned} R_k(\pi)P^{(2)} &= \chi^{(2)}(R_k(\pi)E)(R_k(\pi)E) \\ P^{(2)} &= -\chi^{(2)}EE \end{aligned} \quad (5.2.15)$$

より、二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ は符号を反転させる。したがって、差周波発生によって発生するテラヘルツ電場 $E_{\text{THz}}$ も、

$$E_{\text{THz}} = -\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)E(\omega)E(-\omega) \quad (7.2.16)$$

となり、符号を反転させる。通常の EOS なら $E_{\text{THz}}$ の反転に伴って得られるシグナルの符号も反転するはずだが、図 5.7 ではそうになっておらず、特にアジマス角依存性の議論から EOS が起こっていると結論付けられる  $0.4 \text{ ps}$  以降の波形では $90^\circ$ の時間波形と $-90^\circ$ の時間波形はよく重なっている。

る。

この理由は次のように考察できる。テラヘルツ放出素子と EO 結晶が別であるような従来の EOS を考える。発生素子の二次非線形感受率を $\chi_1^{(2)}$ とすると発生するテラヘルツ電場は、

$$E_{\text{THz}} = \chi_1^{(2)}(0; \omega, -\omega)E(\omega)E(-\omega) \quad (5.2.17)$$

と表される。一方で、EOS シグナル $S$ は 2.1 節で説明したようにポッケルス定数に比例した形で表され、

$$\begin{aligned} S &\propto r_{41}E_{\text{THz}} \\ &\propto \chi_2^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E_{\text{THz}} \end{aligned} \quad (5.2.18)$$

である。二行目の変形には式(2.1.24)より

$$r_{ij} = -\frac{2}{\epsilon^2}\chi_{ij}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \quad (5.2.19)$$

を用い、EO 結晶の二次非線形感受率を $\chi_2^{(2)}$ とした。ここで式(5.2.18)に式(5.2.17)を代入すると、シグナル $S$ は以下のように表される。

$$S \propto \chi_1^{(2)}(0; \omega, -\omega)\chi_2^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E(\omega)E(-\omega) \quad (5.2.20)$$

テラヘルツ放出素子と EO 結晶が別であるような従来の EOS では $\chi_1^{(2)}$ と $\chi_2^{(2)}$ は独立である。一方で同一結晶上 EOS の場合には二つの二次非線形感受率は等しい。したがって、同一結晶上 EOS のシグナル $S$ は

$$S \propto \chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E(\omega)E(-\omega) \quad (5.2.21)$$

と表され、シグナル $S$ の表式には二次非線形感受率の積 $\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ が現れている。このため、結晶を反転させても $\chi^{(2)}$ に加わる負号が相殺され、結晶反転によって $E_{\text{THz}}$ が反転してもシグナルの符号が反転しないのだと考えられる。

同一結晶上 EOS では、テラヘルツ電磁波とプローブ光の空間的なずれはポンプ光とプローブ光の間の時間差で決まる $l = n_g\tau/c$ でおおよそ見積もることができると考えられる。テラヘルツ電磁波の発生と検出が距離 $l$ だけ離れて起こることを考えると、 $S(\tau)$ はおそらく次のように表される。

$$S(\tau) \propto \int dx \chi^{(2)}(x; 0; \omega, -\omega)\chi^{(2)}(x - l(\tau); -\omega; \omega, 0)E(\omega)E(-\omega) \quad (5.2.22)$$

同一結晶上 EOS では二次非線形光学効果で発生したテラヘルツ電場の向きの情報を含まない。そのため強誘電体ドメインイメージングに適用する場合を考えると、分極の相対的な向きは決定できず、分極の大きさのみイメージングできると考えられる。

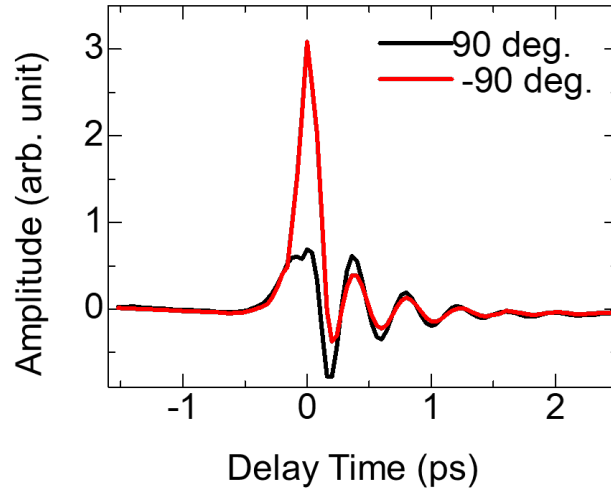


Figure 5.7 同一結晶上 EOS における結晶を光軸の周りに180°回転させたときのテラヘルツ波の時間波形。図中に示す角度は ZnTe の[001]軸となす角。

### 5.3 まとめ

ZnTe を対象物質として、同一結晶上でのテラヘルツ電磁波の発生と検出に初めて成功した。測定されたメインシグナルでは 0.2 ps までの 1 st ピーク付近では不安定性が大きいですが、それ以降の波形は安定していた。今回は波形が安定していた領域について議論を行った。

測定されたテラヘルツ電磁波は従来の EO 結晶を別に用意する方法に比べ、広いスペクトル幅を持っていた。これは、テラヘルツ電磁波が結晶中の伝播に伴って減衰する前に測定できるためであると考えられる。ポンプパワー依存性の測定ではシグナルはポンプパワーに比例し、テラヘルツ波が発生し、それを測定していることを示唆していた。アジマス角依存性は ZnTe の  $\chi^{(2)}$  に由来する角度依存性を再現し、シグナルが EOS によって得られていることを支持していた。しかし、同一結晶上 EOS で得られるシグナル  $S$  は、

$$S \propto \chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E(\omega) E(-\omega) \quad (5.2.21)$$

のように二次非線形感受率  $\chi^{(2)}$  二つの積を含むため、二次非線形光学効果によって発生したテラヘルツ電場の向きを測定することはできない。

不安定性の大きな 1 st ピーク付近のシグナルの発生機構については今後議論を続ける必要がある。

## 総括

本研究ではテラヘルツ波放射をプローブとする物性測定の実用範囲を広げること为目标とした基礎的な研究を行った。強誘電体ドメインイメージングを念頭に置いて、空間反転対称性の破れた物質における同一結晶内でのテラヘルツ電磁波の放出と検出を目指した。本研究ではまず、空間反転対称性が破れ、二次の非線形分極を持つもののこれまで EOS が行われていなかった物質を用いて EOS を行った。その後、ZnTe を用いて同一結晶上 EOS の実験を行った。

第 3 章では圧電体  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  を EO 結晶として用いた EOS を初めて行った。測定されたシグナルのアジマス角依存性からシグナルの発生機構が EOS であることを確かめた。

第 4 章では有機強誘電体クロコン酸を EO 結晶として用いた EOS を初めて行った。ここでも、第 3 章と同様にアジマス角依存性を測定しシグナルが EOS によるものであることを確かめた。

第 5 章では ZnTe を用いて同一結晶上 EOS に初めて成功した。得られた時間波形は従来の EO 結晶を別に用意する方法と比較して広いスペクトル幅を持っていた。これは、テラヘルツ電磁波が結晶中の伝播に伴って減衰する前に測定できるためであると考えられる。また、得られたシグナルが結晶内でのテラヘルツ波の発生とその検出によるものであることをシグナルのポンプパワー依存性、アジマス角依存性の測定から確かめた。また、同一結晶上 EOS では二次非線形光学効果によって生じたテラヘルツ電場の向きは測定されないことを明らかにした。しかし、測定された波形のうち不安定性の大きな 1st ピーク付近については詳しいことは分かっておらず、今後議論を続けていく必要がある。

## 参考文献

- [1] M. Tonouchi, Nature Photonics **1**, 97 (2007).
- [2] T. Kampfrath, K. Tanaka, and K. A. Nelson, Nat. Photonics **7**, 680 (2013)
- [3] M. Sotome *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 041101 (2014)
- [4] Q. Wu and X. C. Zhang, Appl. Phys. Lett. **68**, 1604 (1996).
- [5] Q. Wu and X. C. Zhang, Appl. Phys. Lett. **70**, 1784 (1997).
- [6] Q. Wu and X. C. Zhang, Appl. Phys. Lett. **71**, 1285 (1997).
- [7] G. Gallot and D. Grischkowsky, JOSA B, Vol. **16**, 1204 (1999).
- [8] A. Nahata, A. S. Weiling and T. F. Heinz, Appl. Phys. Lett. **69**, 2321 (1996).
- [9] L. Sillen Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi, 1–15 (1938).
- [10] A. M. Glazer, *et al.*, J. Appl. Cryst. **19**, 108–202 (1986).
- [11] 武田 遼太郎 修士論文 (2014).
- [12] A. Grzechnik, Acta. Cryst. C **65**, 63–65 (2009).
- [13] T. Miyamoto, *et al.*, Scientific Reports **8**, 15014:1-8 (2018).
- [14] S. Horiuchi, K. Kobayashi, R. Kumai, and S. Ishibashi, Nat. Commun. **8**, 14426(2017).
- [15] S. Horiuchi, *et al.*, Nature **463**, 789 (2010).
- [16] 五月女 真人 博士論文 (2016).
- [17] R. Sawada, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102**, 162901 (2013).
- [18] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane, and R. Ito, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 2268 (1997).
- [19] U. Meier, M. Bosch, Ch. Bosshard, F. Pan, and P. Gunter, J. Appl. Phys. **83**, 3486 (1998).
- [20] J. L. Oudar and D. S. Chemla, J. Chem. Phys. **66**, 2664 (1977).
- [21] S. Casalbuoni, H. Schlarb, B. Schmidt, P. Schmüser, B. Steffen, and A. Winter, Phys. Rev. ST Accel. Beams **11**, 072802 (2008).
- [22] Journal of Physical and Chemical Reference Data **13**, 103 (1984).
- [23] 寺重 翼 博士論文 (2016).
- [24] 木下 雄斗 博士論文 (2017).

## 学会発表

日本物理学会 2019 年秋季大会 (口頭発表)

「C<sub>10</sub>-DNBDT-NW 単結晶薄膜電界効果トランジスタの電荷変調分光Ⅱ」

# 謝辞

まず、研究の機会を与えてくださった岡本教授、貴田准教授に感謝申し上げます。

私の研究題目が貴田先生の研究内容から派生したもので、特に貴田先生には密に連絡・相談等をして頂き、大変お世話になりました。宮本助教には実験中何度も助けて頂きました。そのほか、研究室のメンバーにも様々な場面でお世話になりました。

本研究は研究室の方々の支えなくしては不可能でした。この場を借りてお礼申し上げます。

最後にこれまで私を支え続けてくれた両親に感謝申し上げます。