

博士論文

有機強誘電体からの
テラヘルツ電磁波発生と
それを利用した強誘電ドメインの可視化

五月女 真人

目次

第 1 章	序論	1
1.1	テラヘルツ科学	1
1.2	有機分子性強誘電体	3
1.3	目的	5
第 2 章	光整流効果と瞬間誘導 Raman 散乱過程によるテラヘルツ電磁波発生の理論	8
2.1	分子軌道からとまる hyperpolarizability および結晶構造と非線形光学定数との関係	8
2.2	光整流過程を記述する二次の非線形光学感受率への電子系の寄与	10
2.3	瞬間誘導 Raman 散乱によるテラヘルツ電磁波発生	11
2.4	瞬間誘導 Raman 散乱によるテラヘルツ電磁波発生の非線形光学感受率のレーザー波長依存性	14
2.5	光整流効果によるテラヘルツ電磁波発生の理論式と検出の応答関数	14
第 3 章	実験方法	19
3.1	可視域の定常分光	19
3.2	THz 帯の定常分光	21
3.3	Raman 分光	23
3.4	テラヘルツ電磁波発生	24
3.5	THz 放射イメージング	26
第 4 章	有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生	29
4.1	先行研究	29
4.2	クロコン酸	30
4.2.1	関連する先行研究	30
4.2.2	定常光学スペクトル	32
4.2.3	テラヘルツ電磁波発生	36
4.3	PhMDA	46
4.3.1	定常光学スペクトル	46
4.3.2	テラヘルツ電磁波発生	48
4.4	DCMBI	52
4.4.1	定常光学スペクトル	52
4.4.2	テラヘルツ電磁波発生	60
4.4.3	DCMBI に関する結果のまとめ	68

4.5	MBI	68
4.5.1	定常光学スペクトル	69
4.5.2	テラヘルツ電磁波発生	72
4.6	[D-55DMBP][Dia]	80
4.6.1	関連する先行研究	80
4.6.2	定常光学スペクトル	80
4.6.3	テラヘルツ領域の光学スペクトルの測定結果と考察	82
4.6.4	テラヘルツ電磁波発生	90
4.7	α -(BEDT - TTF) ₂ I ₃	99
4.7.1	関連する先行研究	99
4.7.2	実験方法	99
4.7.3	結果と考察	100
4.8	α' -(BEDT - TTF) ₂ IBr ₂ からのテラヘルツ電磁波発生	108
4.8.1	関連する先行研究	108
4.8.2	α' -(BEDT - TTF) ₂ IBr ₂ を対象とした実験結果と考察	109
4.9	本研究で対象とした物質の比較	112
4.9.1	電子系の非線形光学係数の評価	112
4.9.2	結晶構造と発生機構の関係	123
4.9.3	高効率なテラヘルツ電磁波発生が期待される物質	123
4.9.4	テラヘルツ電磁波の発生機構についての考察	124
4.10	まとめ	127
第 5 章	テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメインイメージング	129
5.1	背景	129
5.1.1	強誘電体の強誘電ドメイン可視化における他の手法	129
5.1.2	テラヘルツ電磁波発生によるイメージング法	130
5.2	クロコン酸の強誘電ドメインとその電場下ダイナミクスの可視化	132
5.2.1	クロコン酸の反射型 SHG イメージングの先行研究	132
5.2.2	実験方法	133
5.2.3	結果と考察	134
5.3	[D-55DMBP][Dia] の三次元的強誘電ドメイン可視化	144
5.3.1	関連する先行研究と目的	145
5.3.2	実験結果と考察	147
5.3.3	他手法との比較と三次元的強誘電ドメイン可視化を実現する更なる可能性	160
5.3.4	三次元的イメージングのまとめ	162
5.4	DCMBI の強誘電ドメイン可視化	163
5.5	MBI の強誘電ドメイン可視化	165
5.5.1	関連する先行研究	165
5.5.2	<i>ac</i> 面におけるイメージング	165
5.5.3	(101) 面におけるイメージング	168
5.6	本章のまとめ	170

第 6 章	α -(BEDT - TTF) ₂ I ₃ における非線形伝導パスの可視化	171
6.1	関連する先行研究	171
6.2	テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメインの可視化	173
6.3	非線形伝導下でのテラヘルツ放射イメージング	175
6.3.1	実験方法	175
6.3.2	非線形伝導下での強誘電ドメイン可視化の実験結果	177
6.3.3	回路特性	182
6.3.4	非線形伝導パスの抵抗値の評価	183
6.3.5	ジュール熱の効果の評価	185
6.4	非線形伝導のモデルについての考察	189
6.5	まとめ	191
第 7 章	総括	193
	業績リスト	197
付 録 A	圧電酸化物 α -TeO ₂ からの瞬間誘導 Raman 散乱過程によるテラヘルツ電磁波発生	200
A.1	背景	200
A.2	α -TeO ₂ の二次の非線形光学テンソル	202
A.3	実験方法	203
A.4	実験結果	204
A.4.1	光学スペクトル	204
A.4.2	偏光 Raman スペクトル	206
A.4.3	α -TeO ₂ からのテラヘルツ電磁波発生	211
A.4.4	テラヘルツ電磁波発生のレーザーパワー依存性・アジマス角依存性	213
A.5	α -TeO ₂ からのテラヘルツ電磁波発生に関する考察	213
A.5.1	0 ps 付近に観測されたシングルサイクルパルスの起源	213
A.5.2	パワースペクトルのフリンジパターンの起源	215
A.5.3	3.5 ps のセカンドパルスの起源	217
A.5.4	パワースペクトルの 3.71 THz に見られたピークの起源	217
A.6	α -TeO ₂ からのテラヘルツ電磁波発生に関する結論	219
A.7	テラヘルツ時間領域分光法で測定された複素光学スペクトル	220
A.8	反射スペクトル解析と複素光学スペクトル	221
A.9	実験系の応答関数	222
A.10	テラヘルツ電場波形のシミュレーション	224
A.10.1	周波数領域の計算による波形のシミュレーション	225
A.10.2	時間領域の計算による波形のシミュレーション	226
付 録 B	THz 時間領域分光における多重反射補正	229
B.1	計算方法	229
B.1.1	DCMBI における結果	230

参考文献	232
謝辞	251

第1章 序論

本研究は、テラヘルツ科学と、有機強誘電体の物質科学という二つの研究分野の上にある。近年、0.1–10 THz の周波数帯の電磁波 (テラヘルツ電磁波) の発生・検出技術が大きく発展し、物性研究から産業応用まで、テラヘルツ電磁波を用いた研究が活発に行われている。一方、有機強誘電体の物質科学においては最近新たな物質設計方針が提案され、新たな有機強誘電体が多数発見されている。近年大きな発展がみられるこれらの学問領域の間では、有機強誘電体をテラヘルツ領域のデバイスとして応用することや、有機強誘電体の物性をテラヘルツ電磁波を用いて研究することなど、様々な融合的研究の発展が期待できる。しかしながら、これら二つの学問領域の間での融合的研究はこれまで行われていないのが現状である。

本章では、本研究の基礎であるこれらの学問領域の現状について述べ、さらに本研究の目的と論文の構成について述べる。1.1 節 では、近年著しい発展を見せるテラヘルツ科学の現状と、その発展に重要な役割を果たしているフェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生技術——特に過渡電流と光整流効果による手法——について述べる。1.2 節では、本研究で対象とした有機分子性強誘電体という物質群について、その先行研究を紹介する。1.3 節では、それらを背景とした研究の目的と本論文の構成を述べる。

1.1 テラヘルツ科学

テラヘルツ科学は、テラヘルツ電磁波に関係した学問領域である (図 1.1)。テラヘルツ電磁波とは、おおむね周波数 0.1–10 THz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) の電磁波のことをさす。1 THz の電磁波は、波長では約 $300 \mu\text{m}$ 、光子エネルギーでは約 4.2 meV に対応する。テラヘルツ領域は、エレクトロニクス (電波領域からより高周波領域へと拡大) と、オプティクス (赤外–可視–紫外領域から低周波領域へと発展) の間に位置している。1980 年頃までは、テラヘルツ領域の光源・検出法が未発展であったため、テラヘルツ領域は他の周波数帯に比べ、基礎研究・産業応用があまり進んでこなかった。しかしながら、近年、テラヘルツ領域の光源・検出法が大きく発展し、様々な研究が活発に行われている [1]。

テラヘルツ電磁波が注目されている要因は、テラヘルツ電磁波に他の周波数領域にはない優れた点があるためである。例えば、イメージング応用という点では、テラヘルツ電磁波は、紙・プラスチックや布を透過するという、可視光にはない性質がある。さらに、X 線等の放射線のような人体や物質への影響も確認されていないため、非破壊での封筒やプラスチックケース内部の危険物検査などへの応用研究がすすめられている。また、可視光領域では判別できない物質もテラヘルツ帯に特徴的なス

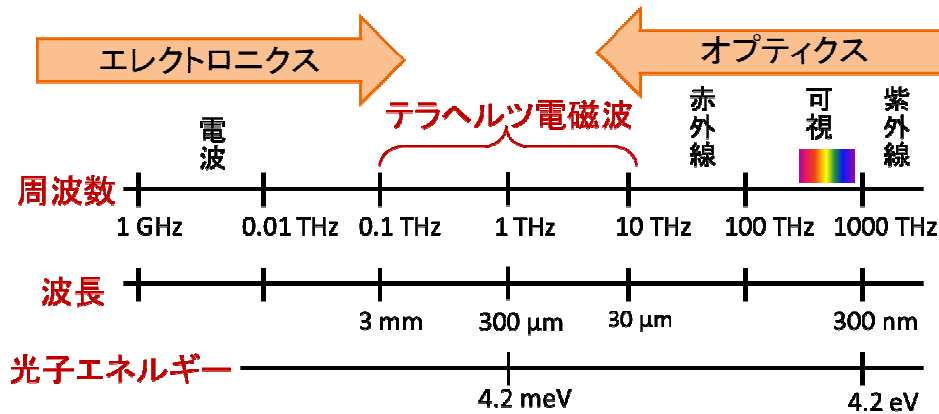


図 1.1 テラヘルツ領域のスケール。

ペクトルを有することもあり、それによって非破壊・非接触に麻薬などの判別をおこなう研究が行われている [2]。

基礎物性研究を行う場合も、テラヘルツ電磁波は重要なプローブの一つである。テラヘルツ領域には、可視領域とは大きく異なる興味深い物理現象が多数存在するためである (図 1.2)。可視-紫外領域には、固体中の電子のバンド間遷移や原子内の電子遷移などの物理現象がよく知られている。一方、テラヘルツ領域には、分子間振動、分子の回転、生体分子などの大きな分子の分子内振動、半導体中の励起子、マグノンやフォノン等の興味深い物理現象が数多く存在する。実際、テラヘルツ電磁波を用いた分光測定を行うことで、これらの物理現象に関して数多くの知見が得られてきた [3]。

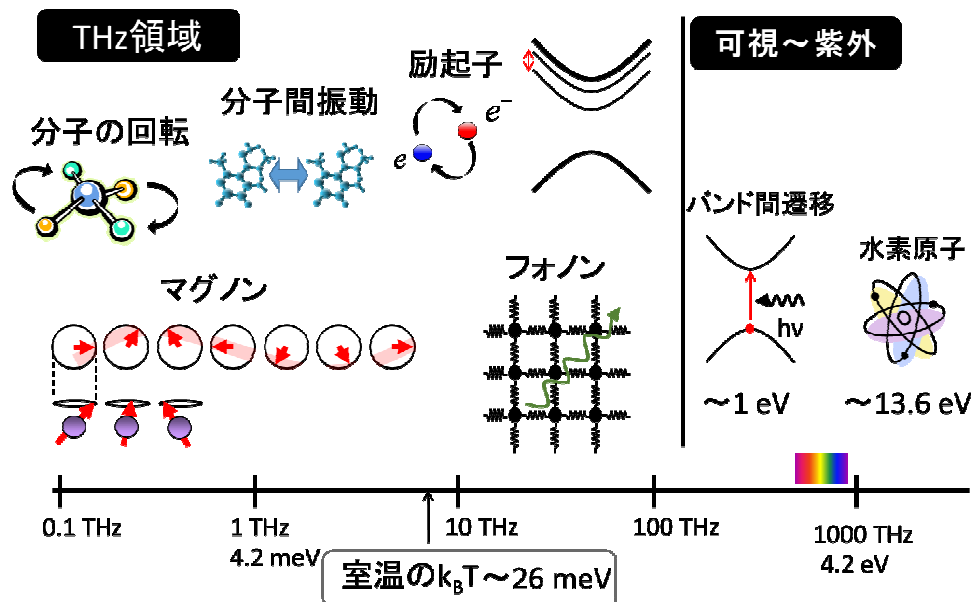


図 1.2 テラヘルツ領域の代表的な物理現象。

テラヘルツ電磁波パルス発生法 テラヘルツ科学の発展において、ピコ秒 (ps) 程度の時間幅をもつパルス状のテラヘルツ電磁波の発生法・検出法の発展は、重要な役割を果たしてきた。パルス状のテラヘルツ電磁波は、テラヘルツ電磁波時間領域分光法 (Terahertz Time Domain Spectroscopy: THz-TDS) など、テラヘルツ領域の分光・イメージングに利用されている。特に、高効率なテラヘルツ電磁波パルスの発生法は、分光・イメージング技術の汎用化を行ううえで重要な研究対象の一つである。テラヘルツ電磁波パルス発生法は、様々な物質系において考案・実証されている。ここでは、主要な方法である光伝導アンテナにおける過渡電流と非線形光学結晶における光整流効果を用いる方法について述べる。

過渡電流を利用する方法は、光伝導アンテナ (Photoconductive Antenna: PC アンテナ) にパルスレーザーを照射することによって光キャリアを実効起し、テラヘルツ電磁波パルスを発生させる方法である [4, 5, 6]。半導体表面 (低温成長ガリウムヒ素 Low-temperature-grown GaAs: LT-GaAs など) に数 μm の間隙をもつアンテナ状の電極を作製し、電圧を印加する。この場合、間隙にキャリアが存在しないために電流は流れない。一方、間隙にフェムト秒パルスレーザーを照射することで光キャリアを生成すると、キャリア寿命 (~ 0.3 ps) の間だけ過渡的に電流が流れる。電流が ps オーダーのパルス状に変化するので、電流の時間変化から発生する電磁波は ps スケールの周期をもつテラヘルツ電磁波となる。PC アンテナは、その発明以来、代表的なテラヘルツ電磁波パルス発生法の一つとして用いられている。

一方、フェムト秒パルスレーザーを用いた光整流効果によるテラヘルツ電磁波パルス発生法も、1980 年代から広く用いられている主要な方法の一つである。光整流効果を利用する方法では、二次の非線形光学係数を有する物質にフェムト秒パルスレーザーを照射する。レーザーパルス強度に比例する非線形分極を物質中に発生させ、非線形分極の時間変化から、ps スケールの周期と時間幅をもつ電磁波を発生させる。本研究における有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生もこの原理に基づいている。テラヘルツ電磁波時間領域分光法の光源としてこの方法を用いる場合には、ZnTe, LiNbO₃ などの半導体非線形光学結晶や無機強誘電体が主に用いられている。無機物質に関してはテラヘルツ電磁波発生の研究が数多く行われ、有機物質では有機非線形光学結晶 4-(4-dimethyl-aminostyryl)-1-methylpyridinium tosylate (DAST) などにおいてテラヘルツ電磁波発生の研究が行われている [7]。しかしながら、これまで有機強誘電体におけるテラヘルツ電磁波の発生は探索されてこなかった。注目されてこなかった原因は、従来型の有機強誘電体のキュリー点や自発分極が無機物質に比べ小さかったことである。

1.2 有機分子性強誘電体

強誘電体は、ゼロ電場下でも電気分極 (すなわち自発分極) を有する物質であり、不揮発性メモリー、圧電素子、光学素子、アクチュエーターなど、広範囲の応用が期待されている [9]。そのなかで、有機分子性強誘電体という物質群は、最近になって多くの物質が開発されてきた。

1921 年に、歴史上初めて報告された強誘電体は有機分子を含んでいた [10]。しかし、

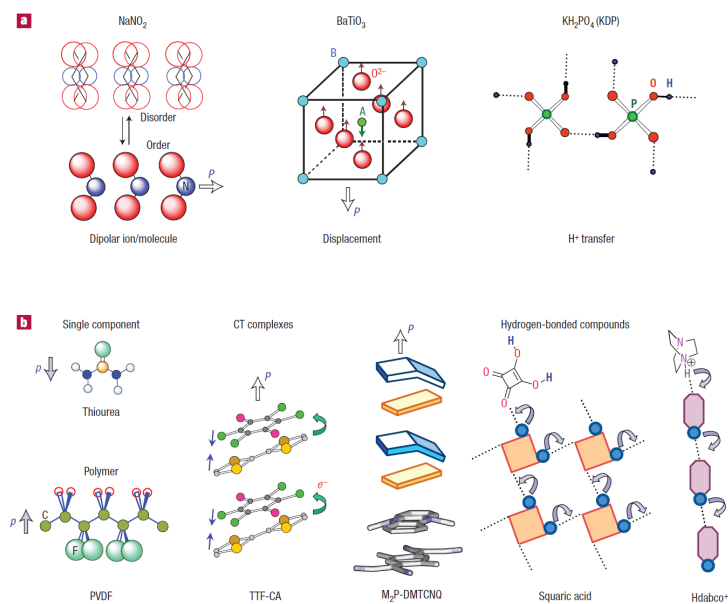


図 1.3 様々な強誘電体での強誘電性の起源。PVDF は、ポリビニリデンフルオリド。 p は分子の双極子モーメント、 P は自発分極である。(a) には無機物質の強誘電性発現機構が示されており、(b) にはそれぞれに対応する有機分子性強誘電体が表示されている [8]。

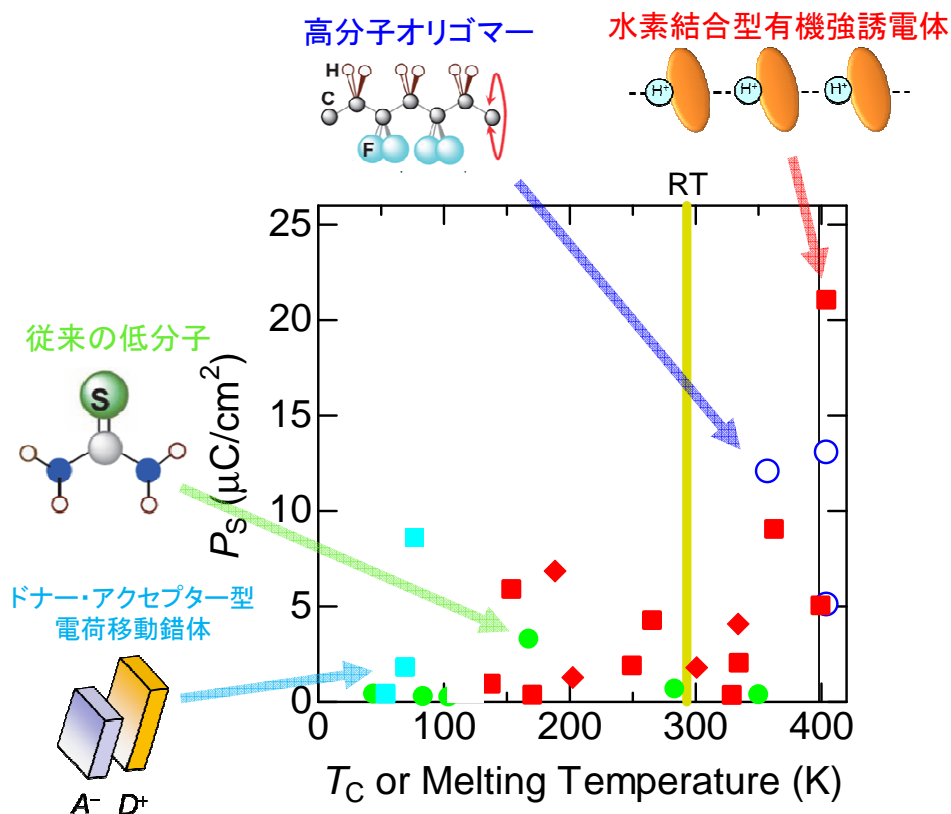


図 1.4 様々な有機強誘電体の性能比較。

その後の有機強誘電体の発見例は無機物質に比べ極めて少なかった。また、発見された有機性強誘電体は、ポリマーや低分子量分子の配向（双極子モーメント）の秩序・無秩序に基づいて強誘電性を示すものが多かったが、この機構に基づく強誘電性は、大きな自発分極を発現しにくい [図 1.3b(左)]。実際に、このように双極子モーメントの配向によって強誘電性を示す有機化合物では、チオ尿素 (Thiourea) をのぞいて [11, 12]、自発分極が大きい物質はほとんど発見されていない。

しかしながら、最近我が国において、双極子モーメントの配向の秩序・無秩序による機構とは異なる、新しい強誘電性発現機構が考案・実証され、様々な有機分子性強誘電体が発見されている。それらは、典型的な無機強誘電体の強誘電性のメカニズムのアナロジーから有機分子性物質における強誘電性を目指すものである [8]。つまり、分子の双極子モーメントの配向の秩序・無秩序から強誘電性を得るのではなく、結晶内での分子の変位や、電子やプロトンの集団的移動によって強誘電性を目指すストラテジーである。

図 1.3(b) に結晶中の分子配列を示した電荷移動錯体 tetrathiafulvalene-*p*-chloranil (TTF-CA)[13] は、近年までイオン化したドナー・アクセプター分子の変位が強誘電性の起源であると考えられてきた。しかし最近、分子間の電荷移動が強誘電性の起源であることが明らかとなった [14]。

電子やプロトンの集団的移動に基づくものは、水素結合型強誘電体 (KH_2PO_4 等) に対応する [図 1.3(a)]。単一成分系の代表例はクロコン酸であるが [15]、反強誘電体では四角酸 (squaric acid)[16] が古くから知られている [図 1.3(b) 右]。2010 年のクロコン酸の強誘電性の報告以降、一次元水素結合鎖を有する単一成分系の有機強誘電体が数多く開発されている [15]。本研究でテラヘルツ電磁波発生を探索した 5,6-dichloro-2-methylbenzimidazole (DCMBI), 2-methylbenzimidazole (MBI), 2-phenylmalondialdehyde (PhMDA) もこのカテゴリに属する。二種の分子を含む系では、phenazine-chloranilic acid (Phz- H_2ca) などが発見されている [17, 18, 19, 20]。本研究で対象とするビピリジン-ヨウダニル酸塩 $[\text{H} - 55\text{DMBP}][\text{Hia}]$ もこのカテゴリに属する [21]。水素結合に基づく有機強誘電体は、分子集合体である「超分子構造」を形成しつつ、その結合を担う水素結合が強誘電性の発現機構となっていることが特徴である。水素結合型有機強誘電体のいくつかの物質は、無機強誘電体に匹敵する自発分極を室温においても有することが明らかになっている。また、水素結合と分子骨格の π 電子系が協同して強誘電分極を担っていると考えられており、クロコン酸の発見以降、強誘電性の起源に関して理論研究が活発に行われている [22, 23, 24]。本研究の対象物質である PhMDA, DCMBI, MBI, $[\text{H} - 55\text{DMBP}][\text{Hia}]$ およびクロコン酸は、このような物質設計方針のもとで最近発見された水素結合型有機強誘電体である [15]。さらに、これらの物質では分子内に π 電子系があり、高い非線形光学感受率を有することが期待される。

1.3 目的

目的 テラヘルツ科学と有機強誘電体の物質科学という二つの学問領域の研究の現状について述べた。近年大きな発展がみられるこれらの学問領域の間では、有機強誘電体の機能性をテラヘルツ領域のデバイスとして応用することや、有機強誘電体の物性

をテラヘルツ電磁波を用いて研究することなど、様々な応用発展が期待できる。しかしながら、これら二つの学問領域のつなぐ研究は、これまで行われていないのが現状である。例えば、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技術は、広範囲な応用が存在し、これまで主に無機非線形光学結晶においてよく研究されてきた。しかしながら、同様に二次の非線形光学係数が大きく、高効率なテラヘルツ電磁波の発生が期待できる強誘電体を対象にした研究は少なく、特に有機性強誘電体を対象にした研究はこれまで行われていない。有機強誘電体の物質科学とテラヘルツ科学のかかわりが希薄であった一つの原因は、有機強誘電体の物質例が少ない上、特に低分子系では自発分極の値が無機強誘電体に比べ小さく、また強誘電転移温度が実用上十分な温度に達する物質がほとんど見つかっていなかったことである。しかしながら最近、室温において典型的な強誘電体である BaTiO_3 に匹敵する自発分極を有する有機分子性強誘電体クロコン酸の発見に代表されるように、水素結合型有機強誘電体が高い性能を有することがわかってきた。これらの物質は、 π 電子系と分子間の水素結合がカップリングしており、それぞれが強誘電分極に寄与する。第一原理計算からは、クロコン酸においては、 π 電子系の分極への寄与が大きいことが明らかとなっている[25]。

また、有機物は無機物に比べ軽量・フレキシブル・環境適合性の点で優れており、この新しいタイプの有機強誘電体に特徴的な新しい物性や機能を開拓することは、有機強誘電体の応用を切り開くうえで重要な研究テーマである。本研究では、有機強誘電体の新規光機能性の開拓とテラヘルツ電磁波を利用した物性の解明を目的として、水素結合型有機強誘電体を対象として、新たに実験系を構築し、研究を行った。具体的には、以下の点を目的とした。

(1) 種々の有機分子性強誘電体において、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現象を探索する。

(2) 実験系の応答関数を考慮したスペクトル解析をし、入射偏光依存性・レーザーパワー依存性・外部電場依存性・温度依存性から、発生機構を解明する。さらに、それぞれの物質についてテラヘルツ電磁波の発生効率を評価する。

(3) テラヘルツ電磁波発生と強誘電性の関係を明らかにする。

(4) テラヘルツ電磁波発生と自発分極の密接な関連を利用し、発生したテラヘルツ電磁波をプローブとして、これまで明らかになっていなかった有機分子性強誘電体の強誘電ドメイン構造を電気分極の符号を含めて明らかにする。より詳細にドメイン構造を明らかにするため、三次元的な可視化手法を新たに開発する。さらに、電場印加とテラヘルツ電磁波発生によるイメージング手法を組み合わせ、電場下での強誘電ドメイン構造の変化を観察し、電場下での強誘電ドメイン構造変化のダイナミクスを明らかにする。

(5) テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメイン可視化手法のメリットを生かし、これまで議論があった電荷秩序型有機強誘電体 $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ における非線形伝導のメカニズムについて知見を与える。電気伝導特性と強誘電秩序の空間分布の同時観測により、非線形伝導下における強誘電ドメイン構造を明らかにすることを目指す。

本論文の構成 本論文の構成は以下のとおりである。

第 2 章では、本研究で構築したフェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生
の理論について述べる。瞬間誘導 Raman 散乱過程を介したコヒーレントフォノン生
成によるテラヘルツ電磁波発生を定式化する。

第 3 章では本研究の実験方法について述べる。

第 4 章においては、水素結合型有機強誘電体を中心に、テラヘルツ電磁波発生
の性質を調べた結果について述べる。具体的には、水素結合型有機強誘電体のクロコン酸・
[D - 55DMBP][Dia]・MBI・DCMBI、電荷秩序型有機強誘電体 α -(BEDT - TTF)₂I₃、
 α' -(BEDT - TTF)₂IBr₂ におけるテラヘルツ電磁波発生
の性質について述べる。さらに、放射スペクトルの解析や偏光依存性・レーザー
パワー依存性の測定結果などから各物質でのテラヘルツ電磁波の発生機構
について議論する。

第 5 章では、クロコン酸・[D - 55DMBP][Dia]・MBI・DCMBI において、
テラヘルツ電磁波発生をもちいて強誘電ドメインやその外部電場下ダイナミクス
を可視化した結果について述べる。

第 6 章においては、 α -(BEDT - TTF)₂I₃ における非線形伝導下の強誘電ド
メイン構造をテラヘルツ放射イメージングによって調べた結果について述べる。

最後に、本研究の総括と今後の展望について述べる。

試料提供に関して なお、クロコン酸・PhMDA・[D - 55DMBP][Dia]・MBI・DCMBI
の単結晶試料はすべて産業技術総合研究所の堀内 佐智雄博士に提供して
いただいた。また、 α -(BEDT - TTF)₂I₃ や α' -(BEDT - TTF)₂IBr₂ の単結晶
試料は、東京大学物性研究所の森初果教授に提供していただいた。

第2章 光整流効果と瞬間誘導 Raman 散乱過程によるテラヘルツ電磁波発生理論

本章では、フェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波における光整流効果と瞬間誘導 Raman 散乱過程を定量的に定式化する。さらに、水素結合型有機強誘電体に着目し、これらの物質でどのような要素が発生プロセスを決定付けているかについて議論する。

2.1 分子軌道からもとまる hyperpolarizability および結晶構造と非線形光学定数との関係

有機非線形光学結晶の非線形光学定数の計算には長い歴史があり、分子軌道と結晶構造がどのように非線形光学感受率に寄与するかが議論されてきた。それにより、高い非線形光学感受率を実現するための物質開発の指針が得られてきた。DAST はそのようなモデルの中で相当程度最適に近い分子構造や結晶構造を持つ物質として開発されたものである。以下、分子のミクロスコピックな hyperpolarizability と結晶内での分子の配列がどのように非線形光学係数に寄与するかを議論する [26]。

二準位モデルから計算される hyperpolarizability は、以下のように表すことができる [26]。

$$\beta(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2\epsilon_0 \hbar^2} \frac{\omega_{eg}^2 (3\omega_{eg}^2 + \omega_1\omega_2 - \omega_3^2)}{(\omega_{eg}^2 - \omega_1^2)(\omega_{eg}^2 - \omega_2^2)(\omega_{eg}^2 - \omega_3^2)} \mu_{eg}^2 \Delta\mu \quad (2.1)$$

ここで、 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ である。また、 $\hbar\omega_{eg}$ は基底状態と励起状態のエネルギー差を表す。 μ_{eg} は基底状態から励起状態への遷移双極子モーメントである。結晶中では、 ω_{eg} は Local field の補正ファクターによってややレッドシフトする。また、 $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$ は基底状態と考える励起状態のダイポールモーメントの差である。 μ_{eg} , $\Delta\mu$ は Cm の単位である。

電気光学定数や SHG 感受率を計算するために、hyperpolarizability として共鳴から遠いところでのディスパージョンフリーの量 β_0 を導入する。

$$\beta_0 = \frac{3}{2\epsilon_0 \hbar^2} \frac{\mu_{eg}^2 \Delta\mu}{\omega_{eg}^2} \quad (2.2)$$

これは、結晶化に付随する分子の変形を無視するのであれば、分子の種類によって決まる量である。この物理量が基本的な分子の非線形光学感受率の大きさを決めている。

バンドギャップが狭いほど、遷移双極子モーメントが大きいほど、 β_0 は大きくなるため、より大きな非線形光学応答が期待される。

SHG は、 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ であるので、hyperpolarizability は以下のようにかける。

$$\beta(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{\omega_{\text{eg}}^4}{(\omega_{\text{eg}}^2 - 4\omega^2)(\omega_{\text{eg}}^2 - \omega^2)} \beta_0 \quad (2.3)$$

一方、電気光学効果は $\omega_2 = 0$ であるので、

$$\beta(-\omega, \omega, 0) = \frac{\omega_{\text{eg}}^2 (3\omega_{\text{eg}}^2 - \omega^2)}{3(\omega_{\text{eg}}^2 - \omega^2)^2} \beta_0 \quad (2.4)$$

となる。これも分子のみで決まる。

実際の非線形光学効果は、結晶内での分子の配列が大きな役割を果たす。この効果を見るために、実際の結晶での非線形光学感受率テンソルの形に直す。実際の結晶内では分子の方向が様々に配列している効果を考えてそれぞれの分子の非線形光学応答を合算する。SHG は、

$$\beta_{IJK}(-2\omega, \omega, \omega) = N \frac{1}{n(g)} f_I(2\omega) f_J(\omega) f_K(\omega) \sum_s^{n(g)} \sum_{ijk}^3 \cos(\theta_{Ii}^s) \cos(\theta_{Jj}^s) \cos(\theta_{Kk}^s) \beta_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega) \quad (2.5)$$

である。ここで、 N は単位体積あたりの分子数。 $n(g)$ は単位セル内の等価なポジション（分子）の数で、総和の部分で分子数をオーバーカウントしてしまう分を考慮して計算に入れる。 $\cos(\theta_{Ii}^s)$ は s 番目の分子の、 i 軸方向と I 軸方向の余弦である。実験においては、各分子の非線形感受率の射影成分が観測されることから計算に入っている。

同様に、電気光学効果の非線形感受率は、

$$\beta_{IJK}(-\omega, \omega, 0) = N \frac{1}{n(g)} f_I(2\omega) f_J(\omega) f_K(\omega) \sum_s^{n(g)} \sum_{ijk}^3 \cos(\theta_{Ii}^s) \cos(\theta_{Jj}^s) \cos(\theta_{Kk}^s) \beta_{ijk}(-\omega, \omega, 0) \quad (2.6)$$

である。式 (2.6) は結晶内での分子の配列方式がもたらす効果を考える上で重要である。単位セル内の非等価な位置にある分子の向きがあまりそろっていない場合、それらの hyperpolarizability のベクトル和は小さくなる。一方、分子の向きがそろっている場合には、非線形感受率は大きくなると期待される。

以上は、水素結合型有機分子性強誘電体を非線形光学結晶としてみたときに重要となる議論である。水素結合型有機強誘電体は、分子を 1 方向につなげることは構造上比較的容易である。その鎖の積層方向をそろえた上で、分子の双極子モーメントの方向（hyperpolarizability の大きい方向）を水素結合鎖の方向とそろえることができれば、より大きな非線形光学感受率が実現できると期待される。水素結合型有機強誘電体を非線形光学結晶に応用するという観点から見たときには、上記の議論は特定の物質の非線形光学効果の大小の起源を明らかにするだけでなく、さらに高性能の物質を開発するための指針となると期待される。

2.2 光整流過程を記述する二次の非線形光学感受率への電子系の寄与

GaAs では、バンドエッジにおいて光整流効果の非線形光学感受率が增大することが報告されている [27]。また、有機ポリマーにおいても電子遷移共鳴によるテラヘルツ電磁波発生効率の増大が報告されている [28]。本節では、電子系の非線形光学感受率への寄与の理論について述べる。

本研究で光整流効果によるテラヘルツ電磁波の発生を見出したクロココン酸に関しては、SHG の観測および非線形光学係数スペクトルの測定が行われている [29]。クロココン酸の SHG の $\chi_{ccc}^{(2)}$ スペクトルを図 2.1(a) に示す。基本波波長 $1000 \mu\text{m}$ (光子エネルギー 1.24 eV) においては、 $\chi_{ccc}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = 2.5 \times 10^{-6} \text{ esu}$ である。メーカーフリッジ法によって評価された $\chi_{ccc}^{(2)}$ は、 3.1 eV の π - π^* 遷移による二準位モデルによってよくフィッティングされている。

第一原理計算計算から求められた π - π^* 遷移のエネルギーが 3.63 eV と、光学スペクトルから求められた 3.1 eV より大きくなっているが、これは数値計算による遷移エネルギーの評価によくみられる傾向である。

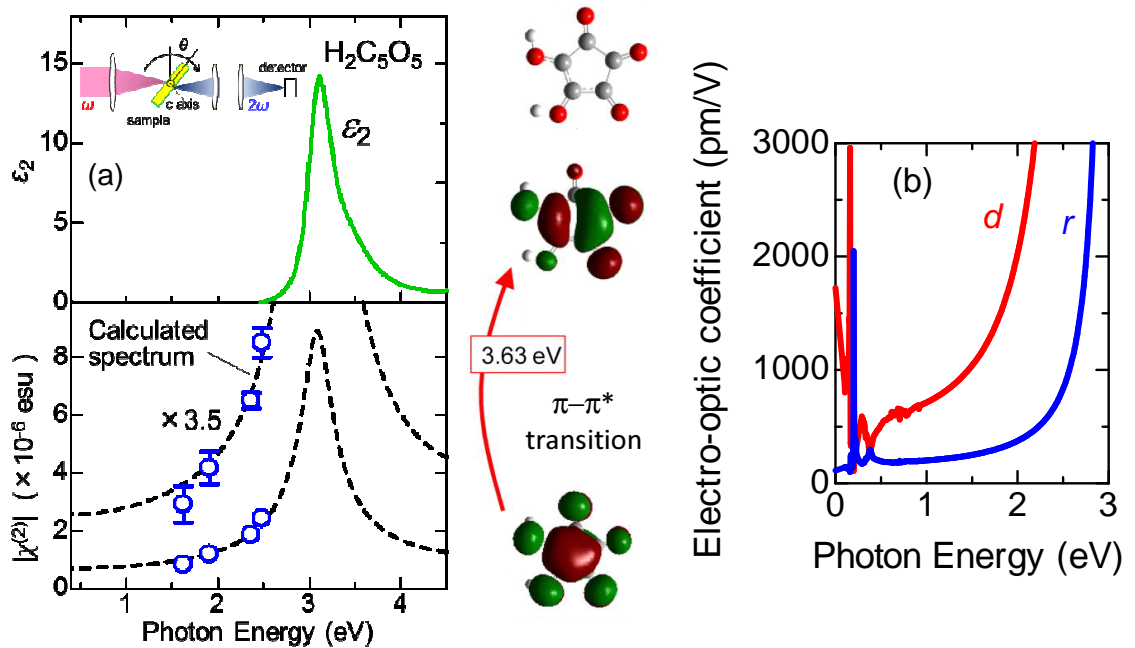


図 2.1 クロココン酸の二次の非線形光学係数スペクトル。(a)[左] クロココン酸の ϵ_2 スペクトルおよび SHG の $\chi_{ccc}^{(2)}$ スペクトル。点線が三準位モデルによるフィッティング曲線 [29]。点線は二準位モデルによるフィッティング曲線である。[右] 第一原理計算計算から求められた π - π^* 遷移 [29]。(b) 二準位モデルで計算された $d_{ijk}^e(2\omega; \omega, \omega)$ および r_{ijk}^e スペクトル。

電子系からの電気光学定数への寄与は $r_{ijk}^e = \frac{-4}{n_i^2 n_j^2} d_{ijk}^e(0; \omega, -\omega)$ とあらわされ、SHG

の電気光学定数 $d_{ijk}^e(2\omega; \omega, \omega)$ との間に次のような関係式が成り立つ [30]。

$$r_{ijk}^e = \frac{-4}{n_i^2 n_j^2} \frac{f_i(\omega) f_j(\omega) f_k(0)}{f_k(2\omega') f_j(\omega') f_i(\omega')} \frac{(3\omega_{eg}^2 - \omega^2)(\omega_{eg}^2 - \omega'^2)(\omega_{eg}^2 - 4\omega'^2)}{3(\omega_{eg}^2 - \omega^2)^2 \omega_{eg}^2} d_{kij}^e(-2\omega'; \omega', \omega') \quad (2.7)$$

これを d テンソルの形で表記すると、

$$\begin{aligned} d_{ijk}^e(0; \omega, -\omega) &= d_{ijk}^e(-\omega; \omega, 0) \\ &= \frac{f_i(\omega) f_j(\omega) f_k(0)}{f_k(2\omega') f_j(\omega') f_i(\omega')} \frac{(3\omega_{eg}^2 - \omega^2)(\omega_{eg}^2 - \omega'^2)(\omega_{eg}^2 - 4\omega'^2)}{3(\omega_{eg}^2 - \omega^2)^2 \omega_{eg}^2} d_{kij}^e(-2\omega'; \omega', \omega') \end{aligned} \quad (2.8)$$

となる。ここで、 $f_i(\omega)$ は Local field の補正ファクターであり、

$$f_i(\omega) = \frac{\epsilon_i(\omega) + 2}{3} \quad (2.9)$$

である。 ω' の一点で SHG の感受率が求まっていると、光整流過程への電子系の寄与も計算できる。式 (2.8) は励起状態が複数ある場合には厳密には成り立たない。しかし、クロコン酸の SHG の研究 [29] では、1 つの励起状態のみを考えてうまく実験結果を再現できている。したがって、本研究では 1 つの励起状態のみ考える。図 2.1(b) に二準位モデルに基づいて計算された $r_{ijk}^e = \frac{-4}{n_i^2 n_j^2} d_{ijk}^e(0; \omega, -\omega)$ を示す。2 eV 以下では r_{ijk}^e の分散が小さいが、3.1 eV の π - π^* 遷移に共鳴して増大する。光子エネルギー 1.55 eV においては $r_{ijk}^e = 260$ pm/V である。これより求められる光整流効果の非線形光学係数 $\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$ は、 $\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) = 1100$ pm/V である。これは、DAST の $\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) = 1230 \pm 130$ pm/V (文献 [31]) に匹敵する。

なお、電気光学定数と光整流過程によるテラヘルツ電磁波発生 of 感受率を同一視する近似は、音響フォノンや光学フォノンからの非線形光学感受率への寄与を無視している。すなわち、式 (2.8) からは、瞬間誘導 Raman 散乱過程によるテラヘルツ電磁波の発生を記述することはできない。

DAST においても、三準位モデルに基づく電気光学係数の波長依存性の解析が行われている [31]。図 2.2 に、DAST の分子構造・結晶構造・電気光学係数スペクトルを示す。図 2.2(c) における実線が三準位モデルによるフィッティング曲線であり、 r_{11} , r_{21} , r_{13} いずれもよく一致している。励起状態のエネルギー $\hbar\omega_{eg}$ は屈折率スペクトルのセルマイヤー関係式によるフィッティングから得られており、 x 軸偏光で $\hbar\omega_{eg} = 2.32$ eV (波長 535 nm)、 y 軸偏光で $\hbar\omega_{eg} = 2.46$ eV (波長 505 nm) である。なお、図 2.2(c) に電気光学係数スペクトルを示した文献 [31] においては、 $r_{11} \sim 140$ pm/V となっているが、他の研究においては、 $r_{11} = 400$ pm/V (波長 820 nm) と評価されている [32]。基本波波長 1318 μ m (光子エネルギー 0.98 eV) においては、 $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = 4.8 \times 10^{-6}$ esu である [33]。

2.3 瞬間誘導 Raman 散乱によるテラヘルツ電磁波発生

瞬間誘導 Raman 散乱 (Impulsive Stimulated Raman Scattering : ISRS) を介したテラヘルツ電磁波発生 of 感受率について議論する。DAST における研究 [30] で、電気光

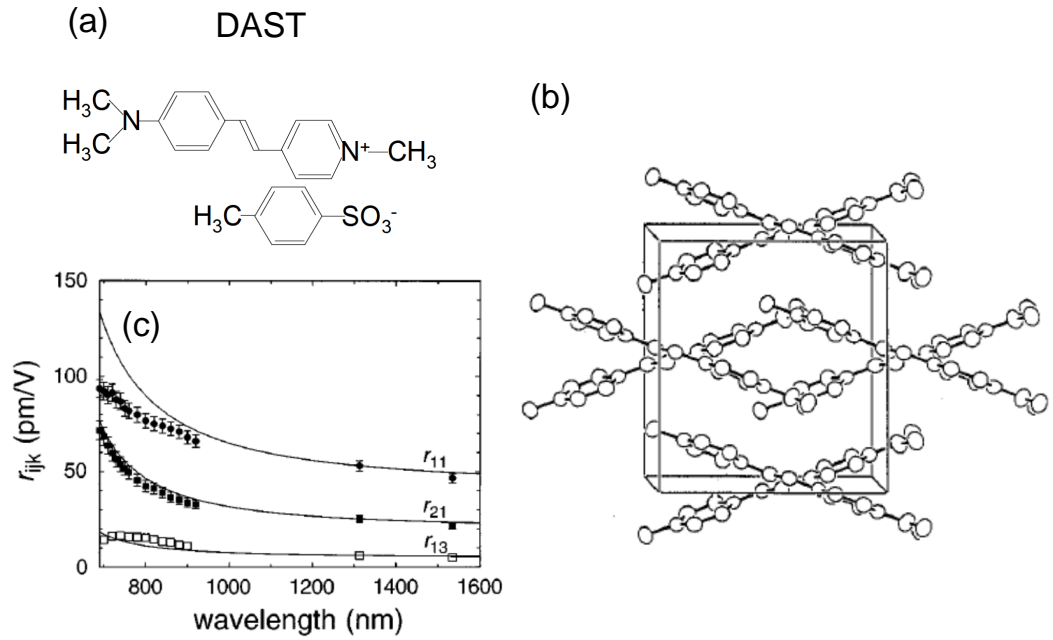


図 2.2 DAST の結晶構造と電気光学係数。(a)DAST の分子構造。(b) 結晶構造 [32]。(c) 電気光学係数スペクトル [27]。

学定数に対する振動モードの寄与が計算されている。Raman と IR スペクトルを詳細に議論することで、その寄与を明らかにしようとした試みとしては価値が高いといえるものの、Raman テンソルなどを精密に計算したわけではない。

ISRS は、フェムト秒レーザーの開発とともに、レーザーのスペクトル幅がフォノン周波数を超えるようになることで可能となった。レーザーのスペクトル幅がフォノン周波数を超える場合、スペクトル成分の間で誘導 Raman 散乱過程が発生し、コヒーレントフォノンが生成される。生成されるコヒーレントフォノンが赤外活性である場合には、電気双極子放射によって結晶外部に電磁波が放出される。フェムト秒レーザーの時間幅が 100fs 程度である場合には、スペクトル幅は 10THz 程度であるので、数 THz までの電磁波がおもに放射されると考えられる。ISRS によるテラヘルツ電磁波の発生は、確実な証拠がないものも含めてこれまで様々な物質で観測されている。Te における研究がもっとも古い [34, 35]。本論文の付録 A で述べる $\alpha - \text{TeO}_2$ を対象とした研究では、発生するテラヘルツ電磁波の周波数が 3.71 THz の E モードの縦光学フォノン周波数に一致することから、ISRS によるテラヘルツ電磁波の発生が確認された [36]。さらに、LiSe 化合物での研究においても ISRS によるテラヘルツ電磁波発生を観測したと報告されている [37]。しかし、光整流効果やコヒーレンス長などを比較した議論は行われていない。また、InAs を対象とした研究 [38] を行われているが、励起波長が吸収にかかっているため、他のコヒーレントフォノン生成メカニズムの寄与を排除できない。

この ISRS によるテラヘルツ電磁波発生のメカニズムでは、Raman 活性かつ IR 活性のフォノンの存在が重要となる。Raman 活性なフォノンが ISRS 過程によってコヒーレントに励起される。さらにこのフォノンが IR 活性であると、電気双極子放射によ

テラヘルツ電磁波が放射される。いずれのプロセスを欠いても、テラヘルツ電磁波は発生しない。つまり、この過程によるテラヘルツ電磁波発生に寄与できるフォノン は、IR かつ Raman 活性なフォノンに限られる。

瞬間誘導 Raman 散乱過程によるコヒーレントフォノンの振幅 $Q(t)$ は、振幅のグリーン関数 $G_{11}(t)$ と外力 $F(t)$ をたたみこんだものである [39]。

$$Q(t) = \int_{-\infty}^t dt' G_{11}(t-t') F(t') \quad (2.10)$$

ここで、 $F(t)$ は光電場 $E(t)$ との間に、

$$F(t) = \sum_{kl} R_{jk} E_j(t) E_k^*(t) \quad (2.11)$$

という関係がある。ここで、 $R_{jk} = \left(\frac{\partial \epsilon_{kl}}{\partial Q} \right)$ で表される Raman 結合テンソルである。時間領域の畳み込みは周波数領域では積になるので、デルタ関数的励起の際の Q のスペクトルは、

$$Q(\omega, k) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial Q} \right)_{jk} \frac{c^2 k^2 - \epsilon_\infty \omega^2}{\epsilon_\infty \left(\omega^4 + \omega^3 (2i\gamma) - \omega^2 \frac{c^2 k^2 + \omega_{\text{TO}}^2 \epsilon_0}{\epsilon_\infty} - \omega \frac{i 2\gamma c^2 k^2}{\epsilon_\infty} + \frac{\omega_{\text{TO}}^2 c^2 k^2}{\epsilon_\infty} \right)} \quad (2.12)$$

となる [39]。ただし、 $\omega = \omega_j - \omega_k$ 。ISRS における波数保存則を踏まえ、波数 $k = 0$ とすると、

$$\begin{aligned} Q(\omega, 0) &= Q(\omega) \\ &= \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial Q} \right)_{jk} \frac{-1}{\omega^2 + 2i\gamma\omega - \frac{\omega_{\text{TO}}^2 c^2 k^2}{\epsilon_\infty}} E_j(\omega_j) E_k^*(\omega_k) \\ &= \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial Q} \right)_{jk} \frac{-1}{\omega^2 - \omega_{\text{LO}}^2 + 2i\gamma\omega} E_j(\omega_j) E_k^*(\omega_k) \end{aligned} \quad (2.13)$$

となる。ここで、 $P = N \langle n | e Q(t) \mathbf{r} | a \rangle = N Q(t) \langle n | e \mathbf{r} | a \rangle = N e \boldsymbol{\mu}_{na} Q(t)$ の関係があるので、

$$P_i(\omega) = N e (\boldsymbol{\mu}_{na})_i \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial Q} \right)_{jk} \frac{-1}{\omega^2 - \omega_{\text{LO}}^2 + 2i\gamma\omega} E_j(\omega_j) E_k^*(\omega_k) \quad (2.14)$$

となる。式 (2.14) を現象論的に二次の非線形光学係数 $\chi_{ijk}^{(2), \text{ISRS}}(\omega_i = \omega_j - \omega_k)$ を用いて表すと、

$$\chi_{ijk}^{(2), \text{ISRS}}(\omega_i = \omega_j - \omega_k) = \frac{N e}{\epsilon_0} (\boldsymbol{\mu}_{na})_i \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial Q} \right)_{jk} \frac{-1}{\omega^2 - \omega_{\text{LO}}^2 + 2i\gamma\omega} \quad (2.15)$$

となる。つまり、LO フォノン周波数においてテラヘルツ電磁波の発生効率の共鳴的な増大が期待される。量子力学的に Raman 散乱テンソルの形を考えると、ひとつの電子励起状態が Raman 散乱に寄与するとすると

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial Q} \right)_{jk} = \frac{e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \left(\frac{a_{jk}}{(\omega_{\text{eg}} - \omega_L - \omega_v - i\Gamma_e)} + \frac{a_{kj}}{(\omega_{\text{eg}} - \omega_L + \omega_v - i\Gamma_e)} \right) \quad (2.16)$$

2.4 瞬間誘導 Raman 散乱によるテラヘルツ電磁波発生为非線形光学感受率のレーザー波長依存性

と表すことができる。 Γ_e は共鳴条件での発散を抑えるために導入されたダンピング定数である。透明領域での非共鳴な Raman 散乱を考えて、 $\Gamma_e = 0$ とする。さらに、Raman テンソルの全対称性を仮定すると、

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial Q}\right)_{jk} = \frac{e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \left(\frac{a_{jk} \omega_v}{(\omega_{eg} - \omega_L)^2 + \omega_v^2} \right) \quad (2.17)$$

となる。これを式 (2.15) に代入することにより、

$$\chi_{ijk}^{(2), \text{ISRS}}(\omega_i = \omega_j - \omega_k) = -\frac{Ne^3}{\epsilon_0^2 \hbar_0^2} \frac{(\mu_{na})_i}{\omega^2 - \omega_{LO}^2 + 2i\gamma\omega} \frac{2a_{jk} \omega_v}{(\omega_{eg} - \omega_L)^2 + \omega_v^2} \quad (2.18)$$

となる。ここで、 a_{jk} は Raman テンソル成分である（長さの二乗の次元）。励起波長と偏光、振動モードによって一意に決定できる。増大は、おもに LO 周波数で起こる。ひとつのレーザーパルスを元としている場合、2 つの入射光成分の波数が原理的に一致するためである。また、レーザーを共鳴励起とすると ($\omega_L \rightarrow \omega_{eg}$)、放射効率が増大する。

この現象は、光学フォノンがコヒーレントに駆動されるためにテラヘルツ電磁波が発生するため、「瞬間誘導 Raman 散乱を介したテラヘルツ電磁波発生」といえる。

2.4 瞬間誘導 Raman 散乱によるテラヘルツ電磁波発生为非線形光学感受率のレーザー波長依存性

現象論的には、単位長さ、単位空間角あたりの Raman 散乱断面積は、下記の式で与えられる [40]。

$$S_R = \frac{2\hbar\omega_s^4 N^2}{\rho c^4 \omega_v} (n_0 + 1) \sum_j |\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{R}_j \cdot \mathbf{e}_i| \quad (2.19)$$

すなわち、Raman テンソルの分散が小さければ、散乱効率はレーザー周波数の 4 乗に比例する（ここでは散乱効率は強度で表す）。つまり、レーザー強度を一定にする場合、ストークス波の強度は、 ω_L^4 に比例する。これはすなわち、フォノンへ放出されるエネルギー量もレーザー強度が一定であれば ω_L^4 に比例することを意味する。テラヘルツ電磁波の振幅は、フォノンの振幅（エネルギーの 1/2 乗）に比例するので、非共鳴的な励起条件では、テラヘルツ電磁波の振幅は、 ω_L^2 に比例すると考えられる。また、Raman テンソル自体にも励起波長依存性があり、一般に励起エネルギーが増大すると、Raman テンソルの値も増大する。つまり、テラヘルツ電磁波の振幅は、 ω_L^2 を超えるレートで上昇する可能性がある。

2.5 光整流効果によるテラヘルツ電磁波発生理論式と検出の応答関数

本節では、光整流効果によるテラヘルツ電磁波発生理論を文献 [41] に基づいて述べる。結晶の厚みを d 、真空中の光速を c 、真空の透磁率を μ_0 、レーザー光パルスの

中心角周波数を ω_0 、入射光パルスのパワースペクトルを $I_o(\omega)$ 、光整流効果の二次の非線形光学係数を $\chi^{\text{OR}}(\omega, \omega_0)$ とする。 ω が発生するテラヘルツ電磁波の角周波数である。ここでは、理論を時間領域ではなく周波数領域で記述するため、 $\chi^{\text{OR}}(\omega; \omega_0)$ の ω 依存性をそのまま記述する。

微分方程式と平面波近似の解 レーザーパルスの電場振幅 $E(t)$ は、

$$E(t) = \frac{1}{2}[E_0(t) \exp(i\omega_0 t) + c.c.] \quad (2.20)$$

とかける。ここで、 $E_0(t)$ はレーザーパルスの複素振幅である。 $E(t)$ をフーリエ変換することにより、周波数領域でのレーザーパルスのスペクトル $E(\omega')$ を求められ、

$$E(\omega') = \frac{1}{2}[E_0(\omega' - \omega_0) + E_0^*(\omega' + \omega_0)] \quad (2.21)$$

となる。ここで、レーザーのスペクトル内で $\chi^{\text{OR}}(\omega; \omega_0)$ の ω 依存性が非常に小さいとする。これは、レーザースペクトル内に共鳴がない場合に成り立つ。このとき、光整流効果で発生する非線形分極 P_{OR} は、

$$P_{\text{OR}} = \frac{1}{2}\epsilon_0\chi^{\text{OR}}(\omega; \omega_0)(E_0 * E_0^*)(\omega) \quad (2.22)$$

とかける。 $*$ はたたみ込み積分を表す。レーザーパルスの強度スペクトル $I(\omega)$ は、 $I(\omega) = \frac{1}{2}[\epsilon_0 n(\omega_0 c)(E_0 * E_0^*)(\omega)]$ と表されるため、

$$P_{\text{OR}} = \frac{\chi^{\text{OR}}(\omega, \omega_0)}{n(\omega_0 c)} I_0(\omega) \quad (2.23)$$

とあらわされる [41]。これを波源として発生する THz 電場 $E(\omega)$ の結晶中での微分方程式を書き下すと、

$$\frac{\partial^2 E(\omega)}{\partial z^2} + \left[\frac{\omega^2 n^2(\omega)}{c^2} - i\omega\mu_0\sigma(\omega) \right] E(\omega) = -\omega^2\mu_0 \frac{\chi^{\text{OR}}(\omega, \omega_0)}{n(\omega_0 c)} \exp\left(-i\frac{\omega n_g}{c}z\right) \exp(-\alpha_0 z) I_0(\omega) \quad (2.24)$$

となる。ここで、 $I_0(\omega)$ はポンプ光のスペクトルをゼロ周波数の周りで計算したものである。ここでは、レーザーパルスの強度がガウシアン的時間発展をする場合を考える。このとき、レーザーパルスの強度の時間発展は

$$I_0(t) = I_m \exp\left(-\frac{t^2}{2\tau^2}\right) \quad (2.25)$$

であるため、そのパワースペクトル $I_0(\omega)$ は

$$I_0(\omega) = I_m \tau \exp\left(-\frac{\tau^2 \omega^2}{2}\right) \quad (2.26)$$

となる。 I_m は強度のピーク値となる。強度の半値全幅 FWHM が 100 fs のパルスの場合、 $\tau = 43$ ps である。

式 (2.24) の解は、テラヘルツ電場がレーザー光の入射側の端面でゼロであるという境界条件 ($E(\omega, 0) = 0$) の下では、

$$E(\omega, z) = \frac{\mu_0 \chi^{\text{OR}}(\omega, \omega_0) \omega I(\omega)}{n(\omega_0) \left\{ \frac{c}{\omega} \left[\frac{\alpha_T(\omega)}{2} + \alpha_o \right] + i [n(\omega) n_g] \right\}} \times \frac{\exp \left[-\frac{i \omega n(\omega)}{c} z \right] \exp \left[-\frac{\alpha_T(\omega)}{2} z \right] - \exp \left[-\frac{i \omega n_g}{c} z \right] \exp[-\alpha_o z]}{\frac{\alpha_T(\omega)}{2} - \alpha_o + \frac{i \omega}{c} [n(\omega) - n_g]} \quad (2.27)$$

とかける。右辺第二項は、長さのスケールになっており、第一項の周波数依存性がほとんど無視できることから、第二項の大きさを実効発生長 $L_{\text{gen}}(\omega, z)$ と定義する：

$$L_{\text{gen}}(\omega, z) = \left(\frac{\exp[-\alpha_T(\omega)z] + \exp[-2\alpha_o z] - 2 \exp \left(-\left[\frac{\alpha_T(\omega)}{2} + \alpha_o \right] z \right) \cos \left(\frac{\omega}{c} [n(\omega) - n_g] z \right)}{(\alpha_T(\omega) + \alpha_o)^2 + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 [n(\omega) - n_g]^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

これは、ポンプ光やテラヘルツ電磁波の吸収・位相整合条件をすべて考慮した量である。

ポンプ光のフォーカシングの影響 ポンプ光のスポット径が、テラヘルツ電磁波の波長より十分小さいとき、回折の効果が顕著になる。ポンプ光、テラヘルツ電磁波双方に対して吸収がなく、位相整合が完璧に取れている条件では、結晶外に放射されるテラヘルツ電磁波の電場振幅は、

$$|E(\omega, z)| = \frac{\mu_0 \chi^{\text{OR}}(\omega, \omega_0)}{2n(\omega_0)c} s^2 I(\omega) \omega^2 \text{arcsinh} \left(\frac{cd}{s^2 \omega} \right) \quad (2.29)$$

と表される。ここで、 s はポンプ光のスポット半径である。これを、同条件での平面波近似の式

$$|E(\omega, z)| = \frac{\mu_0 \chi^{\text{OR}}(\omega, \omega_0)}{2n(\omega_0)c} s^2 I(\omega) I(\omega) \omega d \quad (2.30)$$

と比較すると、 $D(\omega) = \omega \text{arcsinh} \left(\frac{cd}{s^2 \omega} \right)$ がかけられている。 d は結晶の厚みである。 $d = 500 \mu\text{m}$ の下で、様々な s について計算した $D(\omega)$ を図 2.3(a) に示す。いずれの s においても $D(0) = 0$ となる。すなわち、0 周波数成分は回折の影響が顕著である。放物面鏡によって発生したテラヘルツ電磁波を検出する光学系においては、0 周波数成分を検出することができない。回折の効果は、 s が大きいほどより低周波数で飽和する。それぞれの実験で値を記述するが、本研究ではほぼすべての実験において $s = 12.5 \mu\text{m}$ としている。この条件下での $D(\omega)$ の d 依存性を図 2.3(b) に示す。 $d < 100 \mu\text{m}$ の結晶においては、 $D(\omega)$ は結晶の厚みにほぼ比例する。一方、 $d = 1000 \mu\text{m}$ においては、高周波数側で飽和する傾向を示す。ポンプ光やテラヘルツ電磁波に対して吸収が存在する場合や位相整合が取れていない条件下での解析的な解は出ない。したがって、本研究ではこの結果を参考に、式 (2.28) で解に $D(\omega)$ を乗算することで、テラヘルツ電磁波の電場の解を、

$$\begin{aligned}
 E(\omega, z) = & \frac{\mu_0 \chi^{\text{OR}}(\omega, \omega_0) \omega^2 I(\omega) \operatorname{arcsinh}\left(\frac{cd}{s^2 \omega}\right)}{n(\omega_0) \left\{ \frac{c}{\omega} \left[\frac{\alpha_T(\omega)}{2} + \alpha_o \right] + i [n(\omega) n_g] \right\}} \\
 & \times \frac{\exp\left[-\frac{i\omega n(\omega)}{c} z\right] \exp\left[-\frac{\alpha_T(\omega)}{2} z\right] - \exp\left[-\frac{i\omega n_g}{c} z\right] \exp[-\alpha_o z]}{\frac{\alpha_T(\omega)}{2} - \alpha_o + \frac{i\omega}{c} [n(\omega) - n_g]}
 \end{aligned} \quad (2.31)$$

として計算した。

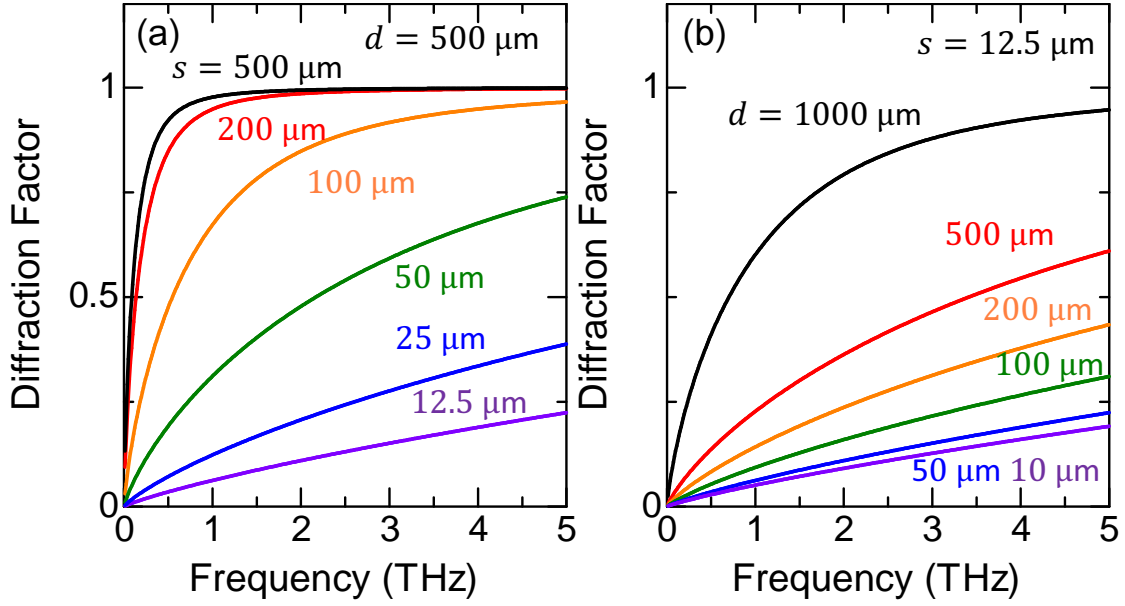


図 2.3 テラヘルツ電磁波の回折の影響 $D(\omega)$ のポンプスポット半径および結晶厚み依存性。(a) $d = 500 \mu\text{m}$ の下での s 依存性。(b) 本物質におけるテラヘルツ電磁波発生実験で用いたポンプ光のスポット半径 $s = 12.5 \mu\text{m}$ での結晶厚み依存性。

検出器の応答関数 本研究では、低温成長 GaAs (LT-GaAs) 光伝導スイッチを検出器として用いている [42]。その応答関数は、アンテナのパターンやキャリア寿命によって決まっている。しかし、LT-GaAs 検出器の応答関数は、アンテナのパターンやアンテナのギャップ長にはよらないことが先行研究から明らかとなっている [43, 44]。したがって、アンテナのパターンの影響は考慮せず、LT-GaAs のキャリア寿命と入射フェムト秒レーザーパルスの時間幅によって LT-GaAs 検出器の応答関数を記述する。入射フェムト秒レーザーの強度は、理想的にはガウシアンで与えられる：

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t^2}{2\tau^2}\right), \quad (2.32)$$

ここで、 τ は本実験で用いたフェムト秒レーザーパルスの時間幅である ($\tau = 42.7 \text{ fs}$, 半値全幅 100 fs)。デルタ関数励起された際の LT-GaAs 検出器の光学伝導度 $\sigma(t)$ は

$$\begin{aligned}
 \sigma(t) &= \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) & (t > 0), \\
 &= 0 & (t \leq 0),
 \end{aligned} \quad (2.33)$$

で与えられる。ここで、 τ_c は光キャリア寿命である。ポンプ-プローブ反射分光の先行研究 [45] において $\tau_c = 0.3$ ps と評価されており、この値をシミュレーション計算に用いた。

光伝導スイッチの応答関数 $H(t)$ は、 $\sigma(t)$ と $I(t)$ の畳み込み積分によって与えられる：

$$H(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' I(t') \sigma(t - t'), \quad (2.34)$$

これは、図 2.4(a) に赤線で示した。周波数領域での応答関数 $H(\omega)$ は、 $H(t)$ をフーリエ変換することによってえられる。

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \int_{-\infty}^{\infty} dt' I(t') \sigma(t - t'). \quad (2.35)$$

半値全幅 100 fs ($\tau = 42.7$ fs) のレーザーパルスで計算した $I(t)$ および $\sigma(t)$ 、 $H(t)$ を図 2.4(a) に示す。また、図 2.4(b) は $H(t)$ をフーリエ変換して得た $H(\omega)$ の絶対値 $|H(\omega)|$ のプロットである。高周波数ほど応答関数は減少し、5 THz では、 $|H(\omega)| = 0.04$ となる。

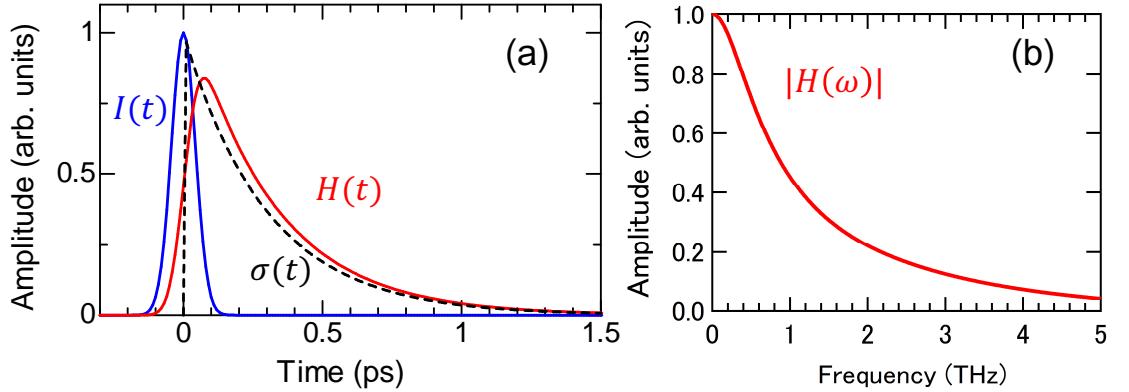


図 2.4 光伝導スイッチによるテラヘルツ電磁波検出の応答関数。(a) 時間領域での応答関数。黒破線は、 δ 関数励起の際の光学伝導度の時間発展 [式 (2.33)]。 (b) 周波数領域の応答関数。周波数 0 THz での値で規格化し、振幅の絶対値を示した。

第3章 実験方法

本章では、本研究で行った実験の方法について述べる。まず物質の光学スペクトルの測定のために行った、赤外域から可視域の反射・透過分光、テラヘルツ時間領域分光、Raman 散乱分光の方法について述べる。さらに、テラヘルツ電磁波発生の実験方法・テラヘルツ波発生による強誘電ドメインイメージングの実験方法について説明する。

3.1 可視域の定常分光

反射分光 顕微鏡観察下で近赤外から紫外領域 (0.73–4.96 eV) の反射率スペクトルを測定した。反射分光に用いた実験系を図 3.1 に示す。光源の放射スペクトルや検出器の検出感度は最適な領域があり、上記の広いスペクトルを一つの光源と検出器でカバーすることはできない。そこで、すべてのエネルギー帯で高い SN 比の測定を行うため、光源と検出器は複数の組み合わせを用いた (表 3.1)。

光源から出た白色光は凹面鏡によって回折分光器 (日本分光社製 CT-25) に集光され、単色化される。その際、異なった次数の回折光が混入することを防ぐため、色ガラスフィルタを用いた。また、ロックイン検出をするため、光チョッパーによって 325 Hz の変調をかけた。単色化された光は、2 つの凹面鏡によって平行光にされ、顕微鏡ユニットに入る。顕微鏡ユニットでは、グランテラープリズム (偏光子) によって直線偏光にされた後、アパーチャーによって適切なビーム径にされ、カセグレン鏡によって試料に集光される。試料からの反射光は、カセグレン鏡の入射光とは反対側に当たり、平行光になる。そして、凹面鏡によって検出器に集光され、検出される。

検出器が Ge フォトダイオードまたは Si フォトダイオードの場合は、 I - V コンバーターによって電流-電圧変換すると共に 10^6 倍される。検出器が光電子倍增管の場合は、高圧直流定電圧電源で増幅した電流信号を付属のアンプ回路で電流-電圧変換している。電圧変換された信号はロックインアンプでチョッパーの周波数でロックイン検出される。回折格子分光器やロックインアンプは PC から GP-IB 制御を行った。

試料は、顕微鏡下で観察しながら、ゴニオメーター上にマウントし、あおり角や位置を調整し、カセグレン鏡の光軸に垂直になるようにした。具体的には、顕微鏡下で観察しながら大まかな位置・角度の調整を行い、微調整はロックインアンプの信号を最大化するように行った。試料の反射率スペクトルを得るため、Al ミラーでも同様の実験を行い、試料と Al ミラーとの信号の比を求めた。Al ミラーの反射率は 100% ではないので、さらに、Al ミラーの反射率補正を行い、試料の真の反射率スペクトルを得た。

また、透明領域における裏面からの反射光の影響を回避するため、測定に用いる試料は裏面反射が入りにくい形状の試料を使用した。実際、実験結果には裏面反射の寄与は観測されなかった。

反射率スペクトルに最大エントロピー法にもとづく Kramars-Kronig 変換 (K-K 変換) を施すことにより [46]、複素屈折率スペクトルおよび吸収が強い領域における吸収係数スペクトルを得た。

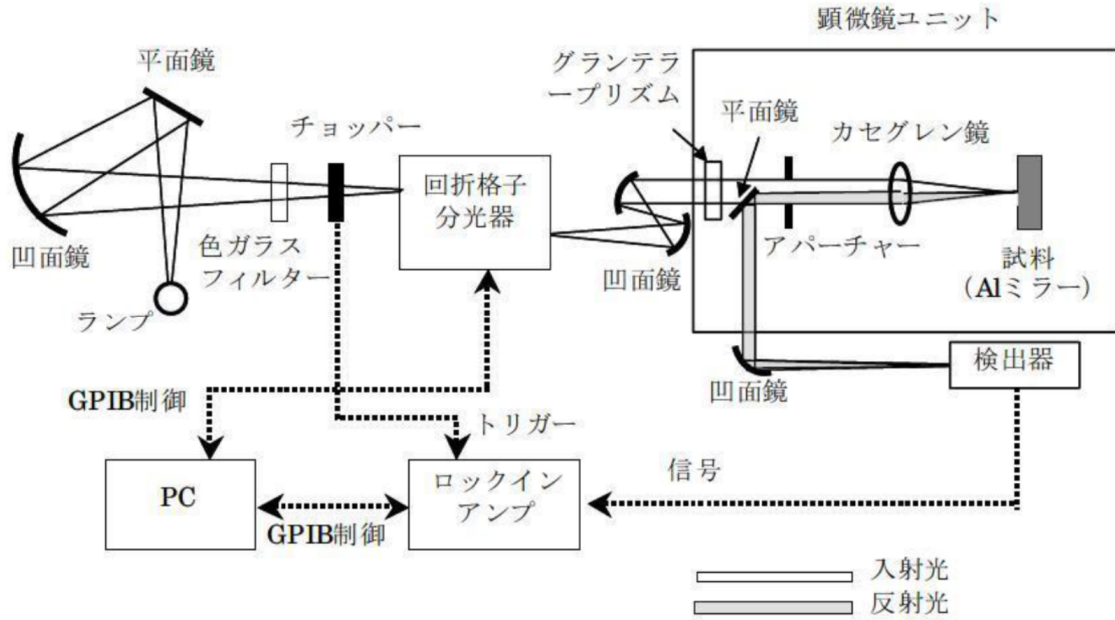


図 3.1 顕微反射分光装置の光学系 [47]。

透過分光 透過率スペクトルの測定では、市販の分光装置（日本分光社製顕微紫外・可視・赤外分光光度計 MSV-370）を用いた。まず顕微鏡観察下で試料を透過した光の強度を最大化し、測定した。次に、試料を外した状態で同様に強度スペクトルを測定した。その比から試料の透過率 T を求めた。

透過率 T から吸収係数スペクトルを求めるためには、反射率による補正を行う必要がある。すなわち、干渉の効果が無視できる場合には、 T と吸収係数 α 、反射率 R の間には、

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (3.1)$$

表 3.1 顕微反射分光における光源と検出器 [47]。

光子エネルギー (eV)	波長 (nm)	光源	検出器
0.73–1.12	1100–1700	ハロゲンランプ	Ge フォトダイオード
1.03–3.54	350–1200	ハロゲンランプ	Si フォトダイオード
1.82–3.64	340–680	ハロゲンランプ	光電子増倍管
3.18–4.96	250–390	キセノンランプ	光電子増倍管

の関係式が成り立つ。ここで d は試料の厚みである。つまり、 T , R が既知であれば、 α を算出することができる。ただし、吸収が強く T が 10^{-4} を下回る場合には、 T を正しく測定することが困難なため、 T から精度よく α が算出できるのは比較的透明な領域に限られる。

3.2 THz 帯の定常分光

本節では、本研究で行ったテラヘルツ電磁波時間領域分光法の光学系や信号処理系等の実験方法について述べる。

テラヘルツ時間領域分光の概念図を図 3.2 に示す。本手法では、まず試料を置かずにテラヘルツ電磁波の電場波形 $E_r(t)$ を測定する [図 3.2(a)]。さらに、光路上に試料を配置し、テラヘルツ電場波形 $E_s(t)$ を測定する。 $E_r(t)$ 、 $E_s(t)$ をフーリエ変換して得たスペクトルから、試料の複素透過率スペクトル $t(\omega) = E_s(\omega)/E_r(\omega)$ を計算することができる。

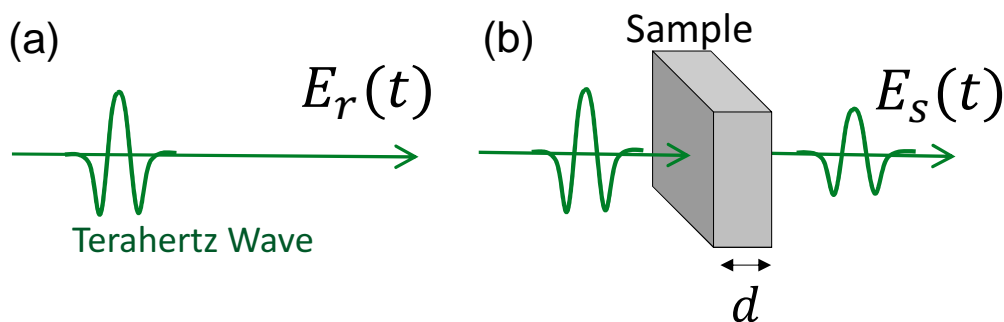


図 3.2 テラヘルツ時間領域分光の概念図。(a) リファレンスとして試料なしで測定する波形 $E_r(t)$ 。(b) 厚み d の試料を置き測定する波形 $E_s(t)$ 。

本研究では、実験を行うにあたって、100 フェムト秒パルスレーザーを光源としたテラヘルツ電磁波時間領域分光の光学系を新たに構築した。本章で述べる実験の光学系の全体図を図 3.2 に示す。

光源 本実験の光源には、Ti:sapphire パルスレーザー（Coherent 社製 Vitesse）を用いた。中心波長は 800 nm、繰り返し周波数は 80 MHz、パルス幅は約 100 fs、出力は 300 mW、1 パルスのパワーは最大約 4 nJ、偏光は水平方向である。

ハーフビームスプリッターまで 光源直下の 2 枚の多重反射膜ミラー（波長 800 nm, 角度 45 度）で、光路の高さを 18 cm にした。以降の光学系は、ビームの高さが 18 cm になるように調整した。さらに、 $\lambda/2$ 波長板により偏光方向を変えられるようにしたが、本研究では特に記述がない限り、 $\lambda/2$ 波長板を透過した光の偏光方向は水平で固定した。さらにハーフビームスプリッター（HBS）により透過光, 反射光に分割し、透過光は試料に照射し、テラヘルツ電磁波を発生させるために使用した。反射光は、テ

ラヘルツ電磁波を光伝導スイッチで検出するためのパルス——ゲート光とよばれる——として用いた。以下、透過光・反射光の光学系について説明する。

ポンプ光 透過光 (ポンプ光) は、回転式の Neutral Density (ND) フィルタによって、パワーを 0–100 mW で可変にした。2 kHz のチョッパーを通った光のパワーは半分の 0–50 mW である。ポンプ光は、両凸レンズ (焦点距離 5 cm) により焦点に置かれた非線形光学結晶に絞った。今回用いた非線形光学結晶は、厚み 500 μm 、(110) 面の ZnTe 結晶である。ナイフエッジ法によって評価したスポット直径は 25 μm である。ZnTe は位相整合条件をよく満たすことから、波長 800 nm の Ti:sapphire パルスレーザーを光源として用いる場合のテラヘルツ電磁波発生素子として広く用いられている。

ゲート光 反射光 (ゲート光) は、回転式の ND フィルタによってパワーを 12 mW にした。可動ステージに乗せた直角プリズムを反射させることで、光路長を可変にした。ゲート光は、対物レンズ (焦点距離 5.0 mm, 開口数 0.30) により焦点に置かれた光伝導スイッチに絞って照射した。

テラヘルツ光学系 試料で発生したテラヘルツ電磁波は、実効焦点距離 100 mm の軸外し放物面鏡で平行光にしたあと、同焦点距離の軸外し放物面鏡で試料に集光した。さらに、実効焦点距離 150 mm の軸外し放物面鏡で平行光にしたあと、50 mm の焦点距離の軸外し放物面鏡で光伝導スイッチに再び集光した。ここでは、発生したテラヘルツ電磁波をより集光するために高抵抗 Si レンズを用いた。

テラヘルツ光の光学系の入ったアクリル製のパージボックス (縦横 60 cm, 高さ 40 cm) に直径 2.5 cm の穴をあけ、ポンプ光とゲート光を通した。テラヘルツ帯の電磁波は空気中の水蒸気により吸収されやすいため [48]、測定中はパージボックスを乾燥窒素ガスで満たした¹。

テラヘルツ電場波形の検出 光伝導スイッチによるテラヘルツ電磁波検出の原理を図 3.2 に示す。電極パターンのある側からゲート光、高純度 Si レンズがある側からテラヘルツ電磁波を入射する [図 3.2(a)]。ゲート光がアンテナ構造の間隙に当たると、過渡的に光キャリアが生成される。光キャリアが存在する 0.3 ps 程度の時間内、テラヘルツ電磁波の電場成分によって電流が流れる [図 3.2(c)]。ゲート光とテラヘルツ電磁波の時間差を調整することで、テラヘルツ電磁波の電場の時間変化を測定できる。図 3.2(c) に示したように、光伝導スイッチの出力する信号 $J(t)$ は、ゲート光による過渡的な伝導度 $\sigma(t)$ とテラヘルツ電磁波電場 $E(t)$ の畳み込み積分である：

$$J(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(t-t')E(t')dt'. \quad (3.2)$$

¹水蒸気の吸収には、振幅が減少するほかに、波形が乱れるという悪作用がある。その吸収スペクトルには、0–2 THz に急峻なピークが多数あり、波長により吸収の度合いが異なるために、テラヘルツ電磁波の波形が乱れる。試料から検出器までの光路長は 90 cm で乾燥空気中でのテラヘルツ電磁波の最大振幅は 1 割程大気中より大きくなった。

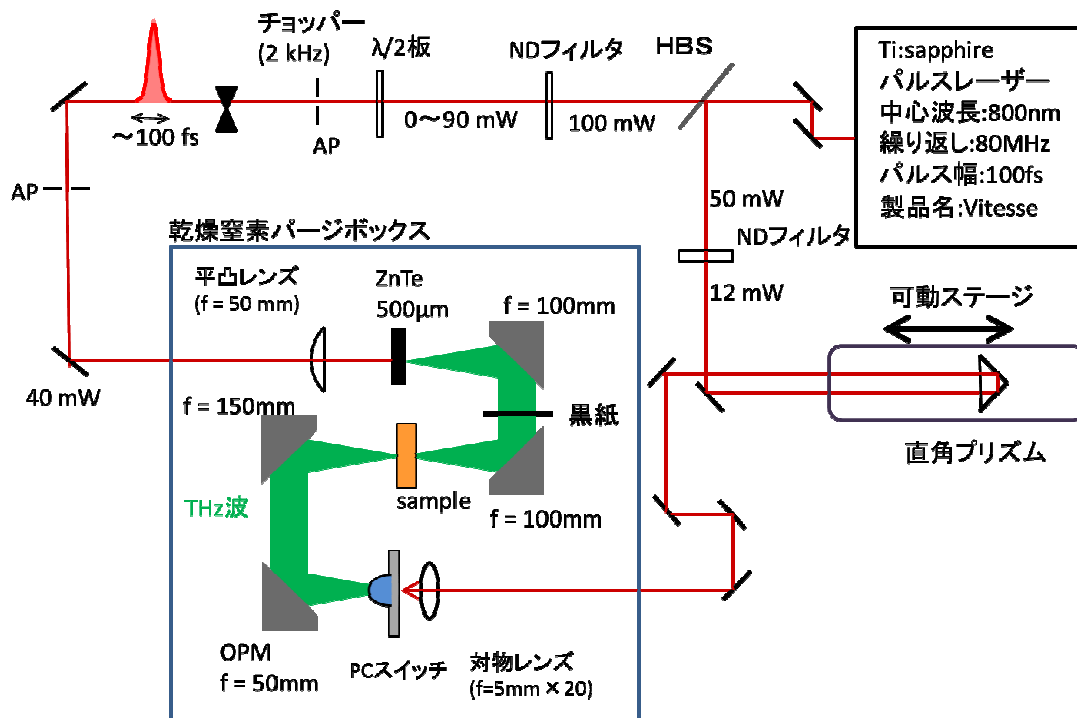


図 3.3 テラヘルツ電磁波時間領域分光法の光学系。AP:アパーチャー。ND フィルタは Neutral Density フィルタ。HBS:ハーフビームスプリッター。

したがって、光伝導スイッチの電流信号をそのままテラヘルツ電磁波の電場成分と解釈するのは厳密には正しくない。式 (3.2) をフーリエ変換すると、

$$J(\omega) = \sigma(\omega)E(\omega), \quad (3.3)$$

となる。これは、テラヘルツ電磁波の電場振幅の周波数領域で伝導度が一定になっていれば、テラヘルツ電磁波の電場振幅が電流と等しいとみなしてよいことを示している。本実験で使用した光伝導スイッチの材料である低温成長ガリウムヒ素 (Low-temperature-grown GaAs: LT-GaAs) のキャリア寿命は 0.3 ps 程度である。0–3 THz 程度の周波数帯での $\sigma(\omega)$ の周波数依存性は、THz 放射の実験系の応答関数と共に述べる。

3.3 Raman 分光

実験は、市販の顕微 Raman 散乱測定装置 (Ranishaw 社製 1000B) で行った (図 3.5)。CW レーザーからの光を顕微鏡ユニットに導入し、対物レンズをもちいて試料に照射する。試料からの Raman 散乱光を同じ対物レンズで平行光とする (後方散乱配置)。散乱光に含まれるレイリー散乱成分をノッチフィルタで除去した後、Raman 散乱光をモノクロメーターでスペクトル分解し、CCD アレイで検出する。光源には、He-Ne レーザー (632.8 nm) を用いた。Olympus 社製 倍率 20 倍を対物レンズに用いた。ストークスシフトが 200 cm^{-1} 以上の散乱光はシングルモノクロメーター、 200 cm^{-1} 以下はトリプルモノクロメーターを用いて測定を行った。入射光の偏光を $\lambda/2$ 板で制御し入

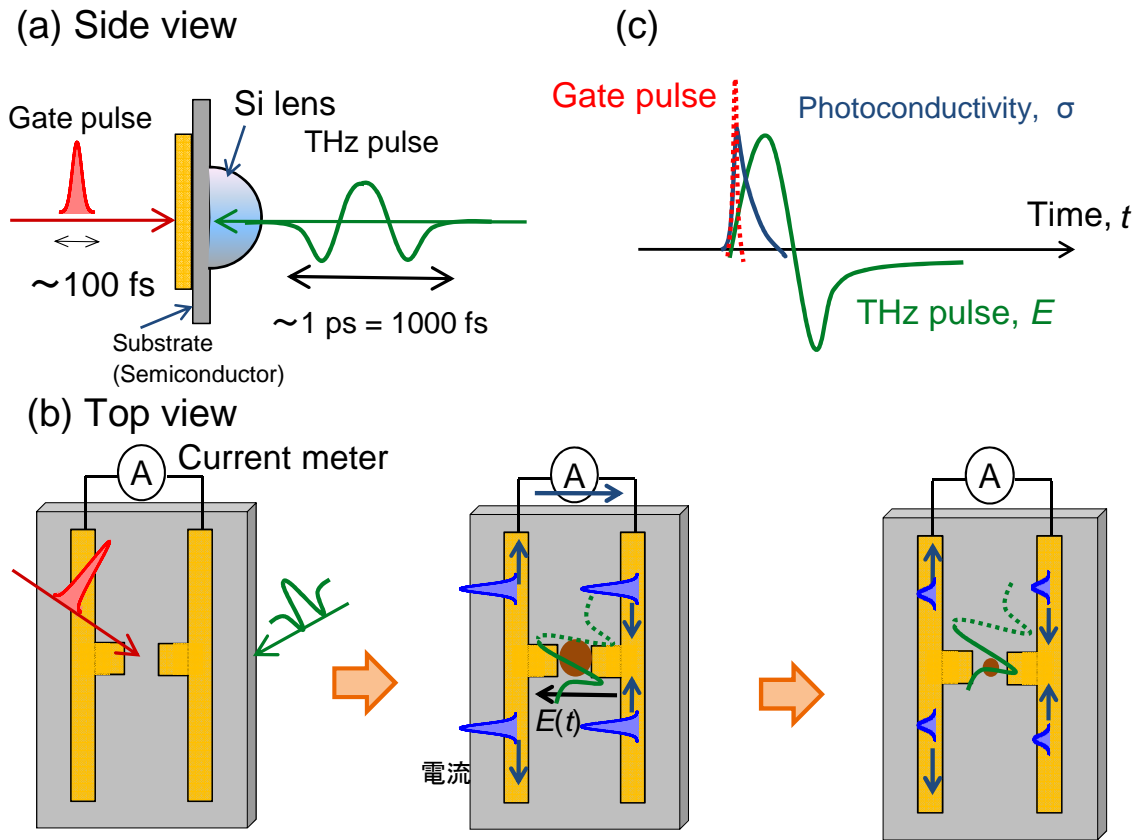


図 3.4 光伝導スイッチによるテラヘルツ電磁波検出の原理図。(a) 光伝導スイッチを側面から見た図。(b) 光伝導スイッチをゲート光入射側から見た図とテラヘルツ電磁波検出の流れ。(c) 光伝導スイッチにおけるゲート光強度、テラヘルツ電磁波の電場振幅、伝導度の時間変化。

射偏光依存性を測定した。また、試料を光軸周りで回転させることによって、結晶方位依存性を調べた。

3.4 テラヘルツ電磁波発生

本節では、本研究で行った常温でのフェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生実験の方法・手順について述べる。

光学系 図 3.6 に、透過型テラヘルツ電磁波発生の光学系を示す。光源には、Ti:sapphire パルスレーザー (Coherent 社製 Vitesse) を用いた。中心波長は 800 nm、繰り返し周波数は 80 MHz、パルス幅は約 100 fs、出力は 300 mW、1 パルスのパワーは最大約 4 nJ、偏光は水平方向である。光源直下の 2 枚の多重反射膜ミラー (波長 800 nm, 角度 45 度) で光路の高さを 18 cm にし、以降の光学系はビームの高さが 18 cm になるように調整した。さらにハーフビームスプリッター (HBS) により透過光 60 mW, 反射光 12 mW に分割し、透過光は試料に照射し、テラヘルツ電磁波を発生させるために使用した。反射光は、テラヘルツ電磁波を光伝導スイッチで検出するためのパルス——ゲート光とよばれる——として用いた。

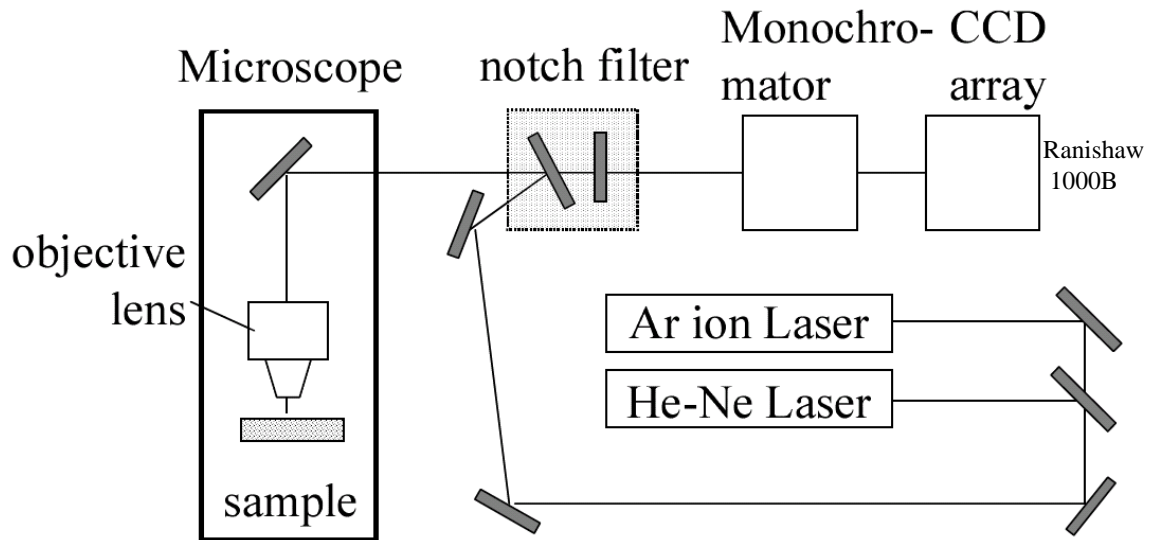


図 3.5 Raman 分光に用いた装置の光学系 [49]。(シングルモノクロメーター) ノッチフィルターを用いた際の光学系を示した。

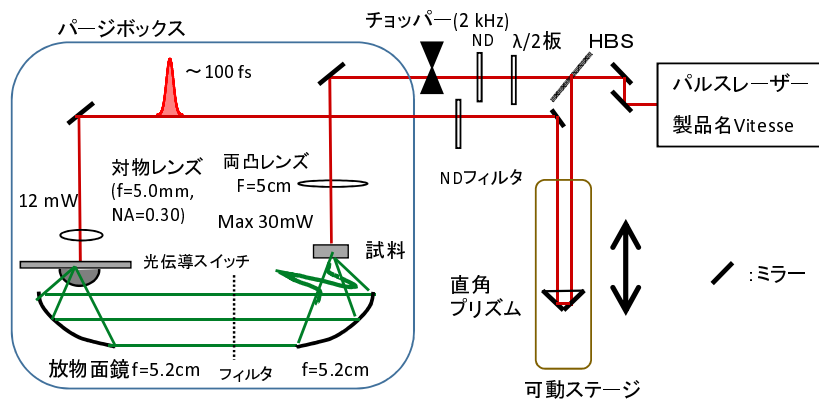


図 3.6 透過型テラヘルツ電磁波発生装置の光学系。AP はアパーチャー。ND フィルタは Neutral Density (ND) フィルタ。

透過光 (ポンプ光) は、偏光制御用の $\lambda/2$ 波長板、パワー制御用の可変 ND フィルタ、ロックイン検出用の光チョッパーを透過した後、焦点距離 50 mm の両凸レンズで試料に照射した。ナイフエッジ法で評価したスポット径は $25 \mu\text{m}$ である (ガウシアン振幅が中心の $1/e$ となる円の直径)。試料位置での最大レーザーパワーは 30 mW、0.8 nJ である。角度依存性の測定を行った実験を除き、 $\lambda/2$ 波長板を透過した光の偏光方向は水平で固定した。ゲート光は、可動ステージ上に載せた直角プリズムで折り返された後、対物レンズで光伝導スイッチに集光される。試料から発生したテラヘルツ電磁波は実効焦点距離 52 mm の軸外し放物面鏡で平行光にされる。ポンプ光をカットするフィルタ (両面を黒く印刷した普通紙) を透過した後、焦点距離 52 mm の放物面鏡と Si 半球レンズによって光伝導スイッチに集光される。光伝導スイッチによるテラヘルツ電磁波の観測方法については図 3.2 に示した。テラヘルツ電場波形を計測するため、

本章冒頭で述べた THz-TDS と同様の制御系を用いた。なお、光源のパルスレーザーは、戻り光によって不安定になるため、試料を微小に傾け、試料表面からの反射光が光源に戻らないようにした。

スキャン方法 GP-IB 制御された可動ステージをスキャンしながら光伝導スイッチからの信号を計測することで、テラヘルツ電場波形を測定した。可動ステージをポイントバイポイントで $12\ \mu\text{m}$ ずつ後退—ゲート光の光路長が長くなる—させ、ロックインアンプの信号を PC から読み取った。ステージの移動完了から信号読み取りまでの時間は、ロックインアンプの時定数 $\times 3$ 秒と設定した。ステージの刻み幅 $12\ \mu\text{m}$ は、遅延時間では $0.08\ \text{ps}$ に対応する。

3.5 THz 放射イメージング

本節では、テラヘルツ電磁波発生を用いた強誘電ドメインイメージング実験の方法・手順について述べる。本実験では、本研究で新たに構築したテラヘルツ電磁波発生の実験系にラスタースキャンのシステムを導入した。

イメージングの方法—ラスタースキャン法— 本実験の原理は、試料から発生したテラヘルツ電磁波発生の電場振幅の場所依存性を測定することである。まず、本実験で用いたラスタースキャン法について説明する。さらに、本実験での具体的な装置の構成についても述べる。

ラスタースキャン法は、ビームに対する試料の位置をスキャンすることで、一点一点データを取得し、試料全体をスキャンしてイメージングを行う手法である。ポンプ光の光路を精度よく移動させることは難しいので、ふつう試料の位置をビームに垂直な XY 方向でスキャンする (図 3.7)。ラスタースキャン法によるイメージング手法は、テラヘルツ電磁波を対象物に照射するイメージングにおいても、テラヘルツ電磁波発生によるイメージングにおいても、最もよく用いられる方法である。この方法では、ビームのスポット径や、スキャンのステップ間隔がイメージングの分解能を決めることになる。

本実験では、試料をホルダーにセットし、コンピュータ制御された XY ステージによって試料位置をスキャンした (図 3.7)。ポンプ光のビームに対して、直角にセットした可動ステージを用い、ビームに対する試料位置を制御できるようにした。スキャン中の試料の位置再現性が良くなるよう、試料はワニスなどでしっかりと固定した。また、図 3.7 に示したように、本実験では、ポンプ光の偏光は水平方向 (X 軸方向) に平行である。検出器の敏感な方向も X 軸方向になるようにセットした。すなわち、ポンプ光と検出するテラヘルツ電磁波の偏光は平行である。本実験では、各位置での発生したテラヘルツ電磁波の電場振幅を効率よく測定するため、テラヘルツ電磁波の最大のピークにディレイステージを固定し、各位置でのシグナルを PC で読み取った。 XY 方向の可動ステージの移動は GP-IB 制御で行い、プログラムは Labview で作成した。

なお、テラヘルツ電磁波によるイメージング法にはもうひとつ方法がある。試料全体にビームを当て、電気光学サンプリング (EO サンプリング) と CCD カメラを用い

て像を一気に撮る方法である [50]。この方法は短時間で像を得ることができる利点がある。しかし、EO 結晶までに伝搬する間にテラヘルツ電磁波が回折を起こしてしまうという難点がある。つまり、回折のために検出器での像はぼやけてしまうため、数 $10\ \mu\text{m}$ を超える高分解能のイメージングは困難である。一方、ラスタースキャン法はスポット直径 (本実験では $25\ \mu\text{m}$) が分解能を決定する。

本研究での実験では、蛇行しながらスキャンする方法を用いている [図 3.7(b)]。Y 方向に 1 本スキャンした後、X 方向に 1 ピクセル移動し、逆方向に 1 本スキャンする。この方法の利点は、一気に移動させることをしないため、衝撃によるサンプル位置のずれを抑えられることである。また、無駄な移動がないために、スキャン時間が比較的短くなる。

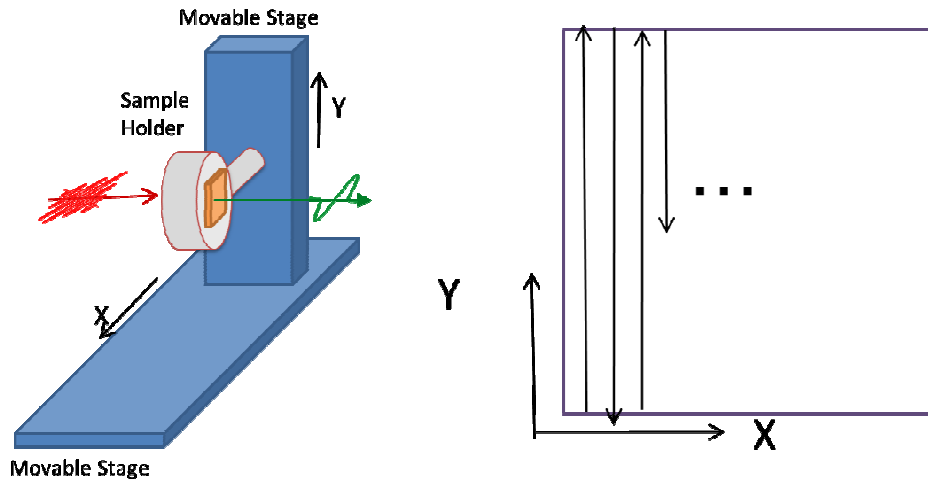


図 3.7 ラスタースキャン法を用いたテラヘルツ電磁波発生によるイメージング法の概念図。ポンプ光 (赤線) に対する試料の位置を 2 つの可動ステージでスキャンしながら、テラヘルツ電磁波発生の強度をモニターすることにより、2 次元の像を得る。

分解能——スポット径と焦点深度—— ラスタースキャン法によるテラヘルツ電磁波発生によるイメージング法の分解能は、反射型ならばビームのスポット径で決まる。しかし、本実験のような透過配置では、試料内でのレーザーのビーム形状を考える必要がある。すなわち、伝搬方向に対する照射レーザーの径の広がりも考慮する必要がある。ビームが細ければ細いほど高分解能の測定が可能になるが、焦点でのスポット径だけでなく、焦点面からややずれた位置でのスポット径も重要である。これには、2 つのパラメータを評価すればよい。ビームウェストでの半径 w_0 と焦点深度 z_0 である。

焦点距離 $50\ \text{mm}$ の両凸レンズを用いた際の焦点でのスポット直径は $25\ \mu\text{m}$ であった。ビームを 0 次のガウスビームとすると、ウェスト半径が w_0 のビームのビーム半径 w のビーム伝搬方向の座標 z に対する依存性は、焦点位置を $z = 0$ として、

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right), \quad (3.4)$$

と書ける。ここで、 z_0 は焦点深度であり、

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2 n}{\lambda}, \quad (3.5)$$

と書ける。 λ はポンプ光の波長、 n は物質の屈折率である。 $\lambda = 0.8 \mu\text{m}$, $n = 1.8$, $w_0 = 12.5 \mu\text{m}$ として計算すると、 $z_0 = 1.1 \text{ mm}$ となる。焦点深度、すなわちスポット半径が $\sqrt{2}w_0$ 以下の長さ $2z_0$ は、 2.2 mm となる。試料の中心がビームウェストと一致しているとすると、試料厚み d に対する $2z_0$ の大きさが重要であることが分かる。焦点距離 50 mm の両凸レンズを用いた際は、試料の厚み $100\text{--}200 \mu\text{m}$ に対して $2z_0$ は 2.2 mm と十分長い。したがって、試料内でビーム径は一様と見なせる。

つまり、焦点距離 50 mm の両凸レンズを用いた場合の分解能は、スポット直径 $2w_0 = 25 \mu\text{m}$ によって決まる。この半径内にレーザーパワーの 86% が入っており、二次の非線形光学効果によって発生するテラヘルツ電磁波の電場振幅が照射レーザーパワーに比例することを用いると、観測されるテラヘルツ電磁波の電場振幅もこの範囲からの寄与が 86% であると考えることができる。

第4章 有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生

4.1 先行研究

光整流効果 フェムト秒パルスレーザーを利用し、テラヘルツ電磁波を発生させる手法はいくつか研究されている。代表的な方法のひとつは、光伝導アンテナを用いる方法である [4, 5, 51]。

もうひとつの代表的手法は、非線形光学結晶における光整流効果 (Optical Rectification) を利用するものである。光整流効果は、二次もしくはさらに高次の非線形光学効果を有する物質に強いレーザー光を照射すると直流電場が発生する現象である。1962年に水素結合型強誘電体 KH_2PO_4 (KDP) においてはじめて発見された [52]。1980年代以降の超短パルスレーザーの進歩とともに、光整流効果を利用したテラヘルツ電磁波の発生技術が発展している。超短パルスレーザー $[E_{\text{opt}}(t)]$ を二次の非線形光学結晶に照射すると、その強度の時間変化 $I(t)$ に比例する非線形分極 $P^{(2)}(t)$ が発生する (図 4.1)。この非線形分極の時間変化によってより低周波数の電磁波 $E_{\text{THz}}(t)$ が発生する。パルス幅 100 フェムト秒程度のパルスレーザーを光源に用いた場合、発生するパルスは、テラヘルツ帯の周波数を多く含む。実際、無機非線形光学結晶である GaAs, CdTe, InP [53], ZnTe [54], GaSe [55] 等の物質からのテラヘルツ電磁波の発生が観測されており、テラヘルツ電磁波時間領域分光法などの光源として用いられている。

差周波発生 二次の非線形光学効果によるフェムト秒レーザー照射に伴うテラヘルツ電磁波発生は、時間領域では光整流効果として説明できる。また、周波数領域で見ただけの場合には、差周波発生として理解することができる。図 4.2 に示すように、可視光領域にある周波数が異なる 2 種類の光 (ω_1, ω_2 ; $\omega_1 > \omega_2$) を二次の非線形光学結晶に入射する場合を考える。この場合、二次の非線形光学効果により、和周波 ($\omega_1 + \omega_2$) と差周波 ($\omega_1 - \omega_2$) が発生する。差周波の周波数をテラヘルツ帯になるように ω_1, ω_2 を選ぶと、テラヘルツ電磁波が発生する。光源として出力一定 (Continuous Wave: CW) のレーザーを用いると、差周波として発生したテラヘルツ電磁波 ($\omega_1 - \omega_2$) も CW で発生する。また、光源が 1 つの CW レーザーによる光整流効果 ($\omega_1 = \omega_2$) では、直流の電場が発生する [52]。

つぎに、二次の非線形光学結晶に赤外から可視光領域のパルスレーザーを入射する場合を考える。レーザーの線幅がブロード (~ 10 THz) であるために、レーザーの線幅内の様々な周波数成分の間で差周波が発生し、差周波のスペクトルがブロードになり、時間的に局在した電磁波 (パルス) となる。光源のパルス幅が短いほどブロードバ

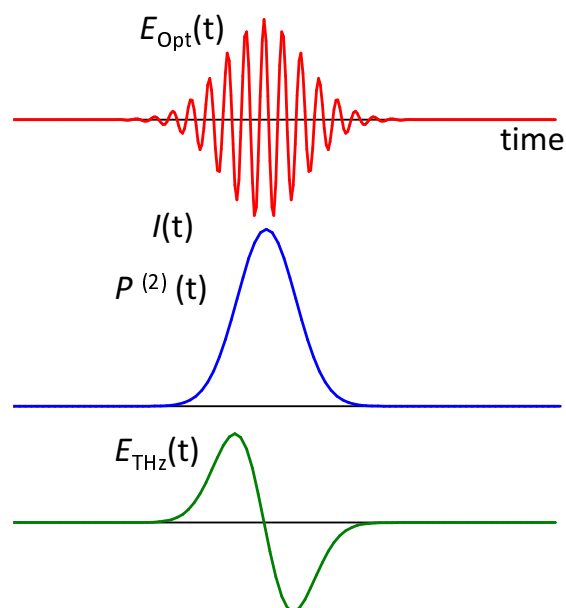


図 4.1 光整流効果によるテラヘルツ電磁波発生原理。

パルスな差周波パルスが発生し、光源が可視光領域の 100 fs 程度のパルスであると、テラヘルツ帯に多くの成分をもつ電磁波パルスが発生する。

高効率なテラヘルツ電磁波発生条件 光整流効果（差周波発生）に基づく方法において高効率なテラヘルツ電磁波発生を実現するためには、下記の条件を満たす必要がある。

1. 二次の非線形光学係数 $\chi^{(2)}$ が大きいこと。
2. 照射するフェムト秒パルスレーザー（ポンプ光）およびテラヘルツ電磁波の周波数帯で透明であること（吸収が弱いこと）。
3. ポンプ光によって結晶がダメージを受ける閾値パワーが大きいこと。
4. ポンプ光と発生したテラヘルツ電磁波のコヒーレンス長が長いこと。

これらの条件は、高効率なテラヘルツ電磁波発生に欠かせない。Ti:sapphire パルスレーザーの中心波長 (780–820 nm) 付近では、以上の条件を比較的良く満たす ZnTe がテラヘルツ電磁波発生素子としてよく用いられる [54]。

4.2 クロコン酸

4.2.1 関連する先行研究

クロコン酸の強誘電特性 クロコン酸分子 ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$) は、オキシカーボン酸と呼ばれる物質の 1 つであり、炭素原子が五角形の構造をつくり、プロトン供与性の水酸基を

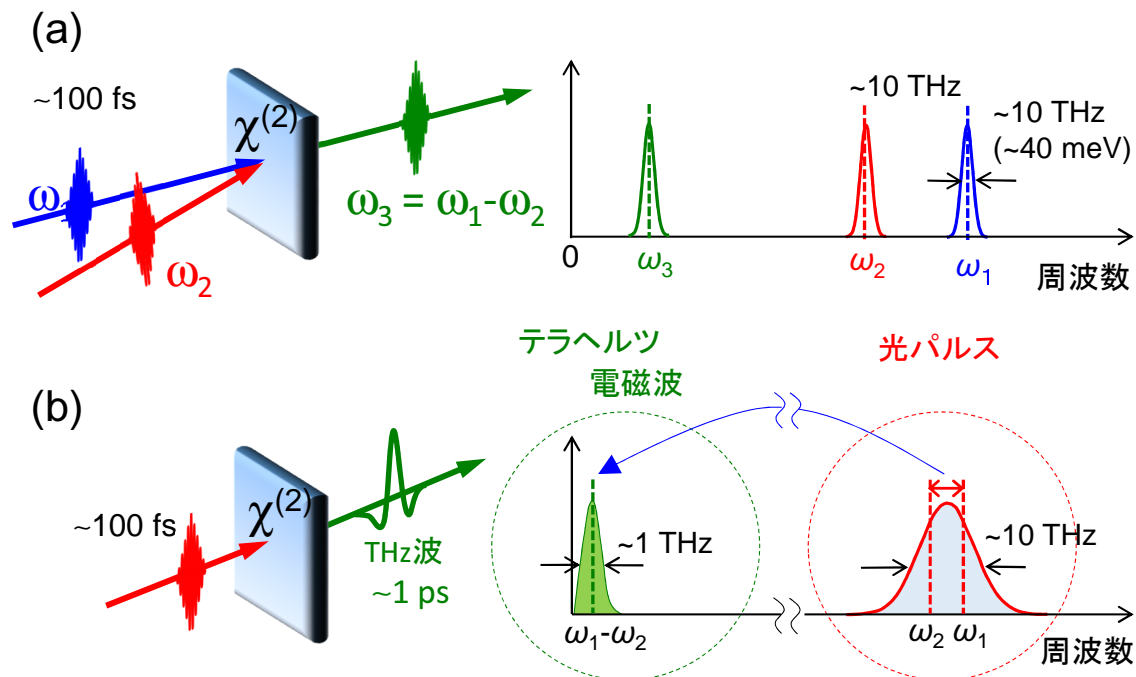


図 4.2 差周波発生によるテラヘルツ電磁波発生原理。(a) 差周波発生概念図。(b) 単一のフェムト秒パルスレーザーパルスを用いた場合の差周波発生概念図。スペクトル内の様々な成分の間で発生した差周波はブロードなスペクトルをもつ。

2つ、プロトン受容性のカルボニル基を3つ有する。クロコニ酸結晶 ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$) は、図 4.3(左) に示すように、クロコニ酸分子が、水素結合によってシート状に結合している (ac 面)。さらに、このシートが b 軸方向に積層した結晶構造をもつ [図 4.3(中)]。結晶の対称性は、斜方晶系の点群 $mm2$ に属する (空間群は $Pca2_1$)。電気分極は、 c 軸方向のどちらかの向きに発生する。分子間の水素結合は、図 4.3(右) に示すように、 c 軸方向に反対称な2つの状態が考えられる。各分子上のプロトンの数は2つに制約されている (水の ice rule) ので、この水素結合は、局所的ではなく集団的に同じ向きをとる。水素結合の集団的配向が強誘電性の起源であるので、クロコニ酸は水素結合型強誘電体とみなすことができる。また、クロコニ酸は、水素の移動とともに分子内の π 電子系が構造異性を起こすことから、水素結合が分子内の π 電子系と強くカップリングしていると考えられている [56, 57, 15]。図 4.4(左) に、クロコニ酸の室温における P - E 曲線を示す。特徴的な点は、自発分極が最大 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と、代表的な強誘電体である BaTiO_3 に匹敵することである。抗電場は、 $15 \text{ kV}/\text{cm}$ 程度であるが、高周波ほど抗電場が大きくなっている。これは、高周波では、強誘電ドメインの移動が電場変化に追従できなくなるからである。一般に、強誘電体は温度上昇に伴って自発分極の値は低下するが、クロコニ酸ではこのような傾向は見られず、逆に、温度上昇に対して自発分極はやや増加する [図 4.4(右)]。また、 400 K 程度の高温では、常誘電相に転移する前に結晶が融解するため、温度を上げて強誘電相から常誘電相に転移せず、キュリー温度が定義できない。また、各軸方向の誘電率の温度変化にも、強誘電体の相転移点近傍で一般に生じるような誘電率異常は見られない [図 4.4(右)]。このことは、クロコ

ン酸では、温度に対して強誘電相が著しく安定であることを示している。なお、クロコン酸が c 軸方向に自発分極を有することに対応して、誘電率に異方性が存在し、 c 軸方向の誘電率は、他軸方向に比べ高くなっている。

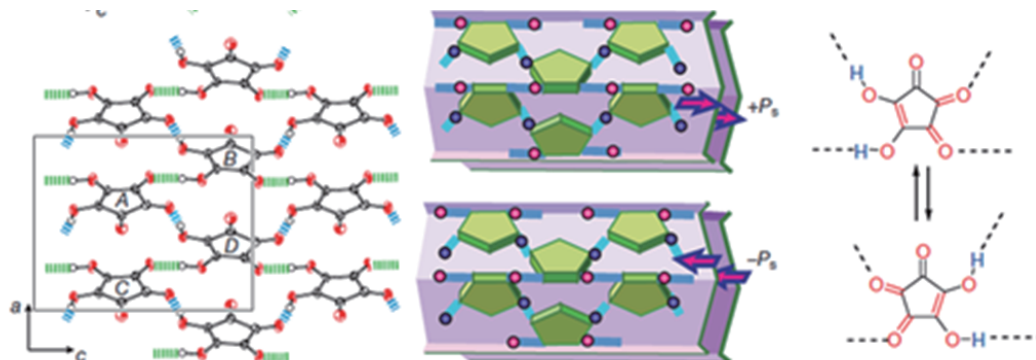


図 4.3 クロコン酸の結晶構造と強誘電性の起源。(左) ac 面での分子の配列。黒丸は炭素原子、赤丸は酸素原子、白抜きの丸は水素原子である。(中) クロコン酸の結晶構造と自発分極の方向。(右) 結晶内の水素結合の2つの状態 [15]。

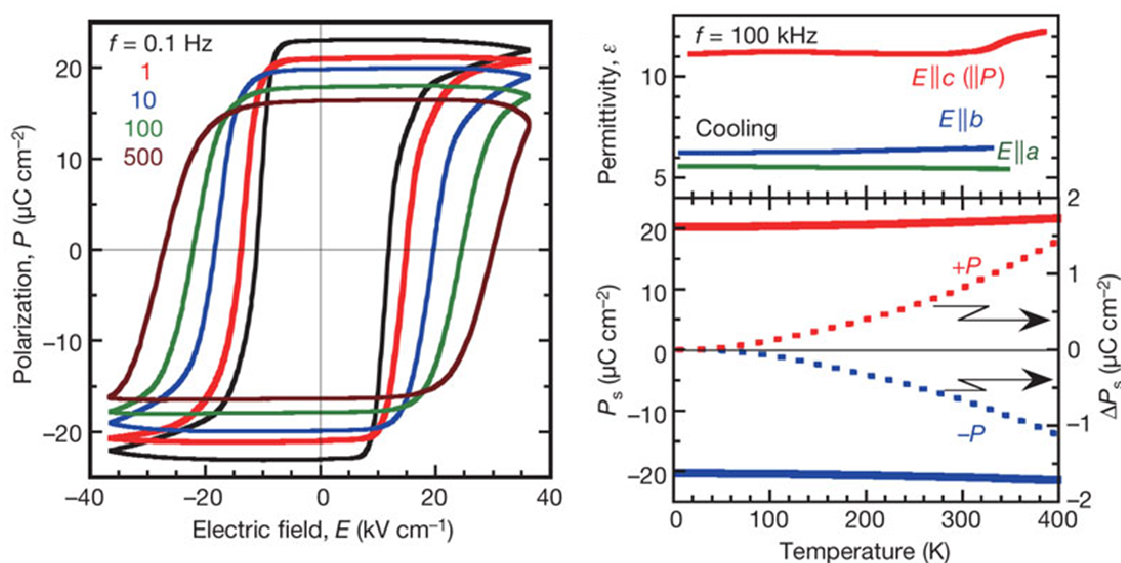


図 4.4 クロコン酸の電気分極の電場依存性。(左) 電気分極の電場依存性。様々な周波数で測定されている。(右) 誘電率と自発分極の温度依存性 [15]。

4.2.2 定常光学スペクトル

本節では、クロコン酸の THz 帯から紫外域での定常光学スペクトルの測定結果について述べる。図 4.5(a) の黒点は、FTIR 顕微分光装置によって測定した反射率スペクトルである。 $E \parallel c$ においては、3.1 THz にピークが観測された。また、THz 時間領域分光によって測定した厚み $980 \mu\text{m}$ の結晶の透過率スペクトルを図 4.6(b) に示す。

この帯域に観測されるピークは分子振動であると考えられるので、複数のローレンツ共鳴によってフィッティング解析を行った。ローレンツ共鳴では、誘電率 $\epsilon(\omega)$ の実部 $\epsilon_1(\omega)$ 、虚部 $\epsilon_2(\omega)$ はそれぞれ、 N のローレンツ振動子の和によって与えられる。

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^N \left[\frac{f_i \omega_i^2 (\omega_i^2 - \omega^2)}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \right], \quad (4.1)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{f_i \omega_i^2 \gamma_i \omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \right], \quad (4.2)$$

ここで、 ϵ_∞ , γ_i , ω_i , f_i はそれぞれ、高周波数極限での誘電率、減衰定数、共鳴周波数、振動子強度である。1.8 THz 以上では反射率を、1.8 THz 以下では透過率をフィッティング解析に用いた。フィッティング結果を図 4.5(a), (b) に示す。いずれの偏光配置においても透過率・反射率ともにフィッティングされた。パラメータを表 4.2.2 に示す。

表 4.1 クロコン酸単結晶における THz 帯の透過率・反射率スペクトル解析のフィッティングパラメーター。 $E^\omega \parallel c$ では $\epsilon_\infty = 5.44$ 、 $E^\omega \parallel a$ では $\epsilon_\infty = 3.20$ である。

Representation	Mode i	Configuration	$\omega_i/2\pi$ (THz)	γ_i (THz)	f_i
$A_1(z)$	1	$E^\omega \parallel c$	1.48	0.0848	0.0516
	2		1.91	0.06	0.016
	3		3.16	0.115	0.827
	4		4.32	0.157	0.0989
	5		7.93	0.288	0.0727
	6		10.6	0.201	0.0758
	7		11.4	0.326	0.261
	8		12.2	0.322	0.198
$B_1(x)$	1	$E^\omega \parallel a$	2.27	0.0704	0.0902
	2		3.82	0.328	0.0735
	3		7.08	0.168	0.36
	4		8.81	0.101	0.0334
	5		10.5	0.213	0.0351
	6		11.7	0.223	0.0531
	7		15.4	0.112	0.00899
	8		17.0	0.198	0.00799

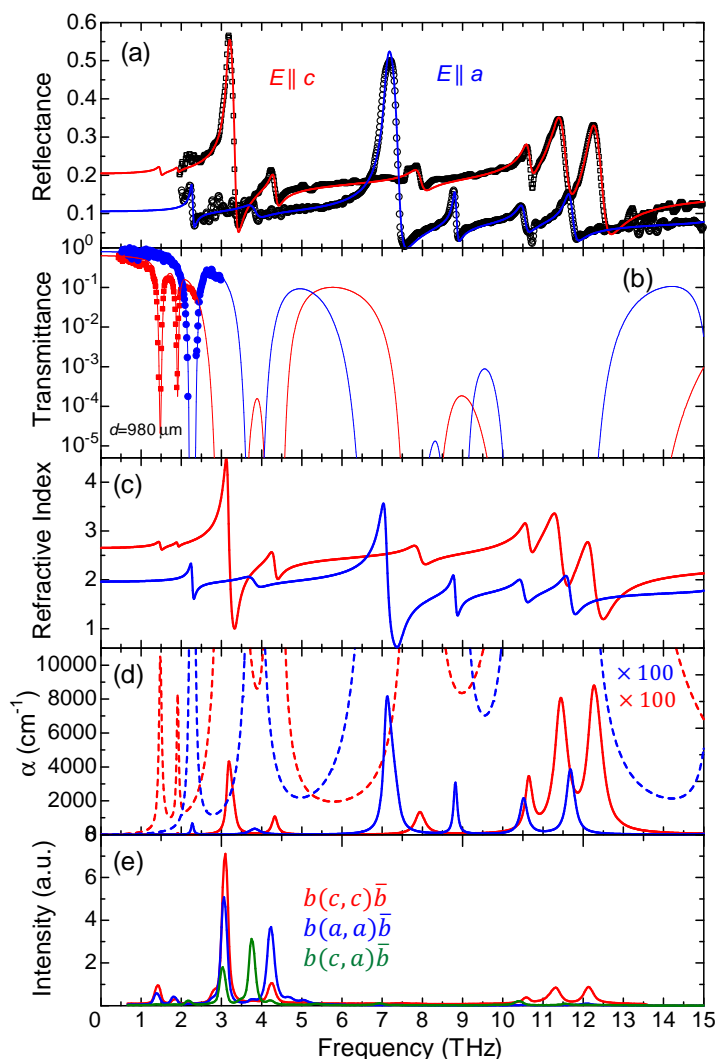


図 4.5 クロコン酸の THz 帯から遠赤外域の定常光学スペクトル。それぞれの図中、赤線が $E \parallel c$ 、青線が $E \parallel a$ 。(a)FTIR 分光器で測定された反射率スペクトル。実線はローレンツ関数によるフィッティング。(b) 厚み $980 \mu\text{m}$ の結晶で測定された透過率スペクトル。(c) 反射率スペクトルと透過率スペクトルのローレンツ共鳴によるフィッティングによって求めた屈折率スペクトル。(d) 吸収係数スペクトル。(e) Raman 散乱スペクトル。

本節では、クロコン酸の赤外-紫外域での透過率・屈折率スペクトルの測定結果について述べる。図 4.6(a),(b) は、室温においてクロコン酸の ac 面で測定された透過率・反射率スペクトルである [29]。クロコン酸はその色が名前の由来になっているように [58]、黄色みがかった透明な結晶であるが、透過率スペクトルはこれとよく対応している。 $E \parallel c$ と $E \perp c$ の偏光配置における透過率スペクトルはほぼ同じである。0.8–1.5 eV のエネルギー帯では透過率が 0.6 以上と高く、2.5 eV 以上では透過率は 0.1 以下である。本実験のポンプ光の中心光子エネルギー (1.55 eV) での透過率は約 0.6 である。

図 4.6(b) に、クロコン酸の c 軸方向の屈折率スペクトルを示す。屈折率スペクトルは、反射率スペクトルから最大エントロピー法に基づくクラマス・クロニツヒ変

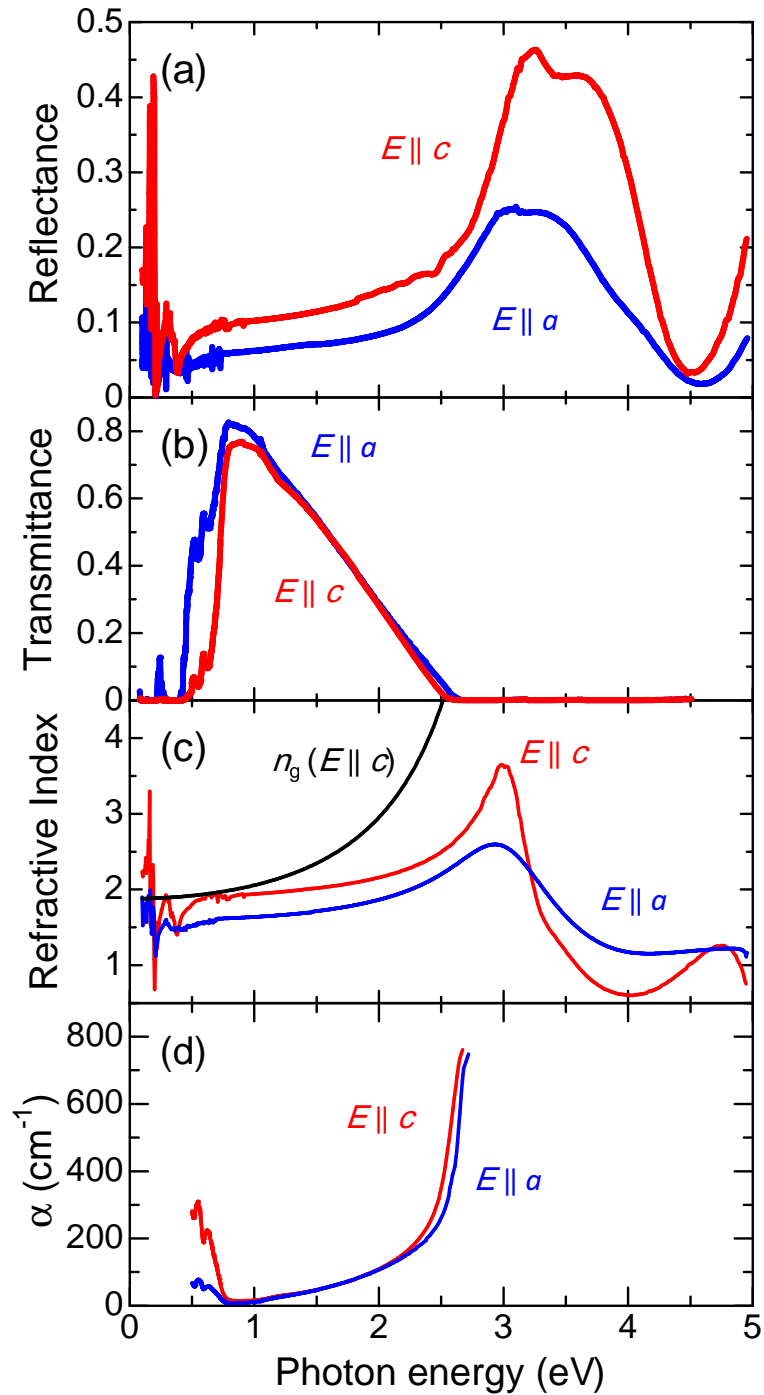


図 4.6 クロコン酸の赤外域から可視域の定常光学スペクトル。(a) 赤外から紫外域の反射率スペクトル。(b) 厚み 100 μm の結晶で測定された透過率スペクトル。(c) 屈折率スペクトル。反射率のデータから最大エントロピー法 [46] によって計算された。黒線は c 軸偏光の群屈折率。(d) 吸収係数スペクトル。[29]

換によって得られた。 c 軸偏光での透明領域 (1-2.5 eV) を Sellmeier の関係式

$$n = \left(1 + \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

でフィッティング解析した。これより求め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。群屈折率スペクトルを図 4.6(c) に黒線で示す。1.55 eV での群屈折率は 2.39 と評価された。また、 a 軸偏光で同様の解析を行った結果、 $S_0 = 1.04 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\lambda_0 = 383 \text{ nm}$ となった。

図 4.6(b) は、室温においてクロコン酸の ac 面で測定された透過率スペクトルである [29]。クロコン酸はその色が名前の由来になっているように、黄色みがあった透明な結晶であるが、透過率スペクトルはこれとよく対応している。式 (3.1) によって反射率・透過率から計算した吸収係数スペクトルを図 4.6(d) に示す。本物質の吸収係数スペクトルには、高エネルギー側に吸収係数がなだらかに上昇していくという特徴がある。このような可視域の吸収は、 π - σ 禁制遷移によると考えられている [29]。

4.2.3 テラヘルツ電磁波発生

試料準備 試料は、産業技術総合研究所の堀内 佐智雄 博士に提供していただいた。結晶の典型的な大きさは、 a 軸方向 $500 \text{ } \mu\text{m}$ 、 b 軸方向 $1000 \text{ } \mu\text{m}$ 、 c 軸方向 $300 \text{ } \mu\text{m}$ である。ポンプ光を ac 面に垂直入射させる場合は、ヘキ開により試料を結晶から切り出した。クロコン酸は、積層面 (ac 面) でよくヘキ開でき、剃刀の刃を ac 面に平行に当てると簡単に平坦な ac 面を得ることができる。ヘキ開によって元の結晶から b 軸方向が数 $100 \text{ } \mu\text{m}$ の試料を切り出した。ヘキ開によって作成した試料の写真を図 4.7 にしめす。なお、 bc 面での角度依存性測定では、 bc 面に垂直に入射させる必要がある。平坦な bc 面を作るために、 bc 面に平行に剃刀の刃を当てて結晶を割った。 ac 面のヘキ開のようには割れないが、削り取るように割り、平坦な bc 面を得た。

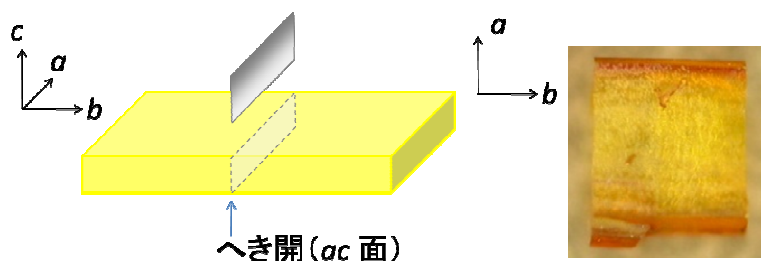


図 4.7 クロコン酸のヘキ開の方法と、試料の ab 面の写真。

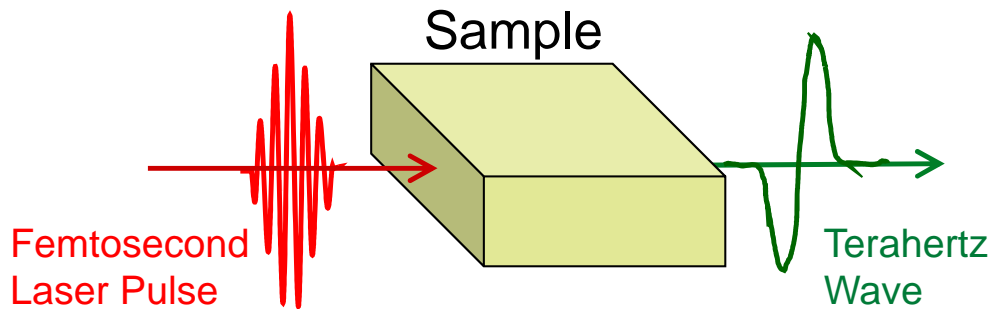


図 4.8 テラヘルツ電磁波発生実験のスキーム。100fs のパルスレーザーを結晶に垂直入射し、透過配置で発生するテラヘルツ電磁波を検出する。

電場波形とパワースペクトル ac 面の試料 (厚み $500\ \mu\text{m}$) から発生したテラヘルツ電磁波の電場波形を図 4.9 に示す。入射偏光・検出偏光共に c 軸に平行とした。同実験条件で測定した厚み $540\ \mu\text{m}$ の (110) 面 ZnTe から発生したテラヘルツ電磁波の電場波形を黒線で示す。横軸はポンプ光とゲート光の相対的な遅延時間である。

ZnTe から発生したテラヘルツ電磁波のほうがクロコン酸からのものに比べて $1.82\ \text{ps}$ (ピーク位置で評価) 遅れている。これは、ポンプ光に対する物質の屈折率の違いに起因する。クロコン酸の波長 $800\ \text{nm}$ での群屈折率 n_g は 2.39 であり、ZnTe は 3.224 である。THz 帯の屈折率は n_g より大きく、 $1\ \text{THz}$ ではクロコン酸で $n = 2.68$ 、ZnTe で $n = 3.22$ である。ポンプ光のほうがそれぞれの深さ部分で発生したテラヘルツ電磁波より速く伝播するため、時間波形で最初のピークは試料裏面で発生したものである。予想されるディレイ時間 t_d は、 $t_d = n_g d/c$ で与え、クロコン酸試料で $t_d = 3.98\ \text{ps}$ 、ZnTe で $t_d = 5.80\ \text{ps}$ である。すなわち、クロコン酸試料から発生したテラヘルツ電磁波は $1.74\ \text{ps}$ 早く観測され则认为られる。これは観測された遅延時間とよく一致しており、 $0.08\ \text{ps}$ の差は、実験誤差の範囲内であると考えられる。図 4.9 に示したテラヘルツ電磁波の波形は、 $0\ \text{ps}$ 付近に大きなピークをもっている。これは、ポンプ光・テラヘルツ電磁波が試料内で 1 度も反射せずに透過したものである。本研究では、フェムト秒パルスレーザー励起によって、クロコン酸からのテラヘルツ電磁波の発生を初めて観測した。 $800\ \text{nm}$ 付近はほぼ透明領域であり、発生したテラヘルツ電磁波がブロードなスペクトルであったことから光整流効果が発生機構であることが示唆される。

図 4.9(b) は、図 4.9(a) の電場波形をフーリエ変換して求めたパワースペクトルである。多重反射成分が入らない $16\ \text{ps}$ まででフーリエ変換してパワースペクトルを求めた。パワースペクトルは、標準サンプルとして用いた ZnTe から発生したテラヘルツ電磁波の半値幅より狭かった。これは、 $3.2\ \text{THz}$ に存在する吸収により、それぞれの位置から発生したテラヘルツ電磁波が再吸収されているためであると考えられる。クロコン酸から発生するテラヘルツ電磁波の予想されるパワースペクトルについては、図 4.16 に関連して述べる。

パワースペクトルの形状 図 4.9 に示したクロコン酸のパワースペクトルでは、 $3.2\ \text{THz}$ 付近で強度が減少している。これは、 $3.2\ \text{THz}$ に存在する吸収ピークのためであると

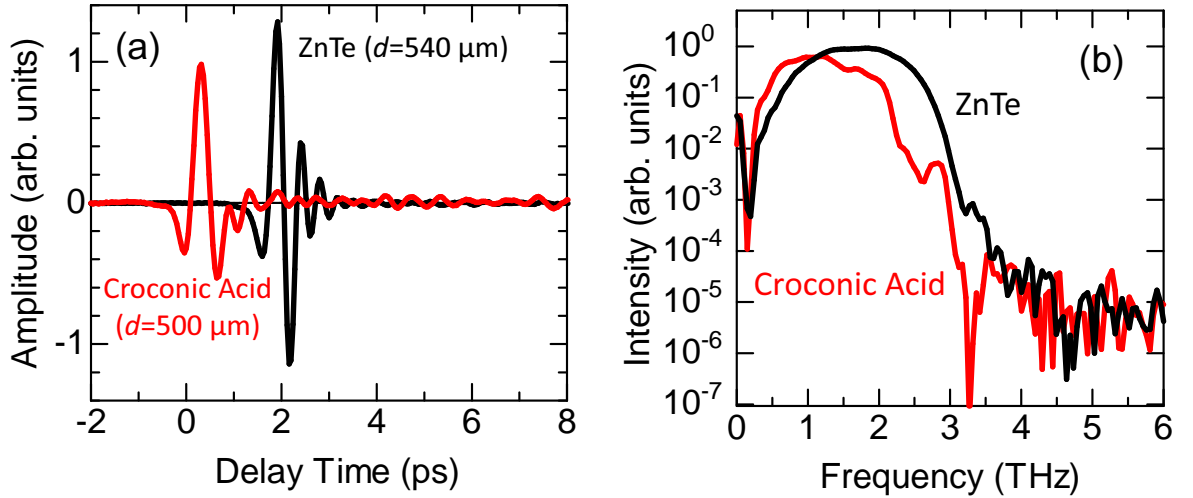


図 4.9 (a) クロコン酸と ZnTe から発生した THz 電場波形。厚みは図中に示した。入射偏光、検出するテラヘルツ電磁波偏光ともに c 軸に平行である。(b) THz 電場波形のパワースペクトル。

考えられる。一方で、4 THz 付近ではパワースペクトルに微小なピーク構造が観測された。このピークは、クロコン酸におけるテラヘルツ電磁波発生シミュレーション (図 4.16) においても見られた。

有効発生長の ZnTe との比較 図 4.5 に示したクロコン酸の定常光学スペクトルから計算した有効発生長スペクトルを図 4.10 に示す。計算に用いた結晶の厚みは、図 4.9(a) に発生した THz 電場波形をしめしたものである。ここでは、テラヘルツ電磁波発生に用いた ZnTe 試料と同じ業者が製造した 2mm 厚の ZnTe 結晶において THz 時間領域分光を行い、THz 帯の光学スペクトルを測定し、ZnTe の L_{gen} も求めた。ZnTe の L_{gen} が 1.5–2.5 THz で減少しているのは、この帯域に存在する吸収ピークに起因する。クロコン酸では、0–3 THz で L_{gen} は $200 \mu\text{m}$ 以下である。位相整合の条件もあるが、ポンプ光に対する吸収に起因する。波長 800 nm では c 軸偏光の吸収係数 $\alpha_o = 5.2 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ である。ポンプ光の侵入長 $l_o = 1/\alpha_o = 190 \mu\text{m}$ であり、おもにポンプ光に対する吸収の効果で L_{gen} が短くなっている。

有効発生長が比較に用いた ZnTe の $1/3$ 程度であったにもかかわらず、ZnTe 試料の $3/4$ 程度の振幅のテラヘルツ電磁波が観測された。すなわち、厚みあたりの振幅を計算すると、ZnTe の 2 倍程度となり、クロコン酸におけるテラヘルツ電磁波発生の効率率は非常に高い。実験結果から示唆される以上事実から、クロコン酸が高効率なテラヘルツ電磁波発生素子として有望であることが示唆される。

クロコン酸において有効発生長を制限しているのは波長 800 nm のポンプ光に対する吸収であったが、波長 1550–1240 nm (光子エネルギー 0.8–1.0 eV) では、吸収係数 $\alpha_o = 1.6 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ である。すなわち、ポンプ光の侵入長 $l_o = 1/\alpha_o = 625 \mu\text{m}$ となる。500 μm 程度の厚みの試料であれば、ZnTe を上回る振幅のテラヘルツ電磁波を発生させられることが示唆される。1550 nm はフェムト秒ファイバーレーザーの波長であり、この波長のパルス光をポンプ光として用いることで、非常に高効率なテラヘル

ツ電磁波の発生が期待される。ただし、1550 nm では群屈折率が小さくなり、位相整合条件が 800 nm よりわるい。

しかし、クロコン酸は強誘電体であり、深さ方向で強誘電ドメイン構造を制御できる可能性がある。擬似位相整合の技術を用いることによって、ポンプ光の侵入長以上 (~ 1 mm) 程度まで有効発生長を伸ばせる可能性がある。擬似位相整合条件を満たすドメイン構造を有すべき領域は、ポンプ光のスポット径の範囲内であり、as-grown の結晶においてもこのような条件を満たすドメイン構造を持つことも考えられる。クロコン酸のドメインサイズは典型的には $100 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、ポンプ光を $50 \mu\text{m}$ 程度に集光することで、 ac 面では一様なドメインとなる領域がある可能性が高い。また、図 5.9 に示すように、クロコン酸は b 軸方向に高いドメインの一様性を持つものの、一部分で $\pm P$ ドメインが深さ方向に結晶を二分するようなドメイン構造を形成する。すなわち、代表的なテラヘルツ電磁波発生素子 ZnTe に匹敵し、これを凌駕する可能性をもつクロコン酸は、テラヘルツ電磁波発生素子として高い可能性を有する。

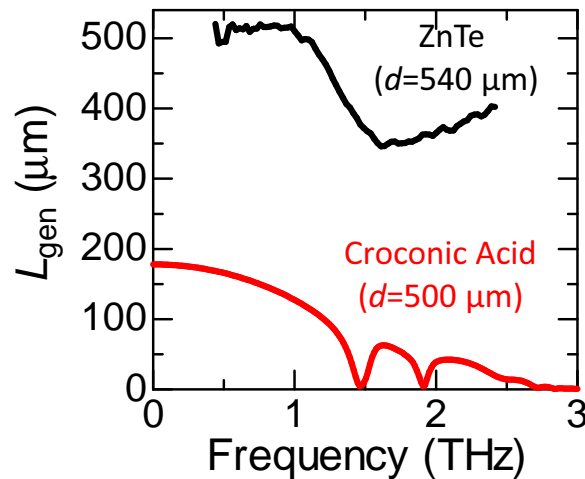


図 4.10 クロコン酸と ZnTe の L_{gen} スペクトルの比較。

厚み依存性 図 4.11 にクロコン酸におけるテラヘルツ電磁波発生の結晶厚み依存性を示す。それぞれの試料では、発生するテラヘルツ電磁波の最大振幅が最大となるレーザー照射位置で測定した。クロコン酸においてはポンプ光の波長での c 軸偏光の吸収係数 α_o は、 $5.2 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ である。すなわち、ポンプ光の侵入長 $l_o = 190 \mu\text{m}$ である。したがって、発生するテラヘルツ電磁波の振幅は飽和することが考えられる。しかし、 $500 \mu\text{m}$ 程度で飽和しなかったことは、照射位置において b 軸方向の $\chi^{(2)}$ の位相反転により、擬似位相整合が起こっている可能性がある。この場合は、分極が適当な深さで反転しており、それぞれの位置で発生したテラヘルツ電磁波が強め合っていると考えられる。

角度依存性 クロコン酸からのテラヘルツ電磁波発生のメカニズムを解明するため、アジマス角依存性を ac 面および bc 面で測定した。具体的には、入射光と検出するテ

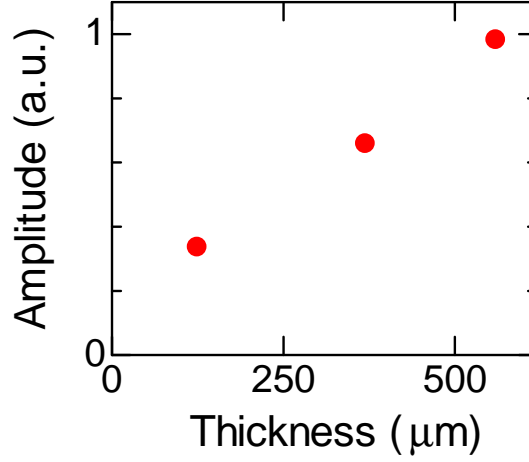


図 4.11 クロコン酸におけるテラヘルツ電磁波発生時の結晶厚み依存性。ひとつの結晶から異なる厚みにヘキ開した様々な厚みの試料で測定した THz 電場波形のピーク振幅をプロットした。

ラヘルツ電磁波の偏光を水平 (X 軸方向) に固定し、光軸周りで結晶を回転させた。 X 軸と c 軸のなす角を θ として、発生するテラヘルツ電磁波の X 軸偏光成分を検出した。

理論 二次の非線形光学効果 ($\chi^{(2)}$ プロセス) によるテラヘルツ電磁波発生時のアジマス角依存性の理論について述べる。クロコン酸結晶の対称性は斜方晶系の空間群 $Pca2_1$ に属する [15]。点群は $mm2$ である。二次の非線形光学テンソル $\chi^{(2)}$ は縮約した表示で、

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{32}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

となる。二次の非線形光学係数 $\chi^{(2)}$ は本来テンソル量であるが、ここでは簡単のため $\chi_{33}^{(2)}$ 成分のみ非零であるとする。実際、第二高調波発生 (SHG) による先行研究 [15] においては、 $\chi_{33}^{(2)}$ 成分による SHG のみが観測されている。この場合、非線形分極は z 成分 $P_z = P_c$ しかもたないので、以下では $\chi_{33}^{(2)}$ による THz 波発生を考える。入射波の電場が

$$\mathbf{E}_0 = E_0 \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (4.5)$$

とあらわされる時、 P_z は

$$P_z = P_c = \epsilon_0 \chi_{33}^{(2)} E_0^2 \cos^2 \theta, \quad (4.6)$$

となる。発生するテラヘルツ電磁波の電場振幅は非線形分極の時間変化に比例する。つまり非線形分極に平行であり、テラヘルツ電磁波の電場振幅の角度依存性は、

$$E_c^{\text{THz}} \propto P_c \epsilon_0 \chi_{33}^{(2)} E_0^2 \cos^2 \theta, \quad (4.7)$$

である。テラヘルツ電磁波の電場振幅 E_c^{THz} は、入射光の偏光方向から θ だけ傾いている。すなわち、入射光の偏光方向に平行な成分を観測する場合、 E_c^{THz} のうち入射光の偏光方向に平行な成分 E_{\parallel} は、

$$E_{\parallel} \propto E_c^{\text{THz}} \cos \theta \propto \epsilon_0 \chi_{33}^{(2)} I_0 \cos^3 \theta, \quad (4.8)$$

となる。ここで、入射光の強度 I_0 が入射光の電場振幅の 2 乗 E_0^2 に比例することを用いた。式 (4.8) によると、発生したテラヘルツ電磁波の電場振幅のうち、入射光の偏光方向に平行な電場振幅は、入射光の偏光方向からの c 軸の傾き角 θ に対し、 $\cos^3 \theta$ に比例して変化する。実験では、式 (4.8) に基づいて解析を行い、発生機構について検討した。

実験結果 ac 面、 bc 面における角度依存性の実験結果をそれぞれ図 4.12(b), (c) に示す。角度・試料位置の調整を主な原因とするピーク振幅の誤差は 1% 程度である。横軸は、 E と c のなす角である。 $E \parallel c$ の角度は、実験結果を式 (4.8) の理論式に基づいてフィッティングすることで決定した。それぞれの角度における電場波形は、多重反射が入り始めるまでは相似であった（挿入図）。実線は、差周波発生の理論 [式 (4.8)] によるフィッティング結果である。

角度依存性の測定結果は、図 4.12、にそれぞれ示した式 (4.8) に基づく理論線と大変良い一致を見せている。すなわち、クロコン酸からのテラヘルツ電磁波発生の発生機構が、 $\chi_{ccc}^{(2)}$ 成分に基づくものであることが明らかになった。このことは、 $E \parallel c$ でのみ SHG が観測されているという先行研究と合致している。

また、 ac 面、 bc 面における角度依存性どちらにおいても、0 度と 180 度ではテラヘルツ電磁波の位相が反転している。本実験ではテラヘルツ電磁波の電場を測定しているために、結晶の回転による $\chi^{(2)}$ の符号の反転を区別できているということである。 $\chi^{(2)}$ の符号を明らかにすることは、電場振幅を測定できるテラヘルツ電磁波検出の大きな利点の一つである。

レーザーパワー依存性 テラヘルツ電磁波の振幅のレーザーパワー依存性を図 4.13 に示す。可変 ND フィルターを用いて入射レーザーパワーを変化させながら測定した。挿入図は、それぞれのレーザーパワーで測定したテラヘルツ電磁波の波形である。それぞれの波形は振幅に対して相似であった。測定値は入射パワーに対して線形になっており、二次の非線形光学効果に基づく理論線と大変良い一致を見せている。上記の角度依存性の実験結果と合わせて考えると、これらの結果は、「クロコン酸からのテラヘルツ電磁波発生機構が、 $\chi_{ccc}^{(2)}$ 成分を介した非線形光学効果である」ことを明確に示している。

テラヘルツ電磁波発生の外部電場効果 角度依存性の測定などから、 c 軸方向の対称性の破れによるノンゼロの二次の非線形光学係数 $\chi_{ccc}^{(2)}$ が原因であることが分かった。一方で、クロコン酸は、 c 軸方向に自発分極を有することが明らかになっている。これらの事実は、テラヘルツ電磁波の発生機構と電気分極の関連している可能性があることを示唆している。本節では、テラヘルツ電磁波発生機構と電気分極の関係を明らか

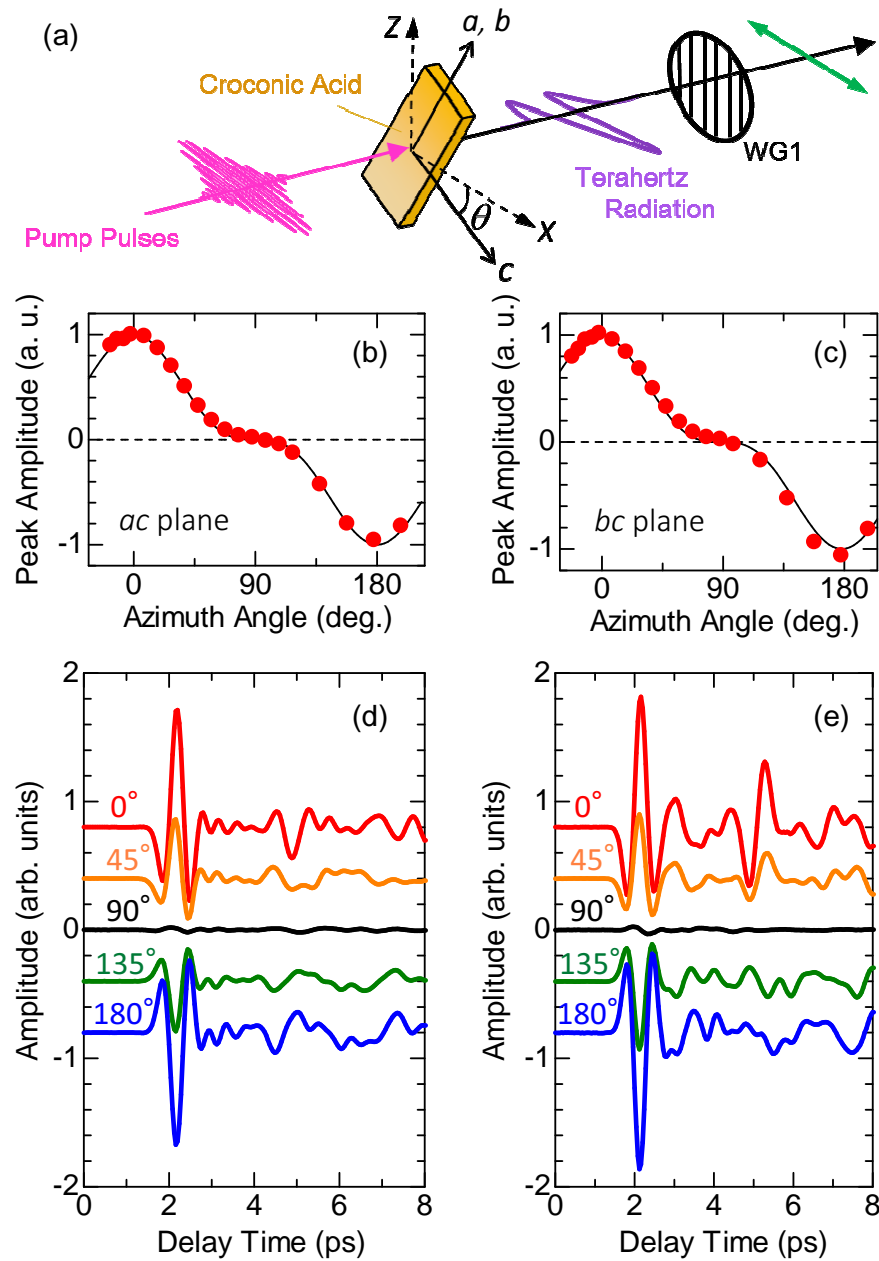


図 4.12 クロコン酸からのテラヘルツ電磁波発生のアジマス角依存性。(a) 実験配置。(b)、(c) はそれぞれ ac 面、 bc 面におけるテラヘルツ電磁波の電場振幅の角度依存性。黒丸は測定値、実線は式 (4.8) によるフィッティング結果である。(d,e) それぞれの結晶のアジマス角における THz 電場波形。本測定の試料厚みは約 $100 \mu\text{m}$ である。入射電場と c 軸が平行になる角度を 0 度とした。

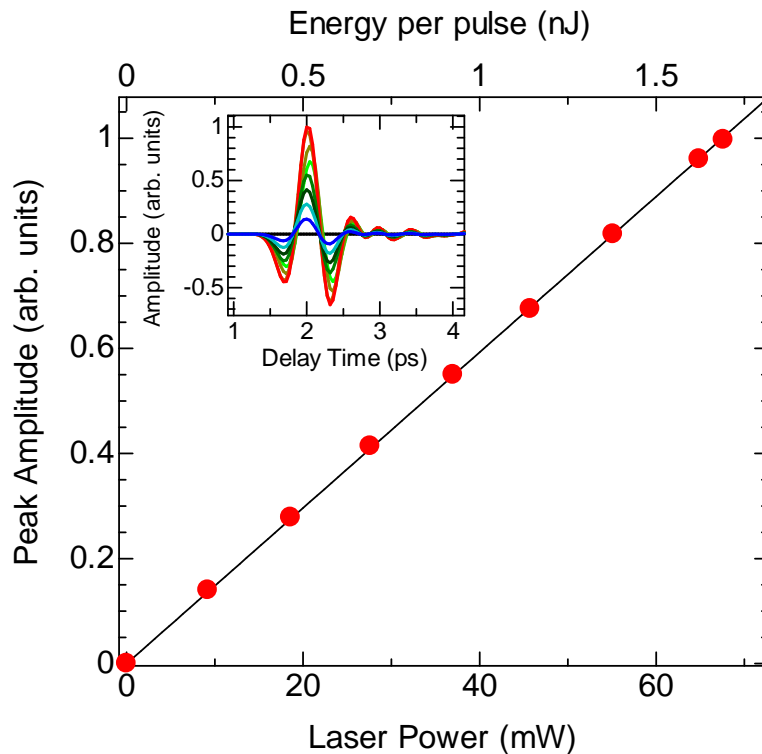


図 4.13 発生したテラヘルツ電磁波の最大のピークの電場振幅の照射レーザーパワー依存性。挿入図はそれぞれの照射レーザーパワーでの電場波形である。試料厚みは約 $100\ \mu\text{m}$ 。横軸（下）は、試料における照射レーザーパワーである。横軸（上）は、1 パルスのエネルギーに換算したものである。縦軸は発生したテラヘルツ電磁波の最大ピークの電場振幅である。照射レーザーの偏光方向、テラヘルツ電磁波の電場成分の検出方向はどちらも c 軸に平行である。

にすることを目的とし、テラヘルツ電磁波発生の外部電場依存性を測定した結果を述べる。

実験では、 c 軸方向に $300\ \mu\text{m}$ のクロコン酸結晶を厚み (b 軸方向) $170\ \mu\text{m}$ 程度にヘキ開し、試料を挟むように ab 面に電極を取り付けた。電場の印加方向は c 軸と平行である。テラヘルツ電磁波発生の振幅の電場による変化を測定するため、電場を印加しながらテラヘルツ電磁波のピークの振幅をモニターした。電場は、ほぼ DC (1 周に約 10 分) の三角波状に変化させた。

実験の結果を図 4.14 に示す。テラヘルツ電磁波の電場振幅が電気分極と同様の履歴曲線を描いた [図 4.14(a)]。図 4.14(a) に示した履歴曲線は、初期状態から 22 周印加後、履歴曲線が一定になった状態で測定した。図 4.14(b) は、 $\pm 33.3\ \text{kV/cm}$ の最大電場強度で測定したテラヘルツ電場波形である。外部電場の反転とともに発生するテラヘルツ電磁波の位相も反転した。これらの結果から、テラヘルツ電磁波の発生機構が電気分極と密接に関連していることが明らかになった。

これまで角度依存性の測定結果などから、クロコン酸からのテラヘルツ電磁波発生が二次の非線形光学効果によることを示した。二次の非線形光学効果の由来は、結晶の対称性に由来するものと電気分極に由来するものの 2 つがある。その由来は、強誘

電・常誘電転移に伴う対称性の変化から明らかにすることができる。すなわち、常誘電相で圧電性を持つ場合、結晶の対称性由来成分が強誘電相にも存在する。常誘電相が圧電性を持つ場合、電気分極由来成分のみとなる。前者は外部電場によらないが、後者は外部電場によって電気分極が反転するとその符号が反転する。しかし、クロコン酸の常誘電相は観測されていないためその結晶構造は明らかになっておらず、 $\chi^{(2)}$ がどちらに由来する成分であるかは不明であった。テラヘルツ電磁波の電場振幅の外部電場依存性の実験結果 (図 4.14) は、電気分極と同様のヒステリシスカーブを描いており、クロコン酸の $\chi^{(2)}$ の由来が後者であることを明確に示している。すなわち、クロコン酸におけるテラヘルツ電磁波発生機構が、 $\chi^{(2)}$ によって強誘電性と強く相関していることが初めて明らかとなった。

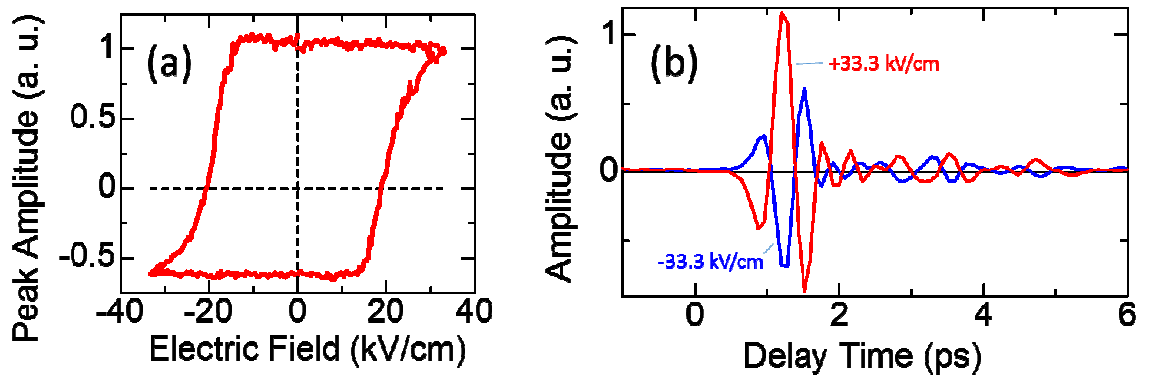


図 4.14 クロコン酸からのテラヘルツ電磁波発生時の外部電場依存性。(a) ピーク振幅の外部電場依存性。初期状態から 22 周印加後の安定した状態である。1 周 10 分。(b) 最大電場強度で測定したテラヘルツ電場波形。

テラヘルツ電磁波発生効率 本研究では、クロコン酸から ZnTe に匹敵する振幅のテラヘルツ電磁波が発生することが明らかとなった。これは、クロコン酸が非常に大きい非線形光学係数を持っているためであると考えられる。クロコン酸の電気光学定数を測定した先行研究はないため、ここでは SHG の $\chi^{(2)}$ スペクトルから議論する。クロコン酸の SHG の先行研究 [29] でクロコン酸の $\chi^{(2)}$ スペクトルが明らかになっており、そのスペクトルは 3 準位モデルでよく再現できている。理論の章で述べたように、3 準位モデルにおける電気光学係数—すなわち、電子系からの電気光学定数への寄与—は、SHG の $\chi^{(2)}$ から求めることができる。励起状態が複数ある場合には式 (2.8) は厳密には成り立たないが、クロコン酸の SHG の研究では、1 つの励起状態のみを考えてうまく実験結果を再現できているので、ここでは 1 つの状態のみ考える。 $\chi_{kij}^{(2)e}(-2\omega'; \omega', \omega') = 2.5 \times 10^{-6} \text{ esu} = 1050 \text{ pm/V}$ (基本波波長 1000 nm) である [29]。したがって、電気光学係数 $d_{kij}^e(-2\omega'; \omega', \omega') = \frac{1}{2}\chi_{kij}^{(2)e}(-2\omega'; \omega', \omega') = 525 \text{ pm/V}$ である。 $\hbar\omega_{eg} = 3.08 \text{ eV}$ 、 $\hbar\omega' = 0.80 \text{ eV}$ として計算すると、電気光学感受率の波長分散は図 4.15 のようになる。つまり、波長は 800 nm においては、クロコン酸の電気光学係数 r_{14}^e は、 $r_{14}^e = 260 \text{ pm/V}$ である。

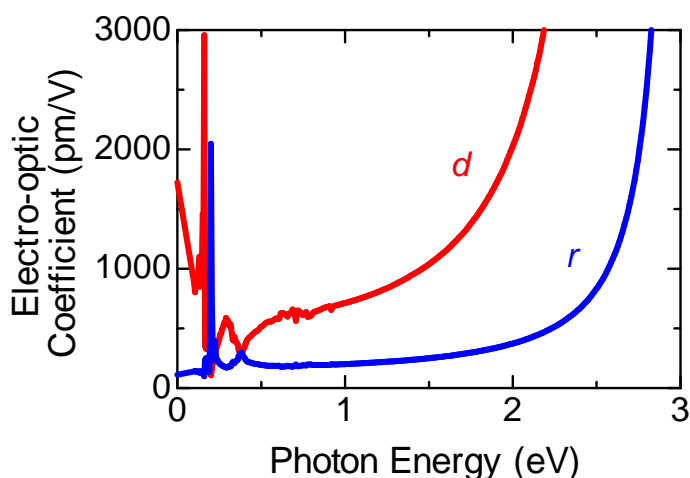


図 4.15 三準位モデルから計算されるクロコン酸の d スペクトル (赤線)、電気光学係数スペクトル (青線)。

代表的な有機非線形光学結晶 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST) は、波長 820 nm において、電気光学係数は 400 pm/V である。SHG の $\chi^{(2)}$ は、基本波波長 1318 nm において $\chi^{(2)} \sim 1.2 \times 10^{-7}$ esu である。DAST が高い非線形光学係数を持つ起源としては、第一に結晶構造における各分子の双極子モーメントの同方向への配列が挙げられる [59]。また、第一原理計算からは、各分子の $|\Delta\mu_{eg}|$ は、3.0 Å と評価されている [60]。これは、有機分子としては比較的大きい値である。本物質は波長 540 nm まで透明であり、テラヘルツ電磁波の発生についても研究されている [61]。先行研究での 0–15 THz のテラヘルツ電磁波発生の実験結果では、厚み 30 μm の ZnTe と比べ、厚み 100 μm の DAST 結晶は 5 倍程度の最大振幅となっていた。

一方、ZnTe の電気光学係数は 633 nm において 4.04 pm/V とされている。透明領域での波長分散は小さいと考えられるため、クロコン酸は ZnTe の 80 倍程度のテラヘルツ電磁波発生効率を有していることが示唆される。結晶から放射されるテラヘルツ電磁波の振幅に關与する要素としては、ポンプ光に対する吸収やテラヘルツ電磁波の再吸収がある。DAST では、1.1 THz に吸収ピークが存在し、比較的透明な 1.5–4.0 THz においても吸収係数 α は 30 cm^{-1} 以上であった [41]。クロコン酸は 1.5 THz, 1.9 THz にシャープな吸収ピークが存在するものの、1.3 THz 以下では α は 10 cm^{-1} 以下である。すなわち、1.3 THz 以下ではクロコン酸はテラヘルツ電磁波発生素子として有望である。

テラヘルツ電磁波発生の機構について クロコン酸から発生したテラヘルツ電磁波は非常にブロードなスペクトルとなっていた。理論の章で示した計算過程によって 500 μm 厚のクロコン酸で求めたテラヘルツ電磁波のスペクトルを図 4.16 に示す。実験値・シミュレーションともに、最大値が 1 となるように規格化している。シミュレーションは、実験結果をよく再現している。シミュレーションでは 1.5 THz, 1.9 THz の吸収ピークに共鳴して強度が減少しているが、これは実験結果には見られない。その原因とし

ては、(1) シミュレーションは 0.01 THz の周波数分解能で行っているが、実験は 0.025 THz 間隔である。(2) THz 帯の吸収係数は THz 時間領域分光の透過率のフィッティング解析から求めており、誤差が他の周波数帯域にくらべ大きい。が考えられる。また、シミュレーションでは 4 THz にピークが存在するが、これは、実際の測定では光伝導スイッチ直前の Si レンズでの吸収の効果などによって観測されていないと考えられる。

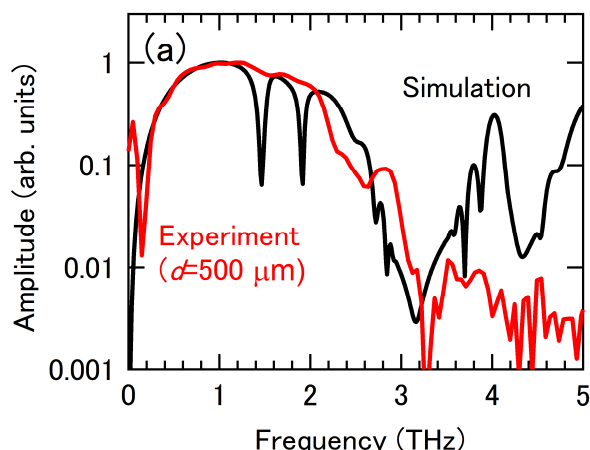


図 4.16 クロココン酸の光学定数スペクトルから計算される、光整流効果によるテラヘルツ電磁波発生スペクトルの計算結果。赤線は図 4.9 に示した実験結果。黒線がシミュレーション。

4.3 PhMDA

本節では、2-phenylmalondialdehyde (PhMDA) からのテラヘルツ電磁波発生について述べる [62, 63]。

PhMDA は 2011 年に報告された単一成分系の有機分子性強誘電体である [64]。PhMDA は、ベンゼン環に β -ジケトンエノール基がついた分子構造である [4.17]。結晶では、 $[102]$ 軸または $[\bar{1}02]$ 軸方向に分子が一次元的な水素結合鎖を形成する。分極値はそれぞれの水素結合鎖の分極のベクトル和で与えられるため、 c 軸方向となる。

本物質は、水素結合の集団的配向によって室温においても自発分極を有する。その自発分極値は、室温で $\sim 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、有機強誘電体としては比較的大きい [4.17 (d)]。キュリー点は 363 K 以上である。PhMDA 単結晶の対称性は、斜方晶系の空間群 $Pna2_1$ に属する [64]。図 4.18(a) の光学顕微鏡像が示すように、本物質は透明性が高い。As-grown 結晶は、 ac 面が最も広くなる傾向である。

4.3.1 定常光学スペクトル

図 4.18 に PhMDA の可視光域の光学スペクトルを示す。4.0 eV に観測された反射率ピークは分子内遷移に対応していると考えられる。本物質はクロココン酸に比べ可視光

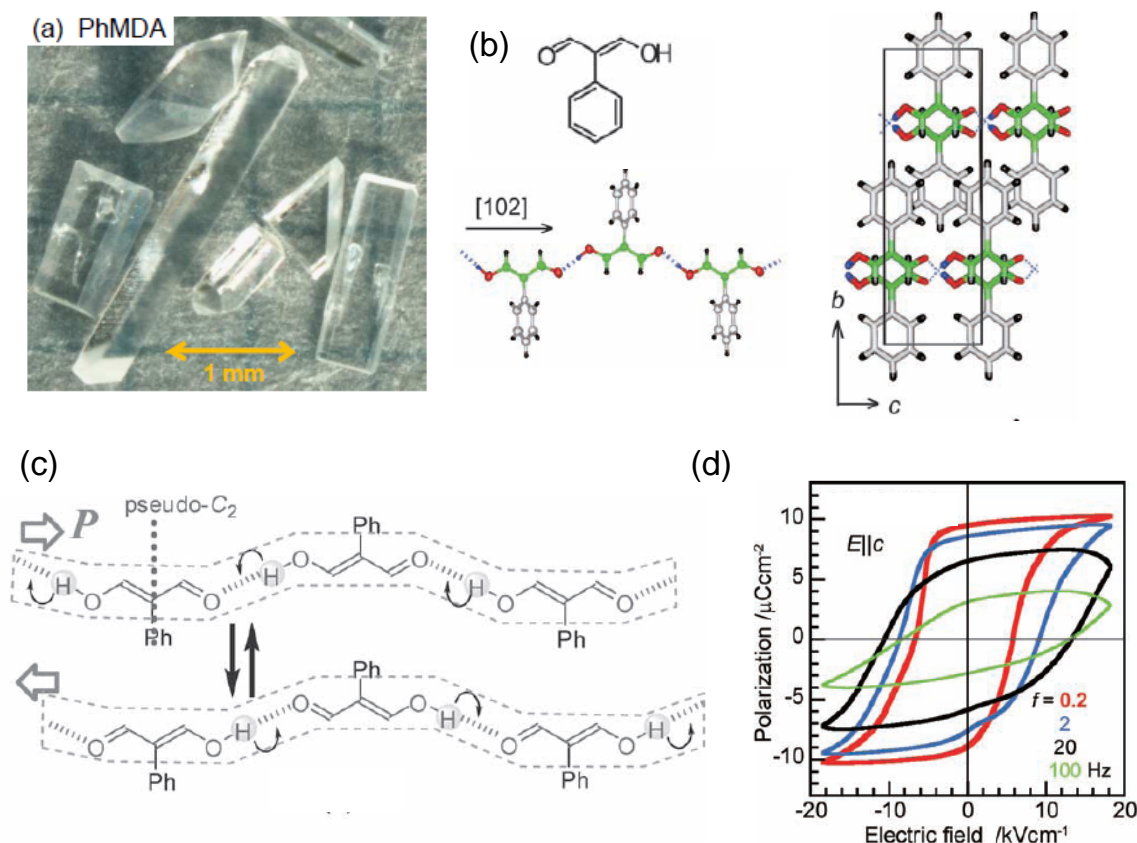


図 4.17 (a)PhMDA 単結晶の光学顕微鏡像。(b)PhMDA の結晶構造。(c)±*P*での分子間水素結合の変化。(d)室温で測定された*P*-*E*曲線。[64]

域での透明度が高く、*c* 軸偏光の 1.55 eV での吸収係数は $\alpha = 0.74 \text{ cm}^{-1}$ であった。また、吸収端は $\sim 3.4 \text{ eV}$ であった。

反射率スペクトルをクラマース・クローニッヒ変換して求められた屈折率スペクトルを図 4.18(c) に示す。*c* 軸偏光での透明領域 (1-3 eV) の屈折率スペクトルを Sellmeier の関係式でフィッティング解析し、求められたパラメータは、 $S_0 = 5.14 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\lambda_0 = 199 \text{ nm}$ である。これより、1.55 eV での群屈折率は 1.86 と評価された。

PhMDA 単結晶の *c* 軸偏光でのテラヘルツ時間領域分光の結果を図 4.19(a) に示す。テラヘルツ電磁波の発生には 500 μm の ZnTe 単結晶を用いた。灰色の線がブランクの 1 mm ピンホールで測定されたテラヘルツ電場波形であり、青線がサンプルをピンホール上に配置して測定されたものである。結晶の厚みは 250 μm である。13 ps の時間幅でテラヘルツ時間領域分光の解析を行い、計算された透過率スペクトルを図 4.19(b) に示す。1.7 THz 以上での透過率の急激な減少は、分子振動モードによると考えられる。

テラヘルツ時間領域分光の解析によって得られた屈折率および吸収係数スペクトルを図 4.19(c) に示す。1.5 THz 以下では、屈折率はほぼ一定であった (~ 2.2 – 2.4)。図 4.19(c)

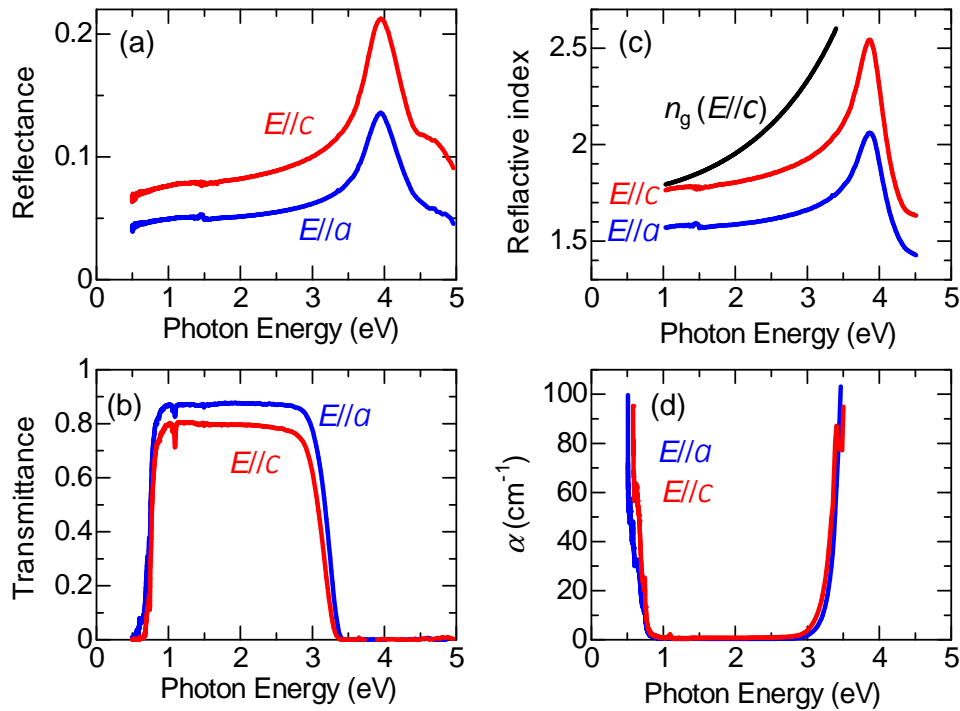


図 4.18 PhMDA 単結晶の定常光学スペクトル。(a) 反射率。(b) 透過率。厚みは $810\ \mu\text{m}$ 。(c) 反射率スペクトルをクラマース・クロニツヒ変換してもとめた屈折率スペクトル。(d) 式 (3.1) より計算された吸収係数スペクトル。[63]

の紫色の水平線は、波長 $800\ \text{nm}$ における c 軸偏光の群屈折率 (1.86) である。

光学定数スペクトルから計算した厚み $250\ \mu\text{m}$ の試料の有効発生長スペクトルは、高周波数ほど小さくなる傾向となった。これは、コヒーレンス長の減少と吸収係数の増大による。

4.3.2 テラヘルツ電磁波発生

図 4.20(b) に $250\ \mu\text{m}$ 厚の PhMDA 結晶から発生したテラヘルツ電磁波の電場波形を示す。レーザーパワーは $30\ \text{mW}$ 、レーザーパルスの偏光および検出するテラヘルツ電磁波の偏光は c 軸に平行である。PhMDA から発生したテラヘルツ電磁波の最大振幅は、同じ光学配置で測定した $540\ \mu\text{m}$ 厚 ZnTe でのテラヘルツ電磁波の振幅の 0.3 倍であった。そのパワースペクトルを図 4.20(c) に示す。クロコ酸での結果と同様に、広帯域となっている。

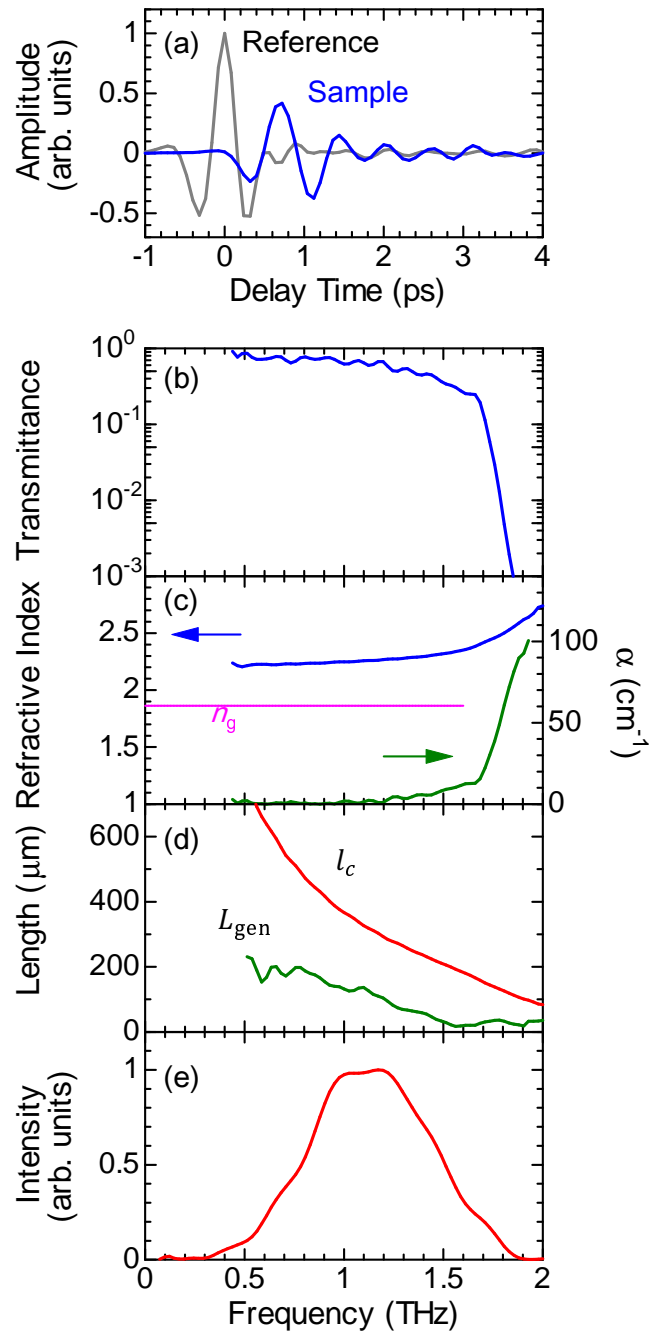


図 4.19 PhMDA 単結晶の THz 帯の光学スペクトル。(a)THz 時間領域分光の Reference 波形と Sample 波形。PhMDA 結晶の厚みは $250 \mu\text{m}$ 。 c 軸偏光。(b) 透過率スペクトル。(c) 屈折率と吸収係数。(d) コヒーレンス長、有効発生長。(e)PhMDA から発生したテラヘルツ電磁波のパワースペクトル。[62]

角度依存性 図 4.20(d) に PhMDA でのテラヘルツ電磁波発生のアジマス角依存性の測定結果を示す。本物質の二次の非線形光学テンソル $\chi^{(2)}$ は縮約した表示で、

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{32}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

である。図 4.20(a) に示した光学配置での X 軸偏光のテラヘルツ電場振幅のアジマス角 θ 依存性は、クロコン酸と同様に $\chi_{33}^{(2)}$ のみを考慮し計算すると、

$$E_{\parallel} \propto \epsilon_0 \chi_{33}^{(2)} I_0 \cos^3 \theta, \quad (4.10)$$

となる。ピーク振幅のアジマス角依存性の測定結果を式 (4.10) で最小二乗フィッティング解析した結果を実線で示す [図 4.20(d)]。測定値は理論線とよく一致した。また、PhMDA におけるテラヘルツ電磁波発生レーザーパワー依存性 [図 4.20(e)] は二次の非線形光学効果で予想される $E \propto I_0$ とよく一致した。すなわち、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構は二次の非線形光学効果である。発生したテラヘルツ電磁波のスペクトルが広帯域であることから、発生機構はクロコン酸と同様に光整流効果であると考えられる。

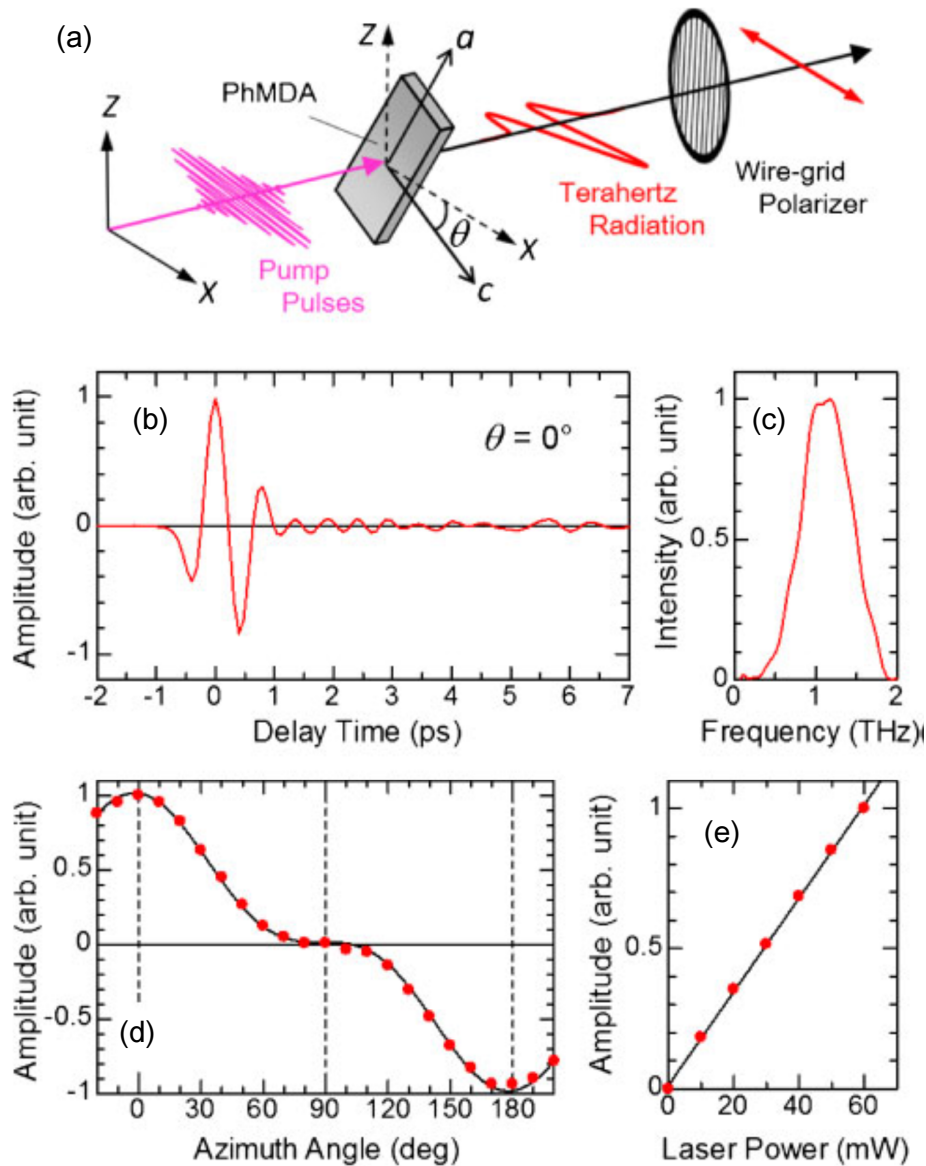


図 4.20 厚み $250\ \mu\text{m}$ の PhMDA 単結晶からのテラヘルツ電磁波発生。(a) 実験配置。(b) THz 電場波形。(c) パワースペクトル。(d) ac 面におけるテラヘルツ電磁波の電場振幅のアジマス角依存性。入射偏光と c 軸が平行になる角度を 0 度とした。赤丸が測定値、実線は式 (4.8) によるフィッティング結果。(e) テラヘルツ電磁波の振幅のレーザーパワー依存性。[62]

4.4 DCMBI

DCMBI (5,6-dichloro-2-methylbenzimidazole) は、MBI のベンゼン環の一部の水素を塩素に置換した物質である。DCMBI の結晶構造を図 4.21 に示す [65]。本物質の単結晶においては、分子が水素結合鎖を形成している。本物質における水素結合鎖の配列の特徴は、各水素結合鎖の方向がそろっていることである。これは、積層面間で水素結合鎖の角度が 90 度異なる MBI とは対照的である。

MBI においては全分子の分子骨格の面が平行であるが、DCMBI においては水素結合鎖内で隣接する分子間で 80 度傾いている [4.22(a)]。また、隣接する分子間では a 軸、 b 軸方向には反平行となっている [4.22(b),(c)]。式 (2.6) から予測されるように、入射光が a 軸または b 軸偏光である場合の非線形光学係数が小さくなりやすい結晶構造である。

DCMBI は、本研究で用いた波長 800 nm で透明であり、空気中においても安定である。単結晶は bc 面が広く、透明度も高い。室温においても、 $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の比較的大きな自発分極を室温においても有する [65]。本研究で用いた DCMBI 単結晶試料は、産業技術総合研究所の堀内 佐智雄 博士に提供していただいた。結晶の典型的な大きさは、 a 軸方向 200–500 μm 、 b 軸方向 1000 μm 、 c 軸方向 2000 μm である。単結晶試料における結晶軸方向の長さは、典型的には c 軸 $>$ b 軸 $>$ a 軸である。すなわち、本物質は bc 面が広い単結晶となることが多い。

分子構造や水素結合鎖の方向は MBI に近いが、結晶構造の対称性は、光整流効果によって高効率にテラヘルツ電磁波が発生するクロコン酸と同一である (点群 $mm2$)。したがって、DCMBI においてどのような発生機構でテラヘルツ電磁波が発生するかを調べれば、分子構造か結晶構造のどちらがより大きな寄与をしているかについての知見が得られると期待される。

本物質を対象とした実験はすべて室温で行った。

4.4.1 定常光学スペクトル

本節では、DCMBI で測定された定常光学スペクトルについて述べる。

可視光領域の定常光学スペクトル 図 4.23 に、室温における DCMBI の反射・透過分光の結果を示す。 bc 面を用いて測定を行った。図 4.23(a) は、厚み 150 μm の試料で測定した透過率 (T) スペクトルである。 $E \parallel c$ の偏光配置では 3.9 eV まで、 $E \parallel b$ では 3.8 eV まで透明であった。0.5–1.0 eV に観測された吸収ピークは、分子振動によるものであると考えられる。

図 4.23(b) に反射率 (R) スペクトルを示す。 $E \parallel b$ の偏光配置では、4.0 eV と 4.2 eV にピークが観測された。これは、分子内遷移に対応していると考えられる。一方、 $E \parallel c$ には 4.2 eV に微小な反射ピークが観測されたが、メインピークは 4.5 eV であった。反射率の最大値は $E \parallel b$ において ~ 0.2 、 $E \parallel c$ においては ~ 0.15 であり、本研究で対象としたクロコン酸や PhMDA などと比べると、小さかった。

b 偏光においてより低エネルギー側に反射ピークが観測されたことは、結晶内の分子の長手方向の配列と関連していることが考えられる。結晶構造においては、分子の

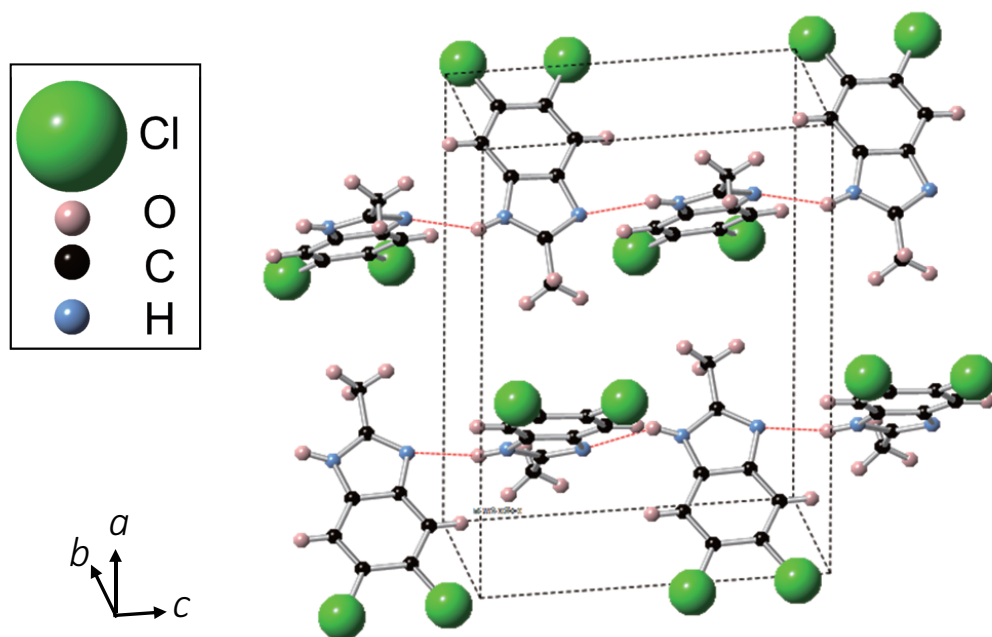


図 4.21 DCMBI の結晶構造。[65]

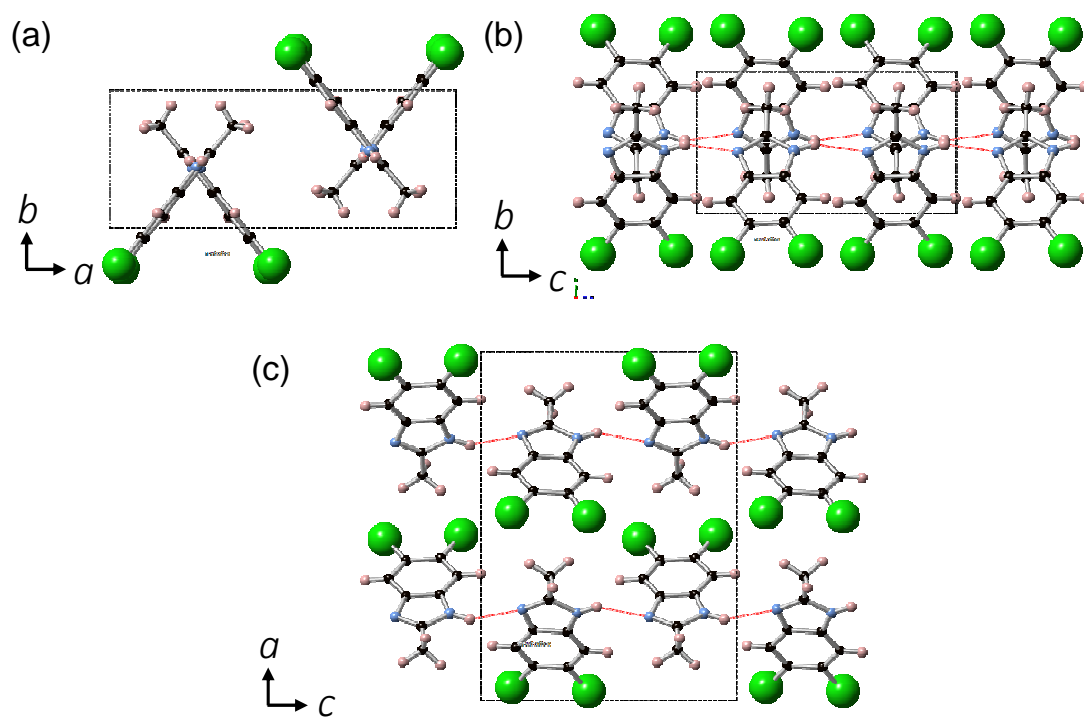


図 4.22 DCMBI の結晶構造の各面への投影図。(a) ab 面。(b) bc 面。(c) ac 面。[65]

長手方向が c 軸と直交しており、 b 軸とは 45 度程度の角度である。分子内の π - π^* 遷移は、 b 軸偏光で赤外活性な遷移よりも c 軸偏光で活性な遷移がより高エネルギー側に存在すると考えられる。これは定性的な議論であり、観測された反射ピークが実際にどのような分子内遷移に対応しているかについては、分子軌道計算などを行い検討する必要がある。

$E \parallel c$ の 0.4 eV の比較的にブロードなピークは、分子間水素結合の N-H 振動であると考えられる。その他、1 eV 以下に観測された吸収ピークは分子内振動の倍音であると考えられる。

図 4.23(c) は、最大エントロピー法を用いたクラマースクローニッヒ変換によって求めた屈折率スペクトルである。反射率スペクトルの 1.0–3.8 eV は透明領域であるため、Sellmeier の関係式によってフィッティング解析し、群屈折率スペクトルを求めることができる。Sellmeier の関係式から求められたパラメータは、 $E \parallel b$ で $S_0 = 6.30 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\lambda_0 = 184 \text{ nm}$ である。本物質の $E \parallel b$ における主な電子遷移の共鳴エネルギーは 6.7 eV となる。 $E \parallel c$ では、 $S_0 = 8.89 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\lambda_0 = 154 \text{ nm}$ である。これより電子遷移の共鳴エネルギーを求めると、8.1 eV となる。

それぞれの偏光配置の λ_0 , S_0 から、 $n_g = |n - \lambda(\frac{dn}{d\lambda})|$ の関係式によって求められた n_g を図 4.23(c) に示した。テラヘルツ電磁波発生の実験で用いたフェムト秒レーザーの光子エネルギー 1.55 eV では $E \parallel c$ で $n_g = 1.88$ 、 $E \parallel b$ で $n_g = 1.83$ である。式 (3.1) を用いて、反射率・透過率から吸収係数を求めた結果が図 4.23(d) である。本物質は、0.8 eV から 3.8 eV まで透明であった。すなわち、本研究で用いた Ti:sapphire パルスレーザーの波長 (800 nm) における吸収は無視できる。

THz 帯の定常光学スペクトル DCMBI の室温における THz 帯の光学スペクトル測定の方法とその実験結果について述べる。用いた試料の厚みは $397 \mu\text{m}$ である。銅製の薄板を用いた、 b 軸方向に $550 \mu\text{m}$ 、 c 軸方向に $770 \mu\text{m}$ のピンホールを作製し、試料ホルダーとした。試料なしで測定したテラヘルツ電場波形をリファレンスとし、試料を取り付けて測定した波形をサンプル波形として、THz 時間領域分光の解析を行った。実験結果を図 4.24 に示す。試料の厚み d は $397 \mu\text{m}$ である。図 4.24(a) が $E \parallel b$ のサンプル波形とリファレンス波形である。47 ps に観測された波形は、テラヘルツ電磁波発生に用いた 2mm 厚 ZnTe 結晶内でのポンプ光またはテラヘルツ電磁波の多重反射成分である。そこで、ZnTe 内で多重反射成分が入らない 0–44 ps でフーリエ変換し、THz 時間領域分光の解析を行った。リファレンス波形・サンプル波形のパワースペクトルを図 4.24(b) に示す。本物質は THz 帯で比較的に透明であるが、 30 cm^{-1} 、 42 cm^{-1} に吸収ピークが見られる。 25 cm^{-1} 以下で透過率が 1 を超えているが、これは、波長がアパーチャー径と近くなったために起こった異常透過の効果によると考えられる。 $E \parallel c$ での THz 時間領域分光の結果 [図 4.24(d)] においても $E \parallel b$ に匹敵する高い透過率となった。透過率スペクトル [図 4.24(f)] には、 68 cm^{-1} にピークがみられた。

THz 分光の解析結果で述べるように、本物質の THz 帯の屈折率は約 1.8 であるので、試料内での多重反射成分が $\Delta t = 2dn/c \sim 5 \text{ ps}$ で観測される。

THz 時間領域分光における周波数分解能 Δf は解析に用いる時間幅 T に反比例し、 $\Delta f = 1/T$ である。そのため、多重反射成分が解析に入らないよう $T = 5 \text{ ps}$ とすると

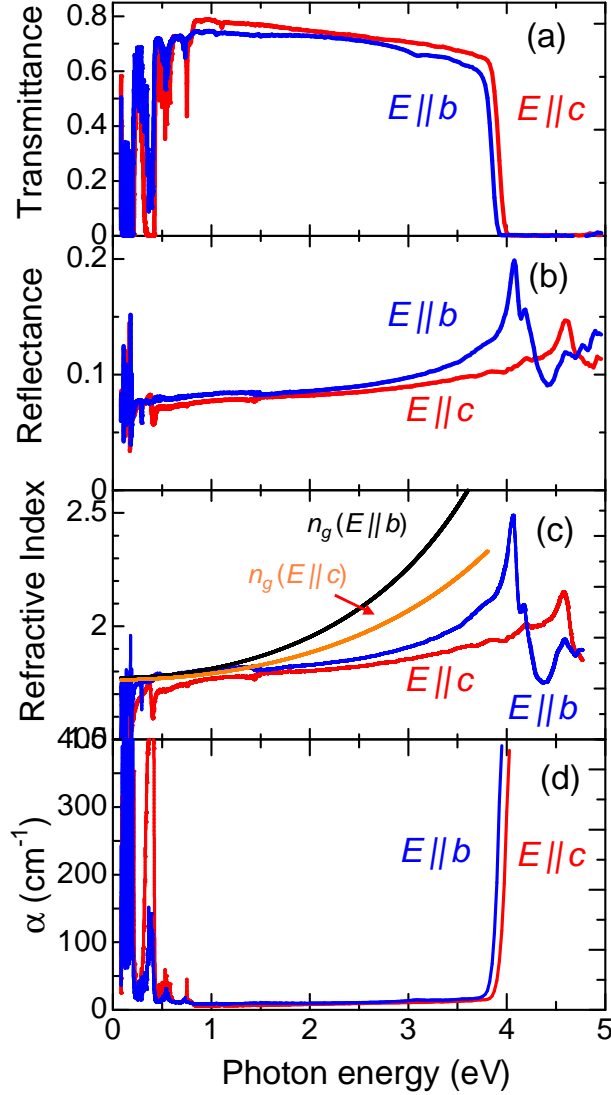


図 4.23 DCMBI の定常光学スペクトル。(a) 厚み 150 μm の結晶で測定された透過率スペクトル。(b) 反射率スペクトル。(c) 反射率スペクトルから最大エントロピー法をもちいたクラマース・クローニッヒ変換によって計算した屈折率スペクトル。(d) 吸収係数スペクトル。透過率・反射率から計算した。

波数分解能は 3.3 cm^{-1} と非常に悪くなってしまふ。そこで本研究では、 $T = 44 \text{ ps}$ とし、多重反射を考慮した時間領域分光の解析を行った。波数分解能は、 0.38 cm^{-1} である。

図 4.25 に THz 時間領域分光の解析結果を示す。誘電率のスペクトルにローレンツ振動子の和によるフィッティング解析を行った。誘電率 $\epsilon(\omega)$ の実部 $\epsilon_1(\omega)$ 、虚部 $\epsilon_2(\omega)$ はそれぞれ、 N のローレンツ振動子の和によって与えられる：

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^N \left[\frac{f_i \omega_i^2 (\omega_i^2 - \omega^2)}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \right], \quad (4.11)$$

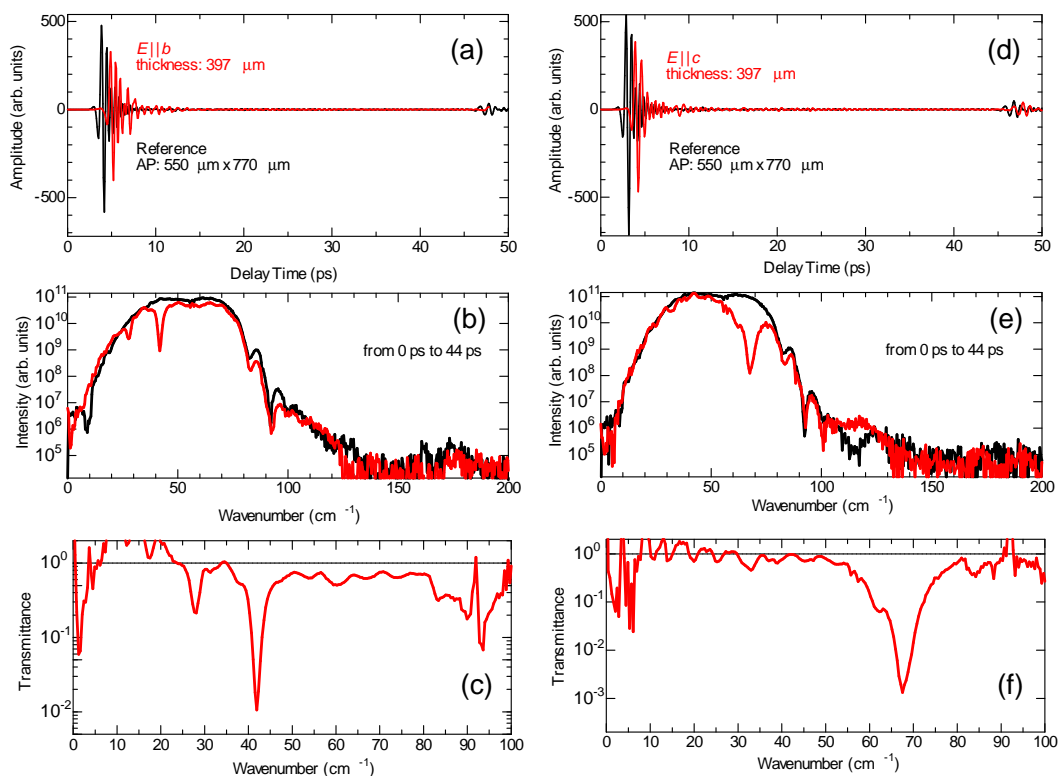


図 4.24 DCMBI の THz 時間領域分光の結果。(a) $E \parallel b$ での Reference, Sample 時間波形。(b) 時間波形の 0ps–44ps をフーリエ変換して得られたパワースペクトル。(c) 透過率スペクトル。(d) $E \parallel c$ での時間波形。(e) パワースペクトル。(f) 透過率スペクトル。

$$\epsilon_2(\omega) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{f_i \omega_i^2 \gamma_i \omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \right], \quad (4.12)$$

ここで、 ϵ_∞ , γ_i , ω_i , f_i はそれぞれ、高周波数極限での誘電率、減衰定数、共鳴周波数、振動子強度である。

図 4.25 中の実線はローレンツフィッティングの結果である。 $E \parallel b$ においては、 ϵ_1 スペクトルは 60 cm^{-1} 以上で右肩上がりとなっており、高周波数に振動子強度の大きいピークが存在することが考えられる。そのため、誘電率の実部と虚部を同時にフィッティング解析することは困難であった。高周波数のモードの寄与は ϵ_1 より ϵ_2 の方が小さいと考えられるため、 $E \parallel b$ においては、 ϵ_2 のみでフィッティング解析を行った。解析の結果、 ϵ_2 のスペクトルはよくフィッティングされた。

$E \parallel c$ においては、 ϵ_1 と ϵ_2 双方を考慮しフィッティング解析を行った。いずれの偏光配置においてもローレンツ共鳴によってよくフィッティングされており、この周波数帯に観測された吸収ピークは分子間振動モードや分子内振動モードであると考えられる。図 4.25 で求めたローレンツフィッティングのフィッティングパラメータを表 4.2 に示す。

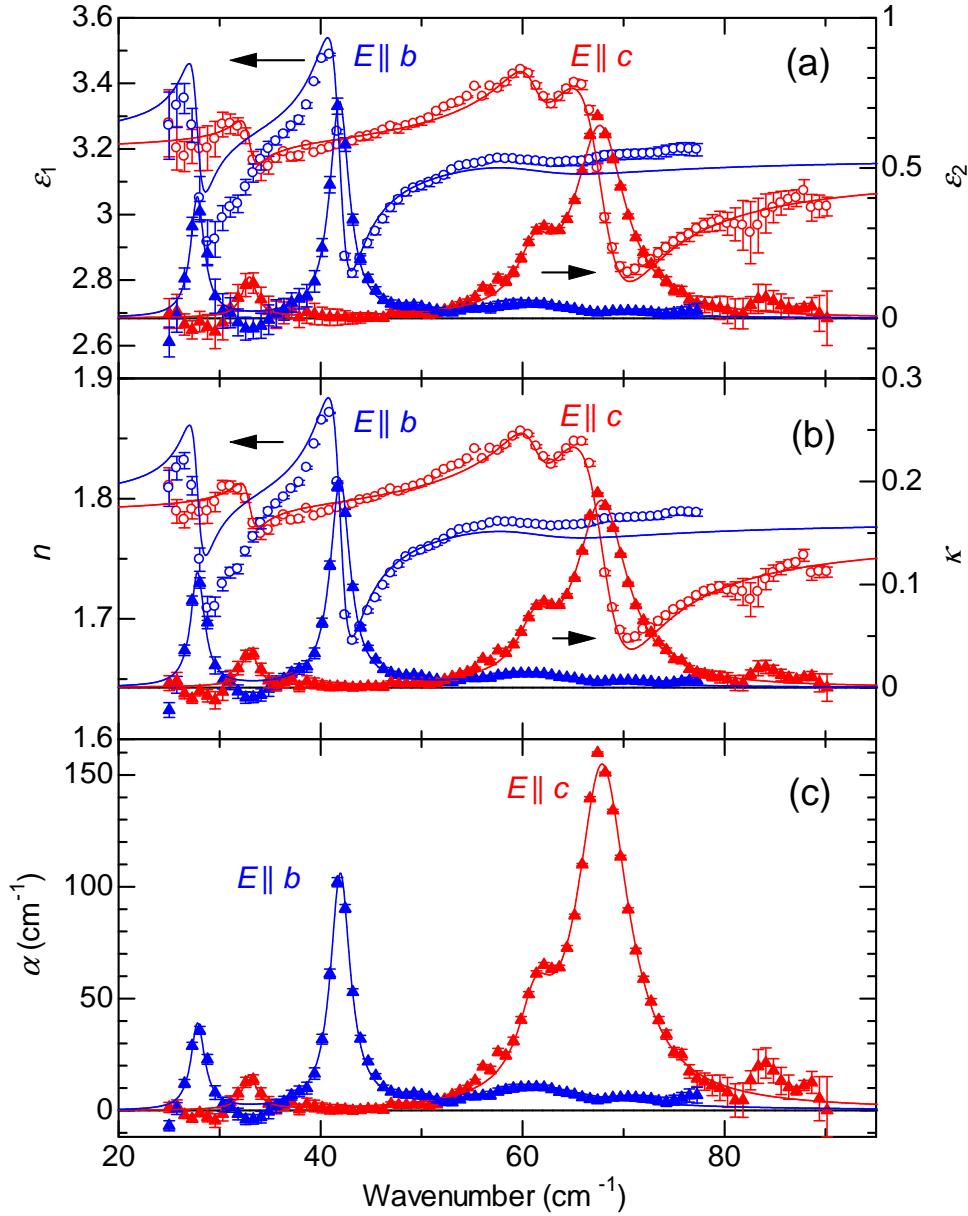


図 4.25 DCMBI の THz 時間領域分光の解析結果。(a) 誘電率の実部 ϵ_1 , 虚部 ϵ_2 スペクトル。(b) 屈折率 n と消衰係数 κ のスペクトル。(c) 吸収係数 α スペクトル。実線は、ローレンツ共鳴によるフィッティング解析結果である。

Raman スペクトル DCMBI の結晶対称性は点群 $mm2$ に属する。 $mm2$ の対称性においては、Raman 活性振動の Raman テンソルは、以下ようになる。ここで、 a , b , c 軸をそれぞれ x , y , z 軸に対応させる。

$$A_1(z) : \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, \quad A_2 : \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

表 4.2 THz 時間領域分光の結果のローレンツフィッティングのフィッティングパラメーター。
 $E \parallel b$ では $\epsilon_\infty = 3.17$ 、 $E \parallel c$ では $\epsilon_\infty = 3.16$ である。

Configuration	No	$\omega_i/2\pi$ (THz)	$\omega_i/2\pi$ (cm^{-1})	γ_i (cm^{-1})	f_i
$E \parallel b$	1	0.834	27.8	1.64	0.0235
	2	1.256	41.9	2.35	0.0402
	3	1.841	61.4	14.4	0.0105
$E \parallel c$	4	0.989	33.0	4.19	0.0173
	5	1.833	61.1	4.93	0.0152
	6	2.033	67.8	5.89	0.0544

$$B_1(x) : \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B_2(y) : \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

となる。

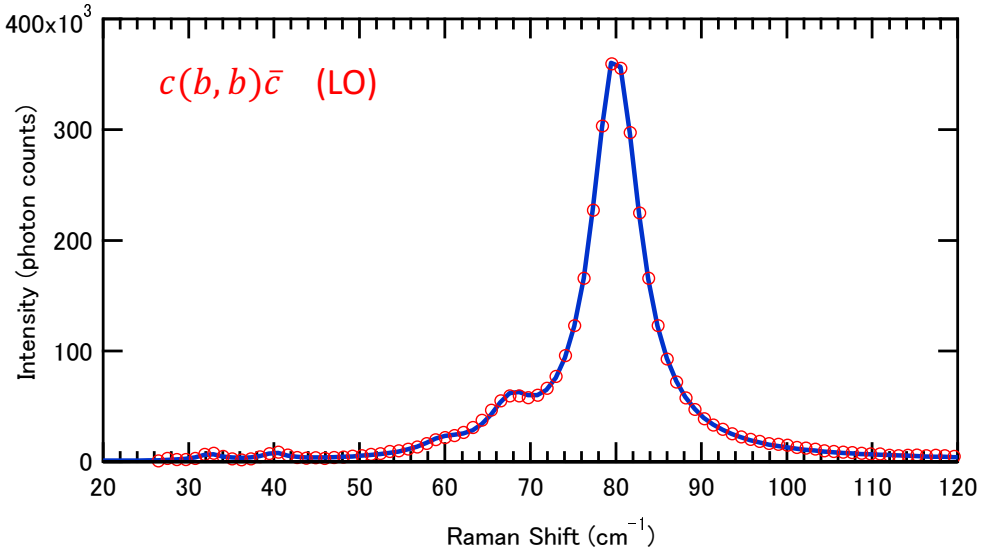


図 4.26 DCMBI の $c(b, b)\bar{c}$ 偏光配置における Raman スペクトルのフィッティング解析結果。

Raman 散乱断面積の絶対値を求めるためには、ダイヤモンドの 1332 cm^{-1} のモードのピークの強度との比較をおこなった [66, 67]。これは、Raman 散乱断面積を求めるために広く採用されている方法である。ダイヤモンドの 1332 cm^{-1} ピークは、(001) 面での直交偏光配置 $z(xy)\bar{z}$ で測定した。この配置では、Raman テンソル成分 a を観測できる。He-Ne レーザーの励起では、ブリルアン散乱との比較から、 $a = 4.4 \pm 0.3 \text{ \AA}^2$ (レーザー波長 514nm) であると評価されている [68]。一方、 $a = 3.0 \text{ \AA}^2$ であるという評価結果もある [66]。 a の符号は負である [67]。共鳴 Raman 散乱の測定から、この違いに関して詳細に議論した論文がある [69]。本研究では、 $a = 4.0 \text{ \AA}^2$ とし、Raman 散乱断面積を計算した。

表 4.3 THz 時間領域分光および Raman 散乱分光から得られた、DCMBI の THz 帯の $A_1(z)$ モードの双極子モーメント・Raman テンソルと半値幅 γ 。 $\omega_i/2\pi$: 中心周波数。 μ_i : 双極子モーメント。 $R_{i,bb}$: Raman テンソルの $E_i \parallel E_s \parallel b$ の偏光配置での成分。

$\omega_i/2\pi$ (cm ⁻¹)	$\gamma_i/2\pi$ (cm ⁻¹)	μ_i (Å)	$R_{i,bb}$ (Å ²)
32.5	3.27	0.004	0.034
40.0	3.00	0.000	0.038
59.8	6.28	0.007	0.092
67.7	6.00	0.166	0.180
80.0	6.76	0.000	0.677

また、回折格子や CCD の応答関数の波数依存性を考慮し、標準光源を用いて感度補正を行った。標準光源からの光を光ファイバーによって対物レンズの焦点位置に導入し、スペクトルの測定を行った。得られたスペクトルを標準光源のスペクトルによって補正し、Raman 散乱分光装置の応答関数を求めた。試料の Raman スペクトルは 20–2000 cm⁻¹ を測定し、ダイヤモンドの 1332 cm⁻¹ ピークとの強度を比較し、Raman 散乱断面積を求めた。

単位長さ、単位空間角あたりの Raman 散乱効率、下記の式で与えられる [40]。

$$S_R = \frac{2\hbar\omega_s^4 N^2}{\rho c^4 \omega_v} (n_0 + 1) \sum_j |e_s \cdot R_j \cdot e_i| \quad (4.15)$$

ここで、 n_0 は Bose-Einstein ファクター、 ρ は密度、 c は真空中の光速、 N は単位体積あたりのプリミティブセルの数、 ω_s は散乱光の周波数、 ω_v はフォノンの周波数、 e_s は散乱光の偏光ベクトル、 e_i は入射光の偏光ベクトル、 R_j はその振動モードの Raman テンソルである。微分散乱断面積は、 S_R と原子あたりの体積をかけることによって得られる。本研究では、いずれの偏光配置においても観測された白色光ノイズをそれぞれのスペクトルから差し引いて解析を行った。ダイヤモンドの格子定数 $a_d = 3.56$ Å、単位格子あたりの原子数 $Z_d = 8$ 、密度 $\rho_d = 3.51$ kg/m³、633nm での屈折率 $n_d = 2.41$ 、Raman 散乱断面積 $a = 3.0$ Å² として計算した。また、DCMBI は、格子定数 $a_s = 14.238$ Å、 $b_s = 5.6866$ Å、 $c_s = 10.398$ Å、単位格子あたりの分子数 $Z_d = 4$ 、密度 $\rho_s = 1.586$ kg/m³ [65]、633 nm での屈折率 $n = 1.7$ である。試料表面でのレーザー光・散乱光の反射ロスを考慮した Raman 散乱光の強度スペクトルは、

$$I_{\text{Raman}} = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \left[1 - \left(\frac{1-n}{1+n} \right)^2 \right]^2 \frac{2\hbar\omega_s^4 N^2}{\rho c^4 \omega_v} \sum_i^m \frac{R_i^2 \gamma_i \omega}{(\omega_i^2 - \omega^2) + \gamma_i^2 \omega^2} \quad (4.16)$$

となる。これを用いて、DCMBI の Raman スペクトルをフィッティングした結果を図 4.26 に示す。

本物質の bc 面においては、 $a(c, c)\bar{a}$ の偏光配置で $A_1(z)$ モードの TO フォノンが観測される。一方、 ab 面においては、 $c(b, b)\bar{c}$ の偏光配置で $A_1(z)$ (LO) が観測される。一般に LO フォノンと TO フォノンの Raman 散乱スペクトルは異なるため、TO フォノンが観測される偏光配置から LO フォノンの Raman 散乱断面積を議論することはできない。

4.4.2 テラヘルツ電磁波発生

電場波形とパワースペクトル 室温において、DCMBI 単結晶から放射したテラヘルツ電磁波の電場波形とそのパワースペクトルを図 4.27 に示す。DCMBI で最も広い面となる bc 面では、入射光が b 軸または c 軸偏光のときに、 c 軸偏光のテラヘルツ電磁波が発生すると期待される。図 4.27(a) は、 $E_{\text{opt}} \parallel c$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ の偏光配置で観測された THz 電場波形である。最大振幅は、500 μm 厚 (110) 面 ZnTe の 1/50 であった。シングルサイクルパルスの後には、2 ps 周期の振動構造が観測された。 b 軸偏光入射においては、周期 1 ps、減衰時間 2 ps 程度の減衰振動が観測された [図 4.27(b)]。

観測された THz 電場波形のパワースペクトルを図 4.27(c) に示す。いずれの偏光配置においても、狭帯域のテラヘルツ電磁波が発生している。 $E_{\text{opt}} \parallel c$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ における 1.0 THz のピークが電場波形に見られた 1 ps の振動構造に由来する。1.3-4 THz にブロードなピークは、0ps でのシングルサイクルパルスが主な起源である。 $E_{\text{opt}} \parallel b$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ では、1.0 THz, 2.0 THz に半値全幅 0.2 THz 程度のピークが存在する。

図 4.27(d) はパワースペクトルの対数表示である。ZnTe のスペクトルで 3 THz 以上が急激に減少しているのは、この帯域に存在する吸収ピークによるテラヘルツ電磁波の再吸収 [70] による。 $E_{\text{opt}} \parallel c$ においては、パワースペクトルは 4.0 THz までノイズレベル ($|E_{\text{THz}}|^2 \sim 10^{-4}$) 以上であった。これは、DCMBI が 3-5 THz 帯で高い透明性を有していることを示唆する。1.2 THz のディップ構造は、1.0 THz の瞬間誘導 Raman 散乱による狭帯域成分と光整流効果による広帯域成分の干渉によると考えられる。 $E_{\text{opt}} \parallel b$ のパワースペクトル (青線) では、2.0 THz 以上で急減に減少し、2.8 THz で本測定ノイズレベル ($|E_{\text{THz}}|^2 \sim 10^{-4}$) 以下となった。これは、この偏光配置におけるテラヘルツ電磁波の発生が、2.0 THz の狭帯域の発生であることを示している。なお、ZnTe のパワースペクトルのノイズレベルが $|E_{\text{THz}}|^2 \sim 10^{-6}$ となっているのは、パワースペクトルを 1/250 倍して示していることによる。

定常光学スペクトルとの比較 図 4.28 は、DCMBI における定常光学スペクトル・Raman 散乱スペクトル・THz 放射スペクトルを比較したものである。 $E_{\text{opt}} \parallel c$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ の THz 放射スペクトル [図 4.28(d) の赤線] には、33 cm^{-1} にピークがある。この光学配置に関連するのは、定常光学スペクトルの赤線 ($E \parallel c$)、Raman 散乱スペクトルの $a(cc)\bar{a}$ であり、これらのスペクトルには 33 cm^{-1} にピークがある。 $a(cc)\bar{a}$ において観測されているモードは TO フォノンであり、単純な比較はできないが、LO フォノンが観測される偏光配置においてもこの周波数にピークが見られると考えられる。 $a(cc)\bar{a}$ の Raman スペクトルの 40 cm^{-1} 以上にはピークがほぼなかった。61.1 cm^{-1} 、67.8 cm^{-1} のモードは c 軸偏光で赤外活性であるが、Raman 散乱断面積が小さいために、テラヘルツ電磁波発生への寄与が小さいと考えられる。

一方、 $E_{\text{opt}} \parallel b$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ のテラヘルツ電磁波発生に関連したスペクトルは、定常光学スペクトルの赤線 ($E \parallel c$)、Raman 散乱スペクトルの $c(b,b)\bar{c}$ (青線) である。赤外・Raman スペクトルどちらにおいても、33 cm^{-1} と 68 cm^{-1} にピークが見られる。80 cm^{-1} のモードは Raman 散乱は強いものの、赤外スペクトルには観測されなかった。このモードは、瞬間誘導 Raman 散乱によって駆動されても、赤外活性度が低いために電気双極子放射が非常に弱いと考えられる。

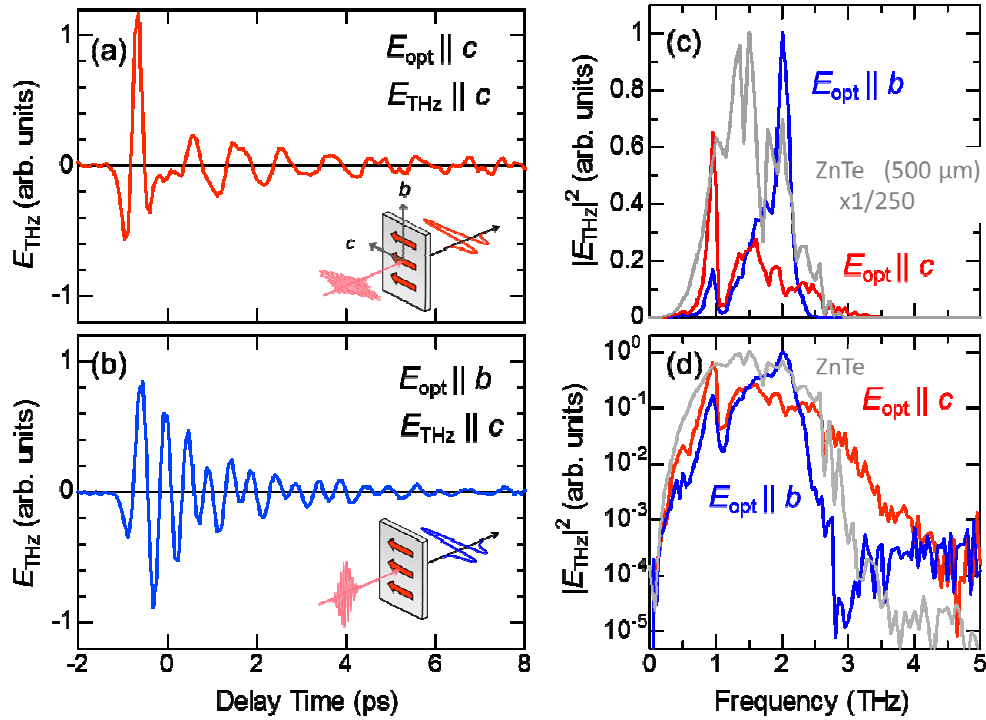


図 4.27 DCMBI 単結晶から放射したテラヘルツ電磁波の電場波形とそのパワースペクトル。(a) $E_{\text{opt}} \parallel c$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ で観測された THz 電場波形。結晶厚みは 150 μm 、照射レーザーパワーは 50mW、本試料においては THz 放射イメージングを行い、放射強度の高い点で測定を行った (図 5.19(a) に THz 放射イメージングの結果を示す)。試料の厚みは 150 μm である。(b) 同照射位置で $E_{\text{opt}} \parallel b$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ で観測された THz 電場波形。(c) 発生したテラヘルツ電磁波のパワースペクトル。同実験配置で測定した 500 μm 厚 ZnTe からテラヘルツ電磁波のパワースペクトルを規格化 (1/250 倍) して示した。(d) パワースペクトルの対数表示。

このように、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生は赤外かつ Raman 活性な光学フォノンに共鳴して狭帯域となっており、瞬間誘導 Raman 散乱が発生機構であることが考えられる。これを議論するために、ISRS によるテラヘルツ電磁波発生理論と実験結果を比較した結果を図 4.29 に示す。 n と κ は、スペクトルをローレンツ共鳴によってフィッティング解析した結果 [表 (4.3)] から計算した。Raman 散乱断面積 a_i は、Raman 散乱スペクトルのフィッティング解析の結果を用いた。テラヘルツ電磁波発生に寄与する LO フォノンが観測されるのは、 $c(b, b)\bar{c}$ の Raman スペクトルである。しかし、後方散乱配置で行った Raman 散乱分光からは、 $E_{\text{opt}} \parallel c$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ のテラヘルツ電磁波発生に対応するスペクトルを求めることはできなかった。そこで、ここでは $E_{\text{opt}} \parallel b$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ の偏光配置におけるテラヘルツ電磁波発生と瞬間誘導 Raman 散乱過程の関連を議論する。この周波数帯域で一定であるような光整流効果の $\chi^{(2)}$ は、ゼロとした。また、パルス幅は、オートコリレーターでの測定値 $\tau = 67$ fs を用いた。

図 4.29 に、ISRS によるテラヘルツ電磁波発生シミュレーション結果を示す。図 4.29(a) に示すように、30 cm^{-1} 以下および 90 cm^{-1} 以上における屈折率は外挿値を用いた。図 4.29(d) が理論式から求められる $|\chi_{ijk}^{(2), \text{ISRS}}|$ スペクトルである。Raman ス

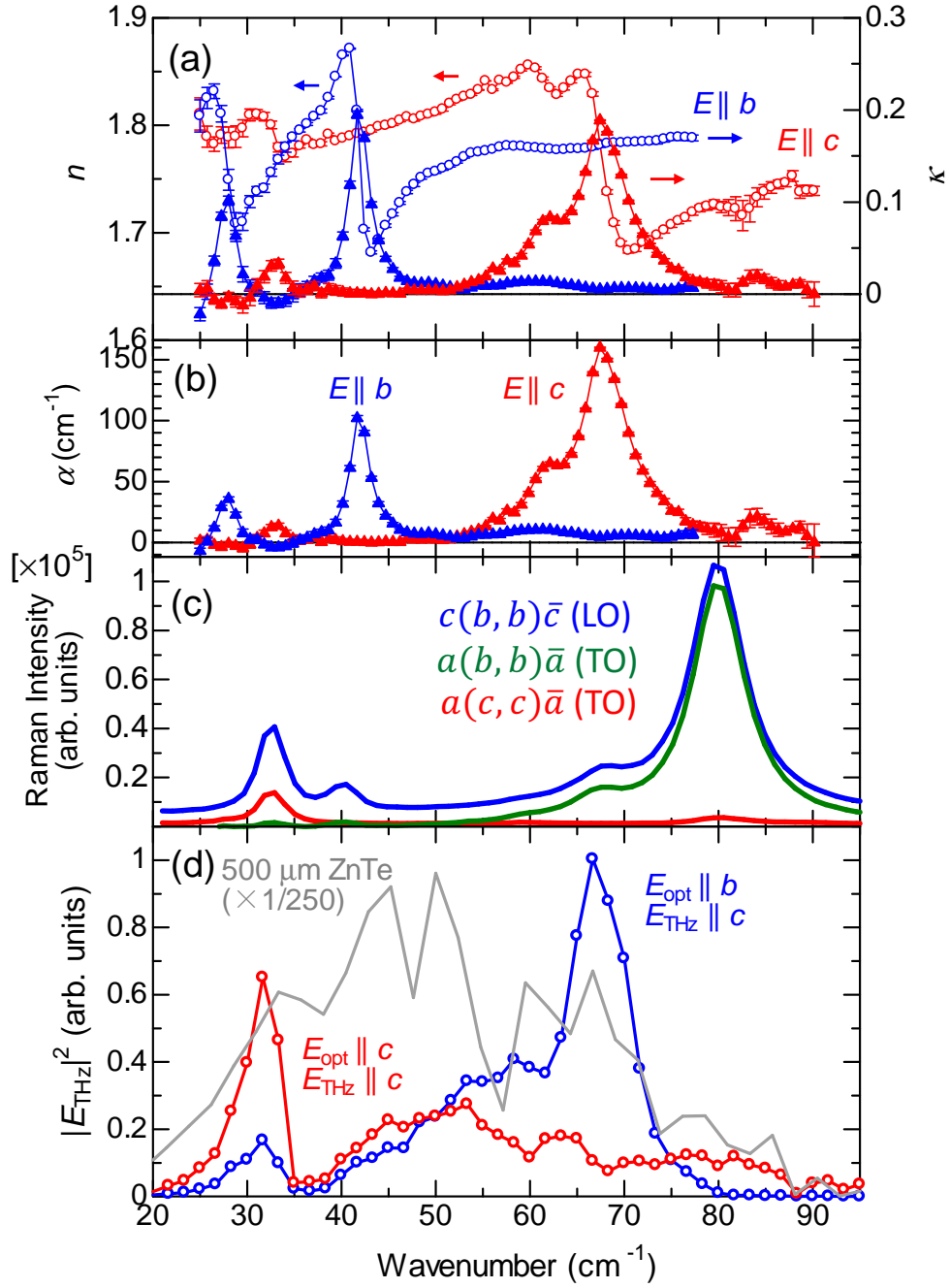


図 4.28 DCMBI の THz 帯の光学スペクトル。(a)THz 時間領域分光から得られた屈折率 n と消衰係数 κ のスペクトル。(b) 吸収係数 α スペクトル。(c)Raman 分光。 A_2 モードを観測する偏光配置。(d)THz 放射スペクトルと同じ実験条件で測定した 500 μm 厚 ZnTe のスペクトル。

ペクトルと IR スペクトルのピークに共鳴して $|\chi_{ijk}^{(2),\text{ISRS}}|$ にピークが見られる。有効発生長 L_{gen} は、フォノンの共鳴位置で減少しており、最小値は $90 \mu\text{m}$ であった。シミュレーションで得られたパワースペクトルは、実験結果と同様、Raman かつ IR 活性なピークに共鳴して増大している。

計算によって得られたスペクトルを逆フーリエ変換して得られた THz 電場波形を図 4.29(g) に示す。ここで、時間オフセットは任意である。シミュレーションは実験結果をよく再現しており、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構は ISRS によると考えられる。

偏光依存性 本節では、DCMBI におけるテラヘルツ電磁波発生の入射偏光依存性の測定結果から、発生機構について議論する。DCMBI 結晶は点群 $mm2$ に属する。したがって、二次の非線形光学テンソル $\chi^{(2)}$ は縮約した表示で、

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{32}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.17)$$

となる。試料の bc 面に垂直入射でレーザー光を照射し、入射偏光を回転させる配置におけるテラヘルツ電磁波発生の偏光依存性は、入射波の電場が

$$\mathbf{E}_0 = E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (4.18)$$

とあらわされるので、

$$\mathbf{P}_{\text{NL}} = \begin{pmatrix} P_a \\ P_b \\ P_c \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{32}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_a^2 \\ E_b^2 \\ E_c^2 \\ 2E_bE_c \\ 2E_cE_a \\ 2E_aE_b \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

より、

$$\mathbf{P}_{\text{NL}} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 2d_{32}E_0^2 \sin \theta \cos \theta \\ d_{32}E_0^2 \sin^2 \theta + d_{33}E_0^2 \cos^2 \theta \end{pmatrix}. \quad (4.20)$$

となる。

DCMBI におけるテラヘルツ電磁波発生の偏光依存性の測定結果では、 c 軸偏光で発生するテラヘルツ電磁波の角度依存性は式 (4.21) によってよくフィッティングされた。

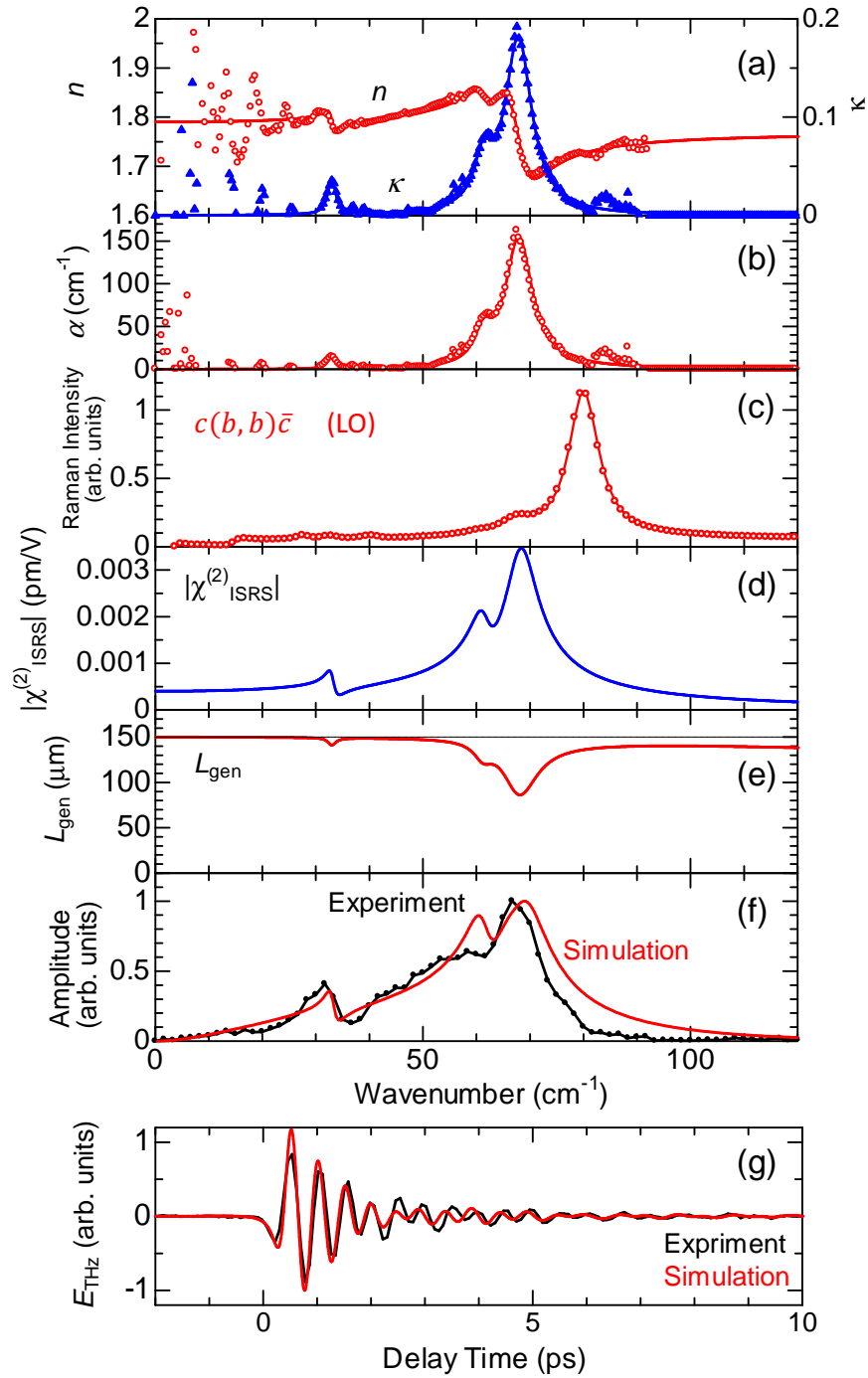


図 4.29 DCMBI における光学スペクトル解析とテラヘルツ電磁波発生シミュレーション。(a) $E \parallel c$ の複素屈折率スペクトル。(b) 吸収係数スペクトル。(c) Raman 散乱スペクトル。(d) $|\chi_{\text{ISRS}}^{(2)}|$ のスペクトル。ここで、 $\chi_{\text{OR}}^{(2)} = 0$ としている。(e) 有効発生長スペクトル。(f) テラヘルツ電磁波のパワースペクトル。黒線が実験値。赤線がシミュレーション。(g) $\chi_{\text{ISRS}}^{(2)}$ スペクトルから求めた THz 電場波形。

しかし、 b 軸偏光成分の強度の θ 依存性は $\sin^2 \theta \cos^2 \theta$ となることが式 (4.21) から予想されるものの非常に弱く、ノイズレベル程度であった。これは、入射光に対する複屈折によってコヒーレンス長が短くなっているためであると考えられる。

入射光の複屈折がコヒーレンス長に与える影響を定量的に議論する。式 (4.19) は、

$$P_{\text{NL}} = \begin{pmatrix} P_a \\ P_b \\ P_c \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 2d_{31}E_a^*E_c \\ 2d_{32}E_b^*E_c \\ d_{31}E_a^*E_a + d_{32}E_b^*E_b + d_{33}E_c^*E_c \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

とかける。 P_b は、 $P_b \propto E_b^*E_c \propto \exp(2\pi i(n_b - n_c)/\lambda_{\text{opt}})$ となる。すなわち、 b 軸偏光の非線形分極は E_b と E_c の積から発生するために、結晶内で位相が変化する可能性があり、複屈折が存在する場合には、これにより各深さで発生するテラヘルツ電磁波の位相は変化する。一方、 P_c は各偏光成分の二乗から発生するため、ポンプ光の波長における複屈折の影響を受けず、非線形分極の位相は一定である。

波長 800 nm においては、セルマイヤーフィッティングの結果から計算すると、 c 軸偏光は $n_c = 1.786$ 、 b 軸偏光は $n_b = 1.805$ である。したがって、波長 800 nm において $\Delta n = n_b - n_c = 0.019$ である。式 (4.21) において、非線形分極に対する複屈折の効果も考慮し、ポンプ光に対する複屈折からのコヒーレンス長 $l_{\text{birefringence}}$ を、それぞれの位置で発生する非線形分極の位相が π ずれるまでの長さとして定義すると、

$$l_{\text{birefringence}} = \frac{\lambda_{\text{opt}}}{2\Delta n} \quad (4.22)$$

となる。 P_b における $l_{\text{birefringence}}$ は、ポンプ光の波長 $\lambda = 800\text{nm}$ であるので、 $l_{\text{birefringence}} = \frac{\lambda}{n_c - n_b} \sim 40\mu\text{m}$ であり、結晶の厚み $d = 190\text{m}$ に比べ非常に短い。そのため、結晶内で発生した b 偏光のテラヘルツ電磁波は、様々な深さで発生したテラヘルツ電磁波が干渉し弱めあう。なお、ポンプ光の群屈折率とテラヘルツ帯の屈折率から計算されるコヒーレンス長 l_c は、 $E_{\text{opt}} \parallel c$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ の配置においては 1 THz で 3.0mm であり、 $E_{\text{opt}} \parallel b$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ の配置においては 1 THz で 1.5mm である。つまり、 $E_{\text{opt}} \parallel b$ におけるテラヘルツ電磁波の振幅は、 l_c ではなく $l_{\text{birefringence}}$ によって決まっており、 $l_{\text{birefringence}}$ の短さに起因し結晶内で発生した成分が干渉する。

$E_{\text{opt}} \parallel b$ での有効発生長が $l_{\text{birefringence}}$ であるとし、 $E_{\text{opt}} \parallel c$ での有効発生長が d であるとする。と、 b 軸偏光のテラヘルツ電磁波の振幅 $E_{b,\text{THz}}$ は $E_{b,\text{THz}} \sim 2d_{32}E_bE_cl_{\text{birefringence}}$ となる。簡単のため、 $d_{33} = 0$ とすると、 c 軸偏光のテラヘルツ電磁波の振幅 $E_{c,\text{THz}}$ は $E_{c,\text{THz}} \sim d_{32}E_b^2d$ となる。さらに、45 度偏光入射 ($E_b = E_c$) とすると、 $E_{b,\text{THz}}/E_{c,\text{THz}} \sim l_{\text{birefringence}}/d \sim 0.2$ となる。強度は振幅の二乗であり、式 (4.21) における P_b からの放射されるテラヘルツ電磁波の強度への寄与は非常にちいさくなる。そのために、DCMBI におけるテラヘルツ電磁波発生の偏光依存性においては、 b 軸偏光のテラヘルツ電磁波が観測されなかったと考えられる。

図 4.30 に、DCMBI におけるテラヘルツ電磁波発生の入射偏光依存性を示す。レーザーパワーは 10 mW とし、ワイヤーグリッド偏光子 2 つを用いた偏光解析法によって $E_{\text{THz}} \parallel b$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ の強度の入射偏光依存性を計算しプロットした。式 (4.21) より、 $E_{\text{THz}} \parallel c$ の強度 I_c の θ 依存性は、

$$I_c = (d_{32} \sin^2 \theta + d_{33} \cos^2 \theta)^2 \quad (4.23)$$

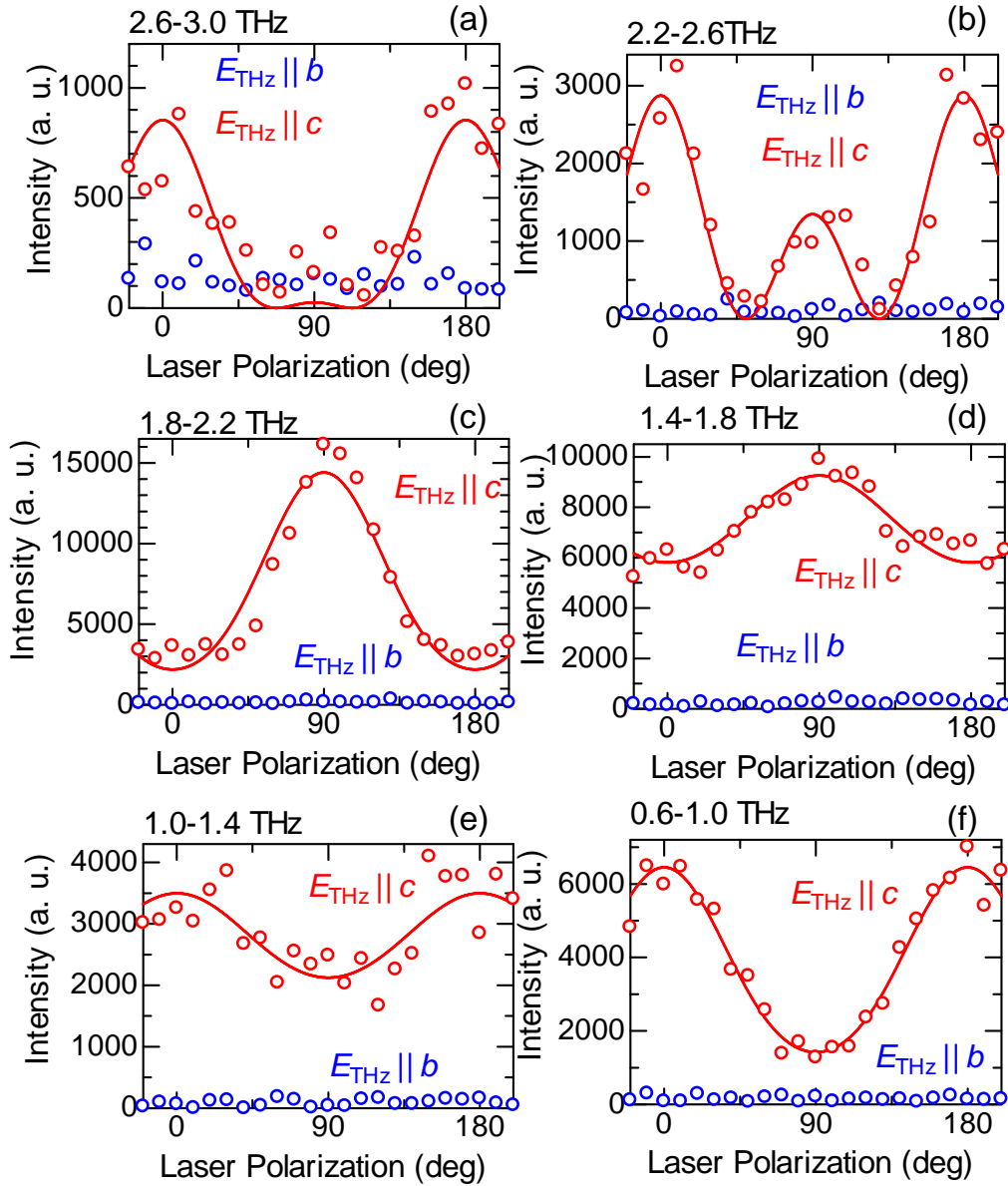


図 4.30 DCMBI におけるテラヘルツ電磁波発生の入射偏光依存性。0 度が $E_{\text{opt}} \parallel c$ に対応。それぞれの波形からパワースペクトルを計算し、オフセットを差し引いた上で図中の周波数域での強度の平均値を計算した。(a) 2.6–3.0 THz。(b) 2.2–2.6 THz。(c) 1.8–2.2 THz。(d) 1.4–1.8 THz, (e) 1.0–1.4 THz。(f) 0.6–1.0 THz。実線は、式 (4.23) によるフィッティングカーブである。

となる。図 4.30 の赤実線は、式 (4.23) により最小二乗フィッティングを行った結果である。いずれの周波数帯においても実験結果をよくフィッティングできており、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構が非線形光学効果であるといえる。ただし、入射偏光依存性には周波数依存性がみられた。2.6–3.0 THz では c 軸偏光入射で強度が大きい、1.8–2.2 THz では b 軸偏光入射が 4 倍の強度となった。このようなテラヘルツ電磁波発生の偏光依存性が周波数によって大きく変化する現象は、クロコン酸では観測されておらず、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構に特徴的な現象であると考えられる。

偏光依存性のフィッティング解析から求めた d_{33}/d_{23} の周波数依存性を図 4.31 に示す。ただし、符号には任意性がある。1 THz 以下では d_{33} が 2 倍程度となっているが、高周波数ほど d_{23} が増大し、2.0 THz において $d_{33}/d_{23} \sim 0$ となる。これは、 $E_{\text{opt}} \parallel b$, $E_{\text{THz}} \parallel c$ のパワースペクトルに観測されたピーク構造に起因する。2.5 THz 以上で負へ変化しているが、これは d_{23} の符号の変化によると考えられる。

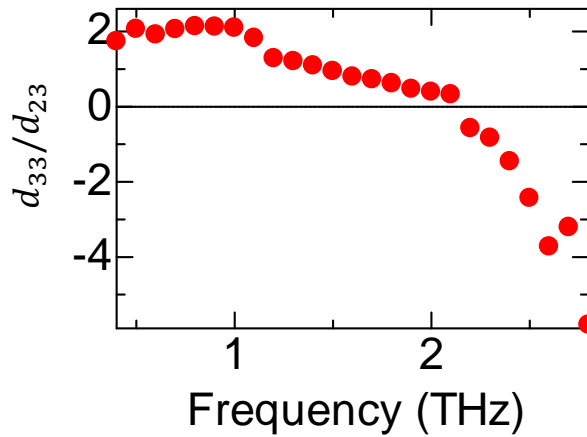


図 4.31 DCMBI におけるテラヘルツ電磁波発生の入射偏光依存性から求めた、 d_{33}/d_{23} の周波数依存性。

レーザーパワー依存性 可変 ND フィルターを用いて入射レーザーパワー I_0 を制御して測定した、テラヘルツ電磁波の振幅 $|E_{\text{THz}}|$ のレーザーパワー依存性を図 4.32 に示す。ここで、 $|E_{\text{THz}}|$ はパワースペクトルをある周波数域で積分し、積分値の 1/2 乗から計算した。0.9–1.1 THz, 1.9–2.1 THz, 2.9–3.1 THz いずれの周波数域においても、 $|E_{\text{THz}}|$ は、 $|E_{\text{THz}}| = \alpha I_0$ (α は比例定数) によってよくフィッティングされた。二次の非線形光学効果（光整流効果）では、 $|E_{\text{THz}}| \propto I_0$ となる。また、式 (2.14) から予想されるように、ISRS を発生機構とする場合においても $|E_{\text{THz}}| \propto I_0$ と考えられる。DCMBI では波長 800 nm は透明領域に位置しており、テラヘルツ電磁波の発生機構が光整流効果または ISRS であるといえる。

発生機構について 本物質においては、フォノン周波数に共鳴した狭帯域のテラヘルツ電磁波発生が観測された。すなわち、発生機構は ISRS であると考えられる。ISRS

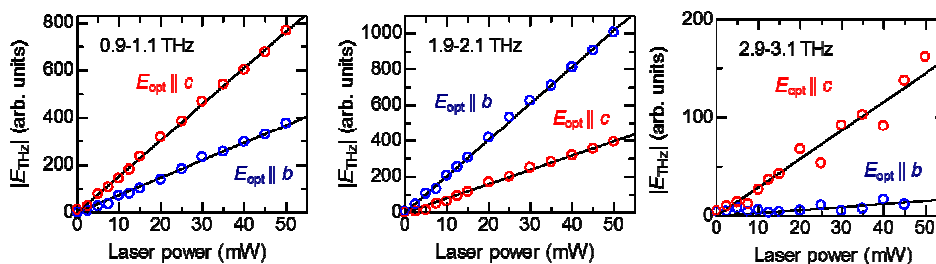


図 4.32 DCMBI におけるテラヘルツ電磁波発生へのレーザーパワー依存性。パワースペクトルのその帯域での積分値の $1/2$ 乗をプロットした。(a) 0.9–1.1 THz, (b) 1.9–2.1 THz, (c) 2.9–3.1 THz。赤線が $E_{\text{opt}} \parallel c$, 青線が $E_{\text{opt}} \parallel b$ である。実線は、 $E_{\text{THz}} \propto I_0$ によるフィッティング線。

過程が顕在化した理由は、(1) 分子性結晶に特有の分子間モードが THz 帯に存在する、(2) 水素結合の H を中間に置く擬似的高対称相を持つこと、が挙げられる。ISRS メカニズムでの発生効率はモードの赤外モーメントや Raman テンソル値に比例するが、赤外活性が強すぎると結晶内で発生したテラヘルツ電磁波は再吸収され、結晶外への放射効率は悪くなる。この点、水素結合型有機強誘電体は水素結合の H を中間に置く擬似的高対称相を持つため、Raman 活性モードが H のずれによって新たに赤外活性となっている。すなわち、赤外活性が弱く ISRS によるテラヘルツ電磁波発生が顕在化しやすい条件を満たしている可能性が高い。

DCMBI においては、水素結合の H を分子間の対称な位置においた場合、結晶の点群は mmm である。H が中心位置からずれることにより、点群は $mm2$ となる。共鳴する周波数でのテラヘルツ電磁波発生が観測された $A_1(z)$ モードは Raman かつ IR 活性であるが、擬似的高対称相においては A_g モードとなり単に Raman 活性となる。H が中心からずれているだけであるため、このような $A_1(z)$ モードの赤外活性は弱いと考えられる。

4.4.3 DCMBI に関する結果のまとめ

DCMBI においては、広い面が現れる bc 面において、入射光が b 軸偏光、 c 軸偏光いずれの光学配置においても c 軸偏光のテラヘルツ電磁波が発生することを見出した。

偏光配置によって Raman かつ IR 活性なフォノン周波数に共鳴したテラヘルツ電磁波の発生が観測された。これは、瞬間誘導 Raman 散乱過程を発生機構としていと考えられる。

4.5 MBI

本節では、最近強誘電性が明らかになった 2-メチルベンゾイミダゾール (MBI) を対象としたテラヘルツ電磁波発生実験について述べる。DCMBI と同様、MBI 分子が図 4.33(a) に示すように水素結合鎖を形成する。水素結合の向きにより、分子鎖の分極方

向が決まる。結晶では、図 4.33(b) に示すように、分子鎖が二次元的に並ぶ。隣合う層では分子鎖の向きが 90 度異なる構造となっている。そのため、マクロな電気分極はそれらの間の方向に生じる。水素の位置が中心からずれていることにより対称性が低下し、単斜晶系 Pn (点群 m) となっているが、ほぼ正方晶系 $P4_2/n$ (点群 $4/m$) に近い構造となっている。そこで、正方晶での軸の取り方を用いる。各面の分極方向は、正方晶の a 軸 (a_{tetra}) あるいは b 軸方向 (b_{tetra}) から 45 度傾いている。本物質は二軸性強誘電体であり、自発分極は a_{tetra} または b_{tetra} に平行である。MBI においては、ピエゾ顕微鏡を用いた強誘電ドメイン可視化が行われており、 ab 面において自発分極が a_{tetra} または b_{tetra} に平行であることが明らかになっている [65]。図 4.33(c) に示すように、本物質は透明性が高い。室温においても、 $P-E$ 曲線を描き、 $\sim 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と大きな自発分極を持つ [図 4.33(d)]。

MBI の単結晶は、 $a_{\text{tetra}}b_{\text{tetra}}$ 面でヘキ開することができる。本物質を対象としたテラヘルツ電磁波発生の実験は、カミソリによって $a_{\text{tetra}}b_{\text{tetra}}$ 面でヘキ開した試料で行った。

4.5.1 定常光学スペクトル

MBI の結晶構造の空間群は Pn であるため、Raman テンソルは、

$$A'(x, z) : \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix}, \quad A''(y) : \begin{pmatrix} 0 & f & 0 \\ f & 0 & h \\ 0 & h & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

である。

二次の非線形光学テンソル $\chi^{(2)}$ は縮約した表示で、

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{(2)} & \chi_{12}^{(2)} & \chi_{13}^{(2)} & 0 & \chi_{15}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24}^{(2)} & 0 & \chi_{26}^{(2)} \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & \chi_{35}^{(2)} & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.25)$$

となる。

また、理論の章で述べたように、瞬間誘導 Raman 散乱を介したテラヘルツ電磁波発生 の偏光選択則は、そのモードの Raman テンソルと赤外双極子モーメントのベクトル積で与えられる。 $A'(x, z)$ モードは x 軸と z 軸に赤外活性であるため、赤外双極子モーメント μ' は、 $\mu' = (\mu'_x, 0, \mu'_z)$ となる。つまり、テンソル $A'\mu'$ は、縮約表示で

$$A'\mu' = \begin{pmatrix} \mu'_x a & \mu'_x b & \mu'_x c & 0 & \mu'_x d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \mu'_z a & \mu'_z b & \mu'_z c & 0 & \mu'_z d & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.26)$$

となる。一方、 $A''(y)$ モードは y 軸に赤外活性であるため、このモードの赤外双極子モーメント μ'' は、 $\mu'' = (0, \mu''_y, 0)$ となる。テンソル $A''\mu''$ は、縮約表示で

$$A''\mu'' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu''_y h & 0 & \mu''_y f \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.27)$$

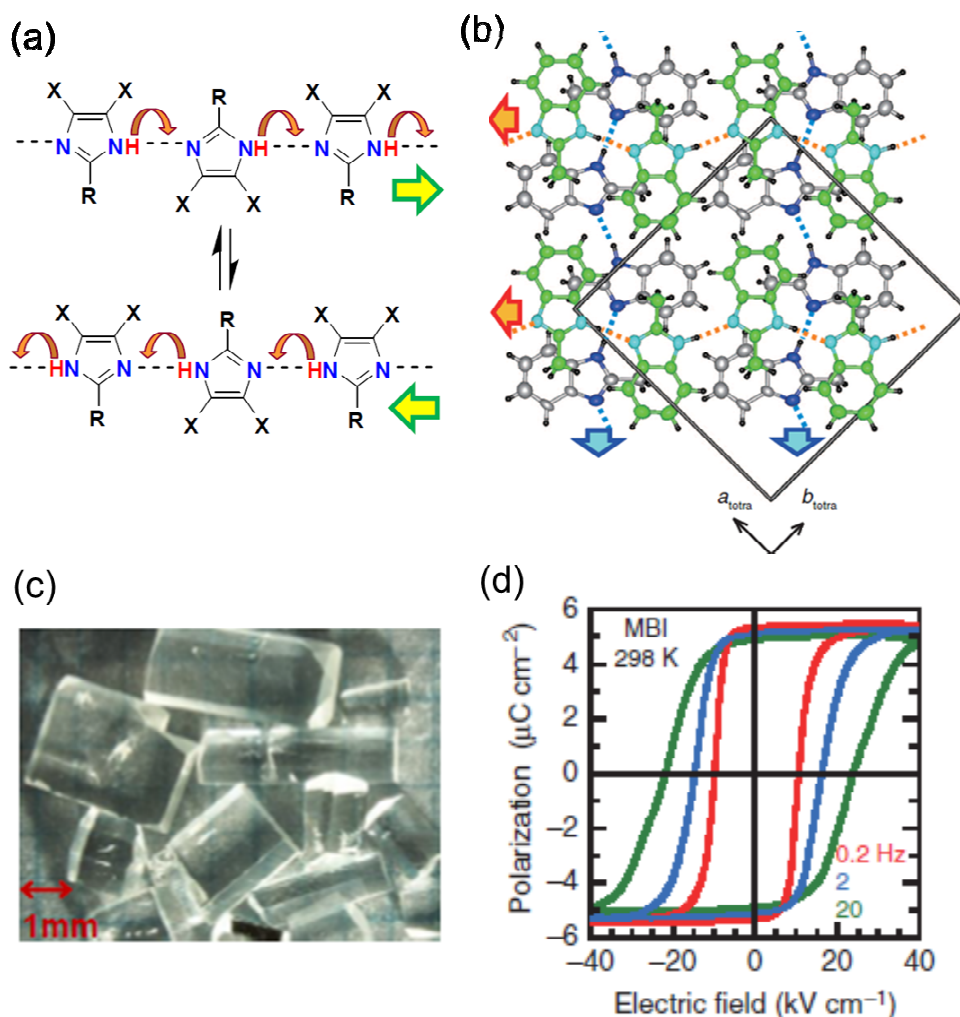


図 4.33 MBI の結晶構造 [65]。 (a) 水素結合鎖内での分子の配列。 (b) 結晶構造の $a_{tetra}b_{tetra}$ 面。 (c) 結晶の概観。 $a_{tetra}c_{tetra}$ 面。最も長い方向が c_{tetra} である。 (d) 298 K で測定された MBI の P - E カープ。赤線が 0.2 Hz, 青線が 2 Hz, 緑線が 20 Hz である。

となる。本研究では、 $a_{tetra}b_{tetra}$ 面に垂直入射し、透過配置で発生するテラヘルツ電磁波を検出しており、 y 軸が光軸方向である。したがって、 $A''(y)$ モードの ISRS によるテラヘルツ電磁波発生は観測されないと考えられる。

定常光学スペクトル 図 4.34 に MBI の定常光学スペクトルの測定結果を示す。THz 時間領域分光は、厚み $430\text{ }\mu\text{m}$ の $(001)_{tetra}$ 面試料を用いた。用いたピンホール径は 1mm である。図 4.34(a) に示すように、本物質は 45 cm^{-1} まで透明であり、 54 cm^{-1} 、 58 cm^{-1} 、 67 cm^{-1} 、 80 cm^{-1} に吸収ピークが観測された [図 4.34(c)]。ただし、本物質は二軸性の強誘電体であり、 a_{tetra} 軸、 b_{tetra} 軸偏光のスペクトルが重畳している。そのため、このスペクトルからは、それぞれの光学軸の光学スペクトルについて議論することはできない。

図 4.34(d) には、赤外から紫外域の反射・透過スペクトルをしめす。本物質は、1–4

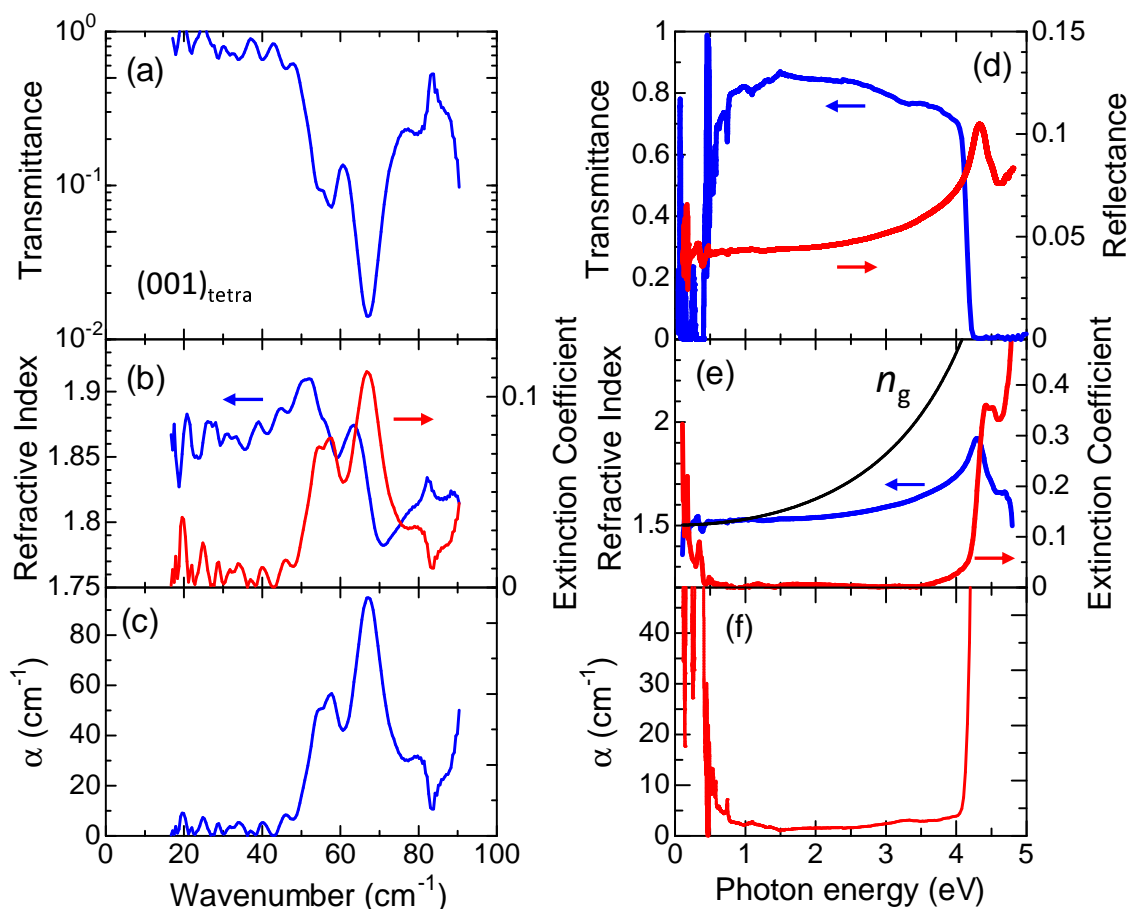


図 4.34 MBI の基礎光学スペクトル。(a)THz 時間領域分光によって測定された透過率スペクトル。結晶の厚みは430 μm 。(001)_{tetra}面試料で測定した。(b) 屈折率 n および消衰係数 κ スペクトル。(c) 吸収係数スペクトル。(d) 赤外-紫外域の反射率・透過率スペクトル。透過率スペクトル測定で用いた結晶の厚みは500 μm 。(e) 屈折率 n および消衰係数 κ スペクトル。(f) 吸収係数スペクトル。

eV で吸収係数が非常に小さく、透明である。吸収端は4.1 eVであった。1 eV 以下に観測された吸収ピークは、光学フォノンによると考えられる。また、4.3 eV に反射率のピークが観測されたが、これは分子内遷移に対応していると考えられる。反射率スペクトルのセルマイヤーの関係式によるフィッティング解析の結果についてでも述べるが、透明領域での反射率の増大は、4.3 eV の共鳴ではなくより高エネルギーに存在する遷移に起因する。

反射率スペクトルをクラマス・クロニッヒ変換することによって得た屈折率・消衰係数スペクトルを図 4.34(e) に示す。1.55 eV においては、屈折率 $n = 1.53$ である。Sellmeier の関係式 [式 (4.3)] によって透明領域である 1.0–4.0 eV の反射率スペクトルをフィッティング解析し、群屈折率スペクトルを求めた。求められたパラメータは、 $S_0 = 4.06 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\lambda_0 = 177 \text{ nm}$ である。 λ_0 が遷移双極子モーメントの大きい遷移の共鳴波長であるので、本物質の主な電子遷移の共鳴エネルギーは7.0 eVである。

1.55 eV における群屈折率は、 $n_g = 1.57$ である。透過率・反射率から吸収係数を計算した結果を図 4.34(f) に示す。1.55 eV においては、 $\alpha = 1.2 \text{ cm}^{-1}$ であった。すなわち、ポンプ光の侵入長 $1/\alpha = 8.3 \text{ mm}$ である。本物質におけるテラヘルツ電磁波発生の実験は、厚み $120 \text{ }\mu\text{m}$ の結晶で行っており、ポンプ光に対する吸収は無視できる。

Raman スペクトル 室温において測定した MBI の Raman スペクトルを図 4.36(c) に示す。

青線は、入射レーザー光 (E_i) と検出する Raman 散乱光 (E_s) の偏光が平行な偏光配置 ($E_i \parallel E_s$) で測定したものである。赤線は、 $E_i \perp E_s$ のスペクトルである。いずれの偏光配置においても、 $A'(x, z)$ (TO) が観測される。倍率 20 倍の対物レンズ (Olympus LMPlanFLN 開口数 0.4) を用いてレーザー光を集光して測定した。結晶を光軸周りに 90 度回転させても同じスペクトルとなったため、スポット径の範囲内には、分極が a_{tetra} 、 b_{tetra} に平行なドメインが存在していると考えられる。

4.5.2 テラヘルツ電磁波発生

図 4.35(a) に厚み $120 \text{ }\mu\text{m}$ の MBI 単結晶を対象に観測された THz 電場波形を示す。偏光配置は、 $E^\omega \parallel a_{\text{tetra}}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$ である。外部電場 $E_{\text{ex}} = \pm 25 \text{ kV/cm}$ を a_{tetra} 軸方向に印加しながら測定した。電場を反転させると、発生するテラヘルツ電磁波の位相が反転した。これは、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構が強誘電性と密接に関連していることを示している。

0 ps におけるピーク振幅の外部電場依存性が図 4.35(b) である。ピーク振幅はヒステリシスカーブを描いたことは、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構が強誘電性と密接に関連していることを示している。 $E_{\text{ex}} = \pm 25 \text{ kV/cm}$ における T テラヘルツ電場波形の最大振幅はほぼ等しく、照射位置において分極がほぼ反転していることを示している。THz 振幅のヒステリシスカーブの抗電場は、 $\sim 3 \text{ kV/cm}$ であった。これは、0.2 Hz で測定された P - E 曲線 [図 4.33(d)] の抗電場 $\sim 10 \text{ kV/cm}$ より非常に小さいが、これには、2つの原因が考えられる。(1) 測定の周波数が低かったこと。本測定は 1 周 25 分で行っており、周波数に換算すると $6.6 \times 10^{-4} \text{ Hz}$ である。 P - E 曲線は低周波数ほど抗電場が低くなっている。非常に低周波数での電場印加であるため、外部電場に対し分極の反転が十分追従していると考えられる。(2) 分極反転しやすい点で測定した。電場下での強誘電ドメイン可視化の実験結果でも示すように、水素結合型有機強誘電体の抗電場には位置依存性があると考えられる。本測定では、外部電場下で発生するテラヘルツ電磁波の振幅の変化量が大きい点で測定を行っており、抗電場の低い、結晶の純度の高い点でテラヘルツ電磁波の外部電場依存性の測定を行っていたと考えられる。

$E_{\text{ex}} = +25 \text{ kV/cm}$ において、入射偏光を変えて測定した THz 電場波形を図 4.36(a) に示す。いずれの偏光位置においても、テラヘルツ電磁波が発生することが明らかとなった。時間波形をフーリエ変換して得たテラヘルツ電磁波の振幅のスペクトルでは、いずれの偏光位置においても $\sim 59 \text{ cm}^{-1}$ にピークがある。同じ光学系で $540 \text{ }\mu\text{m}$ 厚の (110) 面 ZnTe 単結晶から発生したテラヘルツ電磁波の振幅スペクトルを規格化 (振幅

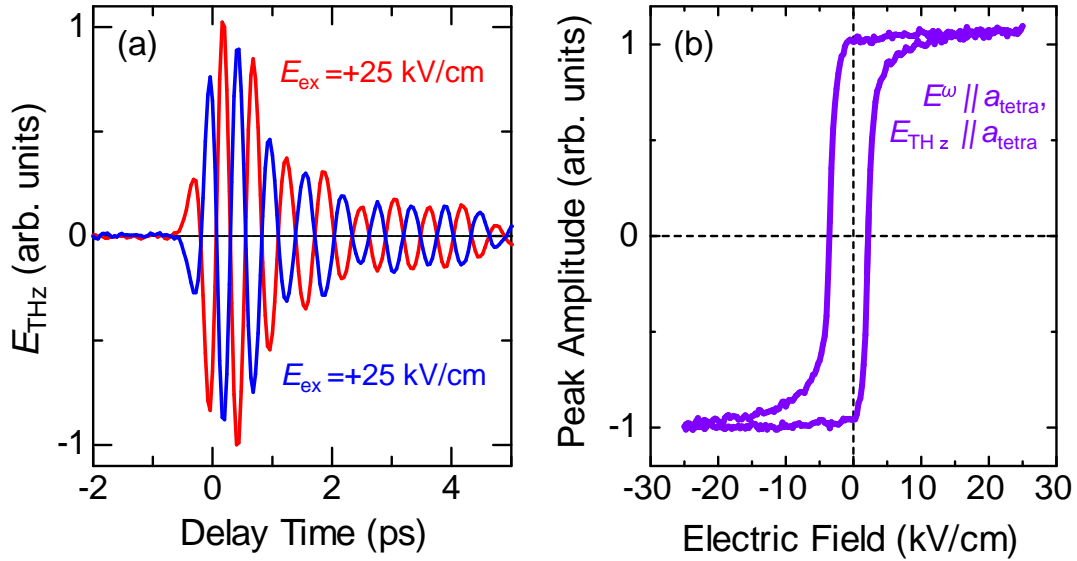


図 4.35 MBI から発生したテラヘルツ電磁波の外部電場依存性。(a) $E^\omega \parallel a_{\text{tetra}}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$ の偏光配置で測定された THz 電場波形。 $E_{\text{ex}} = \pm 25 \text{ kV/cm}$ 。結晶の厚みは $120 \mu\text{m}$ 。(b) ピーク振幅 1 の外部電場依存性。

を $1/15$ 倍) し黒線で示した。ZnTe からのテラヘルツ電磁波は広帯域となっているが、MBI から発生したテラヘルツ電磁波は狭帯域となっている。 $E^\omega \parallel b_{\text{tetra}}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$ におけるピーク周波数は、 $\sim 59 \text{ cm}^{-1}$ であるが、 $E_i \perp E_s$ の Raman スペクトルおよび $(001)_{\text{tetra}}$ 面内で測定した吸収係数スペクトルにも $\sim 59 \text{ cm}^{-1}$ にピークが見られた。これは、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構が ISRS であることを示している。

$E^\omega \parallel a_{\text{tetra}}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$ でのテラヘルツ電磁波のスペクトルには、 30 cm^{-1} 、 40 cm^{-1} 、 59 cm^{-1} 、 68 cm^{-1} にピークが見られる。これらのピークは、 $E_i \parallel E_s$ の Raman スペクトルで観測されたピーク周波数と一致している。また、吸収係数スペクトルにも、これらの周波数にピークがある。このような狭帯域のテラヘルツ電磁波の発生は、フォノン周波数で位相整合条件が満たされ、有効発生長が共鳴的に増大しているときに生じることがある。実際、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ において有効発生長の増大による狭帯域のテラヘルツ電磁波発生が報告されている [71]。MBI の吸収係数スペクトル、ポンプ光波長での屈折率・吸収係数から有効発生長 L_{gen} を計算した結果が図 4.36(d) である。

L_{gen} は $100 \mu\text{m}$ 以上であったが、これはテラヘルツ帯の吸収係数が小さいことと位相整合長が長いことによる。本物質は THz 帯の吸収係数が小さく、最大値をとる 68 cm^{-1} においても $\alpha < 100 \text{ cm}^{-1}$ である。テラヘルツ電磁波の振幅での侵入長は、 $2/\alpha \sim 200 \mu\text{m}$ である。また、THz 帯の屈折率は ~ 1.8 であり、ポンプ光の群屈折率との差は ~ 0.2 である。コヒーレンス長は、 2 THz においても $\sim 400 \mu\text{m}$ となり、結晶の厚みの 3 倍程度となる。

MBI から発生したテラヘルツ電磁波のスペクトルは、再吸収の増大によって L_{gen} が減少している 59 cm^{-1} 、 68 cm^{-1} でピークとなっている。これは、これらの周波数で発生効率が共鳴的に増大していることを示す。つまり、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構は、これらのモードの瞬間誘導 Raman 散乱過程であると考えられる。

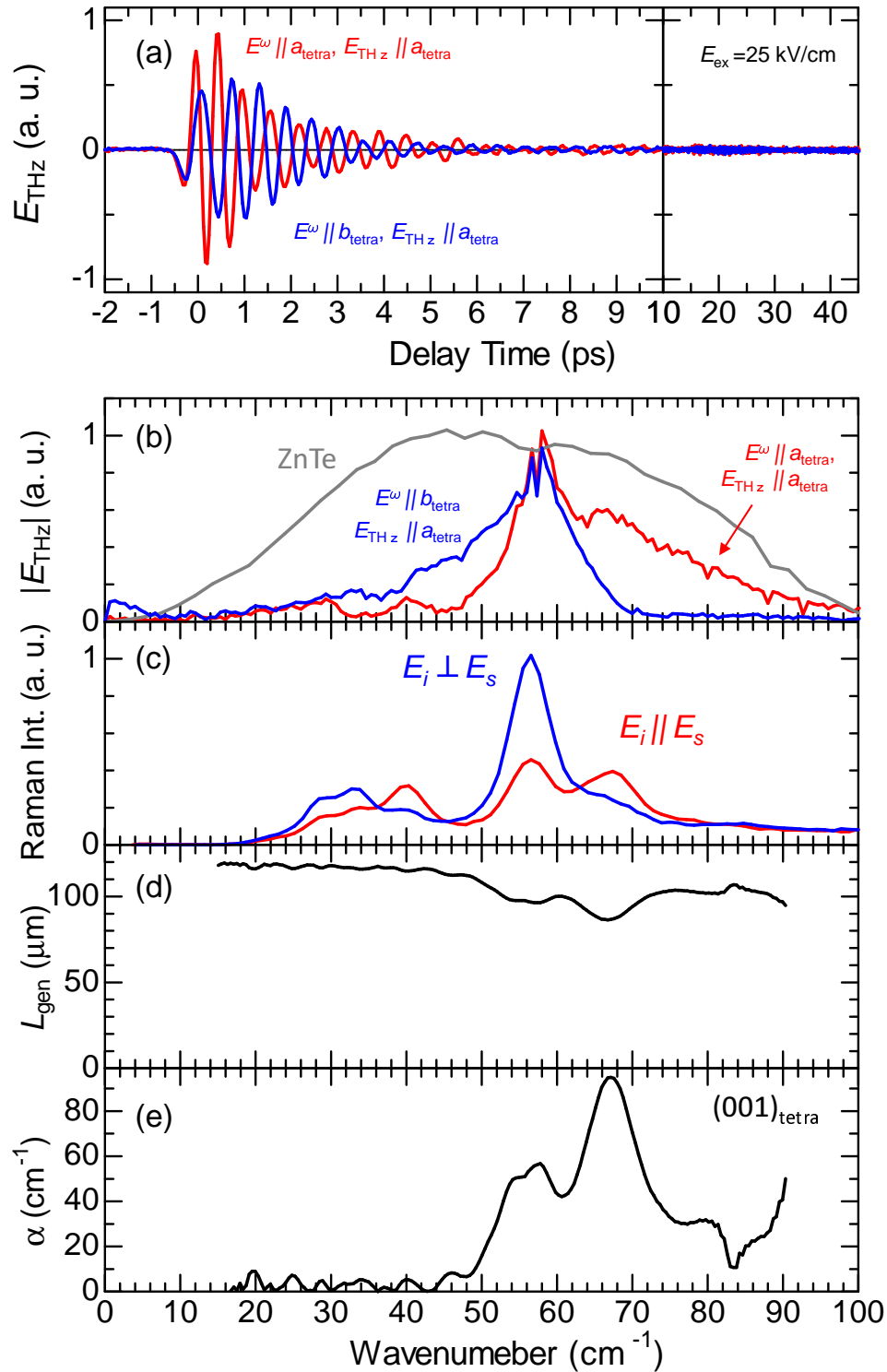


図 4.36 MBI から発生したテラヘルツ電磁波のスペクトルと定常光学スペクトル。(a) $E^\omega \parallel b_{\text{tetra}}, E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$ および $E^\omega \parallel a_{\text{tetra}}, E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$ の偏光配置で測定された THz 電場波形。レーザーパワーは 30 mW。結晶の厚みは $120 \mu\text{m}$ 。(b) テラヘルツ電場波形の振幅スペクトル。ZnTe 結晶の厚みは $500 \mu\text{m}$ であり、振幅は規格化されている (灰色線)。(c) $(001)_{\text{tetra}}$ 面内で測定した Raman スペクトル。後方散乱配置。(d) 有効発生長スペクトル。(e) $(001)_{\text{tetra}}$ 面内の吸収係数スペクトル。

表 4.4 MBI のテラヘルツ電磁波発生のおけるフィッティングパラメーター

Wavenumber (cm^{-1})	b/a	d/a
30	1.17	-0.29
40	2.13	-0.19
57	-1.02	0.15
67	0.23	0.09

偏光依存性 次に、MBI の ac 面および (101) 面において偏光依存性の測定を行った結果について述べる。まず、 ac 面におけるテラヘルツ電磁波発生のおける偏光依存性の測定結果を図 4.37 に示す。実験ではまず、テラヘルツ電磁波発生のおける外部電場依存性測定に用いた照射位置で $E_{\text{ex}} = +25 \text{ kV/cm}$ から $E_{\text{ex}} = 0 \text{ kV/cm}$ とした。これにより、レーザー照射位置において電気分極は a_{tetra} 軸に平行にそろっていると考えられる。入射光の偏光を $\lambda/2$ 板で水平軸方向から θ 変化させながら、ワイヤーグリッド 2 つを用いてテラヘルツ電磁波の偏光を解析する手法を用いて、 a_{tetra} 、 b_{tetra} 軸偏光のテラヘルツ電場波形を測定した。それらをフーリエ変換し、それぞれの周波数帯域での THz 振幅の θ 依存性をもとめた。

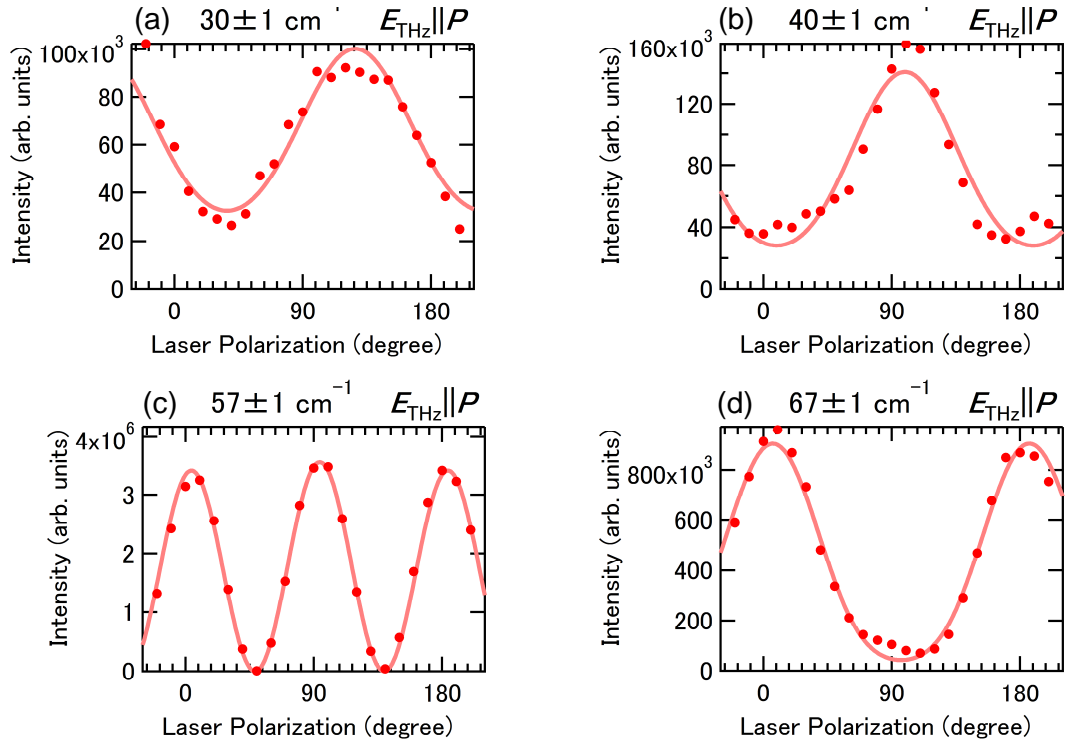


図 4.37 $a_{\text{tetra}}b_{\text{tetra}}$ 面 MBI におけるテラヘルツ電磁波発生のおける偏光依存性。結晶の厚みは $120 \mu\text{m}$ 。横軸の 0° は $E^\omega \parallel a_{\text{tetra}} \parallel P$ 。(a) $30 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 、(b) $40 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 、(c) $57 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 、(d) $67 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 。実線は式 (4.28) によるフィッティング解析結果

MBI からのテラヘルツ電磁波発生においてピークが観測された周波数における a_{tetra} 軸偏光テラヘルツ電磁波の強度の θ 依存性を図 4.37 に示す。 $E^\omega \parallel a_{\text{tetra}}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$

や $E^\omega \parallel b_{\text{tetra}}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$ においてパワースペクトルにピークが観測された周波数での結果を示した。周波数域により、異なる θ 依存性となった。実線は、瞬間誘導 Raman 散乱過程において $a_{\text{tetra}}b_{\text{tetra}}$ 面内で予想される θ 依存性

$$I(\theta) = (a \cos^2 \theta + b \sin^2 \theta + 2d \sin \theta \cos \theta)^2 \quad (4.28)$$

によるフィッティング解析結果である。いずれの周波数帯においても理論線がよくフィッティングされており、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構が瞬間誘導 Raman 散乱であるといえる。なお、本プロットは実験系の応答関数の周波数依存性が補正されておらず、絶対値には任意性がある。偏光依存性のパラメータ b/a , d/a を表 (4.4) に示す。すべての周波数域において、 d/a は 0.2 程度となった。これは、本物質の対称性の破れと Raman テンソルの対称性に起因している可能性がある。図 4.38 に示すように、MBI の強誘電相の結晶対称性は点群 m においては、 $a_{\text{tetra}}b_{\text{tetra}}$ 面での Raman 散乱スペクトルで観測されているのは、 $A'(x, z)(\text{TO})$ モードであるが、これは擬似的高対称相においては、 A_g , B_g となる。それぞれのモードの Raman テンソルは、軸表記の統一性のために点群 m における軸のとり方を用いると、

$$A_g : \begin{pmatrix} a' & 0 & 0 \\ 0 & b' & 0 \\ 0 & 0 & a' \end{pmatrix}, \quad B_g : \begin{pmatrix} f & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & -f \end{pmatrix}. \quad (4.29)$$

である。テラヘルツ電磁波発生において d/a に寄与しているのは Raman テンソルの (1,3) 成分または (3,1) 成分であるので、擬似的高対称相においては B_g モードであった。本物質のテラヘルツ電磁波発生においては、擬似的高対称相において A_g 対称性であった振動モードがより寄与していると考えられる。

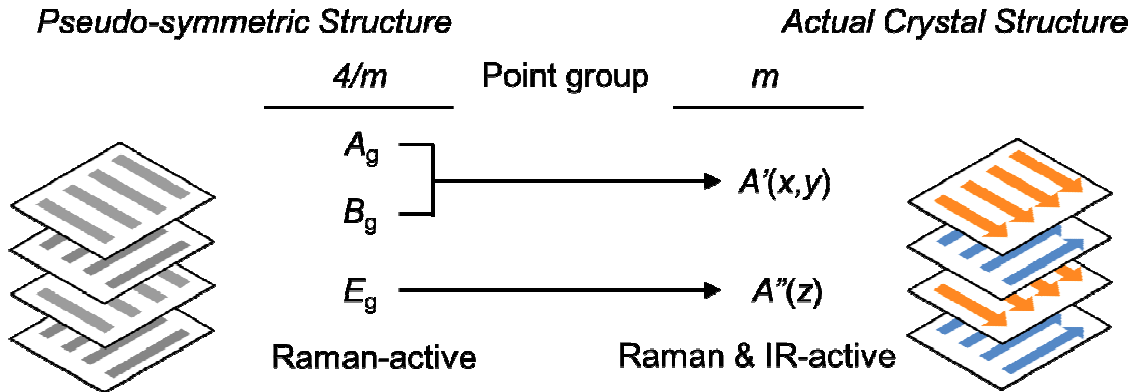


図 4.38 MBI の擬似的高対称相と実際の結晶構造の対称性と光学モードの比較。

レーザーパワー依存性 MBI におけるテラヘルツ電磁波発生のレーザーパワー依存性について述べる。本実験は、結晶の $a_{\text{tetra}} + b_{\text{tetra}}$ 軸が $a_{\text{tetra}} - b_{\text{tetra}}$ 軸が水平方向となるように試料をセットした。結晶の厚みは $140\mu\text{m}$ である。

入射光は水平偏光であるため、 $a_{\text{tetra}} + b_{\text{tetra}}$ 軸が $a_{\text{tetra}} - b_{\text{tetra}}$ 軸に平行である。検出するテラヘルツ電磁波の偏光方向は、水平軸から 45° とした。すなわち、 a_{tetra} 軸が

b_{tetra} 軸偏光のテラヘルツ電磁波が検出される。試料位置でのレーザーのスポット径は $25\ \mu\text{m}$ である。

図 4.39(a) に、様々なレーザーパワーで観測された THz 電場波形を示す。0 ps のメインピークに続いて、周期 $\sim 2\ \text{THz}$ の振動構造が観測された。20 ps の時間幅で測定を行ったため、周波数分解能は $0.05\ \text{THz}$ ($\sim 1.7\ \text{cm}^{-1}$) である。図 4.39(b),(c) はそれぞれの THz 電場波形をフーリエ変換して得た振幅絶対値のスペクトルである。(b) は対数プロット、(c) は線形プロット。パワースペクトルには、 $1.3\ \text{THz}$ 、 $1.7\ \text{THz}$ 、 $2.0\ \text{THz}$ にピークが観測された。これらのピーク周波数から $\pm 0.1\ \text{THz}$ の振幅の積分値のレーザーパワー依存性を図 4.39(d) に示す。いずれの周波数帯においても、振幅がレーザーパワーに比例するとして理論線がよくフィッティングされた。また、全帯域でのテラヘルツ電磁波の振幅スペクトルの積分値のレーザーパワー依存性図 4.39(e) も線形関係とよく一致した。すなわち、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構は、二次の非線形光学効果であると考えられる。

本試料では、 $59\ \text{cm}^{-1}$ にディップが観測された。一方、異なる試料であるが、 $E^\omega \parallel b_{\text{tetra}}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$ および $E^\omega \parallel a_{\text{tetra}}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$ でのテラヘルツ電場波形のパワースペクトルでは $59\ \text{cm}^{-1}$ がピークである。本実験での偏光配置では、検出するテラヘルツ電磁波の偏光方向を 45° 傾けている。そのため、 $E^\omega \parallel b_{\text{tetra}}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel a_{\text{tetra}}$ と $E^\omega \parallel b_{\text{tetra}}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b_{\text{tetra}}$ の偏光で発生するテラヘルツ電磁波の和を測定している。いずれの偏光配置でも $59\ \text{cm}^{-1}$ には振幅ピークが観測されているが、その位相は時間軸上では反転している [図 4.36(a)]。 $59\ \text{cm}^{-1}$ では、それぞれの偏光配置で発生したテラヘルツ電磁波が干渉して弱めあい、スペクトル上ではディップとなったと考えられる。

本物質についてのまとめ MBI においては、Raman かつ赤外活性フォノン周波数に共鳴した狭帯域テラヘルツ電磁波の発生が観測された。最大振幅は、 $540\ \mu\text{m}$ 厚 ZnTe の $1/15$ であった。これらの帯域では有効発生率は増大しておらず、狭帯域のテラヘルツ電磁波の発生機構は有効発生率の周波数依存性では説明できない。発生効率が共鳴的に増大していると考えられる。また、周波数帯域により発生するテラヘルツ電磁波の振幅の偏光依存性が異なった。これは、発生機構に様々な光学フォノンモードが関連していることを示唆する。発生するテラヘルツ電磁波の振幅の外部電場依存性から、発生機構が強誘電性を伴う反転対称性の破れと密接に関連していることが明らかとなった。

MBI は二軸性の強誘電体であるため、外部電場によって結晶全体の分極をそろえることが困難である。そのため、テラヘルツ電磁波発生機構の偏光依存性の詳細な解明に不可欠である双極子モーメントの異方性を求めることができなかった。分極をそろえた試料を製作することができれば、本物質におけるテラヘルツ電磁波発生機構について、理論との詳細な比較ができると考えられる。

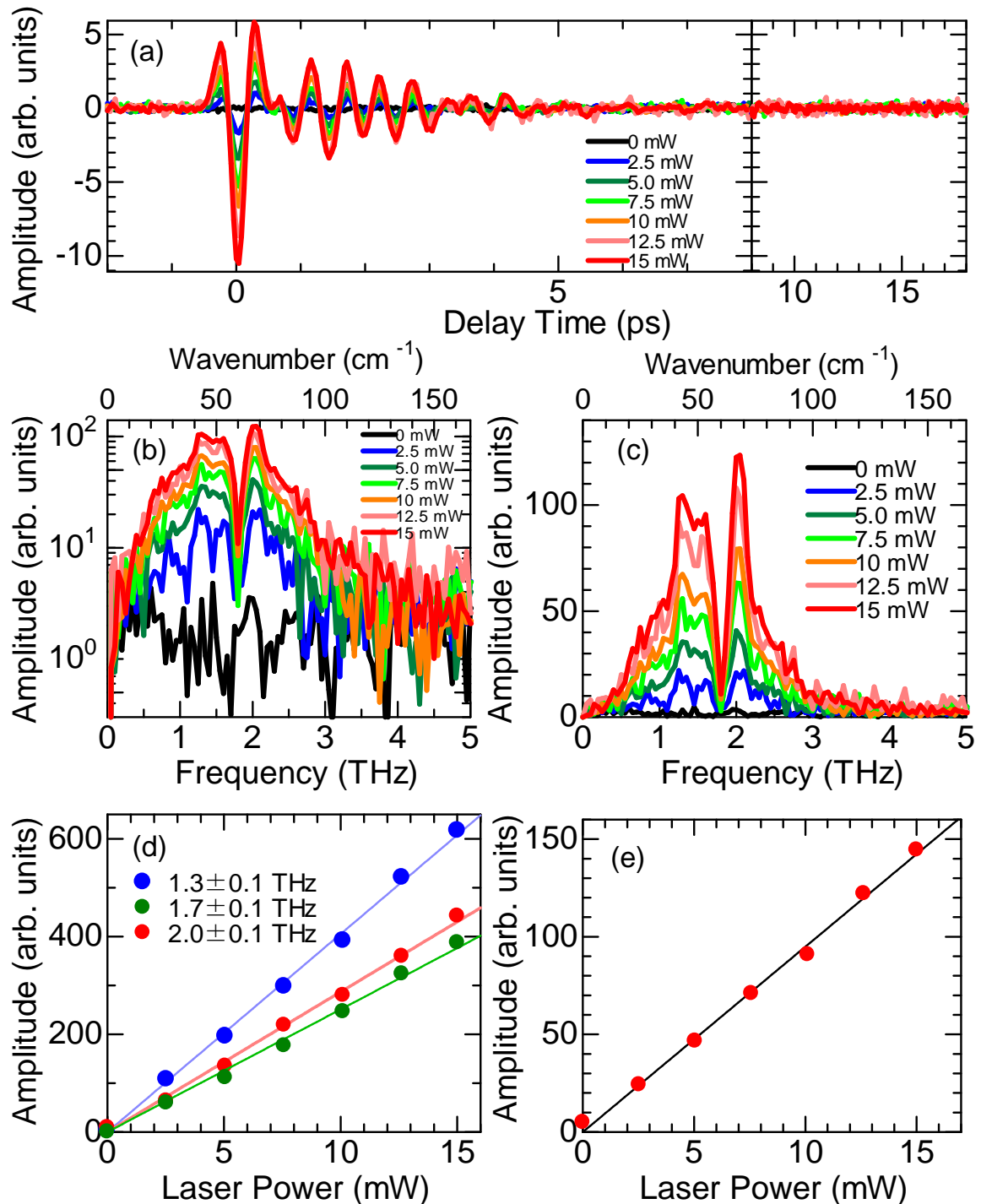


図 4.39 $a_{\text{tetra}}b_{\text{tetra}}$ 面 MBI におけるテラヘルツ電磁波発生のレーザーパワー依存性。(a) THz 電場波形のレーザーパワー依存性。(b) フーリエ変換して得た、振幅スペクトル (対数プロット)。(c) 線形プロット。(d) 振幅スペクトルに観測されたピークの振幅のレーザーパワー依存性。テラヘルツ電磁波の振幅がレーザーパワーに比例するとして最小二乗フィッティングした結果を実線で示した。(e) 発生したテラヘルツ電磁波の振幅スペクトルの総和のレーザーパワー依存性。

4.6 [D-55DMBP][Dia]

4.6.1 関連する先行研究

ビピリジン-ヨードニル酸塩は、2007 年に Horiuchi らによって報告された有機超分子強誘電体である [21]。これは、酸であるヨードニル酸分子 (iodanilic acid: H_2ia) と塩基であるジメチルビピリジン (5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine: DMBP) が一対一で塩となった物質である。それぞれの分子が分子間水素結合によって一次元的に結合し、交互に並び一次元鎖を形成している (図 4.40)。強誘電分極はこの水素結合鎖の方向、すなわち $2c - b$ 軸方向に発現する。水素結合が集団的にスイッチングすることで分極が反転する。強誘電相における結晶の対称性は、単斜晶系の空間群 $P1$ に属しており、最も低い対称性となっている。常誘電相に転移すると、恒等変換と反転対称性のみを満たす $P\bar{1}$ となる (図 4.40)。[H-55DMBP][Hia] のキュリー点は 268 K である。本物質は水素結合の重水素置換によるキュリー点の上昇が大きい。すなわち、重水素置換された物質 [D-55DMBP][Dia] においてはキュリー点が 335 K となり、室温においても $\sim 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の自発分極値を持つことが報告されている [72]。

図 4.41 に、ビピリジン-ヨードニル酸塩の $P - E$ 曲線の温度依存性を示す。電気分極は $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と、 BaTiO_3 の 1/10 程度であるが、有機分子性強誘電体としては比較的大きい。H 体の強誘電転移温度は 269 K である。抗電場は $\sim 2 \text{ kV}/\text{cm}$ である。水素結合の水素を重水素 D に置換すると転移温度が大きく上昇し 335 K となり、室温においてもヒステリシスカーブが観測されるようになる。D 体の自発分極値は H 体よりやや大きい。

図 4.42 に、圧力下の誘電率の温度依存性を示す。誘電率は転移点近傍で 1000 程度まで増大する。圧力によって転移温度は降下し、極低温においても 0.8 GPa 以上は常誘電相となる。圧力印加に対して転移温度が大きく降下する点は、水素結合型無機強誘電体 KDP と似た傾向であり、本物質で水素結合の秩序・無秩序が強誘電性を担っていることを示している。本物質の強誘電転移は一次転移であるが、強誘電分極の温度依存性は二次転移に近い。転移の温度ヒステリシスは 2 K 程度である。

非線形光学効果によるテラヘルツ電磁波発生は、二次の非線形光学係数テンソル $\chi^{(2)}$ で記述される。結晶の対称性により許容なテンソル成分が決定される。単斜晶系の空間群 $P1$ においては、 $\chi^{(2)}$ は縮約した表示で、

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{(2)} & \chi_{12}^{(2)} & \chi_{13}^{(2)} & \chi_{14}^{(2)} & \chi_{15}^{(2)} & \chi_{16}^{(2)} \\ \chi_{21}^{(2)} & \chi_{22}^{(2)} & \chi_{23}^{(2)} & \chi_{24}^{(2)} & \chi_{25}^{(2)} & \chi_{26}^{(2)} \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & \chi_{34}^{(2)} & \chi_{35}^{(2)} & \chi_{36}^{(2)} \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

すなわち全てのテンソル成分が許容である。

4.6.2 定常光学スペクトル

THz 帯の定常光学スペクトル 試料は、産業技術総合研究所の堀内 佐智雄 博士に提供していただいた。単結晶は大きいもので、 b 軸方向に 2 mm 程度、 $2c - b$ 軸方向に 1

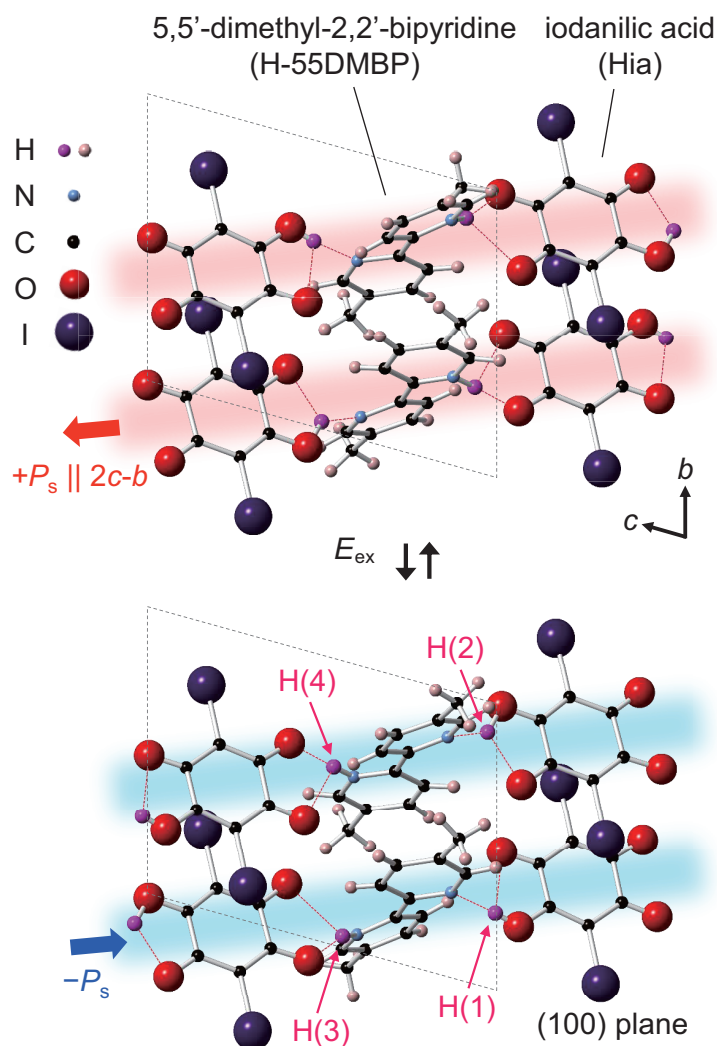


図 4.40 [H-55DMBP][Hia] の強誘電相における結晶構造の模式図 (50 K) [72]。破線で示した四角は、単位格子を表す。自発分極は $2c - b$ 軸に平行に生じる。 $2c - b$ 軸方向の外部電場印加によってそれぞれの水素結合鎖の分極が反転する。

mm 程度, $2a - c$ 軸方向に 0.5 mm 程度である。

(100) 面における、 $2c - b$ 軸方向および b 軸方向の分光に用いた試料は、厚み $80 \mu\text{m}$ である。試料は銅板上に作製された直径 1 mm の円形ピンホールに載せ、同直径のピンホールをリファレンスとした。(102) 面における、 $2a - c$ 軸方向の分光に用いた試料は、厚み $200 \mu\text{m}$ である。試料は銅板上に作製された $2a - c$ 軸方向 $400 \mu\text{m}$ 、 b 軸方向 $600 \mu\text{m}$ の開口に載せ、サンプル波形測定後に試料を開口からははずすことによって、同寸法のピンホールを透過したリファレンス波形を測定した。

テラヘルツ電磁波の試料位置におけるスポット径は、直径 1 mm の円形ピンホールを通過する振幅を測定し評価した。その結果、直径 1 mm の円形ピンホールで振幅は何も置かない場合の 86% に減少した。すなわち、ビームパターンがガウシアンであると仮定した場合、スポット径は約 1 mm 程度である。 $400 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ の開口の場合は、70% に減少した。なお、 $E \parallel 2a - c$ の THz-TDS で用いた開口は $400 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ と比較的小さかったが、同じ実験条件で (102) 面における $E \parallel b$ のスペクトルを観

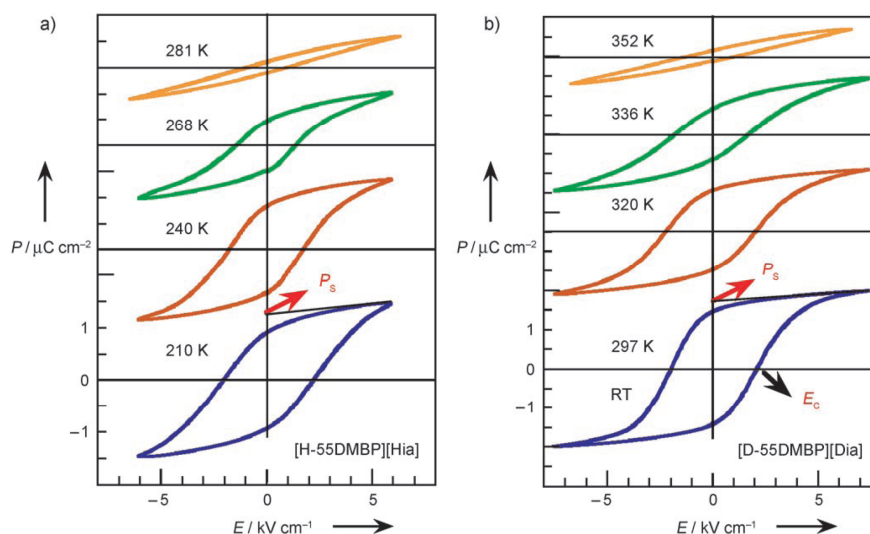


図 4.41 有機超分子強誘電体ピリジン-ヨードニル酸塩の電気分極の電場依存性 ($P - E$ 曲線)。水素結合の H を D に置換することで転移点が 60 K 上昇する [72]。

測したところ、(100) 面で観測したスペクトルと一致した。すなわち、開口が小さいながらも $E \parallel 2a - c$ のデータの信頼性は確保されていると考えられる。

4.6.3 テラヘルツ領域の光学スペクトルの測定結果と考察

本節では、[D - 55DMBP][Dia] を対象に室温で行った THz-TDS の実験結果について述べる。

時間波形とパワースペクトル 図 4.43 に、[D - 55DMBP][Dia] において THz-TDS を行い観測された時間波形とそのパワースペクトルを示す。 $2c - b$ 軸と b 軸のリファレンス波形はそれぞれ独立に計測した。時間波形のステップは 0.08 ps である。

図 4.43(a) に、(100) 面の試料を用いて、 $E \parallel b$ の偏光配置で観測したテラヘルツ電磁波の電場波形を示す。黒線で示したリファレンス波形に対して、赤線で示したサンプル波形は 0.3 ps の遅延が付いており、かつ振幅が 1/2 程度に減少している。遅延は、試料の屈折率が空気より大きいことによる光路長の増加に起因する。振幅の減少は、反射によるフレネルロスと試料内部での吸収による減衰による。

図 4.43(a) をフーリエ変換して得たパワースペクトルを図 4.43(b) に示す。黒線で示したリファレンス波形は、4 THz 程度まで強度を有している。リファレンス波形のパワースペクトルでは、4–6 THz のノイズフロアとピーク値の比 (SN 比) は $10^5 \sim 10^6$ である。吸収が少なく、サンプル波形でも強度が 3 THz 程度まで存在する場合は、TDS の計算は 3 THz 程度まで安定した結果を出すと考えられる。一方、赤線で示したサンプル波形のパワースペクトルは、1.5 THz 付近で強度が減少している。この帯域に吸収が存在することを示唆する。

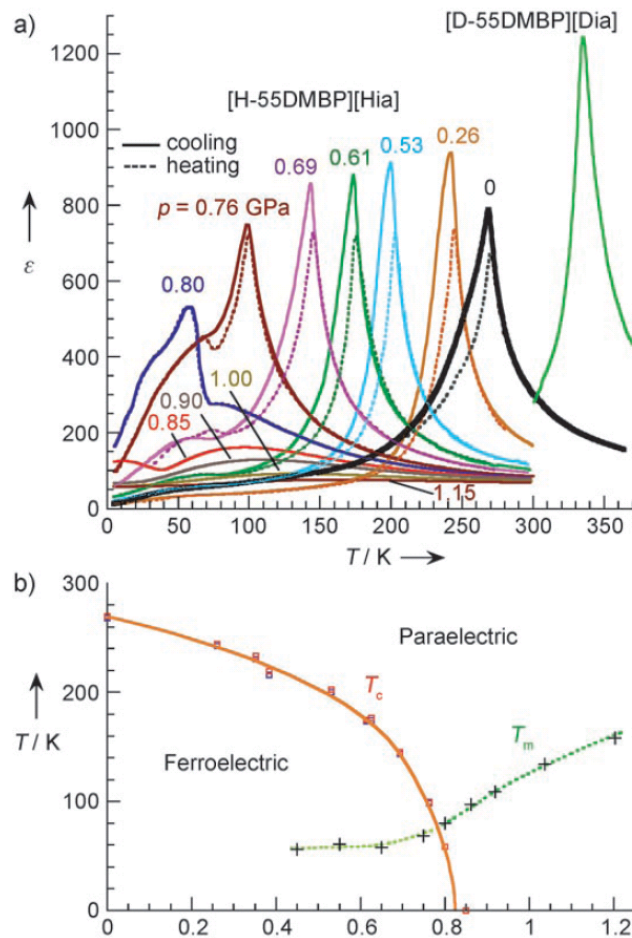


図 4.42 有機超分子強誘電体ピピリジン-ヨウダニル酸塩の誘電率の温度依存性とその圧力変化。転移点で 1000 と高い誘電率を示す。圧力によって転移温度が減少する [72]。

図 4.43(c) に、(100) 面の試料を用いて、 $E \parallel 2c - b$ の偏光配置で観測したテラヘルツ電磁波の電場波形を示す。 $E \parallel 2c - b$ の偏光配置のサンプル波形は減衰が大きいため、20 倍してプロットした。図 4.43(a) に示した $E \parallel b$ の偏光配置の電場波形に比べ、遅延が 0.1 ps 程度大きい。図 4.43(c) をフーリエ変換して得たパワースペクトルを図 4.43(d) に示す。サンプル波形の強度が、リファレンスに比べ大きく減少している。3 THz 以上では、サンプル波形の強度はノイズ以下のとなった。

図 4.43(e) に、(102) 面の試料を用いて、 $E \parallel 2a - c$ で観測したテラヘルツ電磁波の電場波形を示す。 $E \parallel 2a - c$ のサンプル波形は 3 倍してプロットした。(100) 面の試料に比べ厚みが 200 μm と長いことに対応し、リファレンス波形に対するサンプル波形の遅延が大きくなっている。図 4.43(e) をフーリエ変換して得たパワースペクトルを図 4.43(f) に示す。リファレンス波形は、1 THz 以下の帯域の強度が(100) 面で用いたリファレンス波形のパワースペクトル [図 4.43(b), (d)] に比べ小さくなった。(102) 面 $E \parallel 2a - c$ の偏光配置で用いた開口が 400 $\mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ と比較的小さかったため、回折の影響が顕著である長波長領域で開口を透過する光の割合が減少したためである。しかし、サンプル波形のパワースペクトルが 1 THz 以下でも十分な強度を有していることから、

時間領域分光の計算は 1 THz 以下の帯域においても可能であると考えられる。

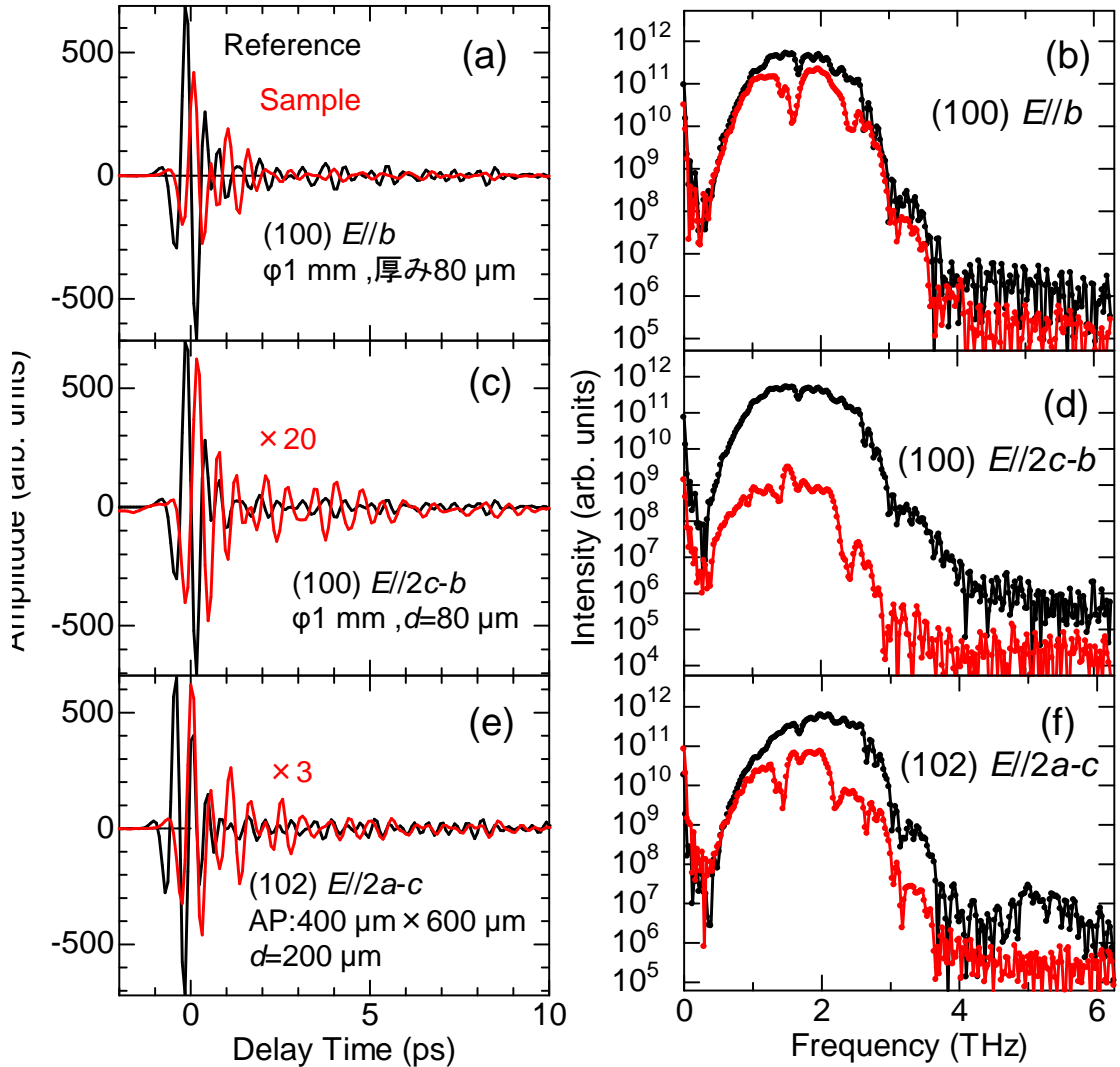


図 4.43 [D-55DMBP][Dia]のテラヘルツ電磁波時間領域分光の結果。(a),(c),(e) はそれぞれ $E \parallel b$, $E \parallel 2c-b$, $E \parallel 2a-c$ のリファレンス波形とサンプル波形。(b),(d),(f) はそれぞれ $E \parallel b$, $E \parallel 2c-b$, $E \parallel 2a-c$ のリファレンス波形とサンプル波形のパワースペクトル。リファレンス波形が黒線、サンプル波形が赤線。

図 4.44 は、図 4.43 に示したテラヘルツ電磁波の電場波形から、THz-TDS の計算によって求めた光学スペクトルである。

図 4.44(a) には、 $E \parallel 2c-b$, $E \parallel 2a-c$, $E \parallel b$ の偏光配置で測定された THz 帯の透過率スペクトルを示す。エネルギー透過率 T は、 $|E_s(\omega)/E_r(\omega)|^2$ として定義した。 T のスペクトルから正しく THz-TDS の計算を行えた領域を判断し、 T の値がばらついている場合やリファレンス波形のノイズフロアに入っている場合は、TDS の演算が上手く行えないので削除して示した。具体的には、 $E \parallel b$ で 0.5–3 THz, $E \parallel 2c-b$ で 0.5–2.2 THz, $E \parallel 2a-c$ で 0.5–3 THz の領域で計算が収束した。

それぞれの軸方向のスペクトルの特徴について述べる。図 4.44(b) に黒線で示した

$E \parallel b$ の偏光配置で測定した吸収係数スペクトルには、1.4 THz, 1.6 THz および 2.4 THz に計 3 つの吸収ピークが観測された。図 4.44(c), (d) に示した複素誘電率のスペクトルは、ローレンツ型の共鳴が存在する場合に典型的に見られるスペクトルである。これらのモードは、分子間振動や分子内振動であると考えられる。一方、1.5 THz 以下は比較的吸収が少なく、透明領域とみなせる [図 4.44(b)]。

試料を透過したテラヘルツ電磁波のパワースペクトルがノイズレベル以上である信頼区間は、 $E \parallel 2c - b$ で 0.7–3.0 THz, $E \parallel b$ で 0.7–2.2 THz であった。可視光域の光学スペクトルと比べ、THz 帯では光学異方性が大きい。

図 4.44(b) に青線で示した $E \parallel 2c - b$ の偏光配置で測定した吸収係数スペクトルは、測定した周波数領域全体で他の軸方向に対して大きい値であった。1.0 THz での T は、 $E \parallel b$ に比べ $E \parallel 2c - b$ は 100 分の 1 程度であった。遠赤外域の反射スペクトルの先行研究 [73] においても、[H – 55DMBP][Hia] でこのようなブロードな吸収係数スペクトルが観測されており、その起源は分子間のプロトン位置の揺らぎに関連して議論されている。

図 4.44(c), (d) に示した複素誘電率スペクトルでは、 $E \parallel 2c - b$ の偏光配置で低エネルギー側に向けて誘電率の実部・虚部がどちらも上昇していくスペクトルとなった。これは、H 体における FT-IR の先行研究 [73] で報告された誘電緩和モードであると考えられる。ただし、D 体の場合は室温は転移点より 40 K 程低温なので、緩和モードの共鳴周波数は低く、今回観測されたものはその裾の部分に当たると考えられる。一方、2 THz 以上では誘電率の実部が上昇する挙動が観測されたが、より高周波数に赤外活性のフォノン線が存在することを示唆する。

図 4.44(b) に赤線で示した $E \parallel 2a - c$ の偏光配置で測定した吸収係数スペクトルには、1.4 THz, 2.3 THz および 2.7 THz に計 3 つの吸収ピークが観測された。これらのピークは、分子内振動あるいは分子間振動にアサイメントされると考えられる。

図 4.44(c), (d) に示した複素誘電率のスペクトルは、 $E \parallel b$ の偏光配置のスペクトルと同様、ローレンツ型吸収のスペクトルである。 $E \parallel 2a - c$ の偏光配置では、1.2 THz 以下は吸収が少なく、透明領域とみなせる [図 4.44(b)]。

吸収の異方性 [D – 55DMBP][Dia] のテラヘルツ領域のスペクトルの大きな特徴は、吸収に高い異方性が存在することである。 $2c - b$ 軸方向には強誘電分極が存在している。そのため、 $E \parallel 2c - b$ の偏光配置のスペクトルには誘電緩和モードの強い吸収が観測された。吸収係数は 800 cm^{-1} と他の軸方向に比べ 20 倍大きい。一方で、 $E \parallel b$ や $E \parallel 2a - c$ の偏光配置では誘電緩和モードは観測されず、フォノンモードのみが観測された。共鳴の存在しない 1.2 THz 以下の帯域は吸収係数が 50 cm^{-1} 以下であるため、試料厚み (典型的には $200 \text{ }\mu\text{m}$ 以下) より侵入長が長い。このテラヘルツ帯に観測された吸収異方性が、テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメイン可視化に関する章で述べる、強誘電ドメインの三次元的可視化の原理的基礎となっている。

(100) 面における、 $2c - b$ 軸方向および b 軸方向の分光に用いた試料は、厚み $80 \text{ }\mu\text{m}$ である。試料は銅板上に作製された直径 1 mm の円形ピンホールに載せ、同直径のピンホールをリファレンスとした。(102) 面における、 $2a - c$ 軸方向の分光に用いた試料は、厚み $200 \text{ }\mu\text{m}$ である。試料は銅板上に作製された $2a - c$ 軸方向 $400 \text{ }\mu\text{m}$ 、 b 軸方向

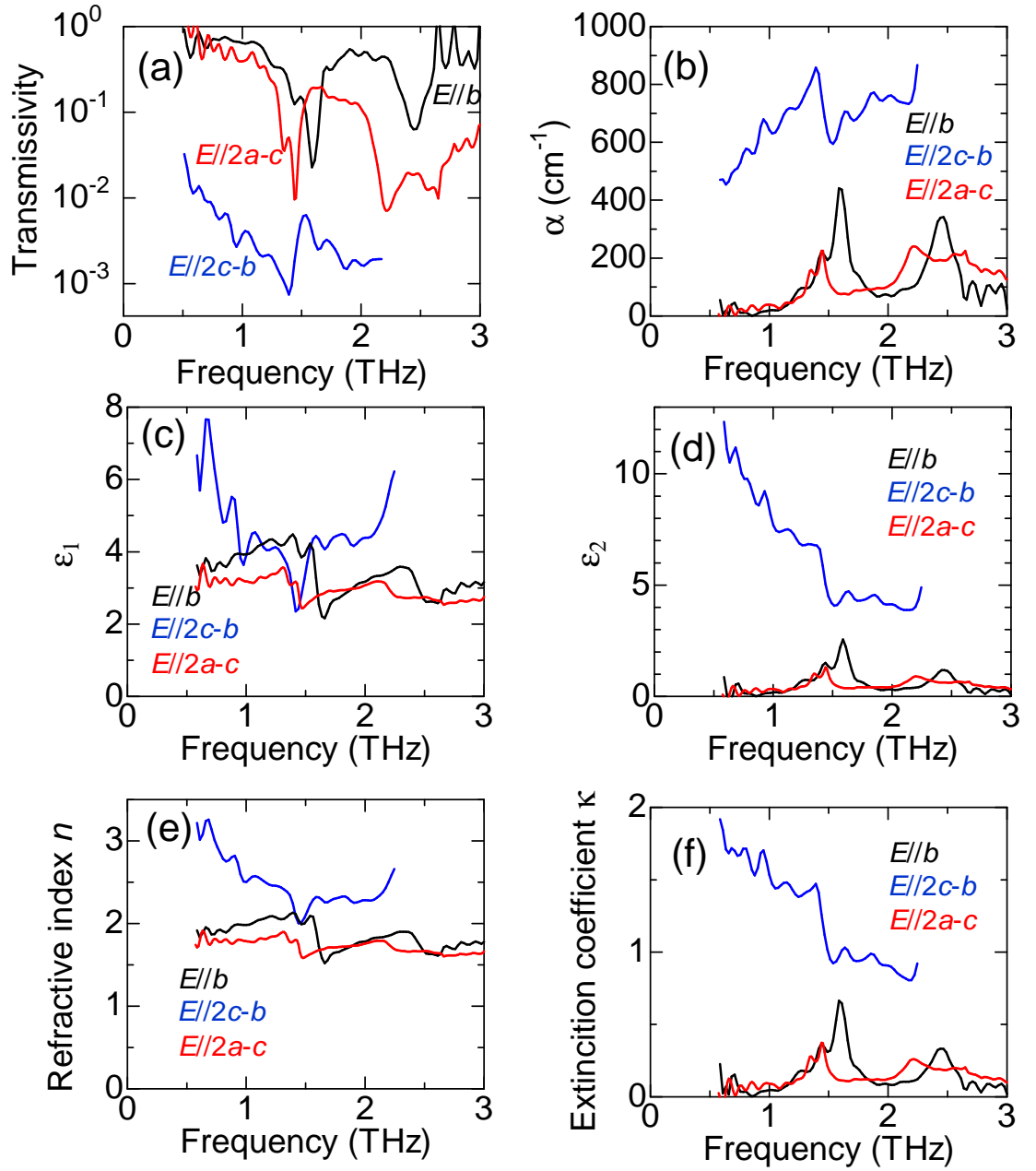


図 4.44 [D-55DMBP][Dia]のテラヘルツ電磁波時間領域分光の結果。(a) $E \parallel b$, $E \parallel 2c-b$, $E \parallel 2a-c$ の透過率スペクトル。(b) 吸収係数 α スペクトル。(c) 誘電率の実部 ϵ_1 スペクトル。(d) 誘電率の虚部 ϵ_2 スペクトル。(e) 屈折率 n スペクトル。(f) 消衰係数 κ スペクトル。

600 μm の開口に載せ、サンプル波形測定後に試料を開口からはずすことによって、同寸法のピンホールを透過したリファレンス波形を測定した。

本実験においては、テラヘルツ電磁波の試料位置におけるスポット径は、直径 1 mm の円形ピンホールを通過する振幅を測定し評価した。その結果、直径 1 mm の円形ピンホールで振幅は何も置かない場合の 86% に減少した。すなわち、ビームパターンがガウシアンであると仮定した場合、スポット径は約 1 mm 程度である。400 μm \times 600 μm の開口の場合は、70% に減少した。なお、 $E \parallel 2a - c$ の THz-TDS で用いた開口は 400 μm \times 600 μm と比較的小さかったが、同じ実験条件で (102) 面における $E \parallel b$ のスペクトルを観測したところ、(100) 面で観測したスペクトルと一致した。すなわち、開口が小さいながらも $E \parallel 2a - c$ のデータの信頼性は確保されていると考えられる。

可視光領域の定常光学スペクトル 重水素置換されたビピリジン-ヨードニル酸塩 [D - 55DMBP][Dia] の可視光領域の反射・透過分光について述べる。反射率・透過率のスペクトルを用いて Kramars-Kronig 変換 (K-K 変換) し、吸収係数や屈折率スペクトルを得ることができる。分子性結晶の可視光領域のスペクトルには、分子内遷移等が観測される。本章で述べるテラヘルツ電磁波の発生においては、発生効率やコヒーレンス長の評価にポンプ光の屈折率や消衰係数の情報が極めて重要である。本節で述べる実験の結果得られた [D - 55DMBP][Dia] の光学スペクトルには、分子内遷移による共鳴が観測された。また、吸収端は 1.7 eV に観測され、0.8–1.6 eV は吸収がなく、屈折率の異方性は小さい。

図 4.45 に、室温における [D - 55DMBP][Dia] の反射・透過分光の結果を示す。図 4.45(a) は、反射率 (R) スペクトルである。(010) 面を用いて測定した $E \parallel c$ の偏光配置では、3.4 eV、および 4.1 eV に共鳴構造が観測された [図 4.45(a)]。一方、その他の偏光配置では、4.1 eV のみに共鳴構造が観測された [図 4.45(a)]。これらはいずれも分子内遷移に対応すると考えられるが、どちらの種類の分子に帰属されるかは特定できなかった。なお、反射率スペクトルに観測された 1.5 eV に観測されたピーク構造は Al ミラーの反射率のディップに対応しており、試料の反射ピークではなく Al ミラーの反射率補正の際の誤差であると考えられる [図 4.45(a)]。

図 4.45(b) に、反射率から K-K 変換して得た屈折率 (n) スペクトルを示す。テラヘルツ電磁波発生実験で用いたポンプ光の光子エネルギー (1.55 eV) における屈折率は 1.8 ± 0.1 である。屈折率の異方性は小さく、1.55 eV では屈折率の異方性は ± 0.1 以下であると考えられる。

図 4.45(c) に、反射率から K-K 変換して得た消衰係数 (κ) スペクトルを示す。K-K 変換の計算精度を考慮すると、3 eV 以上の高エネルギー領域での κ の精度は高いと考えられる。一方、2 eV 以下の低エネルギー領域での計算精度は低く、透過率測定の結果から計算した方が実験精度が高いと考えられる。

反射率スペクトルの 1.0–2.0 eV は透明領域であるため、Sellmeier の関係式

$$n = \left(1 + \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} \right)^{1/2} \quad (4.31)$$

によってフィッティング解析し、群屈折率スペクトルを求めることができる。ここで、 λ は波長である。Sellmeier の関係式から求められたパラメータは、 $E \parallel b$ で $S_0 = 5.17 \times$

10^{-5} nm^{-2} 、 $\lambda_0 = 193 \text{ nm}$ である。また、 $E \parallel 2c-b$ では、 $S_0 = 5.53 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\lambda_0 = 190 \text{ nm}$ である。それぞれの偏光配置の λ_0 、 S_0 から、 $n_g = |n - \lambda(\frac{dn}{d\lambda})|$ の関係式によって求められた n_g を図 4.45(b) に細線で示した。テラヘルツ電磁波発生の実験で用いたフェムト秒レーザーの光子エネルギー 1.55 eV では n_g に異方性はほぼなく、 $n_g \sim 1.8$ と評価した。図 4.45(c) には、吸収係数 α のスペクトルを示す。実線は R の Kramers-Kronig 変換によって求められたものである。点線は、 T から表面・裏面での反射ロスを考慮した関係式 $\alpha = -(1/d) \ln(T/(1-R)^2)$ によって計算されたものである ($d = 150 \mu\text{m}$)。 1.55 eV での α は $\alpha \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ であり、侵入長は $1/\alpha \sim 1 \text{ mm}$ と評価された。これは、本研究の THz 放射イメージング実験で用いた結晶の厚み $100 \sim 300 \mu\text{m}$ より十分長い。

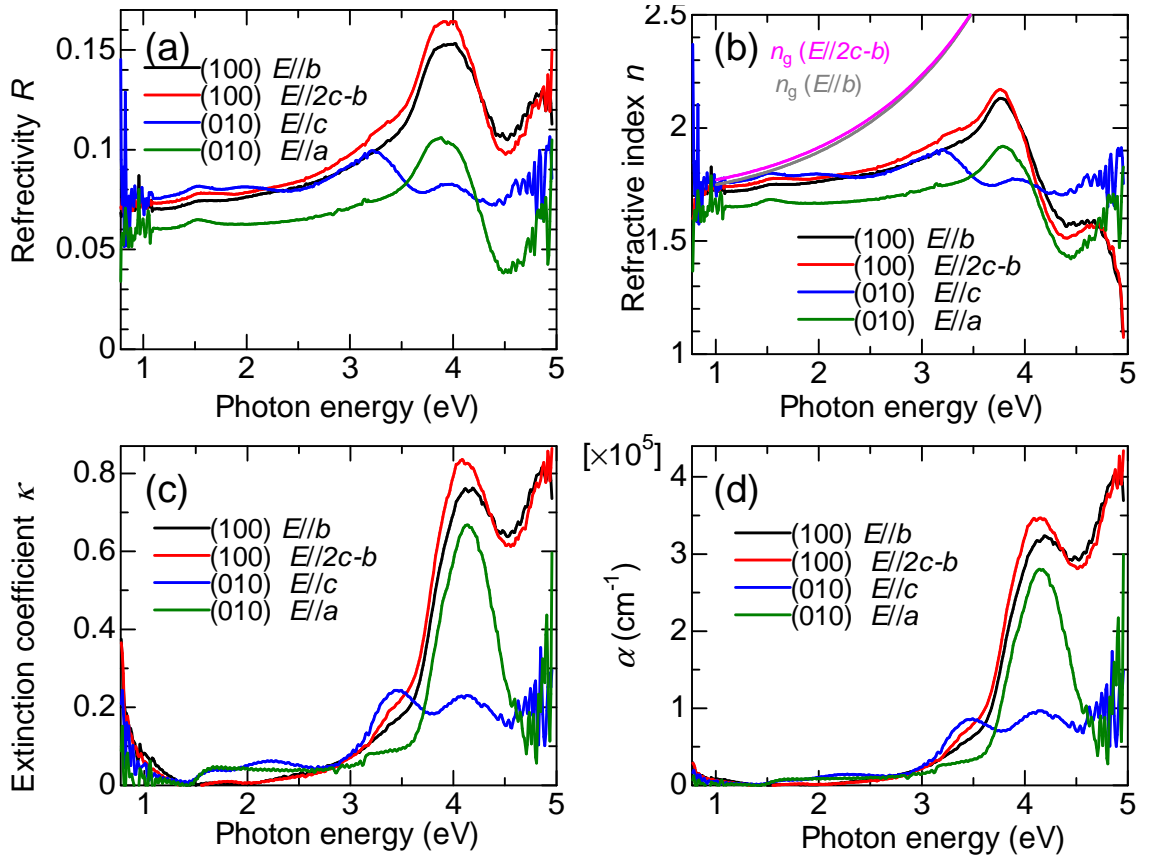


図 4.45 可視光領域の反射分光の結果。(a) 反射率スペクトル。(b) K-K 変換によって計算した屈折率スペクトル。セルマイヤーの関係式から計算した群屈折率スペクトルも示した。(c) 消衰係数スペクトル。(d) 吸収係数スペクトル。

次に、可視域の透過率スペクトルの測定結果について述べる。透過率スペクトルの測定では、市販の分光装置 (日本分光社製顕微紫外・可視・赤外分光光度計 MSV-370) を用いた。まず顕微鏡観察下で試料を透過した光の強度を最大化し、測定した。次に、試料を外した状態で同様に強度スペクトルを測定した。その比から試料の透過率 T を求めた。透過率測定で用いた結晶面は (100) 面であり、厚みは $150 \mu\text{m}$ である。本研究

では、

- (100) 面 $E \parallel b$
- (100) 面 $E \parallel 2c - b$

のスペクトルを測定した。

透過率 T から吸収係数スペクトルを求めるためには、反射率による補正を行う必要がある。すなわち、干渉の効果が無視できる場合には、 T と吸収係数 α 、反射率 R の間には、

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (4.32)$$

の関係式が成り立つ。ここで d は試料の厚みである。つまり、 T 、 R が既知であれば、 α を算出することができる。ただし、吸収が強く T が 10^{-4} を下回る場合には、 T を正しく測定することが困難なため、 T から精度よく α が算出できるのは比較的透明な領域に限られる。

図 4.46(a) に、透過率 (T) スペクトルを示す。単結晶が赤色透明であることに対応し、1.7 eV まで高い透過率を示した。分子内遷移の共鳴が 3.4 eV 以上と高エネルギーであるのに対し、吸収の立ち上がりは 2 eV エネルギーが低い 1.7 eV に存在する。この透過率の急激な減少は、 $\pi - \pi^*$ 遷移によると考えられる。分子内の電子状態と分子間の水素結合の振動が結合した遷移が比較的 low エネルギー領域に存在することが示唆される。また、透過率に観測された 0.7 eV 以下の吸収構造は、分子内振動や O-H 振動の倍音等であると考えられる [図 4.46(a)]。また、Ti:sapphire パルスレーザーの波長 800 nm (1.55 eV) に対しては本物質は透明であることが明らかになった。

図 4.46(b) に、式 (4.6.3) を用いて T 、 R から算出した吸収係数 (α) スペクトルを示す。 T が精度よく測定できていると考えられる 2 eV 以下のエネルギー領域のみを示した。

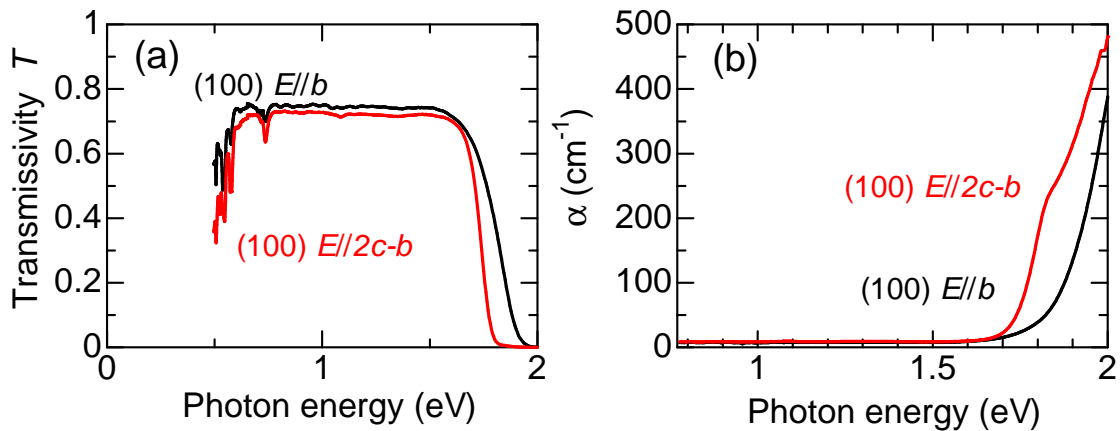


図 4.46 可視光領域の透過分光の結果。(a) 透過率スペクトル。(b) 反射率・透過率から計算した吸収係数スペクトル。

Raman スペクトル 図 4.47 に [D-55DMBP][Dia] の室温における Raman スペクトルを示す。低波数側で上昇しているのは、Debye 緩和モードによると考えられる。ピークは、0.98 THz (32.7 cm^{-1})、1.24 THz (41.3 cm^{-1})、1.63 THz (54.3 cm^{-1}) に観測された。本測定 of 波数分解能は $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ であり、それぞれのピークの半値幅はこれとほぼ同じである。すなわち、実際の Raman ピークの半値幅はより狭いことが考えられる。

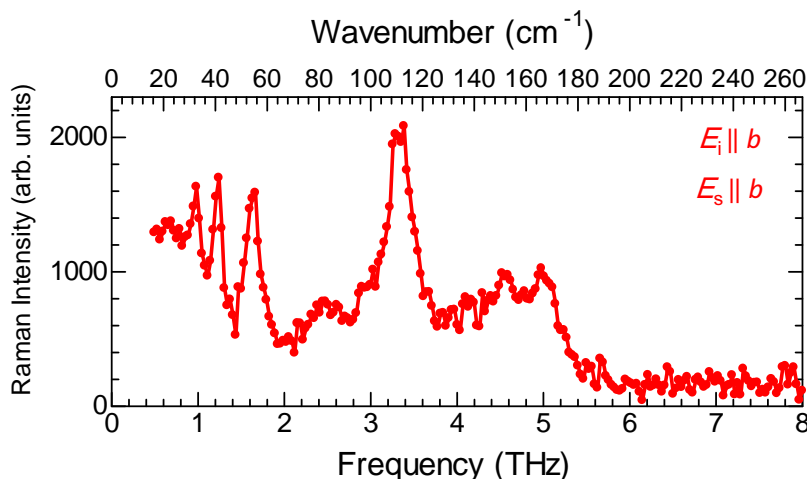


図 4.47 [D-55DMBP][Dia] の Raman スペクトル。(100) 面において、入射光・散乱光ともに b 軸偏光で測定した後方散乱配置でのスペクトルである。

4.6.4 テラヘルツ電磁波発生

テラヘルツ電磁波発生 の特性 $d = 240 \text{ }\mu\text{m}$ 厚の (100) 面単結晶を用いた、テラヘルツ電磁波発生の実験結果について述べる。1.55 eV のフェムト秒レーザーパルスの侵入長は $\sim 1 \text{ mm}$ と結晶の厚みの 4 倍程度であるため、レーザー光の結晶内での減衰は無視できる。レーザーパワー依存性の測定を除き、結晶の位置でのレーザーパワーは 5 mW で一定とした。 $E \parallel 2c - b$ 軸に平行に、抗電場 ($\sim 2 \text{ kV/cm}$) を超える $E_{\text{ex}} = \pm 5 \text{ kV/cm}$ の外部電場を印加しながら測定を行った。入射レーザーパルスの偏光 $E^\omega \parallel 2c - b$ 、検出偏光 $E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$ で観測された THz 電場波形 $E_{\text{THz}}(t)$ を図 4.48(a) に示す。-0.6 ps から +0.4 ps にかけてシングルサイクルのパルス状の波形が観測された。さらに、8 ps 程度まで振動構造が見られた。 E_{ex} を反転させると、発生するテラヘルツ電磁波の位相が反転した。これは、抗電場を超えた E_{ex} による分極の反転による $\chi^{(2)}$ の位相反転による。図 4.48(b) に、それぞれの $E_{\text{THz}}(t)$ を高速フーリエ変換 (FFT) して求めたパワースペクトルを示す。1.2 THz, 1.7 THz にディップ構造が観測された。 $E^\omega \parallel 2c - b$ における吸収係数スペクトルではデバイ緩和モードによるブロードな吸収によって、光学フォノンなどのスペクトルへの寄与が観測されていない。したがって、このディップ構造の起源は不明である。

$E^\omega \parallel b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置においても、テラヘルツ電磁波の発生が観測された。図 4.48(c), (d) に、 $E_{\text{ex}} = \pm 5 \text{ kV/cm}$ で観測されたテラヘルツ電場波形とそのパワース

クトルを示す。0 ps でのピーク振幅は、 $E^\omega \parallel b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置が $E^\omega \parallel 2c-b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ の 1.01 倍であった。 $E^\omega \parallel 2c-b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ は狭帯域となっており、波形の振動構造が顕著となった。観測された振動構造は、パワースペクトルに 1–2 THz のピークとして見られる [図 4.48(d)]。この偏光位置においても、外部電場による分極反転によって、発生するテラヘルツ電磁波の位相が反転した。

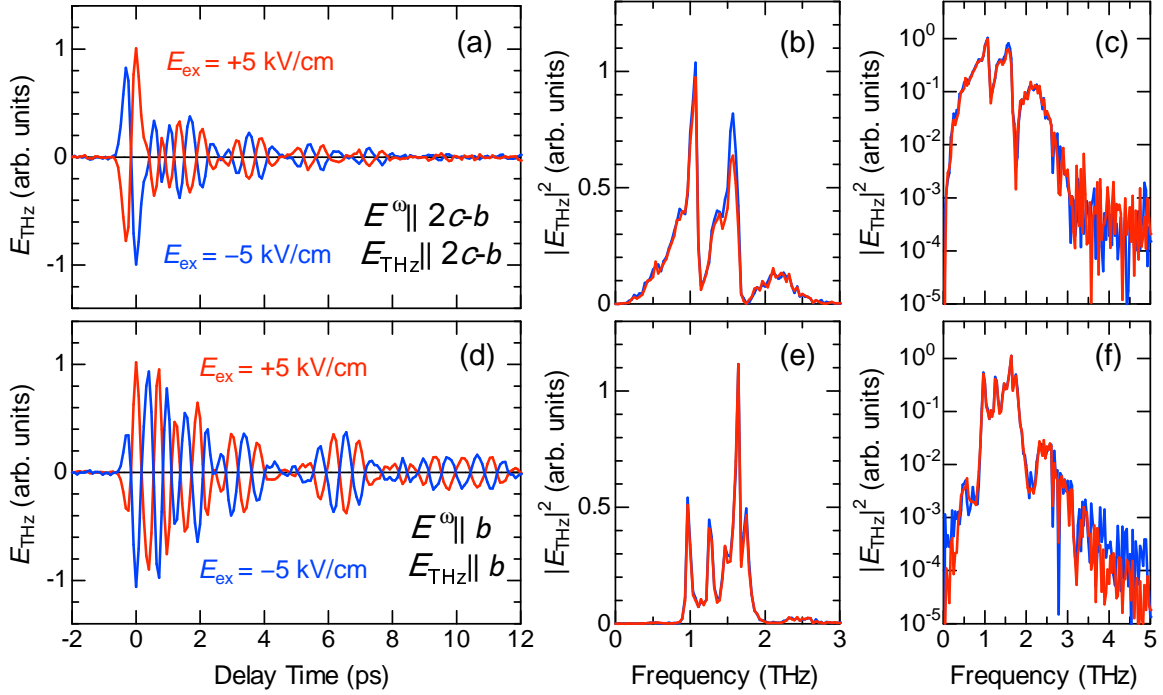


図 4.48 (a) $E^\omega \parallel 2c-b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ の偏光配置で、室温において測定された [D-55DMBP][Dia] から発生したテラヘルツ電磁波の電場波形。赤線と青線はそれぞれ、抗電場 (~ 2 kV/cm) を超える $E_{\text{ex}} = 5$ kV/cm、 $E_{\text{ex}} = -5$ kV/cm の外部電場下で測定されたものである。(b) それぞれの THz 電場波形のフーリエ変換によって求められたパワースペクトルの線形プロット。(c) 対数プロット。(d) $E^\omega \parallel b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置で観測されたテラヘルツ電磁波の電場波形。(e) パワースペクトルの線形プロット。(f) 対数プロット。

本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構は、光整流効果または瞬間誘導 Raman 散乱過程であると思われる。クロコン酸や PhMDA などの水素結合型有機強誘電体においては、光整流効果でよく記述できるスペクトルとなった [74, 62]。[D-55DMBP][Dia] においては、入射レーザーの周波数で吸収係数が小さいため、光キャリア生成に伴うメカニズムは排除できる。実際、図 4.49(b) に示すように発生するテラヘルツ電磁波の振幅や偏光には入射偏光依存性があり、非線形光学効果が発生機構であるといえる。その機構は、光整流効果 [54] または瞬間誘導 Raman 散乱によるコヒーレントフォノン生成 [36, 39] であると考えられる。いずれも、現象論的には二次の非線形光学係数 $\chi_{ijk}^{(2)}$ によって記述することができる。すなわち、フェムト秒レーザー照射によって生じる非線形分極 P^{NL} は、

$$P_i^{\text{NL}} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_i^\omega E_k^{\omega,*} \quad (4.33)$$

となる。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率であり、[D-55DMBP][Dia] の点群 $P1$ においては、すべての $\chi_{ijk}^{(2)}$ 成分が許容である。二次の非線形光学効果のテラヘルツ電磁波発生への寄与を明らかにするために測定したテラヘルツ電磁波発生の偏光依存性・レーザーパワー依存性を図 4.49 に示す。図 4.49(a) に、実験の光学配置を示した。実験で用いた結晶の厚み d は $240 \mu\text{m}$ である。抗電場の 2.5 倍である $E_{\text{ex}} = 5\text{kV/cm}$ の電場を $2c-b$ 軸方向に印加しながら測定した。偏光依存性の測定では、レーザーパワーを試料位置で 10 mW とした。焦点距離 50 mm の凸レンズでポンプ光を集光しており、試料位置でのスポット径は $25 \mu\text{m}$ である。入射光の偏光は、 $\lambda/2$ 板を用いて、水平軸方向 (X 軸) から角度 θ 回転できるようにした。テラヘルツ電磁波の光路の 2 つの放物面鏡の間でテラヘルツ電磁波が平行光である位置にワイヤーグリッド偏光子 (WG) を 2 枚挿入した。WG2 は X 軸偏光 (水平軸) を透過する角度とし、WG1 は 45° または -45° とし、それぞれの配置で THz 電場波形 $E_{+45^\circ}(t)$, $E_{-45^\circ}(t)$ を測定した。試料から発生するテラヘルツ電磁波の水平軸 ($X \parallel 2c-b$) 偏光成分 $E_X(t)$ 、および垂直軸 ($Y \parallel b$) 偏光成分 $E_Y(t)$ は、

$$E_X(t) = \frac{1}{2}(E_{+45^\circ}(t) + E_{-45^\circ}(t)) \quad (4.34)$$

$$E_Y(t) = \frac{1}{2}(E_{+45^\circ}(t) - E_{-45^\circ}(t)) \quad (4.35)$$

の関係式によって求められる。本手法は、結晶を固定したままでテラヘルツ電磁波発生の偏光依存性を測定でき、照射位置依存性に影響を受けない利点がある。さらに、 $E_X(t)$ 、 $E_Y(t)$ をフーリエ変換することで、振幅のスペクトル $E_X(\omega)$ 、 $E_Y(\omega)$ を求めた。式 (4.33) で記述される非線形光学効果がテラヘルツ電磁波発生の機構である場合、発生するテラヘルツ電磁波のパワースペクトル $|E_i(\omega)|^2$ ($i = X, Y$) の θ 依存性は、

$$|E_i(\omega)|^2 = \left[\chi_{iXX}^{(2)} \cos^2 \theta + (\chi_{iYX}^{(2)} + \chi_{iXY}^{(2)}) \cos \theta \sin \theta + \chi_{iYY}^{(2)} \sin^2 \theta \right]^2 I_0^2 L_{\text{gen}}^2(\omega) T'(\omega) \quad (4.36)$$

となる。ここで、 I_0 は入射レーザーパワー、 L_{gen} は有効発生長 [74, 41]、 $T'(\omega) = 4n^2 / ((n+1)^2 + \kappa^2)$ は試料表面におけるテラヘルツ電磁波の透過率である (κ は消衰係数)。 L_{gen} は、位相整合条件やレーザー光・テラヘルツ電磁波の吸収を考慮したテラヘルツ電磁波発生に寄与する実効的な長さであり、

$$L_{\text{gen}} = \left(\frac{1 + \exp(-\alpha(\omega)d) - 2 \exp\left(-\frac{\alpha(\omega)}{2}d\right) \cos\left(\frac{\omega}{c} |n(\omega) - n_g| d\right)}{\left(\frac{\alpha(\omega)}{2}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 (n(\omega) - n_g)^2} \right)^{1/2}. \quad (4.37)$$

とかける。ここで、 c は真空中の光速である。 $|E_i(\omega)|^2$ ($i = X, Y$) を $0.8\text{--}1.2 \text{ THz}$ で積分した値の θ 依存性を図 4.49(b) に示す。 T は、 $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ で 0.68 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ で 0.89 である。 $0.8\text{--}1.2 \text{ THz}$ では、 $240 \mu\text{m}$ 厚の結晶の場合、 L_{gen} は $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ で $28 \mu\text{m}$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ で $205 \mu\text{m}$ である。図 4.49(b) に実線で示すように、 $|E_i(\omega)|^2$ の θ 依存性は式 (4.36) でよく再現された。 $\chi_{ijk}^{(2)}$ を $\chi_{YYY}^{(2)}$ に対する比として求めると、 $\chi_{XXX}^{(2)} / \chi_{YYY}^{(2)} =$

第 4 章 有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生

-8.3 、 $\chi_{XYX}^{(2)}/\chi_{YYY}^{(2)} = 5.3$ 、 $\chi_{YXX}^{(2)}/\chi_{YYY}^{(2)} = -0.7$ 、 $(\chi_{YXY}^{(2)} + \chi_{YYX}^{(2)})/\chi_{YYY}^{(2)} = -0.7$ 、 $(\chi_{XYX}^{(2)} + \chi_{XXY}^{(2)})/\chi_{YYY}^{(2)} = 5.1$ となる。すなわち、入射偏光・発生するテラヘルツ電磁波ともに電気分極に平行な偏光で $\chi_{ijk}^{(2)}$ が大きい。これは、強誘電体における非線形光学効果でよく観測される傾向である。 $E^\omega \parallel b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置ではシャープなピーク構造が観測されており、赤外かつ Raman 活性な光学フォノンに関連していることが示唆される。

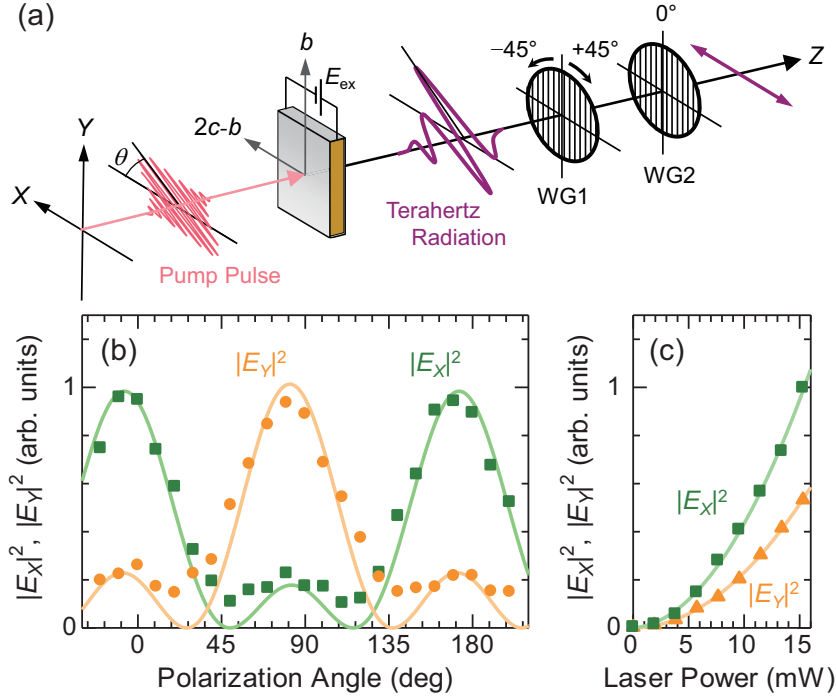


図 4.49 [D-55DMBP][Dia]からのテラヘルツ電磁波発生の偏光依存性・レーザーパワー依存性。(a) 偏光依存性測定概念図。2枚のワイヤグリッド偏光子(WG)を挿入し、WG1はY軸に対して 45° または -45° としている。外部電場 $E_{\text{ex}} = 5 \text{ kV/cm}$ である。(b) $0.8\text{--}1.2 \text{ THz}$ の周波数帯でのテラヘルツ電磁波の強度 $|E_{\text{THz}}|^2$ の偏光依存性。実線は、式(4.36)によるフィッティング結果である。(c) $\theta = 0^\circ$ で測定された $|E_{\text{THz}}|^2$ のレーザーパワー依存性。実線は、式(4.36)から予想されるレーザーパワー依存性によるフィッティング結果である。

レーザーパワー依存性 本節では、[D-55DMBP][Dia]からのテラヘルツ電磁波発生のレーザーパワー依存性を測定した結果について述べる。二次の非線形光学効果である光整流効果によってテラヘルツ電磁波が発生している場合の理論式を考える。二次の非線形光学係数を $\chi^{(2)}$ 、真空の誘電率を ϵ_0 、入射光の電場成分を $E(t)$ とすると、非線形光学媒質内で発生する非線形分極 $P_{\text{NL}}(t)$ は

$$P_{\text{NL}}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t), \quad (4.38)$$

と書ける。発生するテラヘルツ電磁波の電場振幅は非線形分極の時間変化に比例する。つまり非線形分極に平行であり、テラヘルツ電磁波の電場振幅 E_{THz} は、

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{dP_{\text{NL}}}{dt} \propto \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t), \quad (4.39)$$

となる。 $E^2(t)$ はレーザーパワー I に比例するので、テラヘルツ電磁波の振幅はレーザーパワーに比例することになる。

実験では、ポンプ光のパワーに対するテラヘルツ電磁波の発生強度の変化を調べるため、ND フィルターでポンプ光のパワーを変化させ、電場波形を測定した。ポンプ光、検出するテラヘルツ電磁波は、ともに $2c-b$ 軸に平行である偏光配置で実験を行った。ここでは、それぞれのパワーでの電場波形を測定し、フーリエ変換して得たパワースペクトルの積分値をテラヘルツ電磁波発生強度の指標とした。式 (4.39) で示したように、二次の非線形光学効果に基づくテラヘルツ電磁波発生プロセスでは、テラヘルツ電磁波の電場振幅は入射光の強度に比例する。つまり、二次の非線形光学効果から発生している場合、テラヘルツ電磁波の強度は入射光強度の 2 乗に比例する。実験結果と式 (4.39) の理論的予測を比較することにより、発生機構を調べた。ポンプ光のレーザーパワーは、試料直前のレンズ前で熱感知型の検出器で測定した。これを試料に入射しているレーザーパワーに換算するために、実験後に試料位置とレンズ直前でのレーザーパワーの比 (レンズ直前に対して試料位置では 92%) を測定し、パワーを補正した。

ポンプ光のパワーに対するテラヘルツ電磁波の発生強度の変化を調べるため、ND フィルターでポンプ光のパワーを変化させ、電場波形を測定した。ポンプ光、検出するテラヘルツ電磁波は、ともに $2c-b$ 軸に平行である偏光配置で実験を行った。ここでは、それぞれのパワーでの電場波形を測定し、フーリエ変換して得たパワースペクトルの積分値をテラヘルツ電磁波発生強度の指標とした。二次の非線形光学効果に基づくテラヘルツ電磁波発生プロセスでは、テラヘルツ電磁波の電場振幅は入射光の強度に比例する。実験結果と式 (4.39) の理論的予測を比較することにより、発生機構を調べた。ポンプ光のレーザーパワーは、試料直前のレンズ前で熱感知型の検出器で測定した。これを試料に入射しているレーザーパワーに換算するために、実験後に試料位置とレンズ直前でのレーザーパワーの比 (レンズ直前に対して試料位置では 92%) を測定し、パワーを補正した。

室温における [D-55DMBP][Dia] からのテラヘルツ電磁波発生レーザーパワー依存性の測定結果を図 4.50 に示す。試料厚みは約 $150\ \mu\text{m}$ である。測定値は入射パワーの 2 乗に比例するとしてフィッティング曲線とよく一致した。図中の矢印は、より低いパワーでの点から測定を行っていたことを意味する。本物質はレーザー照射に対する損傷閾値が比較的低く、10 mW 以上のパワーでは数時間程度で試料がダメージを受け、放射効率が低下するためである。

テラヘルツ電磁波発生外部電場効果 外部電場により電気分極が変化した際のテラヘルツ電磁波の電場振幅の振る舞いを観測し、テラヘルツ電磁波発生機構と電気分極の関係を明らかにすることが本実験の目的である。

テラヘルツ電磁波の電場振幅の外部電場に対する変化を測定するため、電場を印加しながらテラヘルツ電磁波のピークの振幅をモニターした。電場は、ほぼ DC (1 周に約 10 分) の三角波状に変化させた。

本物質は $2c-b$ 軸方向の強誘電性が明らかになっているため、実験では、 $2c-b$ 軸方向に電場が印加できるように、試料を挟みこむ両側の (102) 面に電極を取り付けた。すなわち、 $2c-b$ 軸方向に $400\ \mu\text{m}$ 、厚み $150\ \mu\text{m}$ の結晶を挟むように (102) 面に電極を

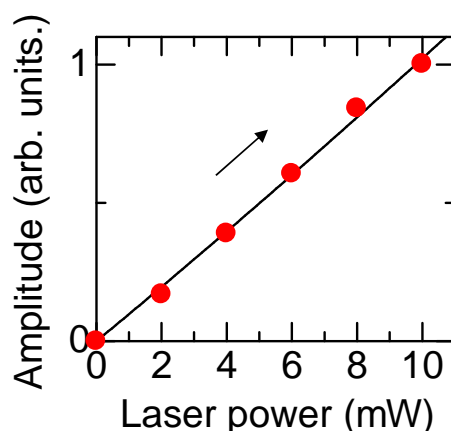


図 4.50 発生するテラヘルツ電磁波の、周波数平均した振幅のレーザーパワー依存性。実線は理論式によるフィッティング。

取り付けた。(102) 面と $2c-b$ 軸は垂直ではなく 114 度の角をなす。厚みに比べ $2c-b$ 軸方向の長さが 2 倍以上あるので、電場の印加方向は $2c-b$ 軸と平行であるとみなせる。電極には伝導性カーボンペーストと直径 $50\ \mu\text{m}$ の金線を用いた (図 5.10)。ポンプ光の偏光方向は $2c-b$ 軸に平行であり、検出するテラヘルツ電磁波の偏光方向も $2c-b$ 軸に平行とした。それぞれの電極から導線を伸ばし電圧源 (Keithley Model237) の + 端子と - 端子に接続した。実験では電圧源は PC から GP-IB 制御し、Labview を用いて制御プログラムを作製し最大で 1000 V を印加した。ポンプ光のパワーはレンズ直前で計測して 5 mW となるようにした (試料位置では 4.6 mW であった)。

テラヘルツ電磁波発生強度の外部電場を調べる為、試料に印加する電圧をポイントバイポイントで増加させていき、それぞれの電圧で約 10 s 後 (時定数を 3 s に設定したロックインアンプの信号が安定した後) のテラヘルツ電磁波の電場振幅を PC から読み取った。ステップ幅は 10 V である。電場スイープ中の最大電圧は 360 V である。最大電圧到達後は同じステップ幅で -360 V との間を往復しながら測定を行った。電圧は三角波状に変化させた。1 周に要した時間は 20 分程度であり、DC に近い条件である。試料の $2c-b$ 軸方向の長さ (電極間距離) が $400\ \mu\text{m}$ であるので、最大電場強度 E_{max} は 9 kV/cm である。なお、9 kV/cm でも電流はほとんど流れず、観測ノイズレベル以下 ($1\ \mu\text{A}$ 以下) であった。この方法で 3 周回分、テラヘルツ電磁波の電場振幅の外部電場依存性を測定した。その後、 $100\ \mu\text{m}$ 離れた位置で最大電場強度を上げ、 $-10\ \text{kV/cm}$, $+10\ \text{kV/cm}$ の電場を印加した状態でテラヘルツ電磁波の電場波形の測定を行った。

図 4.51(a) に発生したテラヘルツ電磁波の電場振幅の外部電場依存性を示す。横軸は、電極間距離 (試料の $2c-b$ 軸方向の長さ $400\ \mu\text{m}$) によって電圧を電場強度に変換した。縦軸は発生したテラヘルツ電磁波の電場振幅である。ディレイステージはテラヘルツ電磁波の電場波形の最も大きいピークに固定しているので、図 4.51(a) はテラヘルツ電磁波の最大のピークにおける電場振幅の外部電場依存性を表している。図 4.51 で示したテラヘルツ電磁波の電場振幅の外部電場依存性は、明らかな履歴曲線を描いている。初期状態で $+2.5\ \text{pA}$ であった振幅は最大の 9 kV/cm でもほとんど変化してい

ない。これは元々観測した領域が一様に $+P$ ドメイン ($+E$ 方向と同方向の電気分極を有するドメイン) であったことを示す。電場を反対に印加すると、 -3 kV/cm 程度で符号が変化し、 -9 kV/cm では -2 pA とほぼ反転した。再び電場をプラスに振ると -1 kV/cm 程度で符号が逆転し、履歴曲線を描いた。つづく2週の形状もほぼ同じ形状となった。オフセットを考慮すれば、振幅が大きく変化している電場強度 (約 2 kV/cm) は、本物質で測定されている P - E カーブの抗電場とよく一致している。履歴曲線が横軸方向でシフトしていることは、試料に内在する電場が存在することを意味する。これには2つの解釈が可能である。一つは、結晶内の欠陥による電場である。一般に、強誘電体で観測されるこのような現象は試料内部に極性を持つ欠陥がマクロに同じ向きで存在しているために生じると解釈されている [9]。もう一つは、マクロなドメイン構造を安定化させるために結晶内の一部分がどちらかの方向を向きやすくなっているというものである。本物質での電場下における強誘電ドメイン可視化の実験結果でも述べるように、本物質は表面あるいは裏面半分が $\pm P$ ドメインとなりやすい。本実験での偏光配置では裏面 $25 \mu\text{m}$ の領域が主に信号に寄与している。すなわち、裏面が $+P$ ドメインとなりやすい領域であったと考えるものである。

図 4.51(b) は、 $\pm 10 \text{ kV/cm}$ の外部電場下で測定したテラヘルツ電場波形である。外部電場を反転することで、発生するテラヘルツ電磁波の位相が反転した。両者は互いに対称な波形となっており、テラヘルツ電磁波の発生に寄与する領域がほぼすべて分極反転していると考えられる。

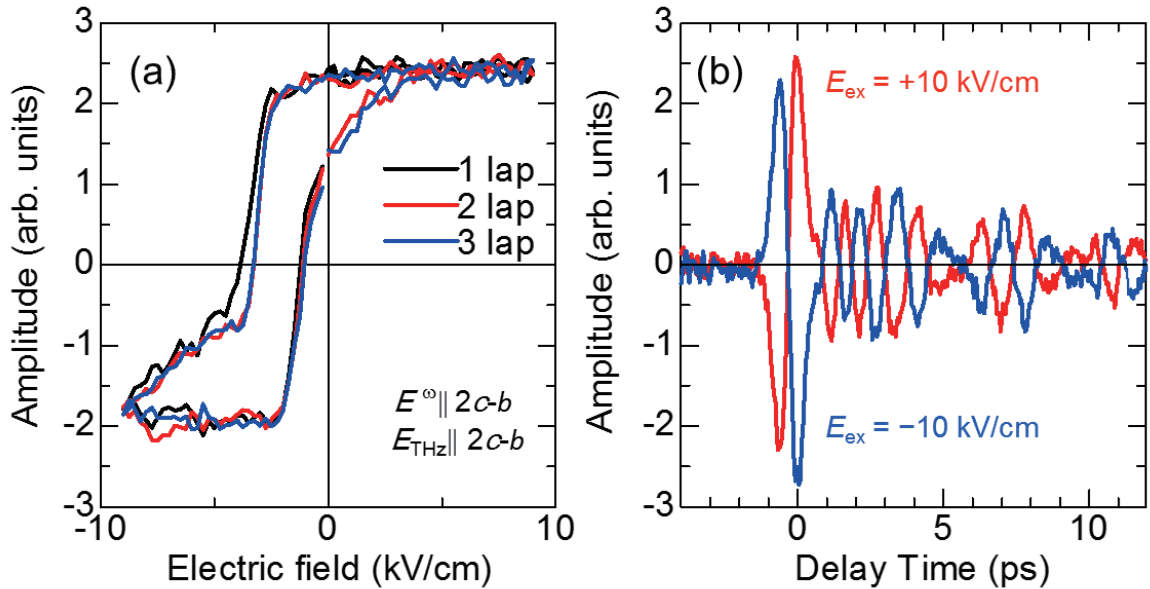


図 4.51 テラヘルツ電磁波の電場振幅の外部電場依存性。(a) ピーク値の電場依存性。開始時点では 2.5 であった。(b) $\pm 10 \text{ kV/cm}$ で測定した電場波形。ポンプ光の偏光方向は $2c - b$ 軸に平行であり、テラヘルツ電磁波パルス検出の偏光方向も $2c - b$ 軸に平行とした。

強誘電性とテラヘルツ電磁波発生の関係 偏光依存性およびレーザーパワー依存性から、[D-55DMBP][Dia] からのテラヘルツ電磁波発生が二次的非線形光学効果による

ことを示した。一般に、二次の非線形光学効果の由来は、結晶の対称性に由来するものと電気分極に由来するものの 2 つがあると考えられる。前者は外部電場によらないが、後者は外部電場によって電気分極が反転するとその符号が反転する。テラヘルツ電磁波の電場振幅の外部電場依存性 (図 4.51) は、分極反転に伴い、発生するテラヘルツ電磁波の位相が完全に反転した。また、電気分極と同様のヒステリシスカーブを描いており、本物質の $\chi_{2c-b, 2c-b, 2c-b}^{(2)}$ が電気分極由来であることがわかる。すなわち、本物質におけるテラヘルツ電磁波発生機構が、 $\chi^{(2)}$ によって強誘電性と強く関連していることが初めて明らかとなった。理論的にも、本物質の常誘電相 $P\bar{1}$ から強誘電相 $P1$ への転移の場合、強誘電相には電気分極の向きが 180 度異なる 2 つのドメインが存在し、それらの間では圧電テンソルの符号が逆転する [75]。

電気分極の反転に伴う $\chi^{(2)}$ の反転は、図 4.51(b) に示したテラヘルツ電磁波の電場波形において、 $-E_{\max}$ と $+E_{\max}$ のパルス波形の反転に見られる。

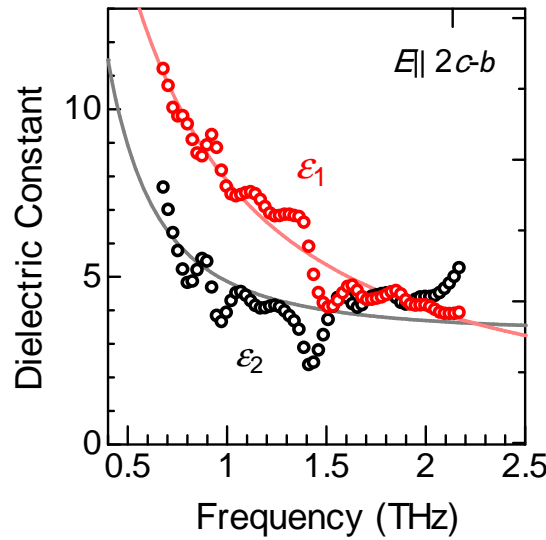


図 4.52 [D-55DMBP][Dia]の THz 帯の誘電率スペクトルの Debye 緩和モードによるフィッティング解析。 $E \parallel 2c-b$ 。実線がフィッティング曲線であり、フィッティングパラメータは $\epsilon(0) = 40.9$ 、 $\epsilon_{\infty} = 3.29$ 、 $\tau = 0.80$ ps。

発生機構について $E^{\omega} \parallel 2c-b$, $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ の偏光配置での放射効率の周波数依存性は、低周波数ほど増加するものであった。電子系の光整流効果の放射効率は一定であり、このような周波数依存性を説明することはできない。

本物質の室温における $2c-b$ 偏光には THz 帯に共鳴した Debye 緩和モードが存在しており、Debye 緩和モードの瞬間誘導 Raman 散乱過程による可能性が考えられる。図 4.52 に、THz 帯の誘電率スペクトルを Debye 緩和モードでフィッティングした結果を示す。Debye 緩和モードの誘電率は、

$$\epsilon(\omega) = \frac{\epsilon(0)}{1 - i\omega\tau} + \epsilon_{\infty} \quad (4.40)$$

で与えられる。ここで、 τ は緩和時間、 ϵ_∞ は高周波数極限での誘電率、 $\epsilon(0)$ が Debye 緩和モードの 0 周波数での誘電率である。実験結果は光学フォノン共鳴によると考えられる 1.5 THz 近傍を除いて、式 (4.40) によってフィッティングされた。 ϵ_2 が 1.6 THz 以上で Debye 緩和モードから予想されるスペクトルより上昇しているが、これは高周波数に存在する光学フォノン共鳴の裾であると考えられる。フィッティング解析から得られたパラメーターは、 $\epsilon(0) = 40.9$ 、 $\epsilon_\infty = 3.29$ 、 $\tau = 0.80$ ps である。

瞬間誘導 Raman 散乱過程における Debye 緩和モードの強度の周波数依存性 (δ 関数応答のフーリエ変換の二乗) は、

$$I(\omega) \propto k_B T \left(\frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2} \right) \quad (4.41)$$

で与えられる [76, 77]。ここで、 $\Gamma = 1/\tau$ は緩和レートである。Debye 緩和モードの瞬間誘導 Raman 散乱過程によるテラヘルツ電磁波発生効率のスペクトル $\chi_{\text{Debye}}^{(2)}(\omega)$ は、 $I(\omega)$ の 1/2 乗に比例すると考えられるので、

$$\chi_{\text{Debye}}^{(2)}(\omega) \propto k_B T^{1/2} \left(\frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2} \right)^{1/2} \quad (4.42)$$

となる。 $\tau = 1/\Gamma = 0.80$ ps を固定し、振幅の絶対値のみでフィッティング解析した結果を図 4.53 に青色実線で示す。実験結果はこの Debye 緩和モードの ISRS による理論でよく表されている。すなわち、本物質の $E^\omega \parallel 2c-b$, $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ におけるテラヘルツ電磁波の発生機構は、Debye 緩和モードの ISRS であると考えられる。なお、1 THz 以下ではこのモデルでよくフィッティングされているが、2 THz 以上ではあまりフィッティングできていない。これは、電子系の光整流効果による成分が Debye 緩和モードの ISRS と逆位相で存在しているためであると考えられる。

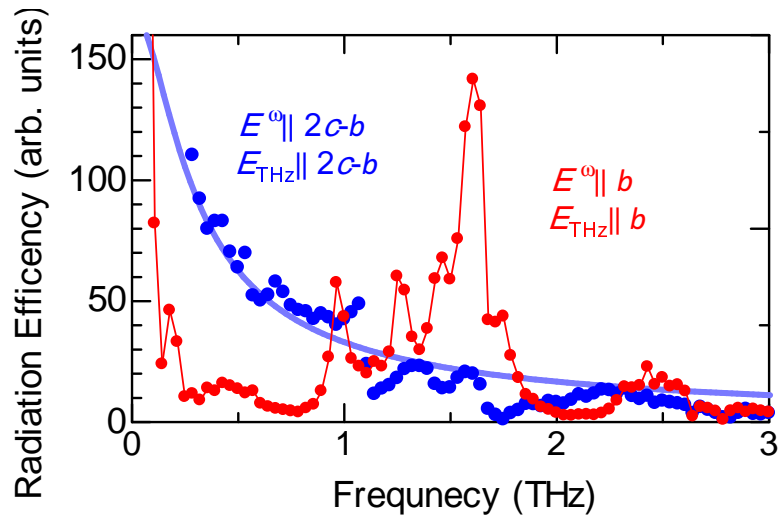


図 4.53 [D-55DMBP][Dia]におけるテラヘルツ電磁波発生効率の周波数依存性。 $|\chi^{(2)}|$ 相当量。規格化定数は異なる。

[D – 55DMBP][Dia] についてのまとめ [D – 55DMBP][Dia] において、様々な偏光配置においてテラヘルツ電磁波が発生することを見出した。 $E^\omega \parallel 2c - b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$ においては、Debye 緩和モードの ISRS の理論でよく記述される放射スペクトルとなった。一方、 $E^\omega \parallel b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ においては、光学フォノンモードの瞬間誘導 Raman 散乱によると考えられるスペクトルとなった。発生するテラヘルツ電磁波の再吸収を考慮した放射効率の評価の結果、 $E^\omega \parallel 2c - b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$ において放射効率が他の偏光配置に比べて高いことが明らかとなった。

4.7 α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$

4.7.1 関連する先行研究

BEDT-TTF をベースにした、2 次元的電荷秩序をもつ分子性導体が様々な外場に対する非線形な振る舞いで注目されている。これらの物質は、様々な電子状態をしめし、次世代の機能性材料として期待されている。狭いバンド幅と強い電子相関のために、電荷秩序を含む様々な電子状態を実現する。たとえば、有機伝導体 α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ [BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] は、135K で金属-絶縁体転移する。BEDT-TTF 分子は、転移点以下では二量体化する。これまで、電氣的・磁氣的・光学的応答が理論、実験両面から議論されてきた。

金属相においては、バンドは 3/4 フィリングとなっており、面内に伝導相を形成する。 α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序状態は、反転対称性が破れており、強誘電相となっている。転移温度以下で反転対称性が破れていることは、フェムト秒レーザー照射による第二高調波発生 (SHG) が活性化することによって明らかになった [78]。また、SHG を利用した強誘電ドメインの可視化が報告されている [78]。しかし、本物質の電荷秩序状態のレーザー照射に対する非線形光学応答の特性はほとんど明らかになっていない。近年、電荷秩序相においてフェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生が報告された [79]。しかしながら、偏光依存性などは未解明である。

本研究では、 α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ の強誘電性電荷秩序相の非線形光学特性を明らかにするため、THz 波発生現象の性質を調べた。レーザーパワー、入射偏光依存性を詳細に測定した。本節で述べるテラヘルツ電磁波発生の実験結果は、第 6 章でのべる本物質の非線形伝導下での強誘電ドメイン可視化の基礎となっている。

4.7.2 実験方法

本研究では、電気分解法によって作製された α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ 単結晶試料を用いた。図 4.56(a) に結晶構造を示す。本物質は、黒色のペレット状の結晶である。板状結晶の厚みは数 10 μm のものが多い。広い面は、積層面の ab 面である。 ab 面では a 軸と b 軸はほぼ垂直である。実験は、冷凍機を用いて、20-150 K で実験を行った。試料を厚み 170 μm のガラス板ではさみこみ、輻射によって試料を均一に冷やした。本物質を対象とした実験においても、試料位置におけるスポット径は 25 μm である。本物質

を対象とした実験では、テラヘルツ電磁波の光路は大気中であり、光路長は ~ 30 cm である。

4.7.3 結果と考察

定常光学スペクトル まず、テラヘルツ電磁波発生の解析には必要不可欠である定常光学スペクトルについて述べる。

図 4.54 に本物質の可視域の定常分光スペクトルを示す。反射率スペクトルをクラマース・クローニツヒ変換することによって得られたものである。誘電率の実部 ϵ_1 には、 a 軸偏光で 2.4 eV にピークが観測されたが、これは分子内遷移であると考えられる。1–2 eV にはピークは観測されていない。すなわち、1.0–2.0 eV は透明領域であるため、Sellmeier の関係式

$$n = \left(1 + \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} \right)^{1/2} \quad (4.43)$$

によって屈折率スペクトルをフィッティング解析し、群屈折率スペクトルを求めることができる。Sellmeier の関係式から求められたパラメータは、 $E \parallel b$ で $S_0 = 5.23 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\lambda_0 = 511 \text{ nm}$ である。1.55 eV においては、群屈折率 $n_g = 3.40$ である。また、 $E \parallel a$ では、 $S_0 = 6.95 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\lambda_0 = 530 \text{ nm}$ である。すなわち、 $n_g = 2.64$ である。また、吸収係数スペクトル [図 4.54(f)] から、1.55 eV における吸収係数は、 $E \parallel b$ において $2.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E \parallel a$ で $7.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ である。

図 4.55 に THz 帯の定常光学スペクトルを示す¹。THz 帯の屈折率は ~ 4 となっており、有機物質としては比較的大きい。 $E \parallel b$ においては、 30.5 cm^{-1} 、 40.0 cm^{-1} に吸収ピークが観測された。観測された屈折率スペクトルは、光学フォノンに典型的なローレンツ関数型の共鳴構造である。 $E \parallel a$ の吸収係数スペクトルには、 26 cm^{-1} 、 37 cm^{-1} 、 42 cm^{-1} 、 47 cm^{-1} にピークが見られた。

図 4.55(c) は温度 20 K で測定された Raman スペクトルである。レーザーの波長は 633 nm であり、 ab 面の後方散乱配置でのスペクトルである。 $c(a, a)\bar{c}$ の偏光配置で 31 cm^{-1} に高い散乱強度をもつピークが観測された。このピークの $1/50$ 程度であるものの、 45 cm^{-1} にピークが観測された。他の偏光配置においても、 31 cm^{-1} のピークがこの帯域では最大であった。半値全幅が $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ と THz 定常分光の結果よりブロードとなっているが、Raman 散乱分光装置の波数分解能が $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ であるためであると考えられる。

本物質の電荷秩序相における点群は $P1$ であるため、この実験配置における Raman 散乱スペクトルにおいて観測されているフォノンが LO であるか TO であるかかを議論することはできない。そこで、THz 時間領域分光の結果から損失関数スペクトルを計算した結果を図 4.55(d) に示す。損失関数のピーク周波数は LO フォノン周波数である。 $E \parallel a$ では、 26 cm^{-1} 、 32 cm^{-1} 、 34 cm^{-1} 、 38 cm^{-1} 、 43 cm^{-1} 、 48 cm^{-1} にピークが見られた。一方、 $E \parallel b$ における損失関数のピーク周波数は、 32 cm^{-1} 、 34 cm^{-1} 、 40 cm^{-1} 、 43 cm^{-1} である。

¹ 実験方法の章で述べた THz 時間領域分光の実験系を用いて、山川大路氏が測定したものである。

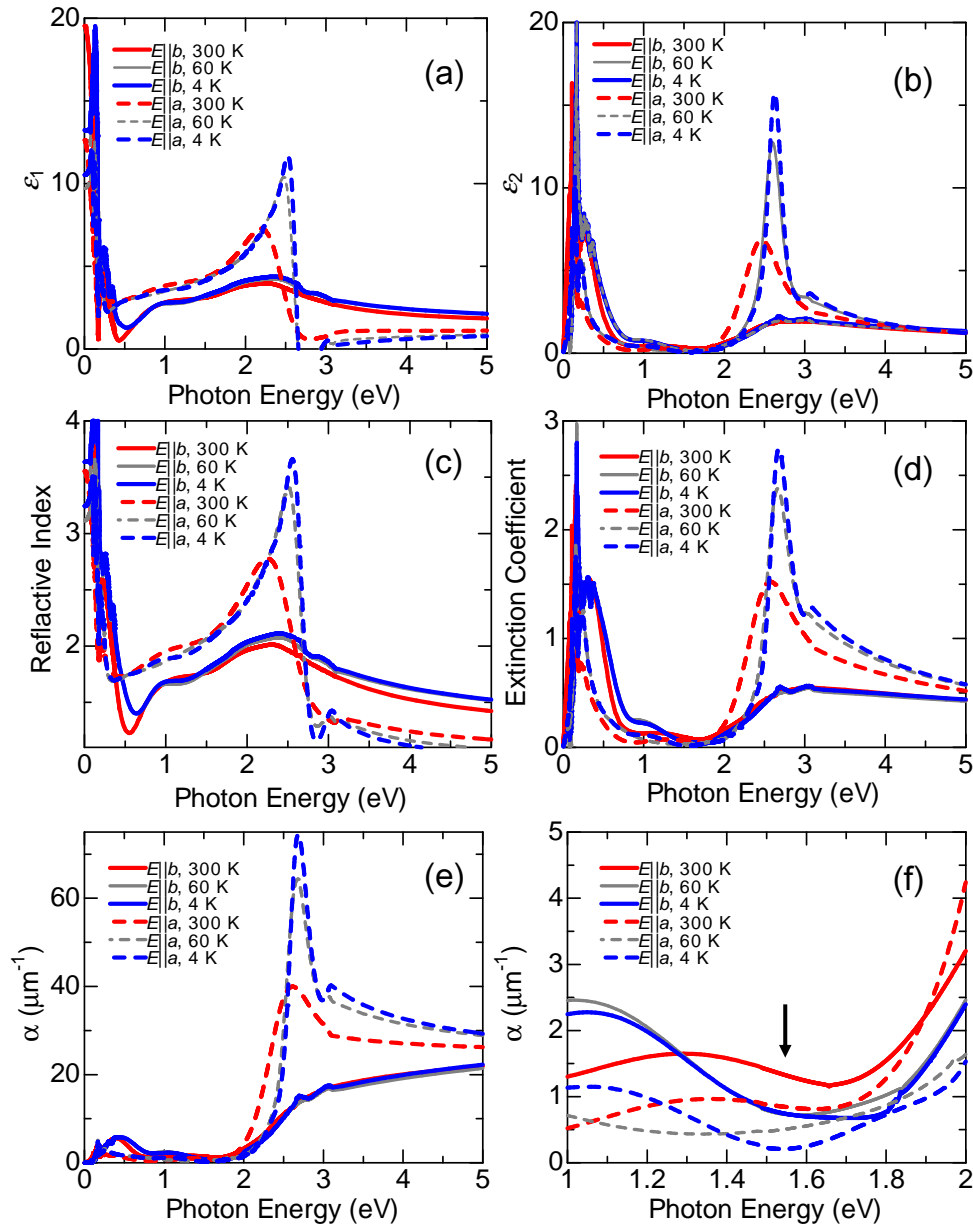


図 4.54 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の赤外域-紫外域の定常光学スペクトル。(a) 誘電率の実部。(b) 誘電率の虚部。(c) 屈折率。(d) 消衰係数。(e) 吸収係数。(f) 吸収係数スペクトルの 1-2 eV の拡大図。これらのデータは、山本薫氏に提供していただいた。

図 4.55(d), (e) に示したテラヘルツ電磁波発生の有効発生長スペクトルおよび発生したテラヘルツ電磁波のパワースペクトルに関しては、テラヘルツ電磁波発生の実験結果に関連して述べる。

テラヘルツ電磁波発生 図 4.56(c) に、17 K で α -(BEDT - TTF)₂I₃ 単結晶にフェムト秒パルスレーザーを照射することで発生したテラヘルツ電磁波の電場波形を示す。入射偏光は a 軸に平行、検出偏光は b 軸に平行である。入射レーザーパワーは $50 \mu\text{W}$ である。本物質の強誘電相における空間群は $P1$ であり、常誘電相は反転対称性のある $P\bar{1}$ である。強誘電転移の際にこのような対称性の変化が起こる場合、強誘電相においてすべての圧電テンソル成分が活性になる。実際、のちに述べるように様々な偏光配置でテラヘルツ電磁波の発生が観測された。

テラヘルツ電磁波発生 of レーザーパワー依存性を測定した結果を図 4.56(d) の挿入図に示す。ポンプ光のパワーを変化させ、電場波形を測定した。それぞれのパワーでの電場波形を測定し、フーリエ変換して得たパワースペクトルの積分値のルートを発生したテラヘルツ電磁波の振幅の指標とした。テラヘルツ電磁波の振幅はレーザーパワーに比例した。二次の非線形光学効果に基づくテラヘルツ電磁波発生プロセスでは、テラヘルツ電磁波の電場振幅は入射光の強度に比例する。すなわち、この実験結果は「本物質からのテラヘルツ電磁波発生機構が、二次の非線形光学効果に基づく」ことを示している。

テラヘルツ電磁波発生に寄与する二次の非線形光学テンソル成分とその成分比を明らかにするため、結晶方位依存性を測定した。レーザーパワーは $200 \mu\text{W}$ である。試料の温度は 20 K である。実験では、 $\lambda/2$ 板によって入射光の偏光を変化させた。さらに、ワイヤグリッド偏光子を用いて発生するテラヘルツ電磁波の直交する a, b 軸方向成分に分解し、それぞれの偏光の強度を測定した。従来の方法に比べ、今回の偏光解析手法は、結晶を回転させる必要がないため、照射位置依存性の大きい強誘電体の場合に適している。

図 4.56(e) に、本物質からのテラヘルツ電磁波発生 of 偏光依存性の実験結果を示す。本物質からのテラヘルツ電磁波発生 of 特徴的な点は、様々な偏光配置においてテラヘルツ電磁波の発生が観測されたことである。結晶の対称性が単斜晶系の点群 1 と、最も低い対称性の点群に属し、全てのテンソル成分が許容となることがその理由である。

この実験におけるテラヘルツ電磁波の強度の理論式は、

$$\begin{aligned} I_a &\propto \left[L_{aa}\chi_{aaa}^{(2)} \cos^2(\theta) + L_{ab}\chi_{abb}^{(2)} \sin^2(\theta) \right]^2 \\ I_b &\propto \left[L_{ba}d_a\chi_{baa}^{(2)} \cos^2(\theta) + L_{bb}\chi_{bbb}^{(2)} \sin^2(\theta) \right]^2 \end{aligned} \quad (4.44)$$

となる。ここで、 L_{ij} は、テラヘルツ電磁波の偏光が i 軸偏光、ポンプ光が j 軸偏光であるときの有効発生長である。また、 θ は入射光の水平軸からの偏光角である。この式から、二次の非線形光学係数の比を調べることができる。

L_{ij} を厳密に計算するためには、位相整合条件を考える必要がある。しかし、本物質はポンプ光に対する侵入長が a 軸、 b 軸偏光それぞれ $5 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ と非常に短い。また、測定に用いた結晶の厚みは $30 \mu\text{m}$ である。そこで、テラヘルツ電磁波とポン

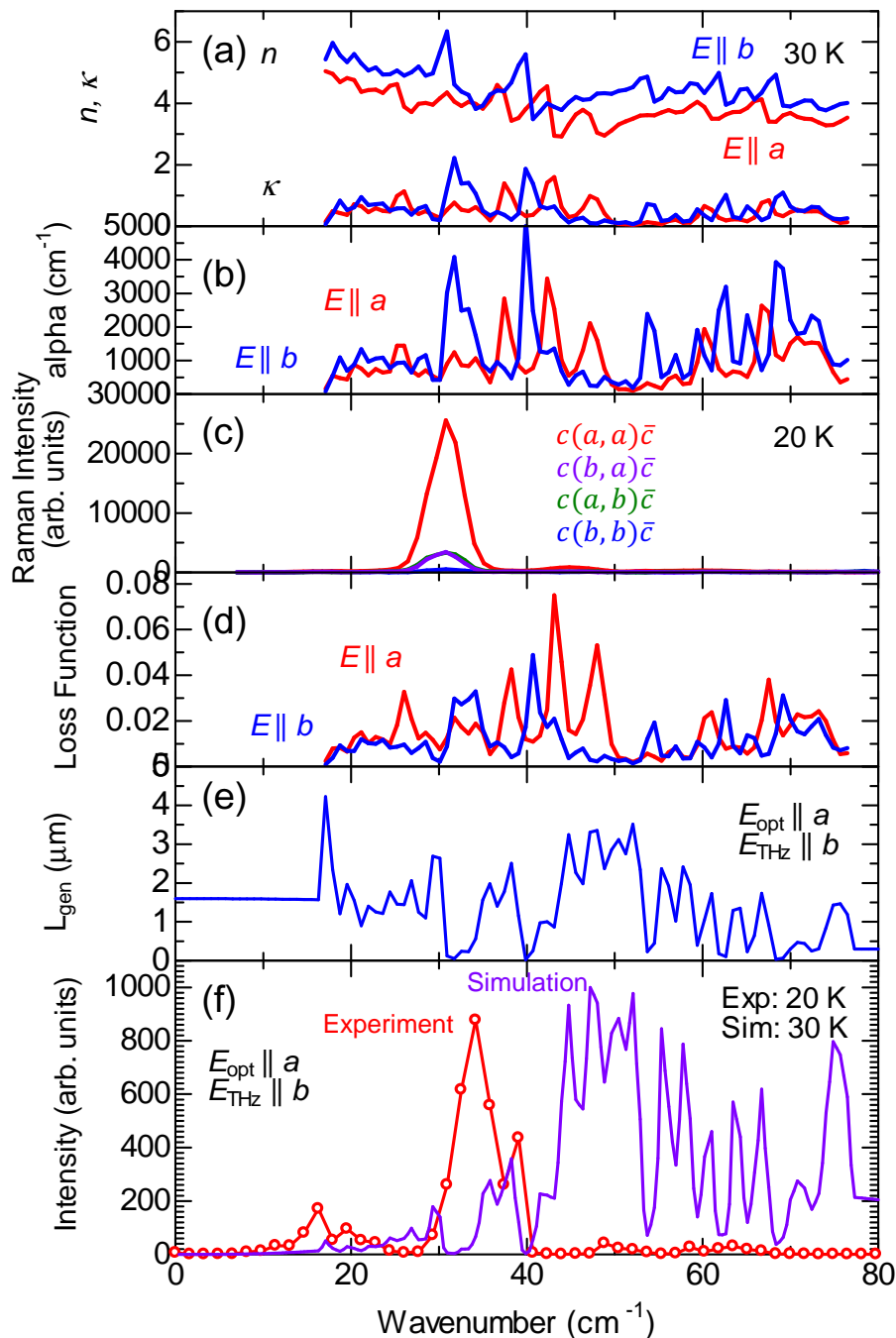


図 4.55 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の THz 帯の定常光学スペクトル。(a) 温度 30 K での屈折率・消衰係数スペクトル。(b) 吸収係数スペクトル。(c) 20 K での Raman スペクトル。(d) 損失関数スペクトル。(e) 厚み 30 μm の結晶での有効発生長スペクトル。 $E_{\text{opt}} \parallel a$, $E_{\text{THz}} \parallel b$ 。(f) 波長 800 nm、パルス幅 100 fs のレーザーパルス照射時に非線形光学感受率を一定とした光整流効果によって発生するテラヘルツ電磁波のスペクトルの計算 (紫線) と実験結果 (赤線)。

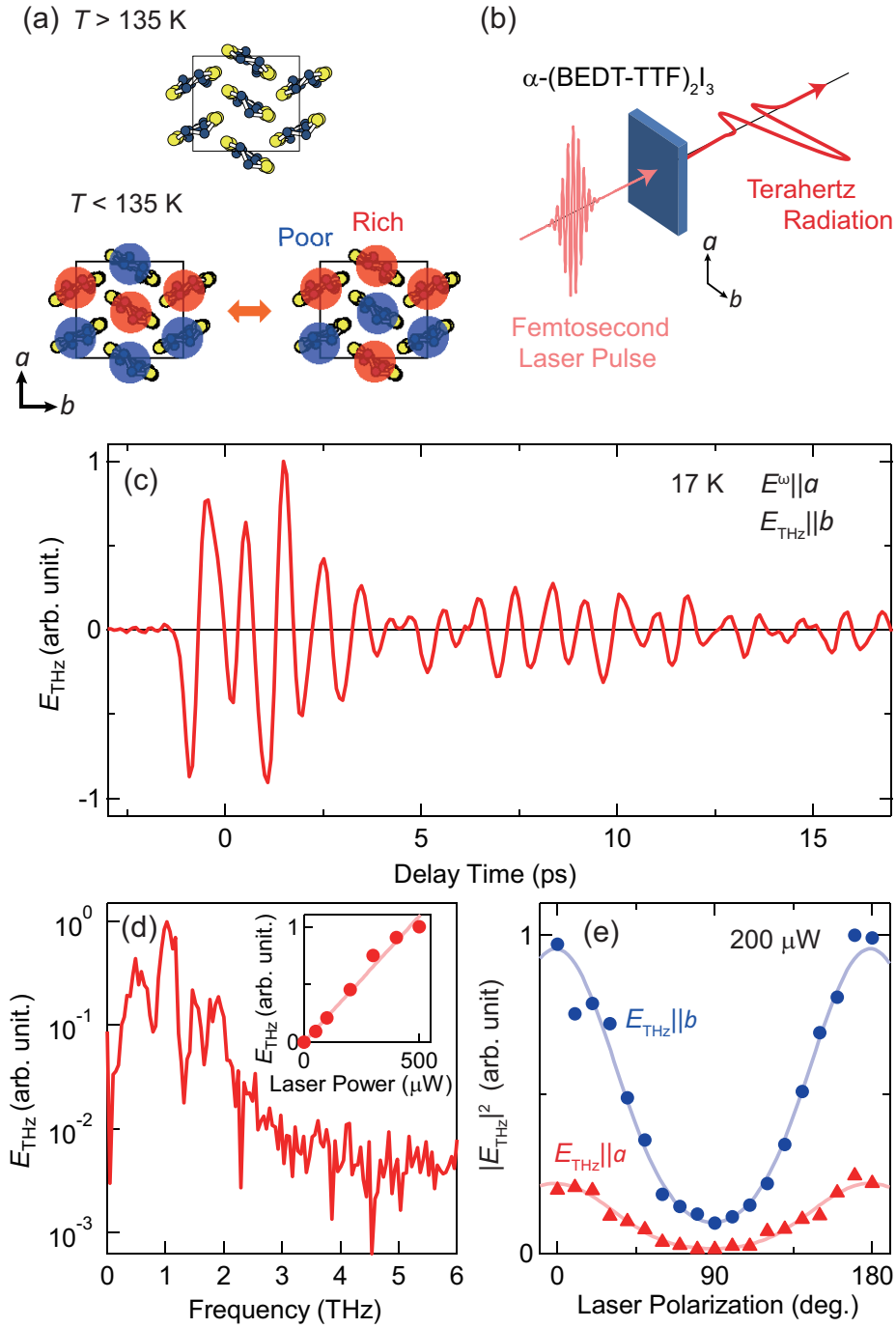


図 4.56 α -(BEDT-TTF)₂I₃からのテラヘルツ電磁波発生。(a) 金属相、電荷秩序相における BEDT-TTF 層での分子配列。(b) 本物質を対象としたテラヘルツ電磁波発生実験の光学配置。(c) $E^\omega \parallel a$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置で観測されたテラヘルツ電場波形。実験温度は 17 K。(d) 発生したテラヘルツ電磁波の振幅スペクトル。挿入図は振幅のレーザーパワー依存性。実線は線形フィッティング。(e) テラヘルツ電磁波発生の入射偏光依存性。赤線が $E_{\text{THz}} \parallel a$ 、青線が $E_{\text{THz}} \parallel b$ である。実線は式 (4.44) による最小二乗フィッティングの結果。

表 4.5 α -(BEDT - TTF)₂I₃のテラヘルツ電磁波発生の θ 依存性におけるフィッティングパラメーター $\chi_{ijj}^{(2)}$ 。SHG の結果は文献 [78] である。

	$\chi_{aaa}^{(2)}$	$\chi_{abb}^{(2)}$	$\chi_{bbb}^{(2)}$	$\chi_{baa}^{(2)}$
THz radiation	1.0	9.0	29.8	3.8
SHG	1	0.4	1.5	2.1

プ光の吸収係数から、 $L_{ij} = 1/\alpha_i^{\text{THz}}\alpha_j^{\text{pump}}$ として計算した。 $\alpha_a^{\text{THz}} = 8.0 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_b^{\text{THz}} = 2.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_a^{\text{pump}} = 7.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_b^{\text{pump}} = 2.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ である。

表 4.5 には、それぞれの偏光配置における発生効率 $\chi_{ijj}^{(2)}$ の相対値を示す。 $\chi_{aaa}^{(2)}$ で規格化した。SHG の先行研究で明らかとなっている $\chi_{ijj}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ の相対値も $\chi_{aaa}^{(2)}$ で規格化して示した。低エネルギー密度でテラヘルツ電磁波発生に寄与したテンソル成分のうち、最大のものは $\chi_{bbb}^{(2)}$ であった。SHG の先行研究での結果と比較すると、 b 軸偏光入射時に高効率化している。

この偏光依存性の起源としては、テラヘルツ電磁波の発生が b 軸方向に顕著な CT バンドに共鳴していることが挙げられる。図 4.57(a) に第一原理計算から求められた分子間移動積分の異方性の図を示す。分子間に引かれた線は、その分子間の移動積分が大きいことを示しており、最大の移動積分は A, B 分子間の $b2'$ である。また、中赤外の CT バンドを観測する吸光度スペクトルにおいても、電荷移動遷移の振動子強度は b 軸偏光で強い [図 4.57(a)]。このバンドは $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ (光子エネルギー $\sim 0.4 \text{ eV}$) である。SHG の先行研究は基本波波長 1400 nm (光子エネルギー $\sim 0.89 \text{ eV}$) で行われており [80]、非線形光学感受率にはこの遷移は寄与しないと考えられる。一方、非線形光学効果によるテラヘルツ電磁波の発生では THz 帯以上の周波数のモードはすべて非線形光学感受率に寄与するため、このモードが放射効率に寄与する。

つぎに、本物質のテラヘルツ電磁波発生の効率を ZnTe と比較して述べる。ZnTe の場合はコヒーレンス長が長く、テラヘルツ帯の吸収も無視できる大きさのため、厚みに対してテラヘルツ電磁波の振幅は線形であるとみなしてよい。500 μW 入射、 $E_{\text{opt}} \parallel a$, $E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置で、テラヘルツ電磁波のピーク位置でロックインアンプの出力値が $\sim 1 \text{ pA}$ であった。一方、500 μm 厚 ZnTe では、50 mW 入射でピーク振幅が $\sim 300 \text{ pA}$ であった。ZnTe でのレーザー光の侵入長は結晶の厚みに対して十分長いが、 α -(BEDT - TTF)₂I₃ では $\sim 5 \mu\text{m}$ である。したがって、レーザーパワーあたり、厚みあたりで、 α -(BEDT - TTF)₂I₃ の $\chi_{baa}^{(2)}$ は ZnTe の約 30 倍となる。この評価は最大振幅のみで行ったため誤差が大きい、本物質は代表的なテラヘルツ電磁波発生素子 ZnTe にを大きく上回る発生効率を有していることが明らかになった。このような高効率性は本物質のテラヘルツ電磁波発生の論文でも言及されている [79]。大きな非線形光学効果は、本物質が電子型強誘電体であることが原因であることが考えられる。電荷秩序相においても電荷秩序度は 0.7 程度であり、秩序化した電子系は大きな非局在性を有していると考えてよい。ただし、 $\chi^{(2)}$ 自体は大きい、ポンプ光に対する透過性が低い。そのため、損傷閾値が低く、テラヘルツ電磁波発生素子としては実用的ではないと考えられる。

次に、テラヘルツ電磁波発生の温度依存性について述べる。 α -(BEDT - TTF)₂I₃ に

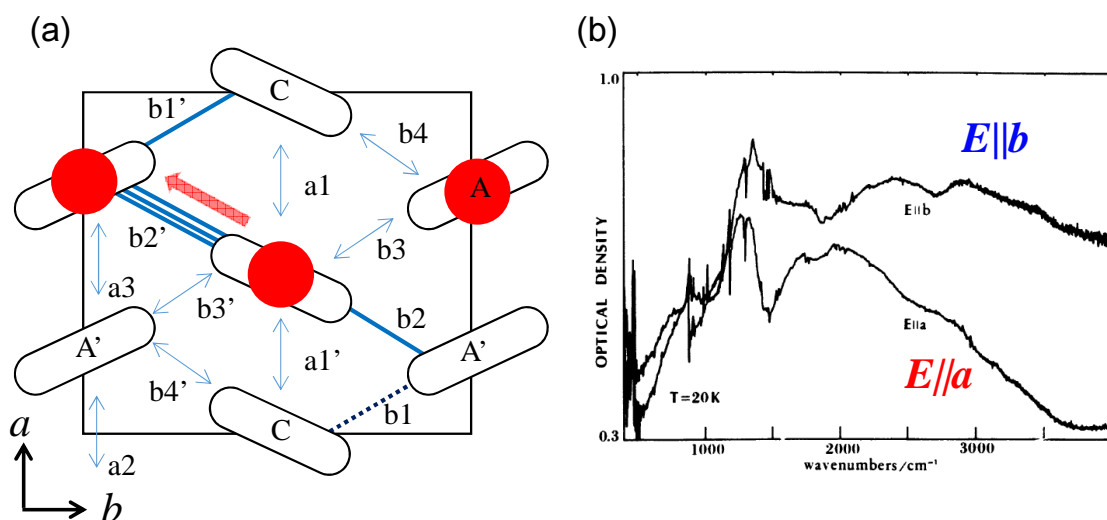


図 4.57 α -(BEDT - TTF)₂I₃の b 軸偏光入射時の高効率化の原因として考えられる要素。(a) 分子間の移動積分の異方性 [80]。(b) 中赤外の吸光度スペクトル (温度は 20 K) [81]。

おけるテラヘルツ電磁波発生の温度依存性を測定した試料では、試料の外周はカーボンペーストをカーボンペーストで覆うことによって、フェムト秒レーザー照射下においても冷却効率が保たれるようにした。0.33 K/min の冷却速度で 295 K から 27 K まで冷却した。ジュール熱の効果を最小限に抑えるため、試料位置でのレーザーパワーは 30 μW とした。ポンプ光、および検出したテラヘルツ電磁波の偏光は b 軸に平行である ($E^\omega \parallel b, E_{\text{THz}} \parallel b$)。27 K において THz 放射イメージングを行い、ドメインがレーザーのスポット径 25 μm より十分大きいことを確かめた [図 4.58 (b)]。図 4.58(a) 上に緑色の丸で示した点にポンプ光を照射し、発生する THz 電場波形の温度依存性を測定した結果が図 4.58 (b) である。そのパワースペクトルを図 4.58 (c) に示す。27 K での値で規格化している。 $E_{\text{THz}}^{\text{p-p}}$ は 100 K 程度まではほぼ温度によらないが、10 K 以上では温度上昇と共に減少し、強誘電転移温度 135 K においてゼロとなった。135 K 以上では、 $E_{\text{THz}}^{\text{p-p}}$ はほぼゼロであり、 $E^\omega \parallel a, E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置で測定された先行研究での温度依存性との整合性が高い [79]。テラヘルツ電磁波の発生が強誘電分極を伴う反転対称性の破れに由来していることは、THz 放射イメージングの結果でも述べる。

発生機構について 実験結果から、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構について議論する。図 4.55(d) は、定常光学スペクトルから計算された、 $E^\omega \parallel a, E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置における厚み 30 μm の有効発生長 L_{gen} スペクトルである。18 cm^{-1} 以下は、18 cm^{-1} での光学定数値を、75 cm^{-1} 以上では 75 cm^{-1} の光学定数値を外挿した。 L_{gen} は全帯域で $\sim 2\mu\text{m}$ と小さくなっているが、これはポンプ光とテラヘルツ電磁波の吸収による。特に、33 cm^{-1} においては、 $L_{\text{gen}} \sim 0.2\mu\text{m}$ と非常に小さい。

この偏光配置で観測された THz 電場波形 [4.55(c)] をフーリエ変換して得られたパワースペクトルを図 4.55(f) に赤線で示す。 $T = 20\text{ ps}$ の時間幅で測定された THz 電場

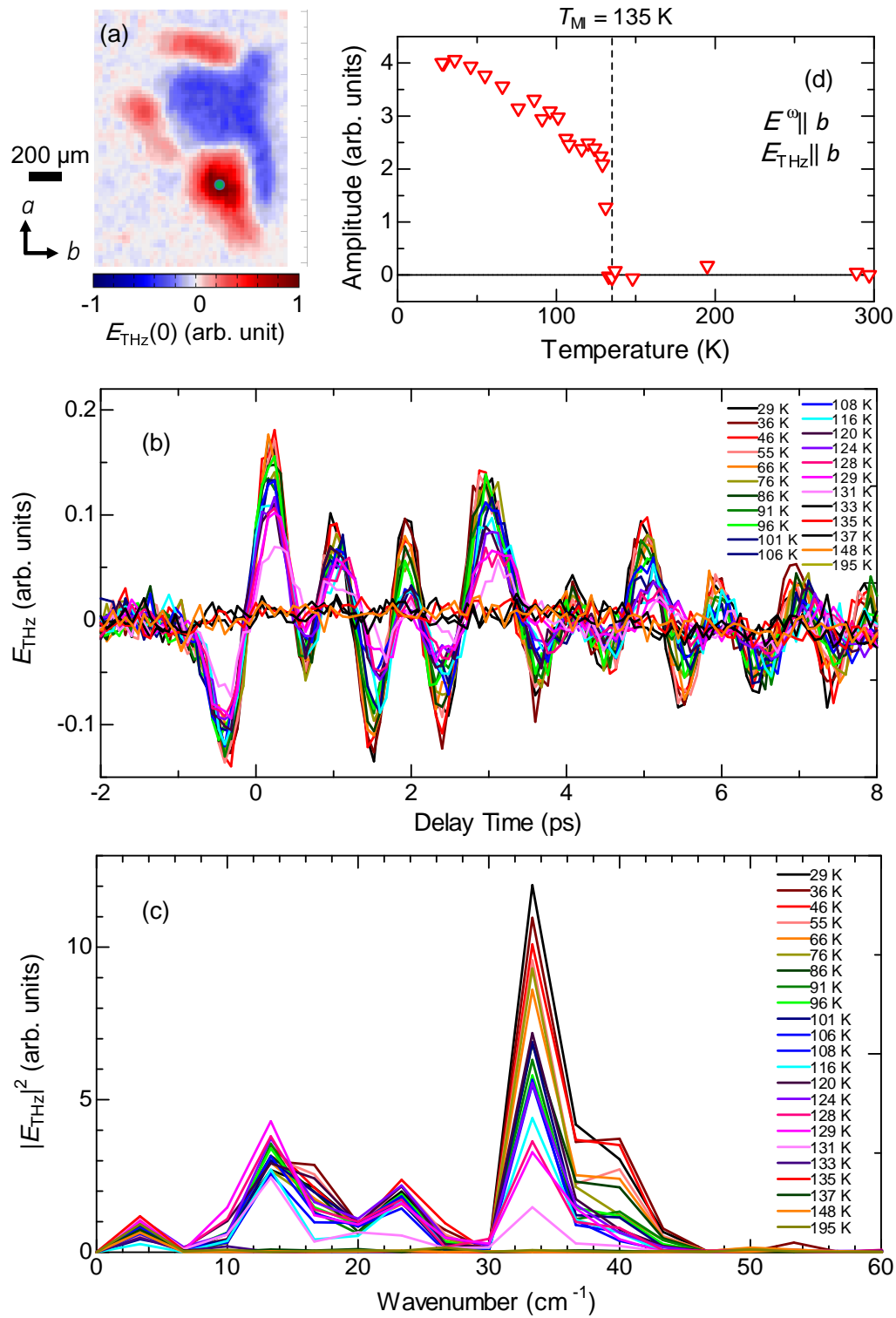


図 4.58 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ におけるテラヘルツ電磁波発生の温度依存性。(a)THz 放射イメージング像。緑点が温度依存性を測定した点を表す。(b) 様々な温度で測定した THz 電場波形。偏光は、 $E^\omega \parallel b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ 。(c) パワースペクトル。(d) 振幅スペクトルの積分値の温度依存性。

波形であるため、周波数分解能は、 $\Delta f = 1/T = 1.67 \text{ cm}^{-1}$ である。すなわち、周波数 f_0 の信号がある場合、パワースペクトルのピークがなまされ、 Δf 程度の半分全幅となる。実験でのパワースペクトルの 33 cm^{-1} のピークの半値全幅は $\sim 4 \mu\text{m}$ であり、実際の振動はよりシャープであると考えられる。実際、本研究で測定した電場波形の最終点 $t = 17 \text{ ps}$ においても周期 1 ps の振動が観測されている。

図 4.55(f) の黒線は、光整流効果によって発生するテラヘルツ電磁波のスペクトルのシミュレーションである。二次の非線形光学係数がこの帯域で一定であるという仮定の下で計算した。シミュレーション結果では、 L_{gen} の減少に対応して、 33 cm^{-1} での放射強度は非常に小さい。また、 $40\text{--}60 \text{ cm}^{-1}$ が高強度であると期待される。

振幅が非常に小さいと考えられる帯域でピークが観測されたことは、この帯域でテラヘルツ電磁波の発生効率が共鳴的に増大していることを示す。 33 cm^{-1} は損失関数スペクトル ($E \parallel b$) のピーク周波数と一致しており、LO フォノン周波数である。LO フォノンのコヒーレント励起がテラヘルツ電磁波の発生機構であることが示唆される。しかし、本物質はポンプ光に対して不透明であり、瞬間誘導 Raman 散乱が励起機構であると言い切ることはできない。その他の機構としては、変位型励起によるコヒーレントフォノン (DECP) が挙げられる。これは、電子が励起された状態でポテンシャルエネルギーの最小位置に向けて格子系が変形するものである。

本物質に関するまとめ α -(BEDT - TTF)₂I₃ の 135 K 以下の電荷秩序相においてフェムト秒レーザー照射によってテラヘルツ電磁波が発生することを見出した。その発生効率は代表的なテラヘルツ電磁波発生素子 ZnTe を上回った。また、Raman かつ赤外活性フォノン周波数に共鳴した狭帯域なパワースペクトルであった。これは、 $\chi^{(2)}$ が一定な光整流効果では説明できないものであった。すなわち、コヒーレントフォノン生成によるテラヘルツ電磁波発生が示唆される。

4.8 α' -(BEDT - TTF)₂IBr₂ からのテラヘルツ電磁波発生

4.8.1 関連する先行研究

α' -(BEDT - TTF)₂IBr₂ の室温における結晶対称性は、空間群 $P\bar{1}$ に属する [82]。本物質の結晶構造は、 α -(BEDT - TTF)₂I₃ と同形ではなく、それぞれの BEDT-TTF 分子は結晶学的に非等価である [83]。 α' -(BEDT - TTF)₂IBr₂ は、200 K で半導体-半導体転移をし、抵抗率に異常が見られる。300 K から 100 K 間で半導体的伝導特性を持つ [82]。160 K でも抵抗率に異常が見られる。Raman スペクトルの温度依存性の先行研究から、本物質は 160 K 以下で空間群 $P1$ に転移することが明らかとなっている。室温から測定した磁化率の温度依存性では、60 K まで上昇する。しかし、より低温側では磁化率が急激に減少するが、これは非磁性相に転移したためであると考えられている。本物質では、強誘電相と競合する複数の相が存在する。。

低温相では、第二次高調波発生やそれを利用した強誘電ドメインの可視化が報告されている [84, 85]。SHG での強誘電ドメインイメージングでは、樹脂で結晶を固定し、サファイア板で挟みこむ形であったため、冷却時に割れるという課題があり、冷却方

法の改善が必要とされていた [85]。また、低温相においてフェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生を観測した先行研究がある [79]。その温度依存性は、110 K 以上が測定されている。しかし、テラヘルツ電磁波の発生が期待される 110 K 以下での測定は行われておらず、レーザーパワー依存性や偏光依存性も明らかとなっていない。

本節では、 α' -(BEDT - TTF) $_2$ IBr $_2$ におけるテラヘルツ電磁波発生の性質をレーザーパワー依存性・偏光依存性の測定結果などから議論する。

4.8.2 α' -(BEDT - TTF) $_2$ IBr $_2$ を対象とした実験結果と考察

室温で測定した α' -(BEDT - TTF) $_2$ IBr $_2$ の Raman 散乱スペクトルを図 4.59 に示す。用いたレーザー波長は 633 nm である。 $E_i \parallel E_s \parallel a$ および $E_i \parallel E_s \parallel b$ いずれの偏光配置においても、27 cm $^{-1}$ 、50 cm $^{-1}$ 、160 cm $^{-1}$ にピークが観測された。160 cm $^{-1}$ のモードは IBr $_2^-$ の非対称伸縮モードである [86]。

低周波数側で Raman 散乱光強度の増加が見られる。これは、本物質は各ピークの Raman 散乱強度が小さく、レイリー散乱光の漏れ光成分が顕在化しているためであると考えられる。

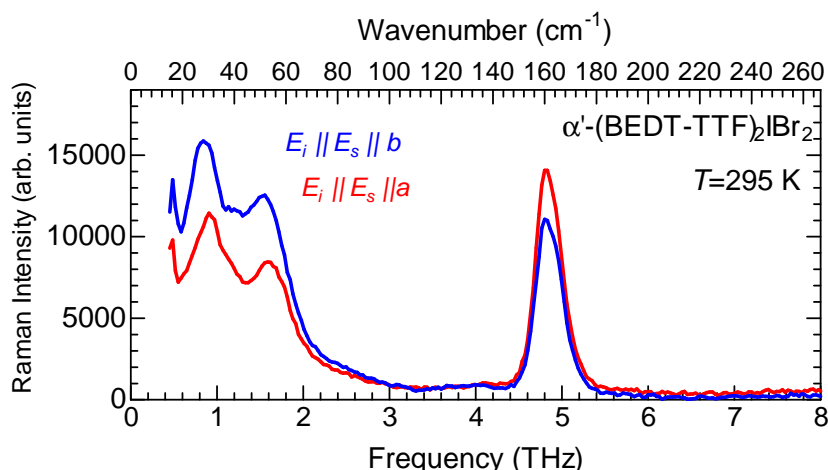


図 4.59 α' -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ の Raman スペクトル。 ab 面において、後方散乱配置で測定したスペクトルである。

テラヘルツ電磁波発生 実験では、まず真空中で 3 分あたり 1 K で試料を 20 K まで冷却した。熱収縮によるクラックを防ぎながら試料を冷却するため、試料は右上端のみがカーボンペーストで固定されている。試料厚みは 20 μ m である。試料の軸方向は、X 線回折計をもちいた結晶の方位解析を行った試料と本試料の Raman スペクトルの偏光依存性を比較することによって決定した。本物質におけるテラヘルツ電磁波発生の実験結果を図 4.60 に示す。

光学顕微鏡像と THz 放射イメージング像が図 4.60(a) である。レーザーパワーは試料前で 500 μ W である。偏光は、 $E^\omega \parallel a$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ とした。THz 放射イメージングでは、図 4.60(b) に示したテラヘルツ電場波形の $t = 0.2$ ps のメインピークの振幅をマッピングした。振幅には照射位置依存性があったが、広範囲で低振幅の領域がみら

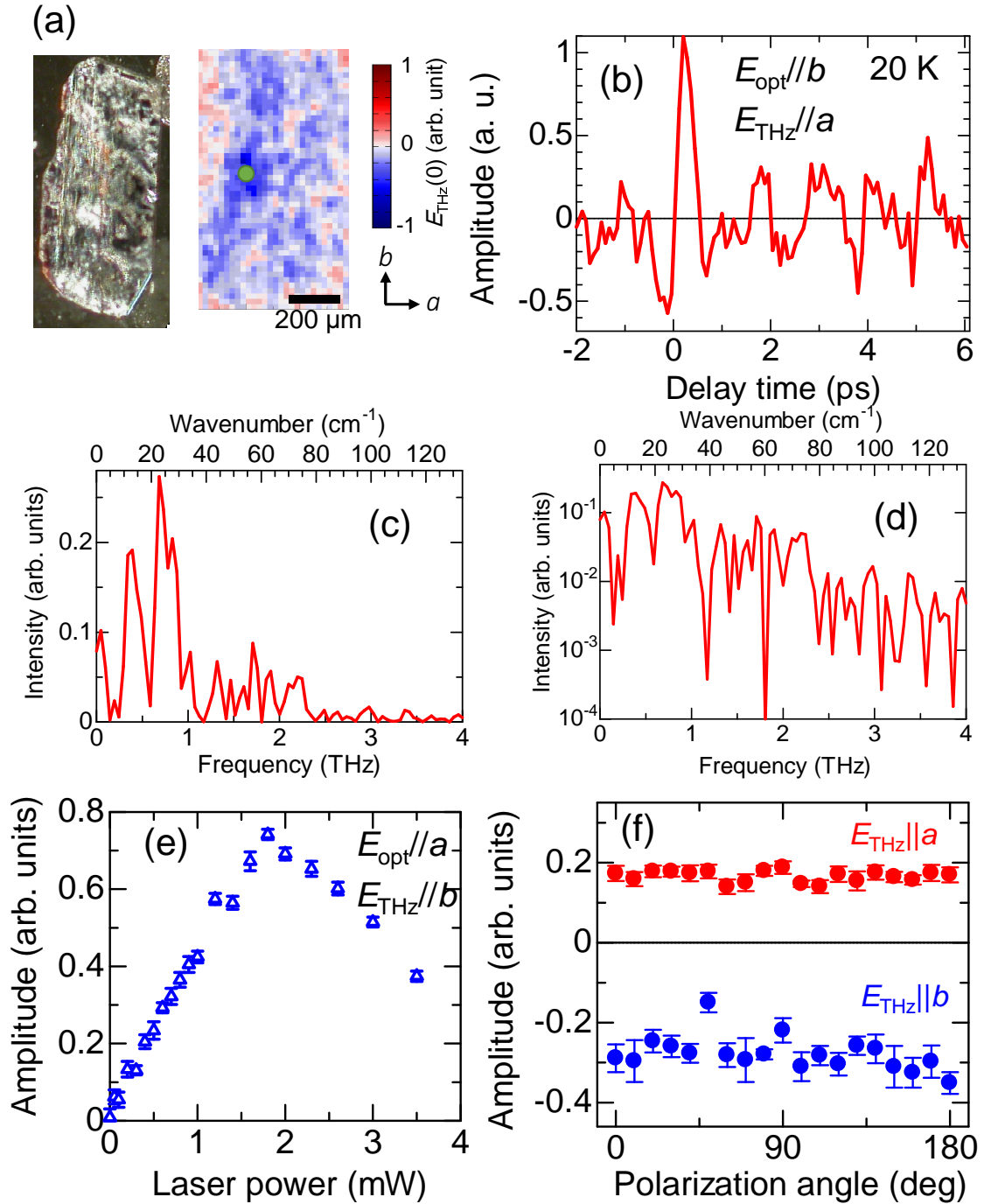


図 4.60 α' -(BEDT - TTF)₂I₃から発生したテラヘルツ電磁波の性質。(a) 光学顕微鏡像とTHz 放射イメージングの結果。実験温度は 20 K。偏光は、 $E^{\omega} // a$ 、検出偏光 $E_{\text{THz}} // b$ 。テラヘルツ電磁波の波形測定を行って点を緑丸で示した。(b)THz 電場波形。(c) 線形表示のパワースペクトル。(d) 対数表示。(e)peak-to-peak 振幅のレーザーパワー依存性。(f) 入射偏光依存性。赤線が a 軸偏光、青線が b 軸偏光成分。

れた。これは、分解能 $25 \mu\text{m}$ 以下の $\pm P$ ドメインが存在しているためであると考えられる。THz 放射イメージング像に緑丸で示した照射位置で測定した THz 電場波形が図 4.60(b) である。最大振幅は、同レーザーパワーで測定した $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ の 20 分の 1 程度であった。本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生効率は低いと考えられるが、先行研究 [79] においても同様の傾向が観測されている。

テラヘルツ電場波形をフーリエ変換して得たパワースペクトルを図 4.60(c) に示す。図 4.60(d) は対数表示である。0.35 THz (12 cm^{-1})、および 0.70 THz (23 cm^{-1}) にピークが見られた。このようなピーク構造の起源は、THz 帯の吸収係数スペクトルを測定しなければ議論できないが、この帯域でテラヘルツ電磁波の再吸収が弱い可能性が考えられる。

Raman スペクトルには、0.8 THz (27 cm^{-1}) および 1.5 THz (50 cm^{-1}) にピークが観測されている。これは、光学フォノンによると考えられる。パワースペクトルのピーク周波数はこれとは一致しておらず、瞬間誘導 Raman 散乱過程によるテラヘルツ電磁波発生は発生機構としては排除できる。

テラヘルツ電場波形の peak-to-peak 振幅のレーザーパワー依存性を図 4.60(e) に示す。1.8 mW まで振幅はレーザーパワーに比例したが、それ以上では減少した。

本物質におけるテラヘルツ電磁波発生の特徴は、その偏光依存性である。入射偏光角 θ の回転と、ワイヤグリッド偏光子を用いたテラヘルツ電磁波の偏光解析手法を用いて、peak-to-peak 振幅の偏光依存性を測定した結果が図 4.60(f) である。本実験は peak-to-peak 振幅を測定しており、周波数領域では平均を取っている。発生するテラヘルツ電磁波の振幅が a , b 軸偏光ともに θ によらなかった。これは、本物質のテラヘルツ電磁波発生に特徴的な現象である。テラヘルツ電磁波の発生機構としては、(1) 非線形光学効果、(2) 自発分極の変調による強誘電分極の変調、が考えられる。(1) である場合に、物質が満たしている条件を考える。 a 軸偏光のテラヘルツ電磁波の振幅は、

$$\begin{aligned} E_a &\propto \chi_{aaa}^{(2)} E_a^* E_a(\omega) + \chi_{abb}^{(2)} E_b^* E_b(\omega) \\ &\propto I_0 [\chi_{aaa}^{(2)} \cos^2(\theta) + \chi_{abb}^{(2)} \sin^2(\theta)] \end{aligned} \quad (4.45)$$

となる。 I_0 はレーザーパワーである。全帯域で非線形光学テンソル成分の比が一定である場合、すなわち $\chi_{aaa}^{(2)} \propto \chi_{abb}^{(2)}$ である場合のみ、 θ に対して一定となる。同様に、 b 軸偏光のテラヘルツ電磁波の振幅も、全帯域で $\chi_{baa}^{(2)} \propto \chi_{bbb}^{(2)}$ であれば実験結果を説明できる。

(2) は、ポンプ光の吸収によって自発分極が変化し、それによりテラヘルツ電磁波が発生する。本物質は、競合する相が複数存在している。強誘電相が比較的不安定であると考えられ、光子吸収時には自発分極の変調も起こると考えられる。序論で述べたように、 BiFeO_3 薄膜においてこの機構によるテラヘルツ電磁波の発生が報告されている [87]。テラヘルツ電磁波の振幅 E_{THz} は、自発分極 $P_s(t)$ に対して、

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial^2 P_s(t)}{\partial^2 t} \quad (4.46)$$

となる。発生するテラヘルツ電磁波の偏光は自発分極に平行となる。1 光子あたりの自発分極の変化率が入射偏光によらない場合、発生するテラヘルツ電磁波の振幅・偏光ともに θ 依存性がなくなる。また、テラヘルツ電磁波の振幅はレーザーパワーに比

例する。これは、1.8 mW 以下のレーザーパワー依存性や偏光依存性の実験結果と整合性が高い。このモデルでは、1.8 mW 以上で観測されたテラヘルツ電場振幅の減少の起源は、(a) レーザー光照射によるジュール加熱、(b) ポンプ光により自発分極がゼロとなっている、が考える。(a) は、レーザー照射によって温度が上昇しており自発分極値が小さい場合、光吸収によって発生するテラヘルツ電磁波の振幅も減少するというものである。(b) は、1.8 mW 照射時にポンプ光照射後瞬時に $P_s(t) = 0$ となるため、それ以上のレーザーパワーではテラヘルツ電磁波の振幅は一定となる。実験では、1.8 mW 以上でテラヘルツ電磁波の振幅は減少しておりこのモデルでは直接は説明できない。ただし、1.5 mW 照射時にはジュール加熱の効果が顕著であり、ジュール加熱の効果が無視できる実験を行えば、(a)(b) の寄与を解明できると考えられる。

具体的には、再生増幅器を用いた繰り返し周波数の小さい実験が有効であると考えられる。本研究では、繰り返し周波数 80 MHz の Ti:sapphire モードロックレーザーを用いて実験を行った。しかし、1 パルスあたりの光子数が少なく、ジュール熱の効果が顕著となる。再生増幅器を用いた繰り返し周波数の低い——典型的には繰り返し周波数 1 kHz——実験を行うことができれば、1 パルスあたりの光子数を大幅に増加させられる。

4.9 本研究で対象とした物質の比較

本節では、本研究で対象とした様々な水素結合型有機強誘電体を比較し、テラヘルツ電磁波の発生機構について議論する。

4.9.1 電子系の非線形光学係数の評価

理論 二準位モデルの下では、光整流効果の非線形光学係数 $\chi^{(2)}$ は、基底準位 $|0\rangle$ と励起準位 $|i\rangle$ の遷移双極子モーメント $\mu_{eg} = \langle i|x|0\rangle$ の二乗に比例する。また、 $|0\rangle$ と $|i\rangle$ の差分双極子モーメント $\Delta\mu$ に比例する。ここで、 $\Delta\mu = \langle i|x|i\rangle - \langle 0|x|0\rangle$ とかける。すなわち、二準位モデルの下では、

$$\chi^{(2)} \propto \Delta\mu |\mu_{eg}|^2 \quad (4.47)$$

となる。

本研究では、孤立分子の第一原理計算から $\Delta\mu$ を求めた。計算方法は半経験的分子軌道法 (AM1) である。

また、反射率スペクトルの二準位モデルによる解析によって μ_{eg} を評価できる。二準位モデルでの誘電率は、

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 \hbar} \sum_i \left[\frac{|\langle i|x|0\rangle|^2}{\omega_{i0} - i\gamma_{i0} - \omega} + \frac{|\langle i|x|0\rangle|^2}{\omega_{i0} - i\gamma_{i0} + \omega} \right] \quad (4.48)$$

である [29]。また、垂直入射での反射率 R は、

$$R = |r|^2 = r^* r \quad (4.49)$$

表 4.6 クロコン酸の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析のフィッティングパラメーター。(*)は固定値としたことを表す。 $E \parallel a$ では $\epsilon_\infty = 1.40$ 、 $E \parallel c$ では $\epsilon_\infty = 2.07$ である。

Polarization	$ i\rangle$	$\hbar\omega_{i0}$ (eV)	$\gamma_{i0}/2\pi$ (eV)	$ \langle i x 0\rangle $ (Å)
$E \parallel a$	1	2.89	0.233	0.914
	2	3.02	0.562	1.26
$E \parallel c$	3	3.08	0.161	1.60
	4	3.41	0.312	0.91

と表される。ここで、複素反射率 r は、

$$r = \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} = \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}} - 1}{\sqrt{\tilde{\epsilon}} + 1} \quad (4.50)$$

とかける。これらの関係式から、各物質の反射率スペクトルを式 (4.48) によってフィッティング解析した。

クロコン酸 クロコン酸の分子軌道計算の結果を図 4.61 に示す。図 4.61(a) に示すように、HOMO と LUMO, LUMO+1 の電子密度の大きい領域は大きく異なる。図 4.61(b) に示した遷移双極子モーメントのスペクトルには、波長 301 nm (光子エネルギー 4.12 eV)[遷移 A], 波長 291nm (光子エネルギー 4.26 eV)[遷移 B] に振動子強度の大きい遷移が見られた。それぞれの遷移の差分電子電子密度はいずれも水素結合鎖の方向で符号が異なるものとなった。遷移双極子モーメントは非常に大きく、遷移 A が 8.98 D, 遷移 B が 5.24 D であった。いずれの遷移も結晶中で c 軸に平行な方向に遷移双極子モーメントがほぼ平行 (20 度以下) である。このような第一原理計算は遷移エネルギーを過大評価する傾向があるため、 c 軸偏光の反射率スペクトル [図 4.62(a)] に観測された 3.08 eV, 3.41 eV の電子遷移が遷移 A,B にそれぞれ対応していると考えられる。

クロコン酸の反射率スペクトルの解析結果を図 4.62 に示す。いずれの偏光の反射率スペクトルも二準位モデルでよくフィッティングされた。

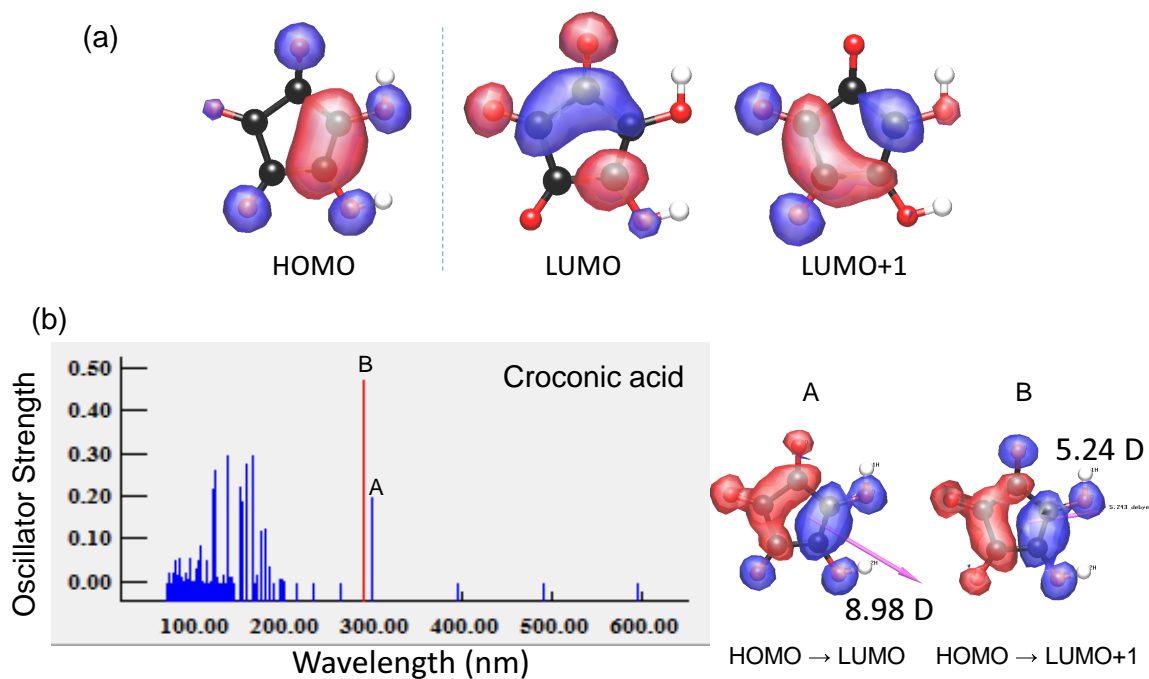


図 4.61 クロコン酸の分子軌道計算。計算方法は半経験的分子軌道法 (AM1)。 (a) 分子軌道。 (b) 紫外-可視吸収スペクトルのスペクトルチャート。 (c) 遷移 A, B それぞれの差分電子密度。矢印は遷移双極子モーメントを表す。

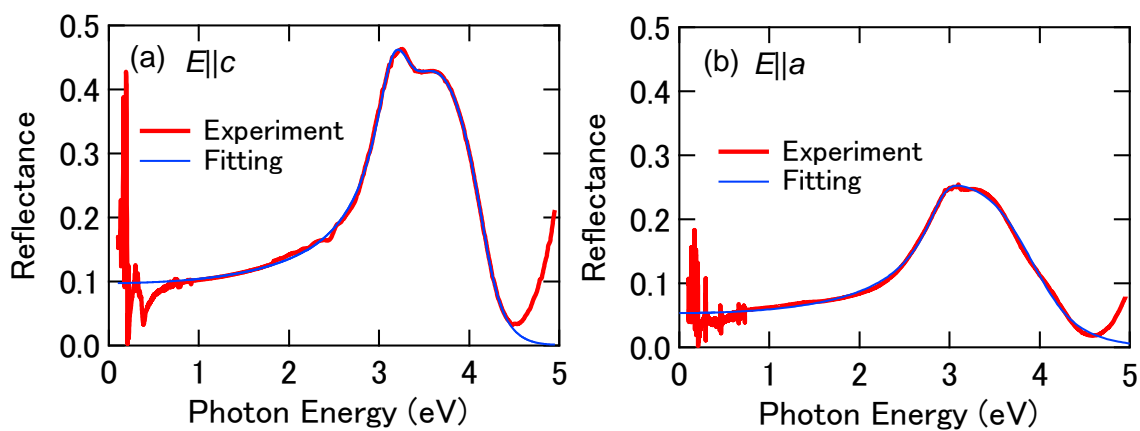


図 4.62 クロコン酸の赤外域から紫外域の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析。フィッティングは1–4.5 eV の範囲の実験値に対して行った。 (a) $E \parallel c$ 、 (c) $E \parallel a$ 。

表 4.7 PhMDA の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析のフィッティングパラメーター。(*) は固定値としたことを表す。 $E \parallel a$ では $\epsilon_\infty = 1.25$ 、 $E \parallel c$ では $\epsilon_\infty = 1.45$ である。

Polarization	$ i\rangle$	$\hbar\omega_{i0}$ (eV)	$\gamma_{i0}/2\pi$ (eV)	$ \langle i x 0\rangle $ (Å)
$E \parallel a$	1	3.90	0.23	0.675
	2	3.98	2.37	1.90
$E \parallel c$	3	3.88	0.199	0.791
	4	3.95	1.73	2.03

PhMDA PhMDA の分子軌道計算の結果を図 4.64 に、反射率スペクトルの解析結果を図 4.63 に示す。HOMO-3 の分子軌道は σ 軌道であり、他は π 軌道である。図 4.64(b) に示した遷移双極子モーメントのスペクトルには、波長 299 nm (光子エネルギー 4.14 eV)[遷移 A]、波長 265 nm (光子エネルギー 4.68 eV)[遷移 B] に振動子強度の大きい遷移が見られた。いずれの遷移も、遷移双極子モーメントは結晶中での水素結合鎖の方向とほぼ平行となっている。クロコン酸と同様に、これは高い非線形光学係数が期待される配向である。

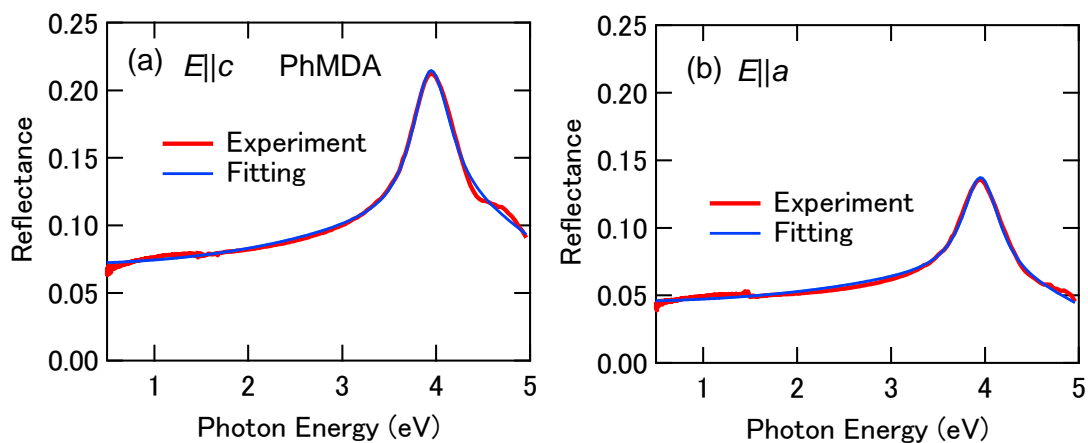


図 4.63 PhMDA の赤外域から紫外域の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析。(a) $E \parallel c$ 、(c) $E \parallel a$ 。

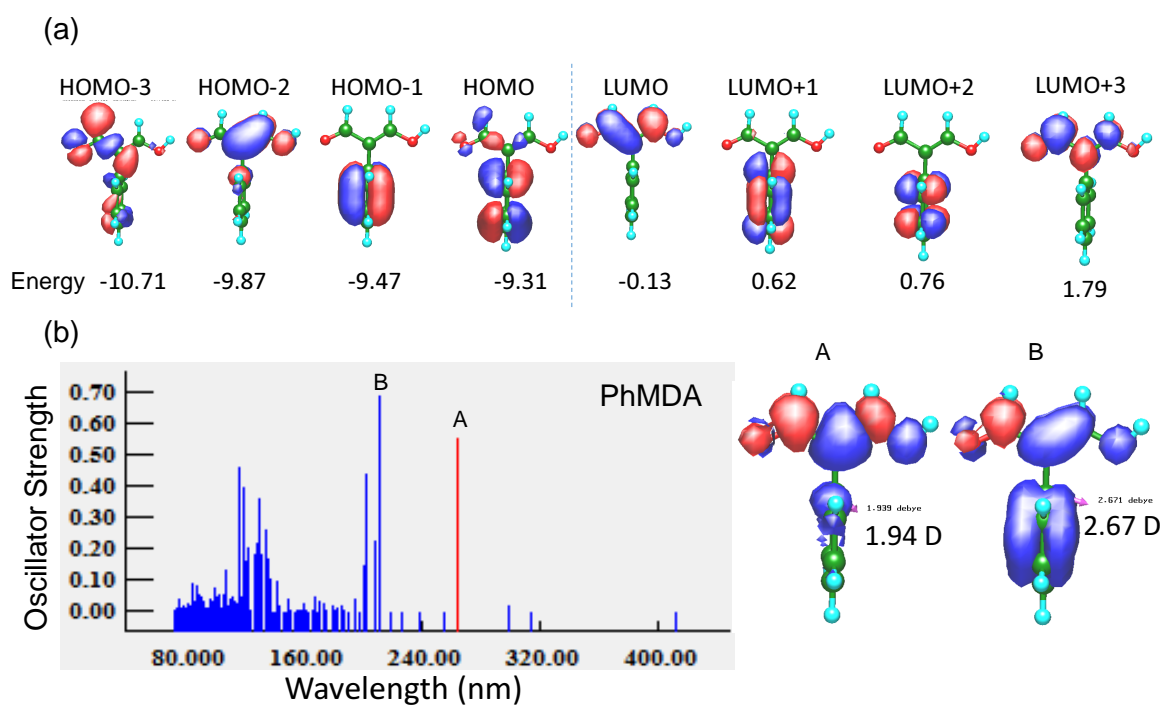


図 4.64 PhMDA の分子軌道計算。計算方法は半経験的分子軌道法 (AM1)。(a) 分子軌道。(b) 紫外-可視吸収スペクトルのスペクトルチャート。(c) 遷移 A, B それぞれの差分電子密度。矢印は遷移双極子モーメントを表す。

表 4.8 MBI の赤外域から紫外域の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析のフィッティングパラメーター。 $\epsilon_{\infty} = 1$ としてフィッティング解析した。(*) は固定値としたことを表す。

$ i\rangle$	$\hbar\omega_{i0}$ (eV)	$\gamma_{i0}/2\pi$ (eV)	$ \langle i x 0\rangle $ (Å)
1	4.40	0.053	0.214
2	4.54	0.102	0.281
3	6.74	0 (*)	2.32

MBI 次に、MBI の分子軌道計算の結果を図 4.66 に、反射率スペクトルの解析結果を図 4.65 に示す。HOMO-2, LUMO+3 の分子軌道は σ 軌道であり、他は π 軌道である。図 4.66(b) に示した遷移双極子モーメントのスペクトルには、[遷移 A] 波長 245 nm (光子エネルギー 5.06 eV), [遷移 B] 233 nm (5.32 eV), [遷移 C] 224 nm (5.54 eV), [遷移 D] 216 nm (5.74 eV), に振動子強度の大きい遷移が見られた。これらの遷移は、反射率スペクトルに観測された $|1\rangle$, $|2\rangle$ に対応していると考えられる。

遷移 A、C の遷移双極子モーメントは結晶中での水素結合鎖の方向にほぼ垂直となっている。また、遷移 B は遷移双極子モーメントは 0.2 D であり、水素結合鎖の方向から 60 度程度傾いているため、その射影成分は ~ 0.1 D である。遷移 D は水素結合鎖の方向から 30 度程度であるため、遷移双極子モーメントの射影成分は、0.6 D である。これは、クロコン酸や PhMDA での遷移双極子モーメントの 1/10 程度である。

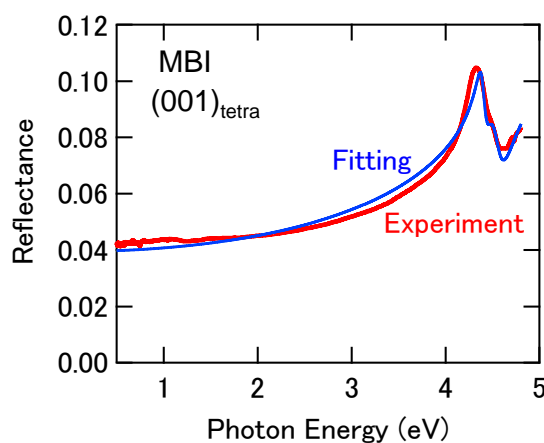


図 4.65 MBI の赤外域から紫外域の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析。

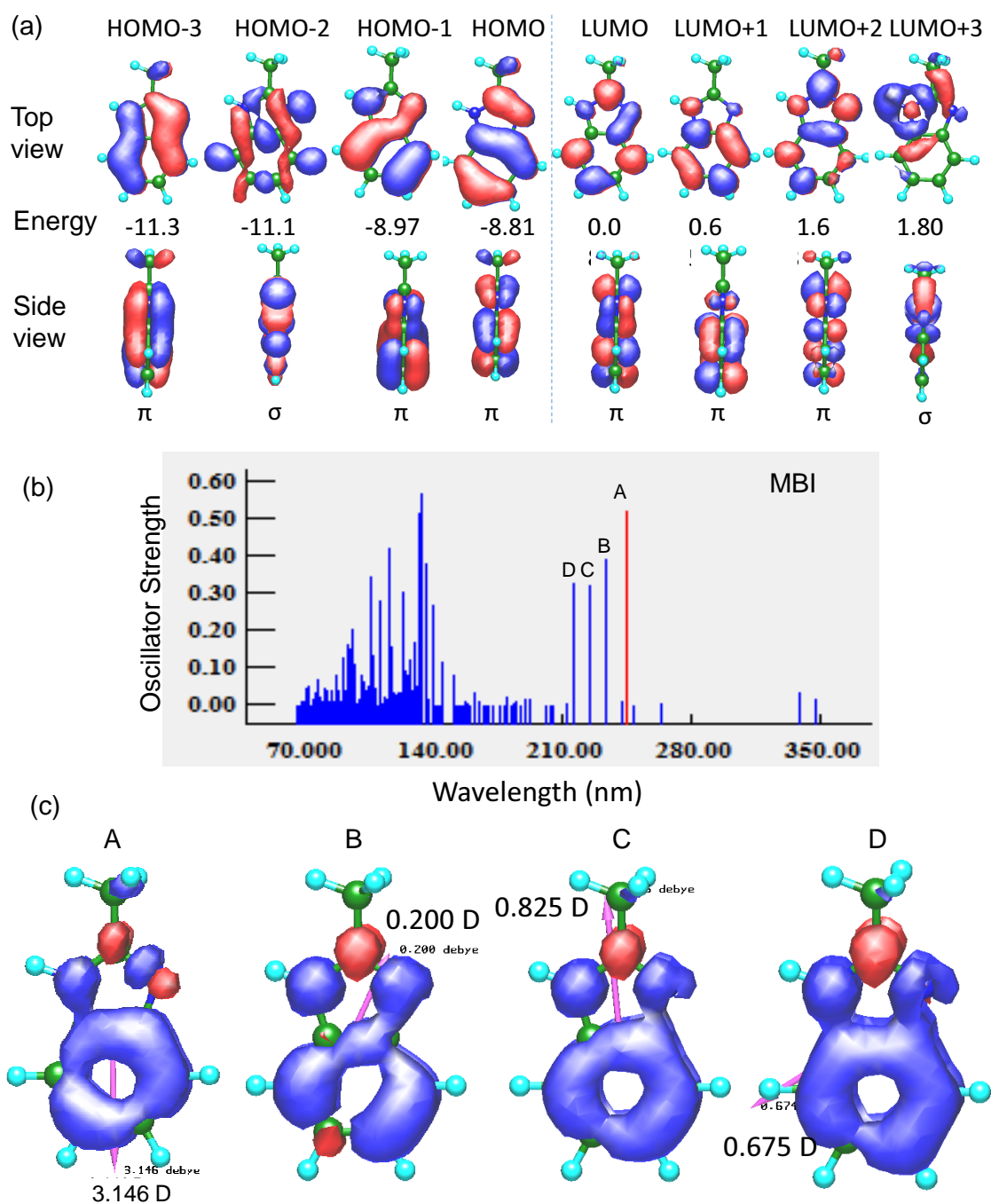


図 4.66 MBI の分子軌道計算。計算方法は半経験的分子軌道法 (AM1)。 (a) 分子軌道。 (b) 紫外-可視吸収スペクトルのスペクトルチャート。 (c) 遷移 A-D それぞれの差分電子密度。矢印は遷移双極子モーメントを表す。

表 4.9 DCMBI の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析のフィッティングパラメーター。 $\epsilon_{\infty} = 1$ としてフィッティング解析した。 (*) は固定値としたことを表す。

Polarization	$ i\rangle$	$\hbar\omega_{i0}$ (eV)	$\gamma_{i0}/2\pi$ (eV)	$ \langle i x 0\rangle $ (Å)
$E \parallel b$	1	4.10	0.026	0.261
	2	4.24	0.112	0.559
	3	6.89	0 (*)	3.07
$E \parallel c$	4	4.66	0.04	0.253
	5	4.81	0.07	0.221
	6	7.62	0 (*)	3.22

DCMBI DCMBI の分子軌道計算の結果を図 4.68 に、反射率スペクトルの解析結果を図 4.67 に示す。HOMO-3, LUMO+2 の分子軌道は σ 軌道であり、他は π 軌道である。図 4.68(b) に示した遷移双極子モーメントのスペクトルには、[遷移 A] 波長 250 nm (光子エネルギー 4.96 eV), [遷移 B] 238 nm (5.21 eV) に振動子強度の大きい遷移が見られた。これらの遷移は、反射率スペクトルに観測された $|1\rangle$, $|2\rangle$ に対応していると考えられる。

遷移 A の遷移双極子モーメントは結晶中での水素結合鎖の方向にほぼ垂直となっている。また、遷移 B は遷移双極子モーメントは 0.50 D であり、水素結合鎖の方向から 45 度程度傾いているため、その射影成分は ~ 0.3 D である。MBI と同様、遷移双極子モーメントは PhMDA やクロコン酸の 10 分の 1 程度である。

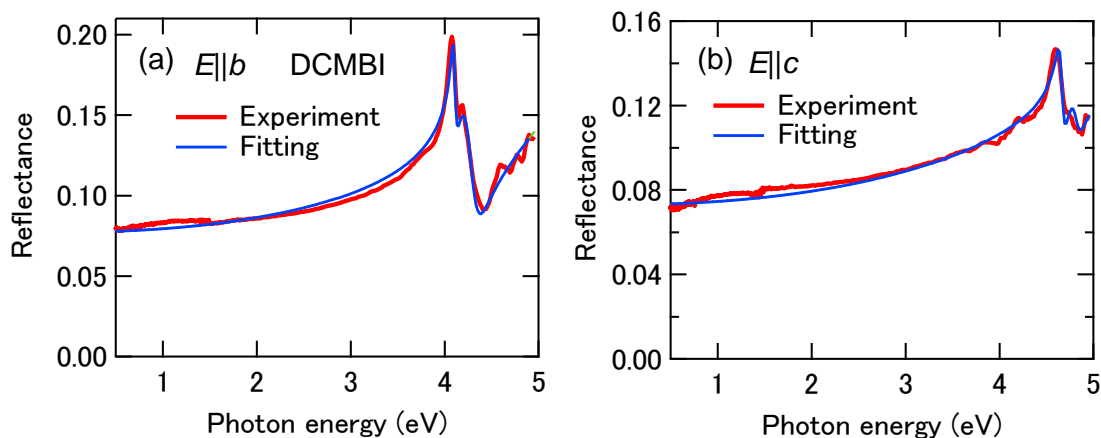


図 4.67 DCMBI の赤外域から紫外域の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析。(a) $E \parallel b$, (c) $E \parallel c$ 。

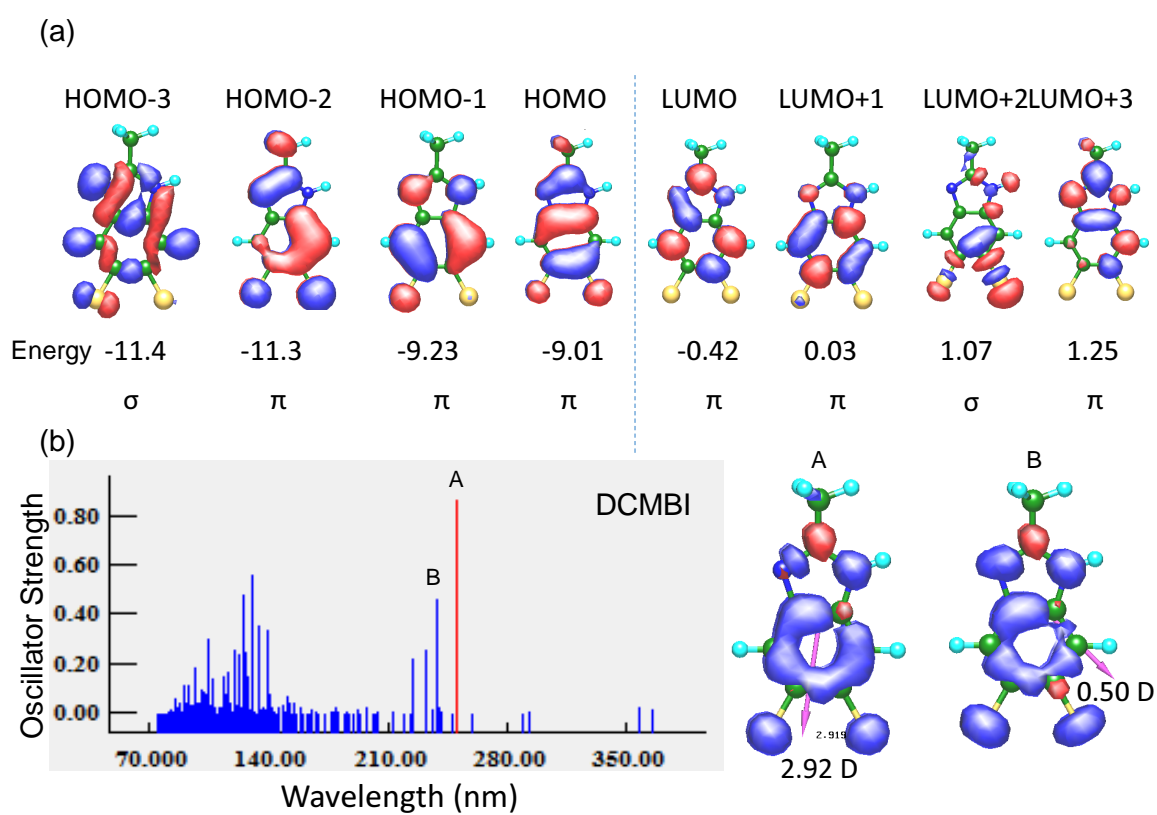


図 4.68 DCMBI の分子軌道計算。計算方法は半経験的分子軌道法 (AM1)。(a) 分子軌道。(b) 紫外-可視吸収スペクトルのスペクトルチャート。(c) 遷移 A, B それぞれの差分電子密度。矢印は遷移双極子モーメントを表す。

表 4.10 [D-55DMBP][Dia]の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析のフィッティングパラメーター。(*)は固定値としたことを表す。 $\epsilon_{\infty} = 1$ としてフィッティング解析した。

Polarization	$ i\rangle$	$\hbar\omega_{i0}$ (eV)	$\gamma_{i0}/2\pi$ (eV)	$ \langle i x 0\rangle $ (Å)
$E \parallel b$	1	4.10	0.27	0.261
	2	4.24	0.112	0.559
	3	6.89	0 (*)	3.07
$E \parallel 2c - b$	4	4.02	0.152	0.532
	5	4.26	0.776	0.27
	6	6.15	0 (*)	2.59

[D-55DMBP][Dia] 図 4.69 に [D-55DMBP][Dia] の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析結果を示す。いずれの偏光の反射率スペクトルも二準位モデルでよくフィッティングされている。フィッティングパラメーターを表 4.10 に示す。遷移双極子モーメントはクロコン酸や PhMDA に比べ 3-4 分の 1 であり、DCMBI や MBI と同程度の大きさである。

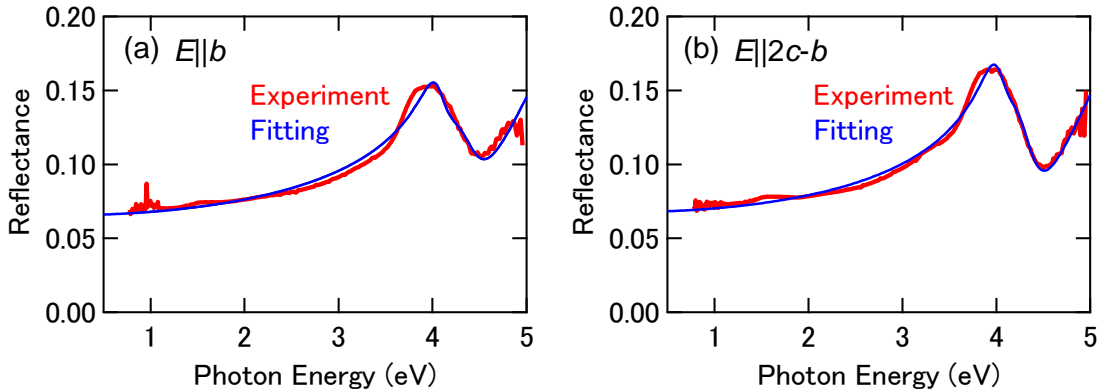


図 4.69 [D-55DMBP][Dia]の赤外域から紫外域の反射率スペクトルの二準位モデルによるフィッティング解析。(a) $E \parallel b$ 。(b) $E \parallel 2c - b$ 。

以上の分子軌道計算の結果と各物質におけるテラヘルツ電磁波発生の効率を比較した結果が図 4.70(a) である。ここで、発生効率はテラヘルツ電磁波のピーク振幅を 1 THz での有効発生長 L_{gen} で割った値を用いた。反射率スペクトルに複数の共鳴が観測された場合は、 μ_{eg} が最大のピークでの値を用いた。また、分子軌道計算で最大であった $\Delta\mu$ を用いた。パラメータに用いた遷移の差分電子密度を図 4.70(a) に示す。ここでは、結晶中での分子の配向は考慮せず $\Delta\mu$ をプロットした。式 (4.47) で予想されるように、発生効率は $\Delta\mu$ と比例関係にあった。

ISRS によるテラヘルツ電磁波発生が観測された MBI と DCMBI では $\Delta\mu$ が小さい。電子系の応答である光整流効果が弱い物質において、ISRS によるテラヘルツ電磁波発生が顕在化したことが示唆される。

図 4.71 は、各物質のテラヘルツ電磁波発生の効率を $\Delta\mu |\mu_{\text{eg}}|^2$ に対してプロットしたものである。高効率なテラヘルツ電磁波発生が観測されたクロコン酸や PhMDA にお

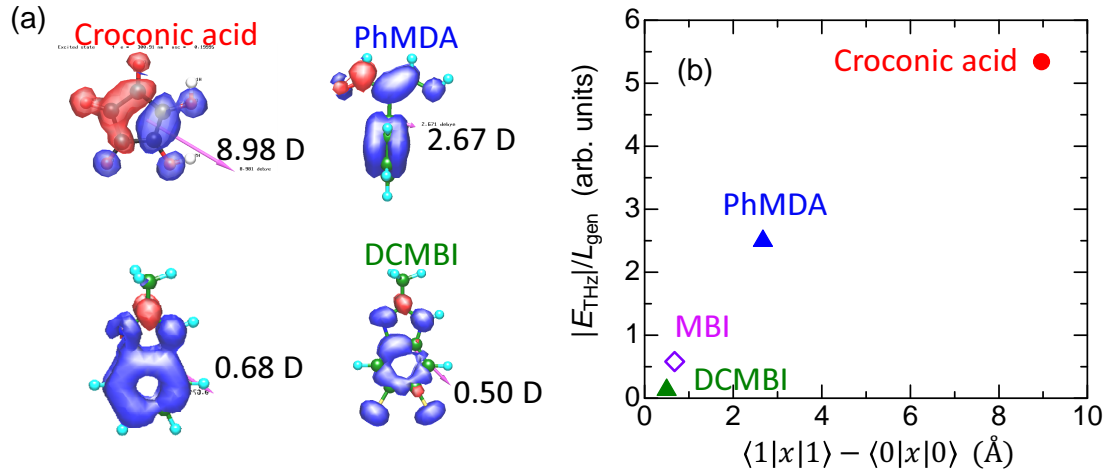


図 4.70 (a) 最も遷移双極子モーメントが大きい遷移の差分電子密度。矢印は遷移双極子モーメント。(b) 室温におけるテラヘルツ電磁波発生効率（最大振幅/有効発生長）と遷移双極子モーメントの比較。有効発生長は 1 THz における値である。

いては、 $\Delta\mu |\mu_{\text{eg}}|^2$ が大きく、瞬間誘導 Raman 散乱によるテラヘルツ電磁波発生が観測された物質ではこれが小さかった。すなわち、テラヘルツ電磁波発生の効率が $\Delta\mu |\mu_{\text{eg}}|^2$ に比例する傾向がみられる。

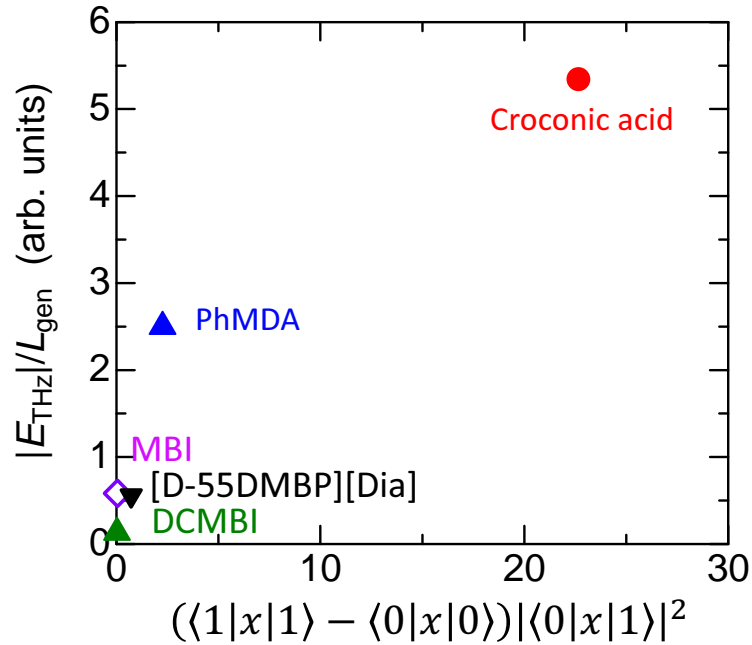


図 4.71 各物質のテラヘルツ電磁波発生の効率（最大振幅/有効発生長）と $(\langle 1|x|1 \rangle - \langle 0|x|0 \rangle) |\langle 0|x|1 \rangle|^2$ の比較。有効発生長は 1 THz における値である。

4.9.2 結晶構造と発生機構の関係

次に、結晶構造とテラヘルツ電磁波の発生機構の関連について議論する。図 4.72 は、各物質の結晶構造を比較したものである。水素結合に関連していると考えられる分子骨格を黄色背景で示した。

クロコン酸 [図 4.72(a)] では、各分子の分子骨格は ac 面から 60 度傾いている。また、二次元水素結合ネット内で隣り合う分子同士の短軸方向 (分子骨格の面内で長手方向と垂直な方向) は、互いに直交している。しかし、すべての分子の長手方向が c 軸にはそろっている。高い非線形光学感受率が期待される結晶構造をとっている。このような結晶構造は各分子の双極子モーメントをそろえる必要があるため、本来はエネルギー的に不安定である。各分子が水素結合によって結合することにより、分子軸のそろった構造を安定化させていると考えられる。なお、式 (2.6) に示した非線形光学感受率への分子の配列具合の影響を考慮すると、 $\chi_{ccc}^{(2)}$ には全分子が同位相で寄与する。しかし、 $\chi_{caa}^{(2)}$ は隣接する分子間で打ち消しあい、ほぼゼロとなると考えられる。実際、クロコン酸からのテラヘルツ電磁波発生のアジマス角依存性の実験結果で示したように、 $\chi_{caa}^{(2)}$ からのテラヘルツ電磁波発生は観測されなかった。

また、PhMDA では水素結合鎖の方向は結晶の $[102]$ 軸または $[\bar{1}02]$ 軸方向であり、60 度傾いている。各分子の双極子モーメントと c 軸のなす角は 30 度であり、双極子モーメントの c 軸への射影成分は 86% となる。すなわち、ほぼ長手方向がそろっているため、電子系の非線形光学感受率は大きいと考えられる。実際、各物質の比較で示したように、PhMDA からは ZnTe に匹敵する振幅のテラヘルツ電磁波が発生した。

一方、MBI においては分子骨格の長手方向が水素結合鎖と直交している。さらに、 a_{tetra} 軸、 b_{tetra} 軸に伸びる水素結合鎖が積層している。これらの結晶構造の特徴は、非線形光学感受率を小さくするものである。

DCMBI においても水素結合鎖と分子の長手方向が直交している。さらに、図 4.22 の結晶構造の各面への投影図で示したように、長手方向は bc 面から 70 度傾いている。すなわち、DCMBI は電子系からの非線形光学効果が小さくなる結晶構造をとっている。

4.9.3 高効率なテラヘルツ電磁波発生が期待される物質

次に、本研究でクロコン酸や PhMDA において光整流効果による高効率なテラヘルツ電磁波発生が観測されたことを踏まえ、テラヘルツ電磁波発生素子としての物質開発の方針について議論する。従来、有機非線形光学材料の研究開発では、長い π 電子系をもち、その両端にドナー・アクセプター基を有する分子を用いながら、各分子の長手方向がそろった結晶を探索するという物質開発の方針が採用されてきた。しかし、双極子モーメントが大きくなればなるほど、エネルギー的に安定化させるために双極子モーメントが反平行になってしまう傾向があり、高い非線形光学感受率を達成することは困難であった。代表的な有機非線形光学材料 DAST においても、各分子の長手方向は隣接する分子間で 40 度傾いている [59]。

この点、本研究で対象とした水素結合型有機強誘電体は異なる物質開発の方針であり、非線形光学材料として有望であると考えられる。その理由としては、(1) 双極子モーメントの同方向への配向とそれによるパッキングの最適化、(2) 強い分子間力によ

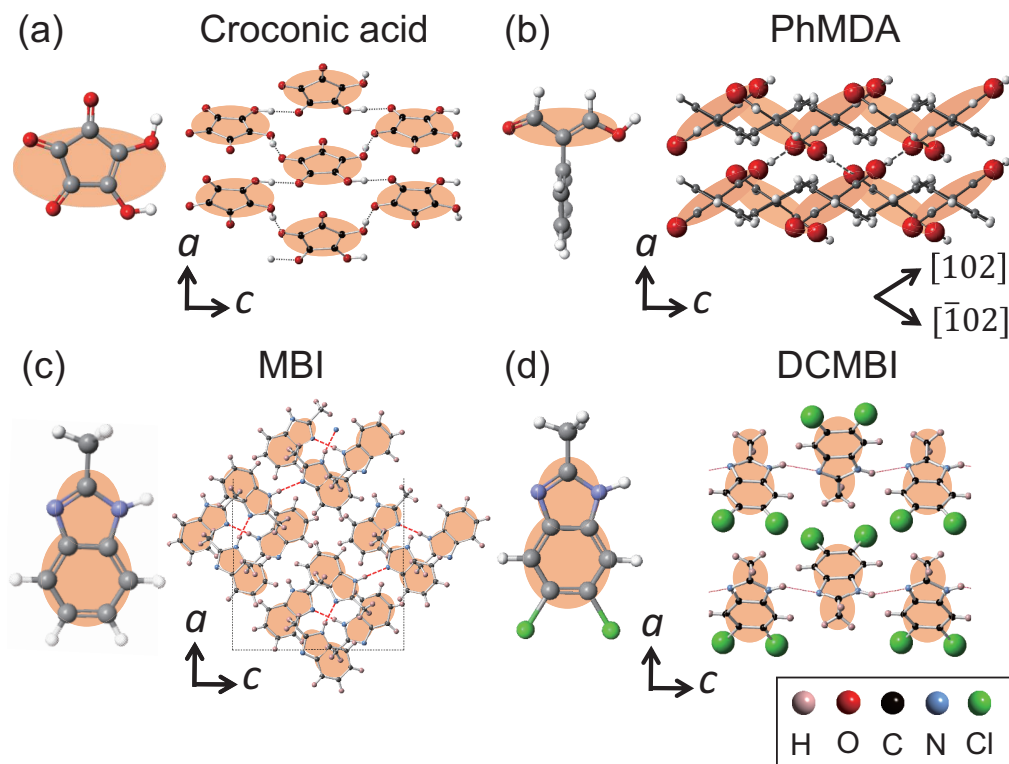


図 4.72 水素結合型誘起強誘電体の分子配列と分子の長手方向の比較 (a) クロコン酸。(b)PhMDA。(c)MBI。(d)DCMBI。

る大きい双極子モーメント、(3) 分子骨格の対称性の高さによる吸収端の短波長化、が挙げられる。

(1) 水素結合型有機強誘電体では、各分子の双極子モーメントは同方向に配列する。水素結合鎖と分子の双極子モーメントが平行である物質が理想的である。また、分子が同方向に配列することにより、パッキング密度が高くなりやすい。非線形光学感受率はパッキング密度（単位体積あたりの分子数）に比例する。(2) たとえば、クロコン酸では SHG の先行研究から $|\Delta\mu_{eg}| = 5.3 \text{ \AA}$ と評価されているように、低分子であるにもかかわらず高い双極子モーメントを有している。(3) 水素結合型有機強誘電体は、対称性の高い分子構造を持つ。さらに、DAST 等の従来型有機非線形光学材料と比べると分子量が半分程度である。そのため、分子内の π - π^* 遷移は高エネルギー側に存在する。表 4.11 に示すように、本研究で対象とした単分子水素結合型有機強誘電体のなかで最も吸収帯波長が短い DCMBI では吸収帯波長は 330 nm にもなる。

4.9.4 テラヘルツ電磁波の発生機構についての考察

どのような要素がテラヘルツ電磁波の発生機構に関与しているかを議論する。まず、Miller rule の下では、二次の非線形光学係数 $\chi^{(2)}$ は、格子系の誘電率への寄与

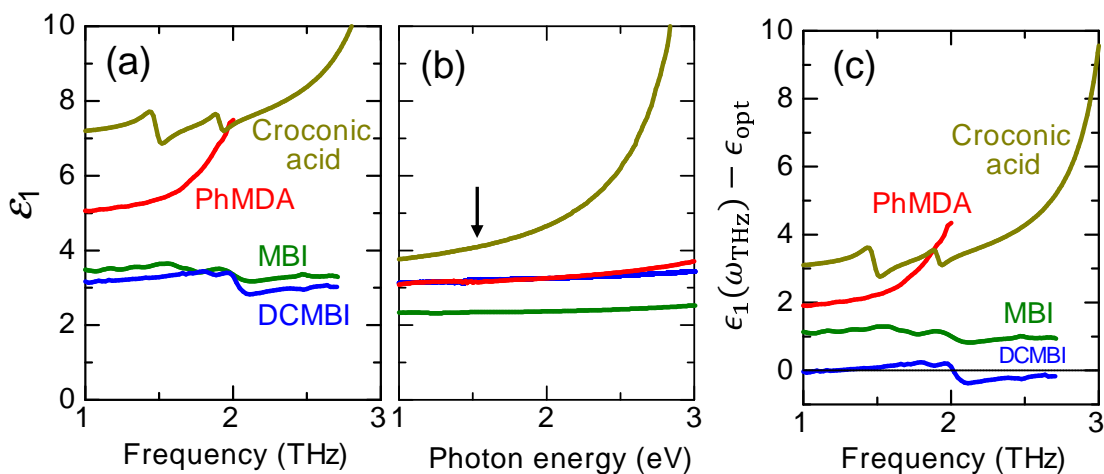


図 4.73 水素結合型誘起強誘電体の THz 帯と可視域の誘電率の実部の比較。(a)THz 帯の ϵ_1 スペクトル。(b) 可視域の ϵ_1 スペクトル。Ti:sapphire モードロックレーザーの光子エネルギー (1.55 eV) を矢印で示した。(c)Miller rule の下で予想される $\chi^{(2)}$ スペクトル。

表 4.11 結晶の対称性と水素結合の特性およびテラヘルツ電磁波発生の効率の比較。 P_s は室温における自発分極値(文献値)。OR は光整流効果。ISRS は瞬間誘導 Raman 散乱。 Z は単位格子あたりの分子数。 V は単位格子の体積。[D-55DMBP][Dia] の結晶構造に関する値は [H-55DMBP][Hia] の値を表記した。 $|E_{\text{THz}}|$ は同じ実験条件で 540 μm 厚 (110) 面 ZnTe から発生したテラヘルツ電磁波の最大振幅との比である。 λ_{th} は吸収端波長。 λ_0 は屈折率スペクトルの Sellmeier の関係式でのフィッティング解析から得た。OR は光整流効果。ISRS は瞬間誘導 Raman 散乱。

Material	Croconic acid	PhMDA	[D-55DMBP][Dia]	MBI	DCMBI
Pseudo-symmetric crystal structure	mmm ($Pbcm$)	mmm ($Pnab$)	$\bar{1}$ ($P\bar{1}$)	$4/m$ ($P4_2/n$)	mmm ($P4_2/n$)
Actual crystal structure	$mm2$ ($Pca2_1$)	$mm2$ ($Pna2_1$)	1 ($P1$)	m (Pn)	$mm2$ ($Pca2_1$)
V (\AA^3)	493.6	732.1	849	1406	493.6
Density (g/cm^3)	1.9118	1.344	2.13	1.41	1.586
P_s ($\mu\text{C/cm}^2$)	20	9	2	6	10
Z	2	2	4	8	4
N (10^{27}m^{-3})	4.05	5.46	4.71	5.69	4.75
$\langle 0 x 0 \rangle$ (\AA)	2.0	1.14	0.27	0.66	1.3
Hydrogen bond	O-H-O	O-H-O	O-H-N	N-H-N	N-H-N
Dimensionality	2D	1D	1D	1D	1D
$d_{\text{NN}}, d_{\text{ON}}, \text{ or } d_{\text{OO}}$ (\AA)	2.61, 2.63	2.60	2.69, 2.80	2.86, 2.97	2.98
λ_{th} (nm)	~ 500	~ 350	~ 620	~ 300	~ 330
λ_0 (nm)	348 ($E \parallel c$) 383 ($E \parallel a$)	199 ($E \parallel c$)	190 ($E \parallel 2c - b$) 193 ($E \parallel b$)	177	154 ($E \parallel c$) 184 ($E \parallel b$)
Peak amplitude $ E_{\text{THz}} $	0.8	0.3	0.017	0.07	0.02
Thickness d (μm)	500	250	150	120	150
$ E_{\text{THz}} /d$ (μm^{-1})	1.6	2.0	0.11	0.58	0.13
Radiation mechanism	OR	OR	OR, ISRS	ISRS	OR, ISRS

$\epsilon_1(\omega_{\text{THz}}) - \epsilon_{\text{opt}}$ に比例する [70] :

$$\chi^{(2)} \propto \epsilon_1(\omega_{\text{THz}}) - \epsilon_{\text{opt}}. \quad (4.51)$$

ここで、 ϵ_{opt} はレーザー波長における誘電率の実部である。 $\epsilon_1(\omega_{\text{THz}})$ 、 ϵ_{opt} 、およびその差を本研究で対象とした物質についてプロットした結果を図 4.73 に示す。周波数分散があるものの、 $\chi^{(2)}$ は、クロコン酸が最も大きく、PhMDA, MBI, DCMBI の順であった [図 4.73(c)]。この傾向は、各々の物質とテラヘルツ電磁波発生効率を比較した結果と整合性が高い。

次に、結晶構造とテラヘルツ電磁波発生機構の関連について議論する。表 4.11 に、結晶の対称性・水素結合の特性およびテラヘルツ電磁波発生の発生機構・効率を比較を示す。

擬似的高対称相が *mmm* であるクロコン酸・PhMDA・DCMBI では観測されたテラヘルツ電磁波の発生機構が異なった。すなわち、結晶の対称性は、発生機構の直接的な決定要素ではないと考えられる。

各物質の吸収端波長 λ_{th} は、クロコン酸が $500 \mu\text{m}$ と最も長く、MBI が $300 \mu\text{m}$ で最も高エネルギー側であった。瞬間誘導 Raman 散乱が顕在化した物質では分子内 $\pi - \pi^*$ 遷移が比較的高エネルギー側にある。また、屈折率の Sellmeier の関係式によるフィッティングからは、振動子強度が最も大きい $\pi - \pi^*$ 遷移の波長 λ_0 が得られる。 λ_0 を比較すると、クロコン酸が $348 \mu\text{m}$ (3.56 eV) で最も長波長であり、DCMBI では *c* 軸偏光で $154 \mu\text{m}$ (8.06 eV) であった。 $\pi - \pi^*$ 遷移が低エネルギー側にある物質ほど電子系の非線形光学係数が大きくなりやすい傾向があるため、クロコン酸では光整流効果による高効率なテラヘルツ電磁波発生が観測されたと考えられる。

次に、テラヘルツ電磁波の発生機構と分子間水素結合の関連について述べる。光整流効果によるテラヘルツ電磁波発生が見出されたクロコン酸や PhMDA では、水素結合を形成する酸素原子間の距離は $\sim 2.60 \text{ \AA}$ である。一方、瞬間誘導 Raman 散乱によるテラヘルツ電磁波発生が観測された物質では、水素結合は O・N や N・N の距離は $2.69 \sim 2.98 \text{ \AA}$ であった。水素結合の原子間距離が発生機構と関連することが示唆される。水素結合の距離が長い場合、分子間相互作用が弱くなる。そのため、THz 帯に分子間振動が観測されると考えられる。実際、クロコン酸や PhMDA においては、1–3 THz に THz 時間領域分光で観測された吸収ピークは 2 つであったが、[D-55DMBP][Dia]、MBI、DCMBI においては 3 つ以上であった。また、水素結合の距離が長い場合、分子の反転対称性の破れが小さいと考えられる。つまり、擬似的高対称相における Raman 活性モードの赤外モーメントは小さくなりやすい。この場合、結晶内のそれぞれの位置で発生したテラヘルツ電磁波に対する再吸収が小さくなる。

ここで、赤外双極子モーメント μ_i と瞬間誘導 Raman 散乱過程で発生するテラヘルツ電磁波の振幅の関係について述べる。テラヘルツ電磁波発生の有効発生長 $L_{\text{gen}}(\omega, z)$ [式 (2.28)] は、結晶外に放射されるテラヘルツ電磁波の振幅に比例する。また、ISRS によるテラヘルツ電磁波発生の効率は $\mu_i R_{jk}$ に比例する。光学フォノン共鳴による吸収係数 $\alpha_T(\omega)$ は、 μ_i^2 に比例する。ここで、簡単のためレーザー光に対する吸収係数 $\alpha_o = 0$ 、位相整合条件が満たされているとして予想されるテラヘルツ電磁波の振幅 E_{ideal} は、結

晶の厚みを z として

$$E_{\text{Ideal}} \propto \frac{1 - \exp\left(-\frac{\mu_i^2 z}{2}\right)}{\mu_i} \quad (4.52)$$

となる。 $z = 1$ として計算した結果を図 4.74 に示す。放射効率が μ_i に比例するため、テラヘルツ電磁波の侵入長が厚みより短いときには E_{Ideal} は μ_i に比例する。しかし、 μ_i が大きくなりすぎると、再吸収による減少が顕著となる。MBI や DCMBI において ISRS による発生が観測されたモードでは、遷移双極子モーメントが小さく、 E_{Ideal} を大きくする条件を満たしていると考えられる。

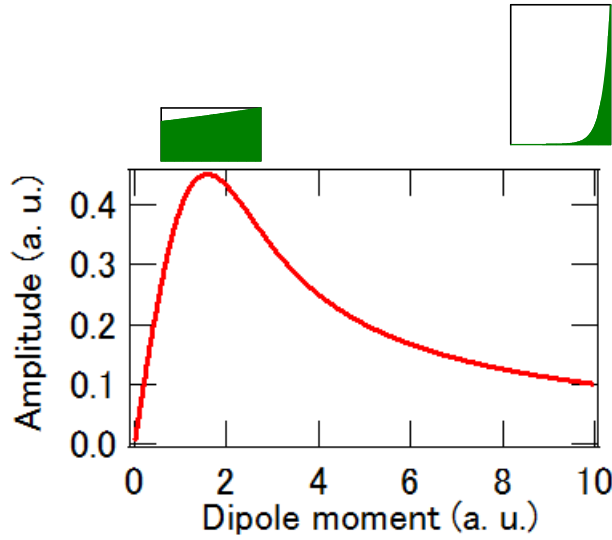


図 4.74 ISRS によって発生するテラヘルツ電磁波の振幅と遷移双極子モーメントの関係。図上には、検出されるテラヘルツ電磁波に寄与する領域の概念図を示した。

4.10 まとめ

本研究では、水素結合型有機強誘電体にフェムト秒レーザーを照射することによってテラヘルツ電磁波発生が発生することを初めて見出した。特徴的な点は、物質によって発生するテラヘルツ電磁波のスペクトル幅が異なったことである。クロコン酸や PhMDA においては、広帯域のテラヘルツ電磁波発生が観測された。クロコン酸では、放射強度はテラヘルツ分光・イメージングの光源として用いられるテラヘルツ放射素子 ZnTe に匹敵した。一方、MBI や DCMBI においては光学フォノン周波数に共鳴した狭帯域のテラヘルツ電磁波発生が観測された。また、[D-55DMBP][Dia] においては偏光により広帯域・狭帯域のテラヘルツ電磁波が発生した。

発生するテラヘルツ電磁波のスペクトルの理論との比較やテラヘルツ電磁波発生の偏光依存性ならびにレーザーパワー依存性の測定結果から、それぞれの物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構について議論した。その結果、クロコン酸・PhMDA に

おけるテラヘルツ電磁波の発生機構は光整流効果によることが明らかとなった。一方、MBI と DCMBI におけるテラヘルツ電磁波の発生機構は主に Raman かつ赤外活性フォノンの瞬間誘導 Raman 散乱過程であることが明らかとなった。[D-55DMBP][Dia] では、電気分極と平行な偏光のテラヘルツ電磁波の発生機構は Debye 緩和モードの瞬間誘導 Raman 散乱の理論でよく説明できた。

α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ においては、フォノン周波数に共鳴した狭帯域のテラヘルツ電磁波が発生しており、コヒーレントフォノン生成によるテラヘルツ電磁波発生が示唆される。また、 α' -(BEDT - TTF) $_2$ IBr $_2$ は入射偏光によらず一定の偏光でテラヘルツ電磁波が発生した。これは他物質とは対照的であり、フェムト秒レーザーの吸収による自発分極の変調が発生機構であることが示唆される。

第5章 テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメインイメージング

本章では、フェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生を応用した強誘電ドメインの可視化技術の開発・およびその有機強誘電体の強誘電ドメインイメージングへの応用について述べる。

5.1 背景

強誘電ドメインの可視化の先行研究について研究手法の観点から紹介する。5.1.1 節で強誘電体の強誘電ドメイン可視化における他の手法について述べ、5.1.2 節でテラヘルツ電磁波発生を用いたイメージング法について述べる。

5.1.1 強誘電体の強誘電ドメイン可視化における他の手法

強誘電体が初めて報告されたのは1921年であるが、強誘電体の強誘電ドメイン観察は1940年代以降に研究が進んだ。1940年代に、 KH_2PO_4 結晶 [88] と BaTiO_3 結晶 [89] においてはじめて強誘電ドメイン構造が観測された。その後、強誘電ドメイン構造の可視化について多くの研究が行われており、様々な手法が提案・実証されてきた。本項では、強誘電体のどのような性質を利用するかにより、様々な手法を3つのカテゴリに分類し [75]、本研究のテラヘルツ電磁波によるイメージング法の位置付けを行う。

第一は、試料表面の特徴を利用するものである。主に表面の強誘電ドメイン構造を可視化することになる。化学的エッチング [90, 91, 92]、原子間力顕微鏡 [93, 94, 95]、走査電子顕微鏡などによる表面観察がその例である。

第二は、強誘電ドメイン間の結晶構造の違いを観測するものである。X線回折 [96, 97]、電子散乱などがこれに分類できる。

第三は、強誘電ドメイン間のテンソル量（誘電率、圧電係数など）の違いを利用するものである。物質中の光の伝搬はこのようなテンソル量に依存しているので、多くの光学的手法はこれに分類することができる。のちに取り上げる反射型・透過型第二高調波発生 (SHG) イメージングもこのカテゴリに分類できる [98, 99, 100]。本章で述べるテラヘルツ電磁波によるイメージング法は、異なる強誘電ドメイン間の二次の非線形光学係数テンソルの相違に基づいているので、このカテゴリに入る。光学的手法には、複屈折、光学活性、電気光学効果 [101] などを活用するものも存在する [75]。ここでは、本研究のテラヘルツ電磁波によるイメージング法に関係が深い二次の非線形光学効果に基づく方法について述べる。

第二高調波発生による強誘電ドメイン可視化 結晶の反転対称性が破れている場合、二次の非線形応答感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ がゼロでない値をもつ。非線形分極 $P_i^{(2)}$ は

$$P_i^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k, \quad (5.1)$$

となる。 E_j は電場成分を表す。この物質に角振動数 ω の光を入射すると、 2ω の非線形分極が発生する。この時間変化によって、 2ω の光が放出される。これが第二高調波発生 (SHG) である。

強誘電体では、電気分極の向きにより $\chi_{ijk}^{(2)}$ が変化する。特に単軸性の場合、符号が変わる。すなわち、電気分極が $\chi_{ijk}^{(2)}$ と強く関連しており、 $\chi_{ijk}^{(2)}$ の変化を調べることで電気分極に関しての知見を得ることができる。実験的には、レーザー等の強いビームを強誘電体に照射し、第二高調波発生強度の場所依存性を測定することで、強誘電ドメインを可視化できる。その原理は、ビームが強誘電ドメイン内部にあたっている場合には、それらが同位相で重なるために SHG の強度が強くなり、一方、ビームが強誘電ドメイン境界に当たると、隣り合う強誘電ドメイン間で SHG が逆位相であるために SHG が弱くなるということである。この原理は基本波に対して SHG が透過型であるか反射型であるかによらない。強誘電体の SHG 測定によって強誘電ドメインを可視化する研究は数多く行われている。しかし、上記のような SHG の強度測定による強誘電ドメインイメージングでは、電気分極の大きさはわかるが、その符号を特定することは容易ではない。参照体からの SHG と試料からの SHG を干渉させることで位相も含め測定する手法が提案されているが、装置や測定方法がやや複雑になる難点がある [102, 96]。また、試料の厚みをコヒーレンス長より短くする必要があり、位相整合条件を満たすことが難しい試料の場合などには汎用性に欠ける。

5.1.2 テラヘルツ電磁波発生によるイメージング法

テラヘルツ電磁波を対象物に照射し、その対象物をイメージングする方法に関しては多くの研究が行われているが [3]、物質自体から発生するテラヘルツ電磁波をイメージングに応用した研究は少ない [103]。先行研究としては、超伝導体における超伝導電流の可視化 [104]、IC チップ中の欠陥の検査 [105]、 BiFeO_3 薄膜の強誘電ドメインの観察 [106] が報告されている。本節では、発生原理は異なるが、 BiFeO_3 薄膜における強誘電ドメインを可視化した研究 [106]、および超伝導体における超伝導電流の可視化 [107] について紹介する。

前章で述べたように、PC アンテナ構造の BiFeO_3 薄膜では、フェムト秒パルスレーザー励起によるテラヘルツ電磁波発生が観測されている。発生機構は、生成した光キャリアが電気分極を破壊し、キャリアの減少に伴って電気分極が回復するという、「電気分極の時間変化」である。もともとの電気分極の向きが逆であれば、テラヘルツ電磁波の位相が反転する。パルスレーザーの照射位置をスキャンしながらテラヘルツ電磁波の電場振幅をモニターすることで、符号を含めて電気分極をイメージングすることができる。先行研究でのイメージング結果を図 5.1 に示す。電場によるテラヘルツ電磁波の電場振幅の符号反転が観察されている。図 5.1(a) は $E = +200 \text{ kV/cm}$ 、図 5.1(b) は $E = -200 \text{ kV/cm}$ で、電場アニールの際にレーザーを同時に照射したときの像であ

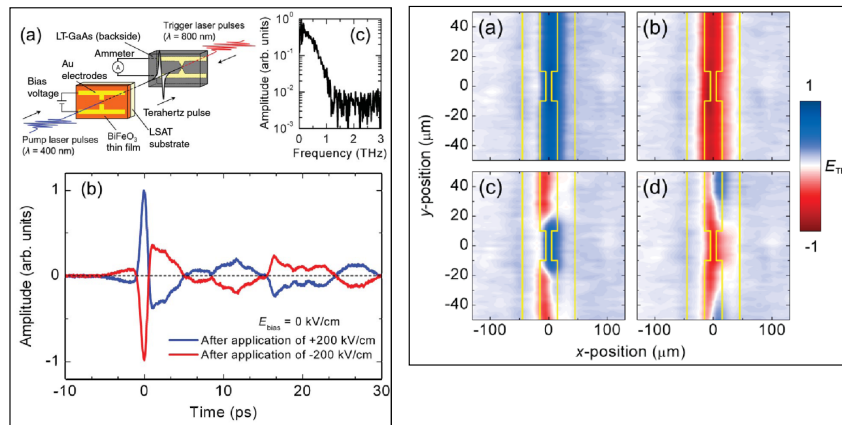


図 5.1 BiFeO₃ 薄膜の PC アンテナ構造での強誘電ドメイン可視化の先行研究。[左] (a) BiFeO₃ 薄膜の PC アンテナ構造へのパルスレーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生と光伝導アンテナによる検出の原理図。(b) 印加外部電場の向きを変えることによるテラヘルツ電磁波の位相の反転。(c) 発生したテラヘルツ電磁波のパワースペクトル。[右](a), (b) $E = +200$ kV/cm, $E = -200$ kV/cm それぞれでのテラヘルツ電磁波発生によるイメージング像。電場アニールの際にレーザーを同時に照射したときの像である。黄色い線は、電極パターンの外枠である。(c), (d) $E = +200$ kV/cm, $E = -200$ kV/cm それぞれでのテラヘルツ電磁波発生によるイメージング像。電場アニールの際にレーザーを同時に照射したときの像である [106]。

る。図 5.1(c) は $E = +200$ kV/cm, 図 5.1(d) は $E = -200$ kV/cm で、電場アニールの際にレーザーを照射していないときの像である。

もう一つのテラヘルツ電磁波発生イメージングの先行研究としては、光伝導アンテナ構造における銅酸化物超伝導体薄膜の超伝導電流 (supercurrent) の可視化がある (図 5.2)[107]。この研究は、テラヘルツ電磁波の偏光をベクトルとして観測することで、超伝導電流をベクトルとして可視化 (ベクトルマッピング) した点が特徴である。ベクトルとして位相を含めて測定するということは、180 度の任意性をもつ偏光とともに、電磁波の位相を特定するということである。電磁波の偏光は 180 度の任意性を有しているが、電場振幅の符号 (位相) という情報を加えた場合、180 度の任意性がなくなり、ベクトルとして光の電場を記述できる。そのためには、電磁波の電場成分を観測する必要があるが、光学領域で電磁波パルスの位相を特定することは容易ではない。一方、テラヘルツ領域では、光伝導アンテナ等により電場成分を測定できるために、容易に電磁波パルスの偏光をベクトルとして特定することができる。この先行研究はテラヘルツ電磁波のこの特徴を最大限に利用している。銅酸化物超伝導体 YBa₂Cu₃O_{7- δ} 薄膜上の光伝導アンテナに超伝導電流が流れている時に、フェムト秒パルスレーザーを照射すると、光パルスによってクーパー対が破壊され、超伝導電流が弱まり、その後、超伝導電流は時間とともに回復する。この超伝導電流の変調によって、テラヘルツ電磁波が発生する [108]。テラヘルツ電磁波の偏光ベクトルは、超伝導電流のベクトルと平行であると考えられ、ベクトルマッピングから超伝導電流の分布が測定できる (図 5.2)。

これらの先行研究と本物質におけるテラヘルツ電磁波発生のメカニズムは異なる。本物質からのテラヘルツ電磁波発生は非線形光学効果に基づく。強誘電ドメイン観察

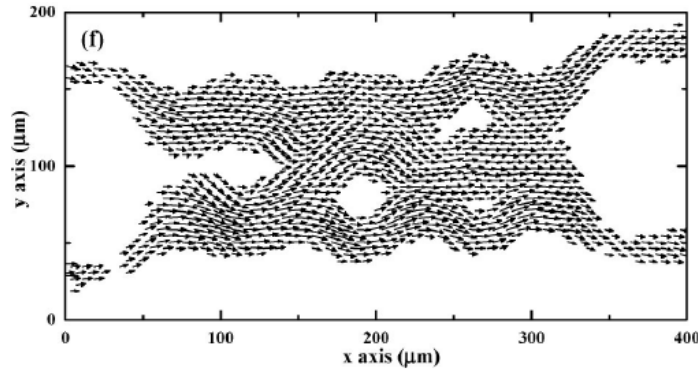


図 5.2 銅酸化物超伝導体における超伝導電流の可視化の先行研究。ベクトルがプロットされた領域は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜であり、その他の領域は MgO 基板である [107]。

の先行研究では、SHG による研究は様々な物質で行われているのに対し、非線形光学効果に基づくテラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメインの可視化研究は先例がない。

テラヘルツ電磁波発生に基づくイメージング法の特長の一つは、電気分極の符号が簡単に判別できることである。電気分極の向きに応じて発生するテラヘルツ電磁波の位相が反転するためである。テラヘルツ電磁波の観測では、強度ではなく電場振幅を測定できるために、位相の情報が失われないのである。電気分極の符号が判別できるために、強誘電ドメイン内部と強誘電ドメイン境界でコントラストを得るのではなく、隣接する強誘電ドメイン間で直接コントラストを得ることができる。

5.2 クロコン酸の強誘電ドメインとその電場下ダイナミクスの可視化

5.2.1 クロコン酸の反射型 SHG イメージングの先行研究

クロコン酸における強誘電ドメイン可視化の先行研究として、反射型 SHG イメージングが行われた研究について述べる [15]。図 5.3(a) は ac 面の光学顕微鏡像、図 5.3(b)、図 5.3(c) はそれぞれ、電場印加前、24 kV/cm の電場印加後の SH 強度の分布である。基本波は、中心波長 800 nm、繰り返し周波数 1 kHz の 100 fs パルスレーザーである。基本波・第二高調波ともに c 軸方向に偏光している。SH 強度は場所依存性が大きく、電場印加前はまばらに分布している [図 5.3(b)]。電場印加後は中心付近で SH 強度が強くなっており [図 5.3(c)]、電場によって電気分極の向きがそろったことが示唆される。この実験は反射型 SHG 測定であるので、表面付近の強誘電ドメイン構造を捉えている可能性が高い。ただし、この実験では SH の強度を測定しているため位相情報が失われており、異符号の強誘電ドメインを区別できず、強誘電ドメイン構造の可視化はできていない。また、試料表面の凹凸によって SH 強度が変化していることが明白であるので、この結果から強誘電ドメイン構造を推測することは容易ではない。

クロコン酸における強誘電ドメイン観察の先行研究はこの研究以外には行われてい

ない。本節で述べる実験は、(1) バルク敏感なドメイン可視化、(2) 電気分極の方向を区別したドメインの可視化、を実現するために行った。

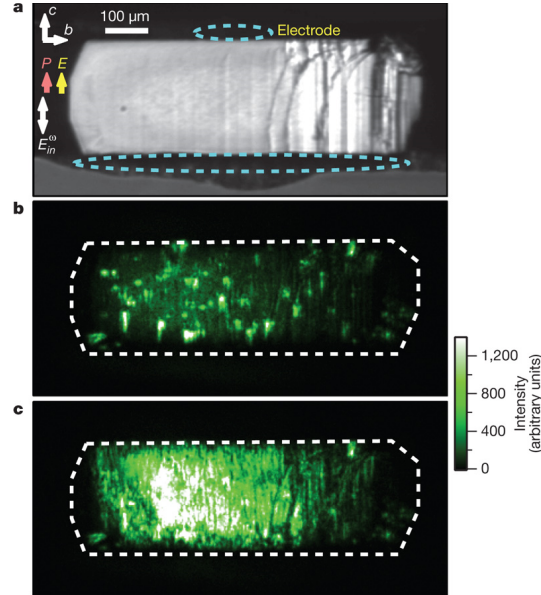


図 5.3 クロコン酸における反射型 SHG イメージング。(a) クロコン酸 ac 面の光学顕微鏡像。(b) 電場印加前の SH 強度の分布。(c) 24 kV/cm の電場印加後の SH 強度の分布 [15]。

5.2.2 実験方法

本実験では、単結晶をヘキ開することによって b 軸方向に 100–200 μm の試料を作製した。イメージングはすべて ac 面で行った。本節で用いた試料の固定法を図 5.5 に示した。図 5.5(1) に示した固定法を用いた実験では、焦点距離 70 mm の両凸レンズを用いて試料にポンプ光を集光した。ナイフエッジ法で評価したスポット直径は 34 μm である。図 5.5(2) に示した固定法を用いた実験では、焦点距離 5 mm (NA=0.3) の対物レンズを用いて試料にポンプ光を集光した。ナイフエッジ法で評価したスポット直径は 8 μm である。

本実験ではさらに、電気分極をベクトルとして可視化する測定を行った。テラヘルツ電磁波の偏光解析法を図 5.4 に示し、具体的な原理を述べる。検出器としてダイポール型の光伝導スイッチを用いる場合を考え、最も敏感に検出する方向を X 軸とする。ただし、検出器に偏光依存性がない場合でも、WG2 において X 軸方向の偏光のみを透過させるため、ベクトルマッピングを行うことが可能である。テラヘルツ電磁波の偏光をベクトルとして得るために、WG1 の角度が ± 45 度の 2 つの配置でテラヘルツ電磁波の波形の測定を行う (WG2 は 0 度で固定)。+45 度、−45 度の配置で得られる信号を、それぞれ S_+ 、 S_- とする。偏光ベクトルは、水平・垂直の成分に分解できるので、以下では、それぞれの偏光成分を特定する方法を述べる。

まず、テラヘルツ電磁波の偏光ベクトル E の X 成分 E_x の場合を考える (水平偏光)。この場合、図 5.4(上) に示すように、 ± 45 度方向の射影ベクトルの 0 度成分を測定する

と、 $S_+ = E_x/2$, $S_- = E_x/2$ となる。元々の水平偏光成分 E_x は、 $E_x = S_+ + S_-$ で得ることができる。つぎに、テラヘルツ電磁波の偏光ベクトル E の Y 成分 E_y の場合を考える (垂直偏光)。この場合、図 5.4(下) に示すように、 ± 45 度方向の射影ベクトルの 0 度成分を測定すると、 $S_+ = E_x/2$, $S_- = -E_x/2$ となる。元々の垂直偏光成分 E_y は、 $E_y = S_+ - S_-$ で得られる。すなわち、WG1 が ± 45 度の配置における信号 S_+ , S_- から、テラヘルツ電磁波ベクトル $E = (E_x, E_y)$ を計算するためには、

$$\begin{cases} E_x &= (S_+ + S_-) \\ E_y &= (S_+ - S_-) \end{cases}$$

とすればよい。この方法の最大の利点は、WG1 を回転させることのみで偏光解析を行える点にある。本研究では、このようなテラヘルツ電磁波の偏光解析法を用いて、各々の位置から発生するテラヘルツ電磁波の偏光をベクトルとしてマッピングした。すなわち、ワイヤーグリッド (WG) 偏光子を 2 枚テラヘルツ電磁波の光路に挿入する。ディテクタ側の WG は水平偏光を透過させる配置で固定する。試料側の WG を水平方向から ± 45 度傾けた配置でテラヘルツ電磁波発生をによるイメージングを行う。発生するテラヘルツ電磁波の偏光は電気分極ベクトルと平行であるので、この方法は電気分極をベクトルとして可視化できる。なお、測定は全て水蒸気による試料の劣化を抑えるため、窒素ガス中または乾燥空気中において室温で行った。

5.2.3 結果と考察

ゼロ電場下でのイメージング 図 5.6 にテラヘルツ電磁波発生イメージングの結果を示す。図 5.6(a) の試料は、直径 $300 \mu\text{m}$ のピンホールに固定しピンホール側からポンプ光を照射した [図 5.5]。図 5.6(b) はテラヘルツ電磁波発生を利用したイメージングの結果である。テラヘルツ電磁波のピーク振幅がプラスの領域は赤色、マイナスの領域は青色で示した。緑線の四角で示した領域でベクトルマッピングを行った結果を図 5.6(c) に示す。図 5.6(d) は試料内の特徴的な位置での電場波形である。挿入図は、電場波形の測定を行った位置を示している。

図 5.6(b) において、テラヘルツ電磁波の電場振幅は、大きな場所依存性を示した。とくに $(-2, 1)$ と $(-148, -150)$ で測定した電場波形は、位相だけが変えた波形となった。これらの場所で電気分極の極性が反転しているため、テラヘルツ電磁波の電場波形が反転した。すなわち、テラヘルツ電磁波発生をプローブとして用いることで、クロコン酸における強誘電ドメインの可視化に成功した。ただし、発生したテラヘルツ電磁波の位相の定義には任意性が存在するため、本実験で得られた像における電気分極の方向は相対的なものである。

図 5.6(b) に示したイメージング結果では、head to head 強誘電ドメイン壁 (または tail to tail 強誘電ドメイン壁) や、 180 度強誘電ドメイン壁が初期状態においても存在することが初めて明らかになった。また、クロコン酸における強誘電ドメインのサイズが数 $100 \mu\text{m}$ 程度であることが明らかになった。クロコン酸の強誘電ドメイン構造の特徴は、初期状態においても $\pm P$ の強誘電ドメインが数 $100 \mu\text{m}$ のオーダーで強誘電ドメイン壁を介して安定していることである。また、強誘電ドメインの形状は結晶

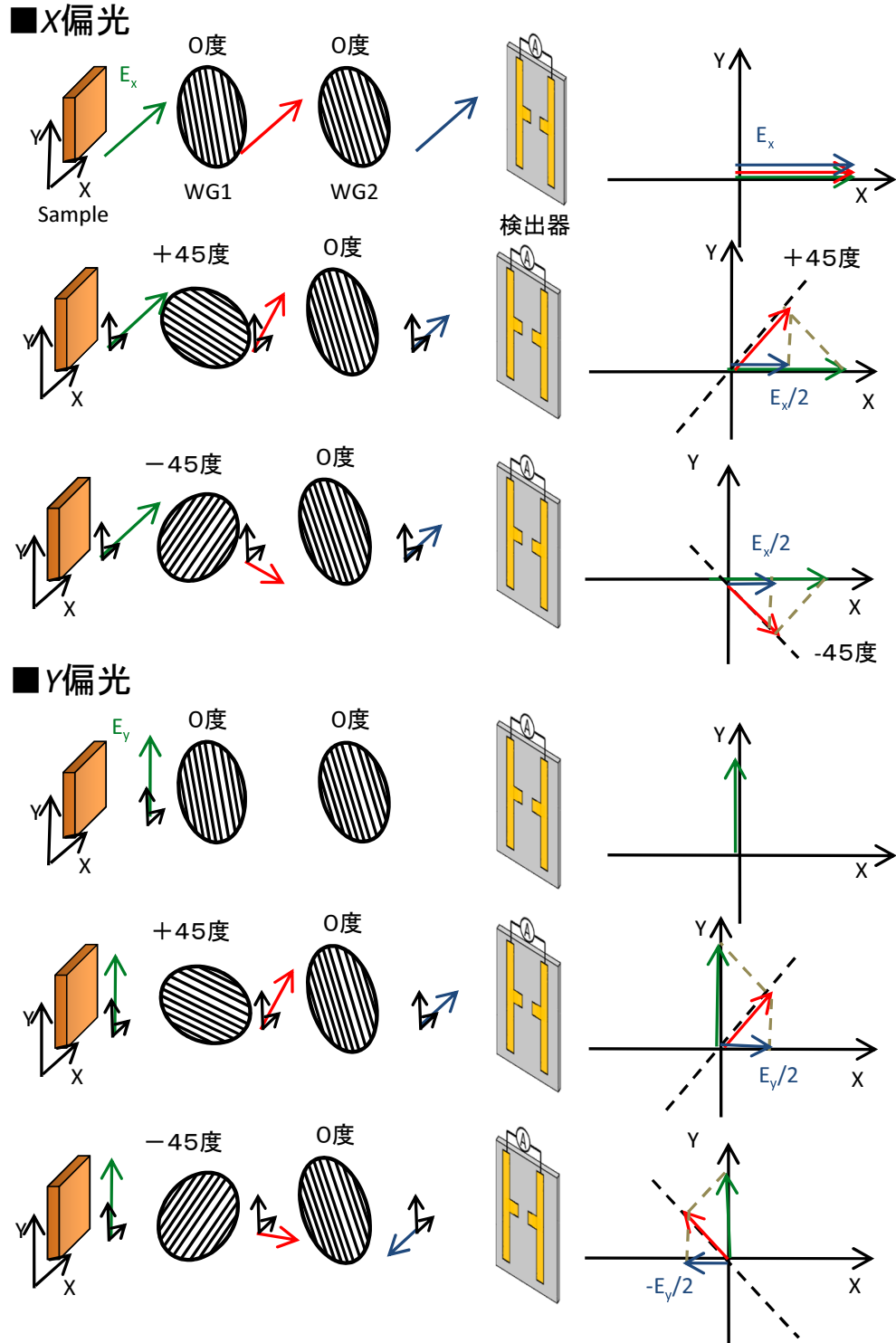


図 5.4 テラヘルツ電磁波の偏光解析の原理。WG はワイヤーグリッドをあらわす。WG の 0 度は、X 軸に平行な偏光を最も透過させる角度である。WG1 の角度を ± 45 度傾けて波形を測定することで、ディテクタを動かさずに X, Y 成分を観測できる。

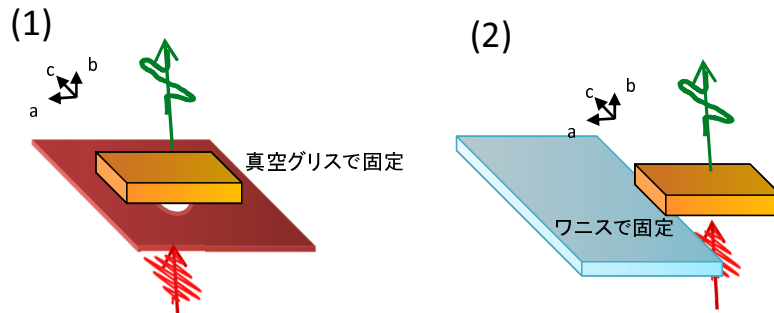


図 5.5 クロコン酸におけるテラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメイン可視化で用いた試料の固定方法。(1) 直径 300 μm のピンホールに固定する方法。(2) プレパラートにワニスで固定する方法。

の傷などの構造に敏感である。たとえば、図 5.6(b) に示した像の右下に斜めに走っている強誘電ドメイン壁は、光学顕微鏡像 [図 5.6(a)] のクラックに対応している。

図 5.3 に示した反射型 SHG イメージングは、表面付近のドメイン構造を捉えている可能性が高いため、結晶内部の強誘電ドメイン構造はこれまで明らかにされてこなかった。本実験では、クロコン酸におけるポンプ光とテラヘルツ電磁波のコヒーレンス長が 1 mm 程度と長いことから、100 μm 程度の試料では b 軸方向の電気分極の平均値を観測している。つまり、バルク敏感な強誘電ドメイン可視化に初めて成功したといえる。

さらに、本手法の大きな特長は、電気分極をベクトルとして可視化できることである。実際、図 5.6(b) に四角で示した領域においてベクトルマッピングを行った結果を図 5.6(d) に示す。矢印は、電気分極のベクトルに相当する。電気分極をベクトルとして可視化することで、隣接する強誘電ドメインが実際に 180 度逆向きの電気分極を有することが明らかになった。

コヒーレンス長や有効発生長が長いために、本実験で捉えているのは b 軸方向で平均した強誘電ドメイン像である。そのため、 b 軸方向 (深さ方向) の強誘電ドメイン構造は、本実験の方法ではわからない。 b 軸方向で強誘電ドメイン構造にあまり変化がないことが、本実験の測定法が正確な強誘電ドメイン構造を捉えていることを保証するため、 b 軸方向のドメイン構造を観察することが重要である。

ゼロ電場高分解能テラヘルツ電磁波イメージングの結果 図 5.7 に対物レンズを用いたゼロ電場下における高分解能テラヘルツ電磁波イメージングの結果を示す。ナイフエッジ法によって評価した空間分解能は 8 μm である。試料の厚みは、100–200 μm である。全てのイメージは、 XY のスケールは同一であるが、カラースケールはそれぞれの試料での最大値で規格化されている。図 5.5(2) に示した方法を用いており、図 5.5(2) の方法を用いたものは試料の ac 面の 80% 程度をイメージングしている。 X 軸方向が c 軸とほぼ平行になるよう試料をセットしてある。それぞれの試料で、単位長さあたり、照射レーザーパワーあたりの発生効率の違いはほとんどない (最大値で比較)。

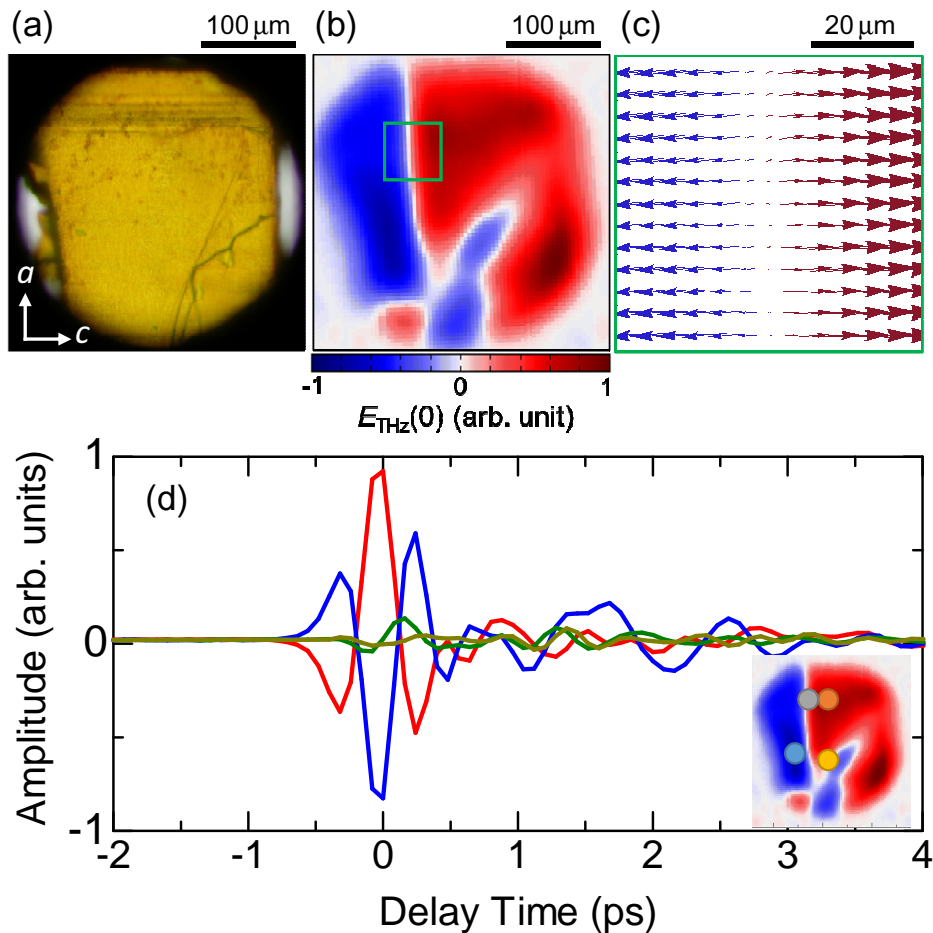


図 5.6 クロコニ酸の THz 放射イメージングの結果。(a) 光学顕微鏡像。(b) THz 放射イメージング像。(c) ベクトルマッピング。(b) 中で四角で囲われた領域でイメージングを行った。(d) 各点で測定された THz 電場波形。測定点は挿入図に示した。

テラヘルツ電磁波発生強度の強弱の分布 テラヘルツ電磁波の電場振幅の分布は、強誘電ドメイン内部でも強弱があることが分かる。原因としては結晶内部で電気分極の大きさにばらつきがあることが考えられる。つまり、同じ $+P$ ドメインの内部であっても電気分極の大きさが場所により異なるため、 $\chi^{(2)}$ の大きさも異なり、結果としてテラヘルツ電磁波発生性能のばらつきが生じたと解釈することができる。このような電気分極の大きさの場所依存性は、結晶成長の過程で形成された可能性が高い。クロコニ酸結晶の精製過程においては、精製回数が少ない (1, 2 回) では、分極性能が低いことが知られている。精製回数を増やすと分極性能は向上することが明らかになっており、同じ結晶の内部でも、成長の過程での不純物の入り方等により電気分極の強弱が発生することも考えられる。

また、それぞれの試料での強誘電ドメイン構造をみると、 a 軸方向の端でテラヘルツ電磁波発生強度が強い部分が見られることがある。この傾向は、全試料でみられるが、結晶成長の段階でこのような構造が形成されると考えることが出来る。結晶成長の過

程で、端の部分は最後に成長した部分であり、この時には、溶液中に不純物の濃度が成長初期に比べて低かったことが考えられる。不純物が結晶に入り込みにくくなったため、より純度が高く、高い電気分極を有する部位が形成された可能性がある。また、端の部分は、電場下テラヘルツ電磁波イメージングにおいて、総じて抗電場が低くなる傾向があった。抗電場が低いことは、不純物がより少なく、不純物による強誘電ドメインのピン止めが弱いことが示唆される。

強誘電ドメイン構造の対称性 図 5.7 の as-grown 結晶における THz 放射イメージング像では、強誘電ドメイン構造に対称性がある場合が数多くみられる。ここで、 $\pm P$ の方向はそれぞれの試料で任意である。(c), (d) は中心付近を対称点として、放射状に強誘電ドメインが形成されているように見える。 Y 軸方向には同符号であり、 X 軸方向には異符号である。(d) は、 c 軸方向に対称に $+P, -P$ の強誘電ドメイン構造がある。(c) は、 $Y = -400 \mu\text{m}$ あたりの線が反対称軸になっているように見える。(a) は、 $X = 200 \mu\text{m}$ を軸に、左右で符号が逆になっている。(d) は、やはり c 軸方向には符号が逆になっている。これらのことから考えると、クロコン酸の強誘電ドメイン構造は、 a 軸 (Y 軸) 方向に対称であり、 c 軸 (X 軸) 方向には反対称である傾向がある。この対称性の原因は (1) 結晶成長の過程、(2) 強誘電ドメイン壁の方向の安定性、によるものが考えられる。

(1) 結晶成長の過程：クロコン酸の結晶成長過程は、数週間かけて行われるため、結晶はほぼ熱平衡状態でゆっくり成長していく。そのような非常にゆっくりとした結晶成長過程においては、結晶内部での電気分極の総和は 0 である方が安定であろう。すなわち、 $+P, -P$ の強誘電ドメインは同じだけ存在しながら成長していくであろう。さらに、強誘電ドメイン構造を極力対称にした方が、結晶外部に出る電気力線を少なくでき、エネルギー的に安定である可能性が高い。これが、強誘電ドメイン構造に対称性が多くみられる一つの原因である可能性がある。

(2) 強誘電ドメイン壁の方向の安定性：強誘電ドメイン壁を形成する際に、どの方向に強誘電ドメイン壁を延長していく方が安定であるかということを考えても、強誘電ドメイン構造が対称性をもちやすい傾向を説明できる。後に述べる電場下テラヘルツ電磁波イメージングの結果をみると、上記の 2 種類の強誘電ドメイン壁を比較した場合、電場印加によって最初に崩れるのは c 軸方向に延びる強誘電ドメイン壁 (180 度強誘電ドメイン) である。つまり、 c 軸方向に延びる強誘電ドメイン壁 (180 度強誘電ドメイン) は、 a 軸方向に延びる強誘電ドメイン壁 (head to head または tail to tail 強誘電ドメイン) よりもピン止めが弱いということが考えられる。

以上の議論をまとめると、結晶成長では、 $+P, -P$ の強誘電ドメインは同量存在するはずであるので、強誘電ドメイン境界はどこかに存在する。また、 a 軸方向に強誘電ドメイン壁を伸ばしながら結晶が成長していくために、対称性が高い強誘電ドメイン構造が形成されると考えることが出来る。

head-to-head ドメイン壁と tail-to-tail ドメイン壁の割合 図 5.8 に、外部電場を印加した際に優勢になる分極の符合を観測することで、 P の絶対的な向きを決定した試料の as-grown 状態でのイメージング結果を示す。(e)-(k) の 7 試料のうち、 a 軸方向にドメ

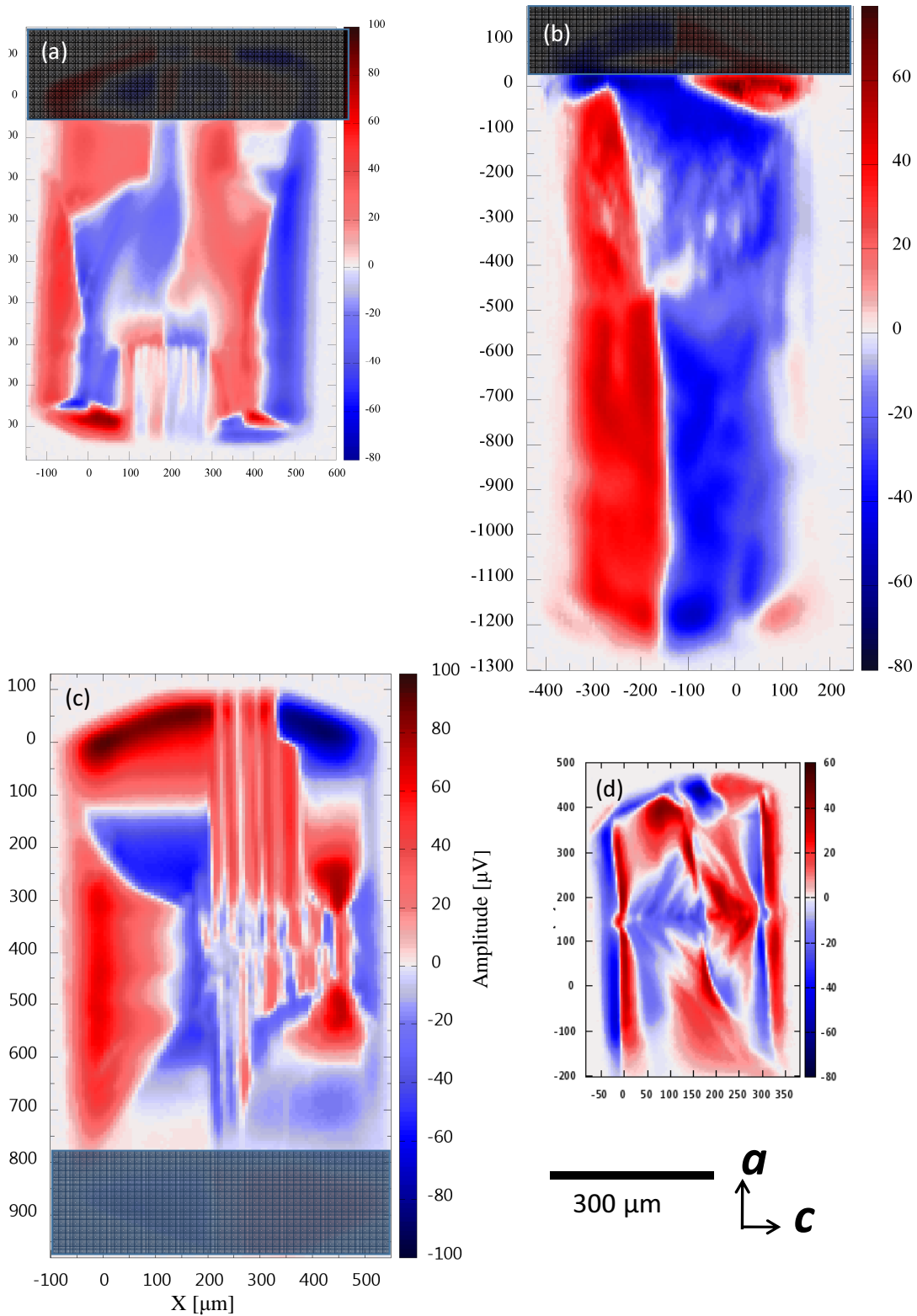


図 5.7 クロコニ酸の THz 放射イメージングの結果。すべてのイメージで XY スケールは同一である。ただし、カラースケールはそれぞれの試料での最大値で規格化されている。結晶の厚みは 100–200 μm 。± P と「赤」「青」の対応は任意である。

イン壁が長い試料は、(f), (g), (i), (j), (k) の5つである。さらに、外部電場下で、ほぼ全域で分極反転が観測された試料は(f), (g), (j)である。これらの試料には、tail-to-tailドメイン壁が観測されている。すなわち、head-to-headドメイン壁よりtail-to-tailドメイン壁のほうが崩壊しやすいと考えられる。

***b* 軸方向の強誘電ドメイン構造** 同じ結晶の連続する領域から4枚の試料を切りだし、強誘電ドメインイメージングを行った結果を図5.9に示す。厚みはそれぞれ150 μm である。図5.5に示すようにガラス板にワニスで固定し、それぞれの試料の結晶面の80%程度をイメージングした。中心部付近では、どの試料のテラヘルツ電磁波発生イメージング像においても、ほぼ一様に $+P$ の領域が広がっている。これに対して、下方では b 軸方向で顕著な変化がみられる。大まかには、左端の像ではほとんどなかった $-P$ 強誘電ドメインが奥に進むにつれて大きくなっていく。拡大した長さは、約100 μm である。 b 軸方向の厚みの合計が約600 μm であるので、 b 軸方向での強誘電ドメイン構造の変化は比較的小さい。 b 軸方向の一様性が高いことは、結晶の成長プロセスに関係している可能性がある。クロコン酸結晶は再結晶法で作製されるが、 b 軸方向に伸びるように成長する。 b 軸は水素結合ネットワークの積層軸である。成長段階では、既に存在しているシートと同じ向きで積層した方がエネルギー的に安定であると考えられる。このため、 b 軸方向には分子が同じ向きで積層していき、この方向に一様性が高いドメイン構造を形成していると考えられる。

より詳細にドメイン構造を把握し、クロコン酸の強誘電秩序構造の特徴を議論するためには、ひとつの試料内で深さ方向の分解能を得る方法を開発する必要がある。水素結合型超分子強誘電体[D-55DMBP][Dia]におけるTHz放射イメージングの結果の節において述べるが、ポンプ光に対する光吸収が無視できる場合、観測されるテラヘルツ電磁波に寄与する領域はおもにテラヘルツ電磁波に対する吸収によって決まる。本物質にはTHz帯に吸収ピーク(3.0 THz)が存在している。本研究では、ピーク振幅を測定しているために、周波数領域で平均化した像を測定している。しかし、各点で発生するテラヘルツ電磁波の波形を測定し、そのスペクトルを詳細に解析することによって、深さ方向の分解能を得ることができると考えられる。たとえば、本物質では1.5 THzに吸収ピークがあり、ピークでの吸収係数は $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$ であり、テラヘルツ電磁波の侵入長 $\sim 1/\alpha = 100 \text{ }\mu\text{m}$ である。この周波数でのテラヘルツ電磁波に寄与するのは主に裏面近傍である。一方、1.7 THzにおいては $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$ であり、侵入長は1mm程度となる。1.7 THzのテラヘルツ電磁波の振幅をマッピングすることによって、バルク敏感なイメージングを行うことができると期待される。

強誘電ドメインの電場下ダイナミクス 外部電場を印加した際のクロコン酸の強誘電ドメインのダイナミクスを明らかにするため、電場下でテラヘルツ電磁波発生によるイメージングを行った。ゼロ電場から印加電場を変えていきながら、電場下でテラヘルツ電磁波発生によるイメージングを行った。電場は、初期状態から $0 \rightarrow +E_{\text{max}} \rightarrow -E_{\text{max}} \rightarrow +E_{\text{max}} \rightarrow -E_{\text{max}} \rightarrow +E_{\text{max}} \rightarrow -E_{\text{max}} \rightarrow 0$ のように変化させ、3周分のドメインダイナミクスを観測した。1枚あたり20分程度の測定時間を要した。ナイフエッジ法で評価したレーザーのスポット直径は8 μm である。*ac*面で厚み100 μm に

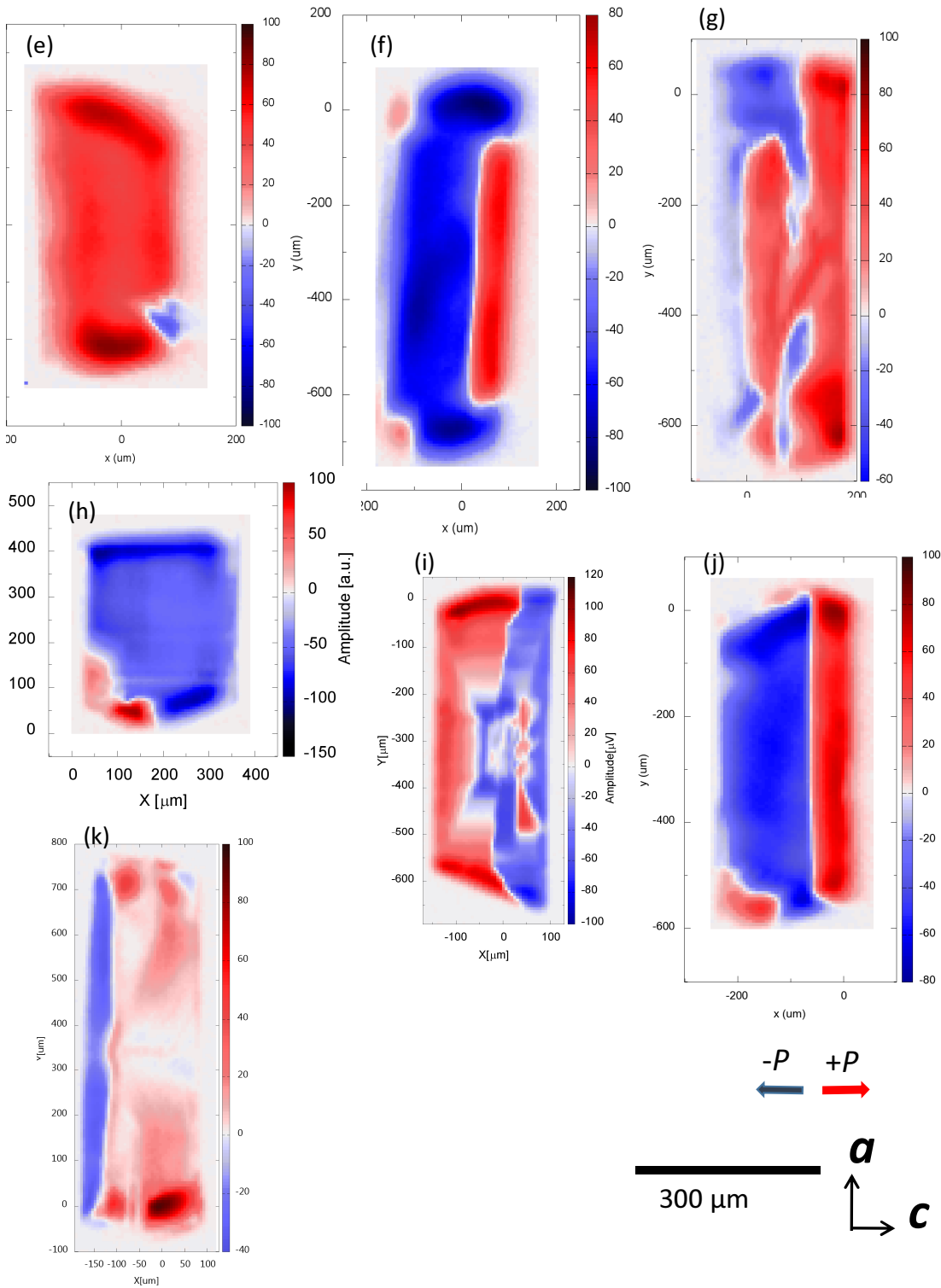


図 5.8 クロコニ酸の THz 放射イメージングの結果。電場印加前の as-grown 結晶。すべてのイメージで XY スケールは同一である。ただし、カラースケールはそれぞれの試料での最大値で規格化されている。結晶の厚みは $100\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ 。赤色が $+P$ ドメイン (P が $+X$ 方向)

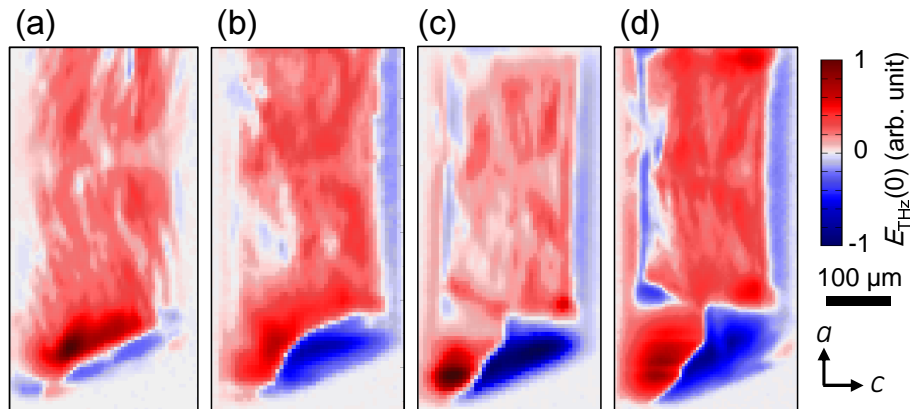


図 5.9 同一の結晶の連続する領域の THz イメージ。 ac 面でへき開することによって試料を作製した。1枚あたりの厚みは $150\ \mu\text{m}$ である。

へき開した試料を用いた。結晶の ac 面全体にカーボンペストを塗り、一様に電場が印加されるようにした。

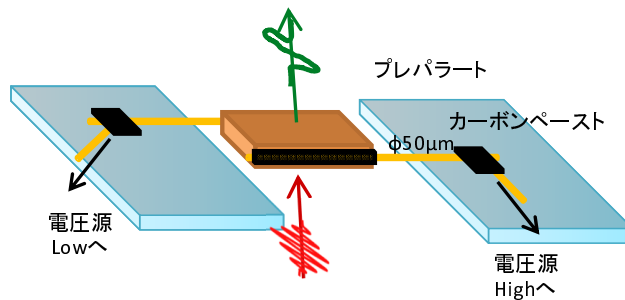


図 5.10 外部電場下における強誘電ドメインイメージング実験で用いた試料の固定方法の模式図。

図 5.11 に、クロコン酸における THz 放射イメージングによる外部電場下の強誘電ドメインダイナミクスの観測結果を示す。1ピクセルは $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ である。位相敏感な本手法は、電気分極の絶対的な向きを決定することができる。テラヘルツ電磁波発生イメージングの $+X$ 方向 ($+a$ 軸方向) に電場をかけた際に THz 電場振幅が増大する方向を $+P$ ドメインと定めた。実験結果 (図 5.11) では、赤色で示した領域が $+P$ ドメイン、青色で示した領域が $-X$ 方向に電場を印加したときに優越となる $-P$ ドメインである。図 5.11(a) に示した結果から、外部電場下での強誘電ドメイン構造の変化について述べる。初期状態では、結晶はほぼ 2 つのドメインに分離した状態であった。ドメインは、Tail-to-tail ドメイン壁によって隔てられていた。電場下における分極の反転は、この tail-to-tail ドメイン壁の移動によって起こるのではなく、 180 度ドメイン壁の生成と a 軸方向への移動によって進んだ。初期状態からプラス方向に $+12\ \text{kV}/\text{cm}$ を印加すると、 $+P$ ドメインが反対側の電極にまで到達した。その後、これが b 軸方向に拡大す

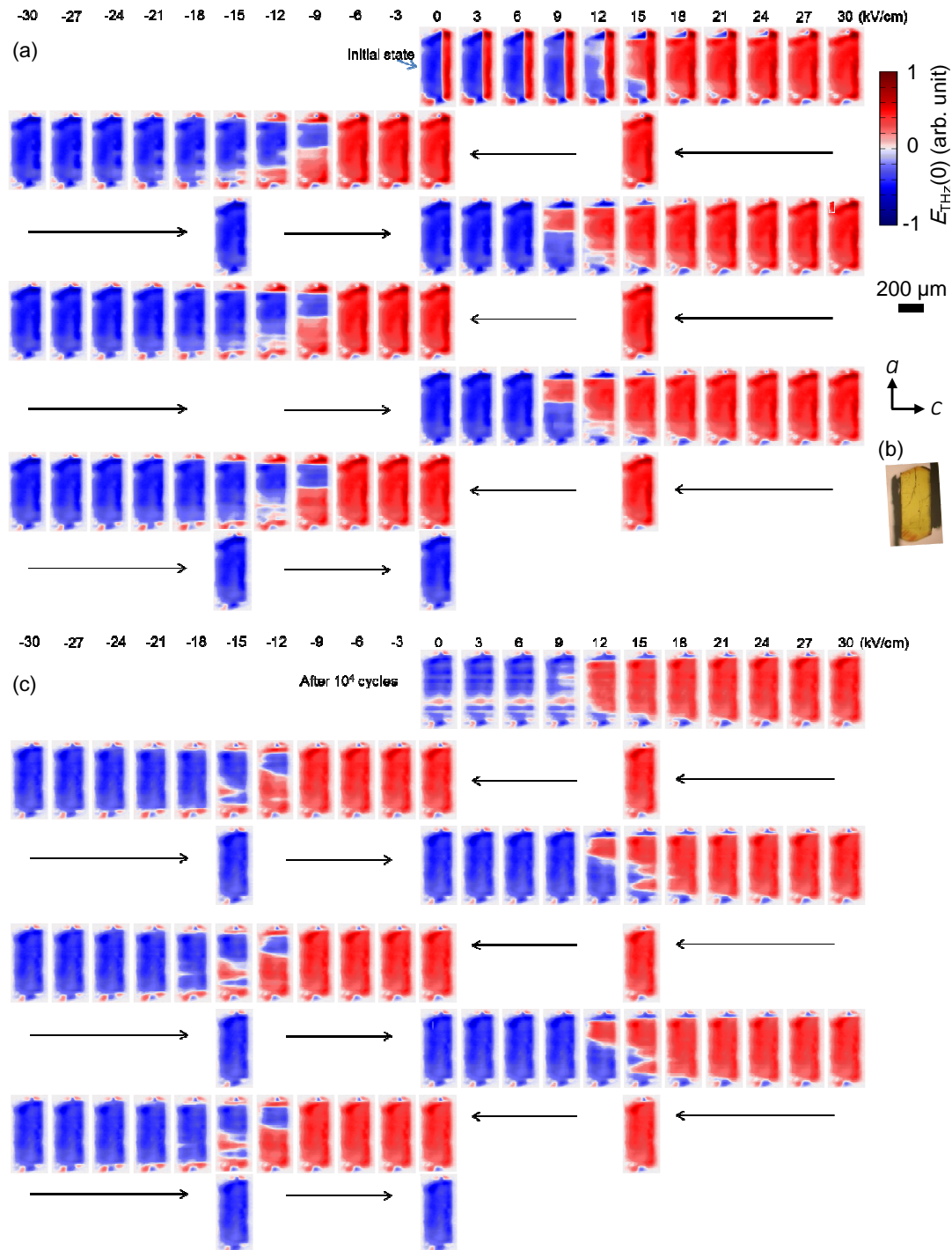


図 5.11 電場下におけるクロコン酸のテラヘルツ電磁波発生イメージング結果。(a) 初期状態 (as grown) から行った電場下でのイメージング結果。図上に印加電場を示した。+ c 軸方向に電場を印加した際にテラヘルツ電磁波の振幅が変化する方向をプラス符号とした。(b) 光学顕微鏡像。(c) 1 Hz の三角波 10000 周後に行った電場下でのイメージング結果。

るようにして、試料のほぼ全域が $+P$ ドメインとなった [$+15 \text{ kV/cm} \rightarrow 30 \text{ kV/cm}$]。

電場をゼロとすると、ドメイン構造は $+30 \text{ kV/cm}$ でのものが保持された。これは、クロコン酸の室温での電気分極の外部電場依存性のヒステリシスカーブ (図 4.4) とコンシステントである。電場を負に印加すると、tail-to-tail ドメイン壁は現れず、180 度ドメイン壁のみが観測された。180 度ドメイン壁が -9.0 kV/cm で観測された a 軸方向の位置は、初期状態からの変化ではじめに 180 度ドメイン壁が観測された位置とほぼ同じであった。電場をさらに負に印加すると、この 180 度ドメイン壁が a 軸方向に変位するようにして分極反転がおきた。 -30 kV/cm ではほぼ全体が $-P$ のシングルドメイン状態となった。 a 軸方向の両端で $+P$ ドメインが残った。これは、電極が bc 面全体についているものの、結晶の端の部分には電場がかかりにくかったためであると考えられる。再びゼロ電場とすると、 -30 kV/cm でのドメイン構造が保持された。電場を $+X$ 方向に印加すると、tail-to-tail ドメイン壁が現れることはなかった。 $+9 \text{ kV/cm}$ で 180 度ドメイン壁ができ、それが a 軸方向に移動するようにして分極反転が生じた。

さらに、電場アニーリングとして 1 Hz の三角波 10000 周を印加した後に行った電場下でのイメージング結果を 5.11(b) に示す。三角波印加直後の 0 kV/cm でのイメージング像で $+P$ ドメインが見られるが、 1 Hz の外部電場に追従できなかった領域であると考えられる。外部電場を $+X$ 方向に印加すると、 $+30 \text{ kV/cm}$ においてはほぼシングルドメインとなった。マイナス方向の電場下ダイナミクスにおいては、各点の抗電場が初期状態に比べ 3 kV/cm ほど増大したダイナミクスとなった。特に、結晶の左下の領域に抗電場が $\sim 18 \text{ kV/cm}$ となった領域が観測された。

図 5.12 に初期状態からの THz 放射イメージングの結果から各点での振幅の電場依存性をプロットした結果を示す。各点での THz 振幅の外部電場依存性は P - E カーブと似たヒステリシスカーブを描いた。抗電場には場所依存性があり、試料内で最も抗電場が低い領域 (三角で示された位置) の抗電場は 7 kV/cm であったが、高い点 (四角で示された点) では 15 kV/cm であった。このように電気分極の外部電場依存性をミクロスコピックに観測できることが本手法の長所であると考えられる。

本手法によって初めて明らかになったことは、電場印加時には、まず tail-to-tail ドメイン壁が崩れるようにして分極反転が起きるということである。さらに、tail-to-tail ドメイン壁はその後の電場下ドメイン構造の変化に現れることはなく、180 度ドメイン壁のみが現れるということである。

5.3 [D-55DMBP][Dia] の三次元的強誘電ドメイン可視化

本節では、フェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波の発生を利用した強誘電ドメイン可視化手法によって、超分子強誘電体ビピリジン-ヨードニル酸塩 [H-55DMBP][Hia] における強誘電ドメインやその外部電場下のダイナミクスを三次元的に可視化した実験について述べる。結晶の対称性の低さに着目し、 P に平行な偏光のテラヘルツ電磁波と P に垂直な偏光のテラヘルツ電磁波を発生させることができることを見出した。さらにテラヘルツ電磁波時間領域分光を行い、それぞれの偏光のテラ

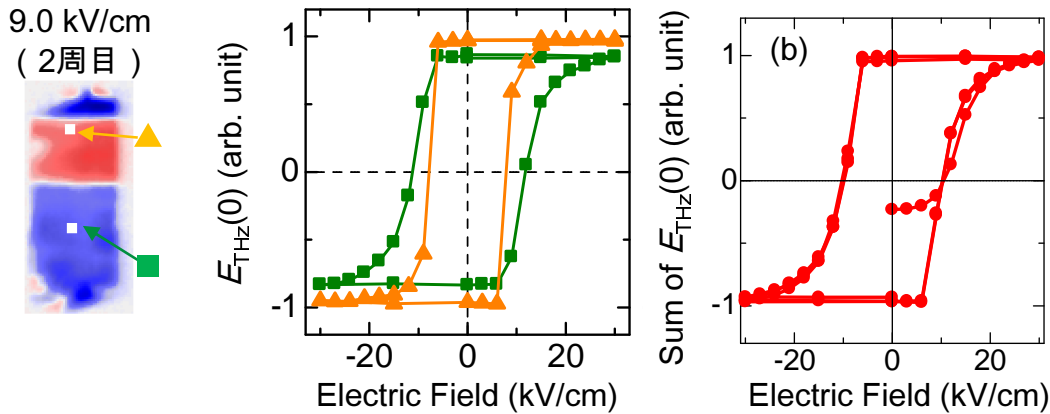


図 5.12 図 5.11 に示した初期状態からの電場下強誘電ドメインイメージング結果から求めた THz 振幅の外部電場依存性。(a) イメージング結果上、2 点でのテラヘルツ電磁波の振幅の外部電場依存性。左には、初期状態から 2 周目の $E_{\text{ex}} = 9.0 \text{ kV/cm}$ でのイメージング結果にプロットした点を示した。(b) THz 放射イメージング像の総和の外部電場依存性。

ヘルツ電磁波の侵入長が大きく異なることを見出した。つまり、テラヘルツ電磁波発生の有効発生長には偏光依存性があり、検出する偏光により表面やバルク敏感な強誘電ドメインイメージングが可能である。As-grown 結晶においては、表面や裏面においてはマルチドメイン構造が観測されたのに対し、内部ではほぼ一様なドメイン構造がみられた。外部電場下での THz 放射イメージングでは、まず表面で水素結合鎖と垂直な方向にドメイン壁が移動するように分極反転する現象が見られた。抗電場程度では、水素結合鎖が積層する面に平行な 180° ドメイン壁が結晶を二分するようなドメイン構造が観測された。このような分極反転ダイナミクスと水素結合鎖の積層という非常に異方性の高い結晶構造の関連について議論する。

5.3.1 関連する先行研究と目的

強誘電体における外部電場下の分極反転は、異なる向きの強誘電ドメイン間に存在する強誘電ドメイン壁の移動によって進む [109, 75, 110, 111]。このような分極反転プロセスやそれに伴う強誘電ドメイン構造の再構成は、不揮発性メモリーなどの強誘電デバイスの原理上非常に重要である [109, 110, 111]。したがって、強誘電ドメインのダイナミクスを明らかにすることは、強誘電体を利用したデバイスを開発するためには必要である。強誘電ドメイン構造や電場下での分極反転ダイナミクスは、第一義的には結晶の対称性によって決まる [75, 112, 113]。しかし、実際の結晶においては、結晶成長条件 [75, 114, 115]、結晶のサイズ [116]、表面の反電場 [75, 113] などの様々な条件によってドメイン構造が影響を受けるため、結晶対称性からは予想しがたい複雑なドメイン構造・ドメイン壁が存在することが知られている。実際、様々な強誘電体において、複雑な強誘電ドメイン構造が観測される [75, 117, 118, 115]。

強誘電ドメイン壁は、電気分極に対する角度によって大きく 2 つのタイプに分類することができる [119]。電気分極に平行であり電荷をもたないドメイン壁は 180° ドメイン壁と呼ばれる。また、電気分極に垂直であり電荷を持つドメイン壁は、head-to-head

ドメイン壁、または tail-to-tail ドメイン壁と呼ばれる。本来不安定な head-to-head ドメイン壁や tail-to-tail ドメイン壁は本来不安定であるが、様々な強誘電体において観測されている [75]。head-to-head ドメイン壁や tail-to-tail ドメイン壁では、不純物・欠陥・自由キャリアなどで電荷が補償されており、as-grown 結晶 [120, 121, 122, 123] や、薄膜 [124, 125, 126] において観測されている。] したがって、強誘電体の物性を明らかにするためだけでなく、強誘電体の応用上も強誘電ドメイン構造の可視化が必要不可欠である。このため、これまで強誘電ドメイン可視化には様々な方法が提案・実証されてきた [127]。その手法としては、X 線散乱トモグラフィー [128]、走査型電子顕微鏡 [129]、ピエゾ顕微鏡 (PFM) [130]、共焦点 Raman 散乱顕微鏡 [120]、二次高調波発生顕微鏡 [131, 98]、近接場顕微鏡 [132]、テラヘルツ電磁波発生によるイメージング [87, 74, 133] など、様々な研究が行われてきた。

最近、水素結合型有機強誘電体などで、代表的な無機強誘電体に匹敵する自発分極値を室温においても有する物質が数多く発見された [134, 64]。水素結合型有機強誘電体においては、分子間のプロトンの変位と、それに伴う分子骨格の π 共役電子系の対称性が破れによって自発分極が生じる。有機強誘電体は、無機物質と比べ低重量・フレキシブル性・環境適合性・コスト面において利点を持つ。そのため、電子デバイスや光学デバイスへの応用という観点から、水素結合型有機強誘電体は注目されている。強誘電体を利用したデバイスの動作上、強誘電ドメイン構造を可視化することが必要不可欠である。クロコン酸や PhMDA での THz 放射イメージングでは、tail-to-tail あるいは head-to-head ドメイン壁が多くの as-grown 結晶において観測されてた [74, 62]。このような電荷を持つドメイン壁は、抗電場以上の電場を印加された結晶 [74] やアニーリングされた結晶 [135] においては消失する。5.2 節で述べたように、クロコン酸におけるテラヘルツ放射イメージングでは、結晶の厚みが 100 μm 程度でありポンプ光の侵入長が 600 μm 程度であったため、深さ方向では平均化したドメイン構造が可視化された。一方、[H-6,6'-dmbp][Hca] を対象としたピエゾ顕微鏡による強誘電ドメイン可視化の研究においては、表面の強誘電ドメイン構造が可視化された [135]。

一般に、結晶の内部と表面では強誘電ドメイン構造は異なる。しかし、これまで有機強誘電体の強誘電ドメイン構造を三次元的に可視化した研究はなかった。有機強誘電体の強誘電ドメイン構造の特徴をさらに明らかにするためには、三次元的にドメイン構造を可視化する技術が必要であり、様々な手法が研究されてきた。とくに、非線形光学効果を利用する手法は、ポンプ光や発生する光の吸収によって実効的にシグナルに寄与する深さが異なるため、ドメイン構造を三次元的に可視化することができる。実際、 LiCoPO_4 や LiNiPO_4 において二次高調波の侵入長の周波数依存性を利用することにより、 180° 反強磁性ドメイン構造を三次元的に推定できると報告されている [136]。光整流効果によるテラヘルツ電磁波の発生を利用した強誘電ドメイン可視化においても、発生するテラヘルツ電磁波の進入長の周波数依存性あるいは偏光依存性を利用することにより、三次元的に強誘電ドメインを可視化することが可能であると考えられる。ビピリジン-ヨードニル酸塩 [D-55DMBP][Dia] を対象に、テラヘルツ電磁波の侵入長の偏光依存性を利用することで表面やバルクの強誘電ドメイン構造を可視化する実験を行った。

5.3.2 実験結果と考察

概要 前章で述べたように、本研究では、室温で [D-55DMBP][Dia] にフェムト秒レーザーパルスを照射することによってテラヘルツ電磁波が発生することを見出した。さらに、 $2c-b$ 軸偏光・ b 軸偏光のテラヘルツ電磁波が発生し、THz 帯の吸収異方性により検出されるテラヘルツ電磁波の振幅に寄与する深さに偏光依存性がある。本研究では、クロコン酸での実験と同様に、発生するテラヘルツ電磁波の振幅をラスタースキャン法によってマッピングすることにより、表面やバルクの強誘電ドメイン構造を可視化する実験を行った。as-grown 結晶においては、バルクではほぼシングルドメインとなっていたのに対し、表面ではマルチドメイン構造が観測された。外部電場下における強誘電ドメイン反転ダイナミクスでは、まず水素結合鎖の積層面内における 1 次元的な鎖間のドメイン壁——電荷を持たない——が面内で移動することによって分極反転が進んだ。これにより、分子鎖の積層面に平行な 2 次元の 180° ドメイン壁が形成された。本物質の結晶構造から面間の分極の相互作用が弱いことを示唆する。前章で述べたように、本研究ではテラヘルツ電磁波の発生に関連している THz 帯や可視光域の光学スペクトルを詳細に測定した。これにより、THz 放射イメージングの結果からドメイン壁のダイナミクスを詳細に議論することができると考えられる。なお、本研究では重水素置換体 [D-55DMBP][Dia] を対象に室温で実験を行った。

単結晶の概観 図 5.13 に、単結晶の外観と結晶面を示す。赤色透明な結晶である。図 4.40 に示した分子の積層面は (100) であり、強誘電分極は (100) 面内の $2c-b$ 軸と平行である。単結晶では (102) 面が広い板状の結晶と (100) 面が広い板状の結晶がそれぞれ半数で存在する。どちらの場合も板状結晶の厚みは $100\text{--}200\ \mu\text{m}$ 程度である。

どちらの場合も結晶の長手方向は b 軸である。(100) 面では b 軸が分極と垂直であり、 b 軸とほぼ垂直な $2c-b$ 軸が分極と平行である (表 5.3.2 参照)。(102) 面では、 b 軸とほぼ垂直な $2a-c$ 軸方向に電気分極の射影があるとみなせる。(100) 面と (102) 面のなす角は 114 度である。

結晶面は、広く出ている面に対する (110) 面および (010) 面の方向によって容易に判別することが可能である。本研究では、(102) 面が広い結晶を実験に用いた。

表 5.1 ビピリジン-ヨードニル酸塩の結晶軸同士の関係。(100) 面では b 軸と $2c-b$ 軸がほぼ垂直であり、(102) 面では b 軸と $2a-c$ 軸がほぼ垂直であることが分かる [72]。

軸	長さ (Å)	方向余弦 ($b=x$ 軸, c 軸は xy 面内)			b 軸となす角 (deg.)	$2c-b$ 軸となす角 (deg.)
		x	y	z		
a	8.7253	0.399	0.265	0.877	66.452	
b	9.9993	1	0	0		
c	12.6399	0.382	0.923	0	67.502	
$2c-b$	16.9945	-0.014	0.999	0	90.800	
$2a-c$	23.3581	0.125	-0.414	0.901	82.782	114.626

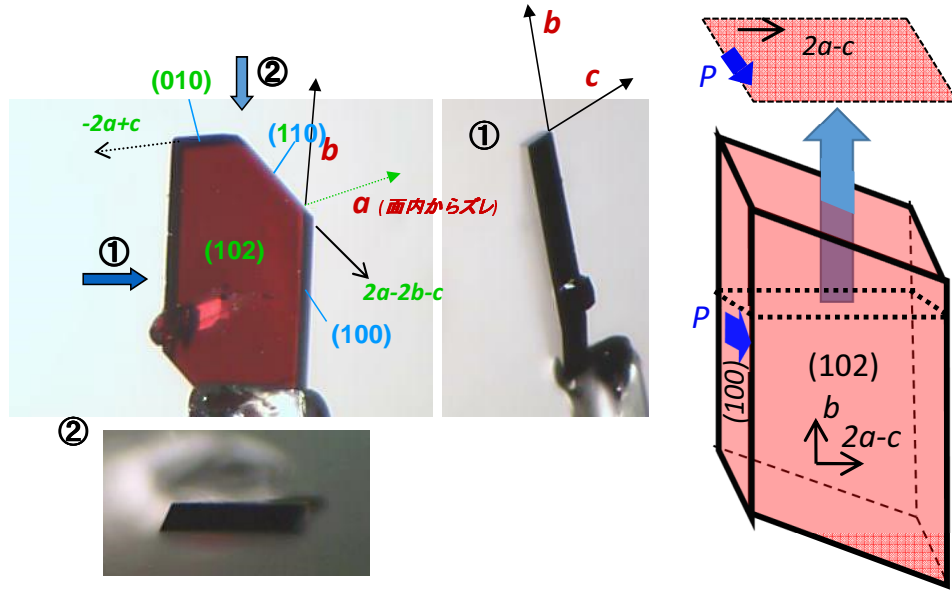


図 5.13 [H-55DMBP][Hia] の結晶の概観。広く出ている面が (102) である結晶と、(100) である結晶が半々程度で存在する。

テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメインの可視化 図 5.14 に、(102) 面、(100) 面試料で観測された強誘電ドメイン構造を 3 つ示す。それぞれの試料のイメージングで用いた入射光ならびに出射光の偏光配置を図中に示した。いずれの試料でも、ドメインサイズは数 $100\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $1\ \text{mm}$ を越えている場合もある。(102) 面の試料では、バルク敏感な偏光配置で観測して $\pm P$ の強誘電ドメインが綺麗に結晶を二分している。(102) 面は (100) 面の側面にあたるため、この試料を (100) 面から $2c-b$ 偏光で表面敏感に観察した場合は一様なドメイン構造が観察されると期待される。また、(100) 面の試料は、表面敏感な偏光位置でほぼシングルドメインとなっている。電場下ドメインイメージングの結果でも述べるように、本物質は (100) 面に平行に近いドメイン壁が結晶を二分する形のドメイン構造を取りやすい。したがって、(102) 面で観測されたこのような構造は安定であると考えられる。このようなドメイン構造は、一般に強誘電体のドメイン構造としては安定である [9]。

テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメインの三次元的可視化 [D-55DMBP][Dia] からのテラヘルツ電磁波発生は直交する 2 つの偏光のテラヘルツ電磁波を発生させることができるという特徴がある [図 4.48]。また、本物質は THz 帯の光学異方性が大きく、 $2c-b$ 軸偏光の吸収係数は b 軸偏光より数倍大きい。すなわち、 $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ では検出されるテラヘルツ電磁波に寄与する深さが異なると考えられる。すなわち、THz 帯の吸収係数が大きい $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ では裏面近傍で発生したテラヘルツ電磁波が主に観測される一方、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ では全体が検出される THz 振幅に寄与する。検出するテラヘルツ電磁波の偏光を変えることにより、テラヘルツ電磁波の発生によって深さ方向のドメイン構造についての知見が得られると期待される。結晶の外

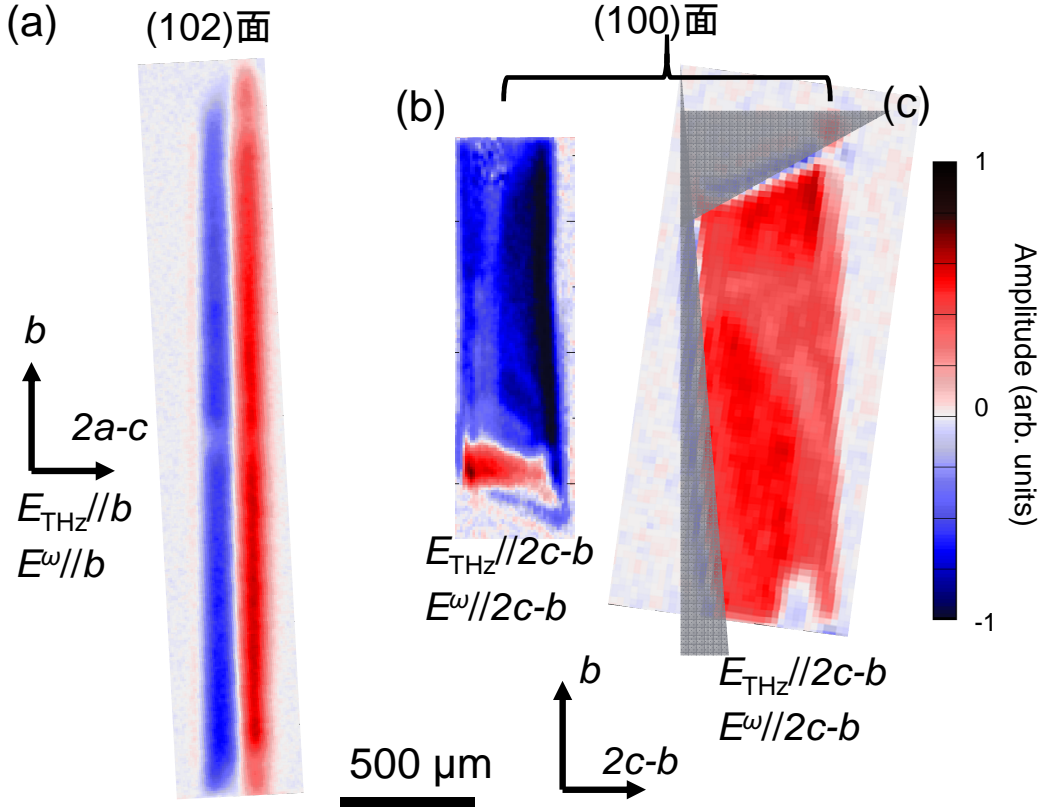


図 5.14 [D-55DMBP][Dia] のテラヘルツ電磁波発生イメージングの結果。異なる 3 つの試料のテラヘルツ電磁波発生によるイメージ。色はそれぞれの試料での最大振幅で規格化して表示した。試料の結晶面は各図に示した。

部の十分離れた点におけるテラヘルツ電磁波のスペクトル $E_{\text{THz}}(\omega, d)$ は、回折広がり
の効果を考慮すると、

$$E_{\text{THz}}(\omega, d) = H(\omega) \frac{\mu_0 \chi^{(2)}(\omega) \omega^2 I(\omega)}{n_o \left\{ \frac{c}{\omega} \left[\frac{\alpha(\omega)}{2} + \alpha_o \right] + i[n(\omega) + n_g] \right\}} \times \frac{\exp\left[-\frac{i\omega n(\omega)}{c}d\right] \exp\left[-\frac{\alpha(\omega)}{2}d\right] - \exp\left[-\frac{i\omega n_g}{c}d\right] \exp\left[-\alpha_o d\right]}{\frac{\alpha(\omega)}{2} - \alpha_o + \frac{i\omega}{c}[n(\omega) - n_g]} \quad (5.2)$$

となる。ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 ω_o はフェムト秒レーザーパルスの中心角周波数 (800 nm ~ 375 THz)、 α_o は ω_o における吸収係数である。 $E^\omega \parallel 2c-b$ の偏光配置で $\alpha_o \sim 9 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E^\omega \parallel b$ の偏光配置で $\alpha_o \sim 8 \text{ cm}^{-1}$ である。 n_o は ω_o における屈折率であり、 $E^\omega \parallel 2c-b$ で $n_o \sim 1.78$ 、 $E^\omega \parallel b$ で $n_o \sim 1.75$ である。 $I(\omega)$ は、試料に照射するフェムト秒レーザーパルスの強度スペクトルである [74, 41]。 $H(\omega)$ は、理論の章で述べたように、テラヘルツ電磁波の検出器 (LT-GaAs 光伝導スイッチ) の応答関数である。図 4.44 に示したテラヘルツ電磁波のスペクトルから、式 (5.2) より計算した $|\chi^{(2)}|$ のスペクトルは図 4.53 に示した。 $E^\omega \parallel b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置ではシャープなピークが見られるが、これは ISRS に関連していると考えられる。また、 $E^\omega \parallel 2c-b$ 、 $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ では低周波数ほど $|\chi^{(2)}|$ が増大しているが、これは Debye 緩和モードの

ISRS[76, 77] によることが考えられる。

式 (5.2) から、観測される $E_{\text{THz}}(\omega, d)$ に対するそれぞれの深さからの寄与 $G(\omega, d)$ を求めると、

$$G(\omega, z) = \chi^{(2)}(\omega) E_{\text{Inst}}(\omega) \exp\left[-\frac{i\omega n_g}{c}d\right] \exp[-\alpha_o d] \\ \times \exp\left[-\frac{i\omega n(\omega)}{c}(d-z)\right] \exp\left[-\frac{\alpha(\omega)}{2}(d-z)\right] \quad (5.3)$$

となる。ここで、 $E_{\text{Inst}}(\omega) = \omega^2 H(\omega) I(\omega)$ は THz 放射実験系の装置関数である。本研究の THz 放射イメージングでは、発生するテラヘルツ電磁波のピーク振幅 $E_{\text{THz}}(0)$ [図 4.48(a), (c) の 0 ps のピーク] を測定している。したがって、 $G(\omega, z)$ を周波数領域で積分することによって、それぞれの深さ z からのピーク振幅への寄与 $G(z)$ を求めることができる。 $G(z)$ は、

$$G(z) = \text{Re}\left\{\frac{\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega G(\omega, z)}{\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega G(\omega, d)}\right\} \quad (5.4)$$

で求められる。 $E_{\text{THz}}(0)$ には主に裏面の領域 ($z = d$) が寄与するため、 $\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega G(\omega, z)$ を $\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega G(\omega, d)$ で除算した値がそれぞれの深さからのテラヘルツ電磁波の振幅への寄与となる。図 4.44(a) に示すように、THz 時間領域分光によって測定された T のスペクトルが信頼できる区間は、 $E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$ の偏光配置では 0.8–2.2 THz, $E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置では 0.8–3.0 THz である。これより、式 (5.4) における積分区間の上限と下限を、 $\omega_1/2\pi = 0.8$ THz, $\omega_2/2\pi = 2.2$ THz ($E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$), $\omega_1/2\pi = 0.8$ THz, $\omega_2/2\pi = 3.0$ THz ($E_{\text{THz}} \parallel b$) とした。 $d = 150 \mu\text{m}$ で計算したそれぞれの偏光配置における $G(z)$ を図 5.15(a), (b) に示す。両者が同じ面積となるように規格化している。

ここで、テラヘルツ電磁波のピーク振幅に実効的に寄与する深さ L_{eff} を、 $G(z)$ が $G(d)$ の $1/e$ となるまでの長さとして定義する。 $E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$ の偏光配置では、 $L_{\text{eff}} \sim 29 \mu\text{m}$ であり、図 5.15(d) の挿入図に示すように、検出されるテラヘルツ電磁波のピーク振幅には裏面近傍が主に寄与する。一方、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ においては $L_{\text{eff}} \sim 89 \mu\text{m}$ となる。すなわち、 $E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$ に比べ、この偏光配置においては結晶内部のドメインも検出されるテラヘルツ電磁波の振幅に寄与する [図 5.15(e) の挿入図]。

本物質における THz 放射イメージングにおいても、ラスタースキャン法によってレーザー照射位置をスキャンしながら、発生するテラヘルツ電磁波のピーク振幅 [$E_{\text{THz}}(0)$] を測定した。空間分解能を決めるレーザースポット径は、 $\sim 25 \mu\text{m}$ である。 $d = 150 \mu\text{m}$ の (100) 面 as-grown 結晶で様々な偏光配置で THz 放射イメージングを行った結果を図 5.15 に示す。図 5.15(c) には試料の光学顕微鏡像を示す。 E^ω , E_{THz} 共に $2c - b$ 軸に平行な偏光配置で測定された THz 放射イメージング像 [図 5.15(d)] は、裏面から $L_{\text{eff}} \sim 29 \mu\text{m}$ のドメイン構造が可視化されている。図 5.13 に示すように、本物質は (100) 面が最も広い結晶においても、側面の (102) 面は傾いている。結晶の厚みが異なる位置では光路長が変わり、時間軸上でピークがずれるため正確にイメージングを行うことができない。そこで、図 5.15 の THz 放射イメージング像においては、厚みが一樣で正しく測定が行えている領域を黒枠で示した。テラヘルツ電場振幅がプラスの領域を赤色で、マイナスの領域を青色で、ゼロの領域を白で示した。

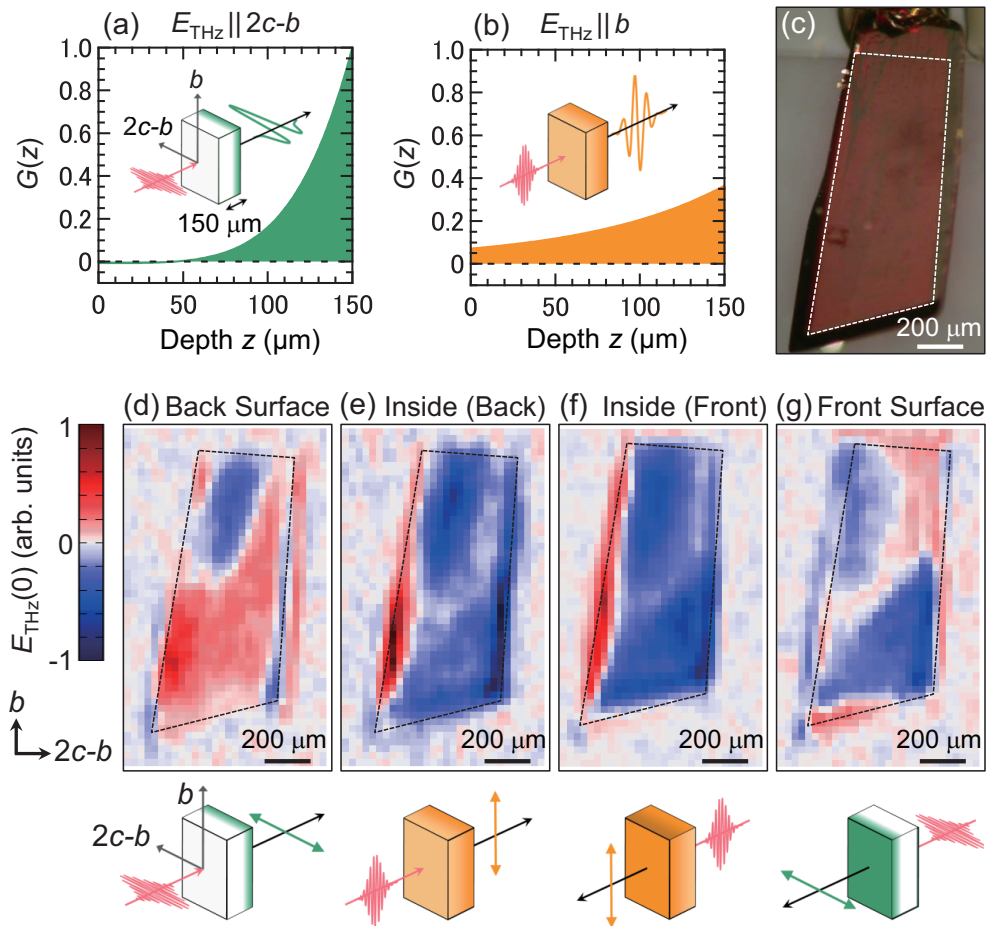


図 5.15 テラヘルツ電磁波発生による [D-55DMBP][Dia] の三次元的ドメイン可視化。
 (a) $150\ \mu\text{m}$ の試料において、 $E^\omega \parallel 2c-b$, $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ の偏光配置で計算されるそれぞれの深さからの THz 振幅への寄与 $G(z)$ 。(b) $E^\omega \parallel b$, $E_{\text{THz}} \parallel b$ の配置における $G(z)$ 。それぞれの変更配置で $G(z)$ の面積が等しくなるように規格化されている。(a), (b) 中の挿入図は、偏光配置をあらわし、色のついた領域が観測されるテラヘルツ電磁波に寄与する。(c) 試料の光学顕微鏡像。(d-g) THz 放射イメージング像。偏光配置はそれぞれの像の下に示されている。(c-g) 中の破線は、THz 放射イメージング像が信頼できる領域を表す。

第 4 章で明らかにしたように、本物質からのテラヘルツ電磁波発生は、二次の非線形光学効果に基づいており、強誘電分極と密接に関連している。クロコ酸など他の水素結合型有機強誘電体と同様、本物質では外部電場の向きによってテラヘルツ電磁波の位相が反転する現象が観測された (図 4.51)。赤・青で示した部分は電気分極の極性が反転しており、それが $\chi^{(2)}$ の符号の反転となりテラヘルツ電磁波の位相の逆転として現れたといえる。すなわち、テラヘルツ電磁波発生による電気分極の符号を含めた強誘電ドメインの可視化に成功した。ただし、ロックインアンプを利用した検出法では、発生したテラヘルツ電磁波の位相の定義には任意性が存在するため、本実験で得られた像における電気分極の方向は相対的なものである。実験室系に対する絶対的な電気分極の向きはこのようなゼロ電場下の実験から知ることは困難であるが、外部電場印加に対してどちらの符号の強誘電ドメインが優勢になっていくかを観察することによって、電気分極の絶対的な向きの決定を容易に行うことができる。

また、テラヘルツ電磁波の電場振幅が小さい部分 (白色の領域) では、隣り合う強誘電ドメイン間での負の干渉によって振幅が小さくなっていると解釈することができる [図 5.15]。テラヘルツ電磁波の電場振幅が小さい部分は必ずプラスとマイナスの領域の境界に存在している。つまり、テラヘルツ電磁波の電場振幅が小さい部分が強誘電ドメイン境界である。なお、このテラヘルツ電磁波イメージングの測定結果から、強誘電ドメイン壁の厚みを見積もることはできなかった。強誘電ドメイン境界におけるテラヘルツ電磁波の電場振幅の変化は、分解能によって緩やかになっていた。nm オーダーであると考えられる強誘電ドメイン壁の長さを評価する為には分解能のさらなる向上が必要である。

本実験により、ビピリジン-ヨードニル酸の強誘電ドメイン構造が初めて明らかになっただけでなく、電気分極の符号を含めて観測することに成功した。他の強誘電ドメイン可視化手法 (SHG の強度測定や、複屈折に基づく方法等) は、そのほとんどが強誘電ドメインと強誘電ドメイン境界でコントラストを得ることしかできなかったが、本実験では、発生したテラヘルツ電磁波の電場振幅を測定しているために $\chi^{(2)}$ の符号の情報を得ることができ、それによって電気分極の符号の違いを明らかにすることができた。本手法には、強誘電ドメインと強誘電ドメイン境界での違いから間接的に隣り合うドメイン間のコントラストを得るのではなく、隣り合う強誘電ドメイン間で直接コントラストを得ることができるメリットがある。

電気分極の符号を含めて強誘電ドメインを可視化できた意味はきわめて大きい。たとえば、図 5.15(c) に示したイメージング結果では、head to head 強誘電ドメイン壁 (または tail to tail 強誘電ドメイン壁) や、180 度強誘電ドメイン壁が初期状態においても存在することが明らかになった。電気分極の符号が分からなければ、これらが、ただ発生強度が弱い領域であるという可能性を否定することは困難であり、head to head (もしくは tail to tail) 強誘電ドメイン壁や、180 度強誘電ドメイン壁であると断言することは容易ではない。しかし、本手法は発生したテラヘルツ電磁波のピーク位置にディレイステージを固定し、ビーム照射位置をスキャンするだけという極めて簡便な方法であるにもかかわらず、電気分極の大きさと符号を特定できる。また、試料の厚みに対する頑強性という点からも、テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメインイメージング手法は、非常に優れた特性を有する。たとえば、干渉を利用した SHG 測定によっても位相を特定できるものの、光学領域の波長の短さから、薄膜を用いるか、厚みをきわめて精密に制御する必要がある。一方で、本手法では 10 μm 程度の厚みの不均一性であれば、発生するテラヘルツ電磁波の位相のずれは微小であり、十分な精度で強誘電ドメインの可視化を行うことができる。その点で、テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメインの可視化の方法は、実験の容易さに対してきわめて多くの情報を提供する、有力な方法であると考えられる。

結晶内部のドメイン構造を可視化する、 E^ω , E_{THz} 共に b 軸に平行な偏光配置で測定された THz 放射イメージング像を図 5.15(e) に示す。 $E_{\text{THz}} \parallel b$, $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ ではテラヘルツ電磁波の発生効率が異なるため、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ の THz 放射振幅値に補正項をかける必要がある。外部電場印加によって単一ドメインとした 240 μm 厚の結晶から発生したテラヘルツ電磁波の振幅については、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ における $E_{\text{THz}}(0)$ は $E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$ での $E_{\text{THz}}(0)$ の 1.01 倍であった。 $E_{\text{THz}}(0)$ の厚み d 依存性は、 $\int_0^d dz G(z)$ で与えられる。

図 4.48 に示した THz 放射波形を測定した $d = 240 \mu\text{m}$ の結晶と比べると、 $d = 150 \mu\text{m}$ の結晶においては、 $\int_0^d dz G(z)$ は $E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$ で 1.05 倍、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ で 0.84 倍となる。このようなテラヘルツ電磁波発生効率の偏光依存性を補正するため、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ で観測された THz 放射イメージング像は、 $1.24 = 1.05 / (0.84 \times 1.01)$ 倍してプロットした。 $E_{\text{THz}} \parallel b$ では、 $L_{\text{eff}} \sim 89 \mu\text{m}$ であるため [5.15(b)]、深さ方向では平均化されたドメイン構造が観測される [図 5.15(e)]。裏の表面敏感な $E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$ の偏光配置での像 [図 5.15(d)] とは異なるドメイン構造が観測された。本結晶においては、試料の大半を青色で示した分極のドメインが占めていた。赤色で示した分極ドメインと、head-to-head または tail-to-tail ドメイン壁を形成していた。バルク像では、試料下部はほぼ青ドメインとなっていたが、裏の表面に敏感な像 [図 5.15(d)] では赤ドメインとなっていた。すなわち、(100) 面に平行な 180 度強誘電ドメイン壁が存在していると考えられる。結晶を反転させ、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ または $E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$ の偏光配置で測定した THz 放射イメージング像を、それぞれ図 5.15(f),(g) に示す。 $E_{\text{THz}} \parallel b$ の像 [図 5.15(f)] は、図 5.15(e) の像とほぼ同一となった。これは、 $E_{\text{THz}} \parallel b$ では $G(z)$ の z 依存性が小さく、深さ方向で平均化した像を観測しているためであると考えられる。裏面からレーザーを照射した $E_{\text{THz}} \parallel 2c - b$ の像 [図 5.15(g)] では、表面やバルクの像 [図 5.15(d-f)] とは異なるドメイン構造が観測された。バルク敏感な像で観測されたテラヘルツ電磁波の振幅が小さい領域 (白で示されている) は、表面や裏面に敏感な像では赤色ドメインとなっていた。すなわち、本物質の強誘電ドメイン構造は深さ方向で一様でなく、結晶の表面や裏面近傍にドメイン壁が形成されやすいことと考えられる。

複数の試料での強誘電ドメインイメージングの結果から、[D-55DMBP][Dia] における強誘電ドメインのサイズが数 $100 \mu\text{m}$ 程度であることが明らかになった。[D-55DMBP][Dia] の強誘電ドメイン構造の特徴は、初期状態においても $\pm P$ の強誘電ドメインが数 $100 \mu\text{m}$ のオーダーで強誘電ドメイン壁を介して安定していることである。重水素置換体の強誘電転移温度 (335 K) は結晶成長温度 (室温) より高いので、このようなドメイン構造は結晶が溶液中で成長する段階で形成されていると考えられる。また、ドメインサイズが強誘電体の中では比較的大きい点も、溶液中での非常にゆっくりとした結晶の成長に起因すると考えることができる。head-to-head ドメイン壁や tail-to-tail ドメイン壁は、電荷を持つために本来エネルギー的に不安定である [75]。したがって、このような電荷を有するドメイン壁は、不純物や欠陥が電荷を補償することで安定化していると考えられる。

これまで、強誘電ドメインを可視化するためには様々な手法が提案・実証されてきた。テラヘルツ電磁波発生を用いる本手法の最大の利点は、発生するテラヘルツ電磁波の位相と振幅を測定することで、位相敏感に強誘電ドメインを可視化できることである。THz 帯の光学異方性を利用することで、as-grown 結晶の表・バルク・裏のドメイン構造を可視化することに成功した。分子性有機強誘電体においては、強誘電分極と平行な偏光で集団励起モードが多く物質で観測されている [73, 73]。したがって、THz 帯の吸収異方性を利用する本イメージング手法は、[D-55DMBP][Dia] だけでなく様々な有機強誘電体に適用可能であると考えられる。また、本手法には非接触・非破壊であるという利点があり、外部電場下における強誘電ドメインダイナミクスの可視化に適した手法である。

外部電場下における強誘電ドメインダイナミクス観測の実験方法 まず、三次元的に強誘電ドメインの電場下におけるダイナミクスを観測する実験の方法について述べる。本研究では、吸収異方性を利用したテラヘルツ電磁波発生による三次元的イメージング技術により、電場下における強誘電ドメインの可視化を行う実験系を新たに構築した。電気分極と平行な $2c-b$ 軸方向に電場を印加し、(100) 面のドメイン構造を可視化するため、側面となる両側の (102) 面全体にカーボンペーストで電極をつけた。実験方法の概念図を図 5.16 に示す。試料に印加する外部電場を変化させながら、テラヘルツ電磁波発生を利用したイメージングを行った。電場は、初期状態から $+E_{\max} \rightarrow -E_{\max} \rightarrow +E_{\max}$ のように電場を 1 周変化させた。1 時間程度で一枚の像を観測した。一般に強誘電体の電気分極の電場依存性には周波数依存性が存在することが知られている。高周波数では分極反転が電場に追従できなくなるために、分極が反転しにくくなる。本実験では、ほぼ DC での電場印加となるため、電気分極は十分電場の変化に追従していると考えることができる。1 周 61 点でイメージングを行ったため、電場下ドメインダイナミクスの観測には約 2 日を要した。入射光の偏光方向と検出するテラヘルツ電磁波の偏光方向はいずれも水平軸 (X 軸) 方向で固定した。深さの異なる領域のドメインダイナミクスを観測するため、上記の手順による電場下イメージングを、3 つの偏光配置で行った。

1. 試料裏面から入射し、 $2c-b$ 軸を X 軸と平行にする配置。表面 $L_{\text{eff}} \sim 29 \mu\text{m}$ のドメイン構造を可視化できる。
2. 試料表面から入射し、 b 軸を X 軸と平行にする配置。 $L_{\text{eff}} \sim 89 \mu\text{m}$ であり、バルク敏感にドメイン構造を可視化できる。
3. 試料表面から入射し、 $2c-b$ 軸を X 軸と平行にする配置。裏面 $L_{\text{eff}} \sim 29 \mu\text{m}$ のドメイン構造を可視化できる。

本実験では、テラヘルツ電場波形のメインピーク値をマッピングした。電場の向きは、テラヘルツ電磁波イメージの X 軸の方向を基準とした。すなわち、像の $+X$ 方向に電場が印加されている場合を電場のプラス方向とした。試料へ電場を印加するとともに、(100) 面全体のイメージングを行った。

本実験では、電場を固定し三つの偏光配置のイメージを同時に測定する方法ではなく、それぞれの配置の電場下ダイナミクスを順に観測する方法を採用した。今回の方法では、それぞれの偏光配置は違う周回のダイナミクスを観測することになり、電場下ドメインダイナミクスの再現性が低い場合には正確な像を観測できない。そこで、ドメインダイナミクスを一定にするため試料にはあらかじめ 1 周 10 分の周波数で電場を印加し数 10 周のポーリングを行った。さらに、ドメインダイナミクスの再現性を確認するため表面敏感な配置で 2 周分イメージングを行い、その精度を調べた。観測を行ったそれぞれの周回のドメインダイナミクスを比較した結果、ドメインの挙動は非常によく一致した。つまり、ドメインダイナミクスの再現性は非常に良い。したがって、今回採用した実験手順で、ある一周におけるドメインの挙動を議論することが十分可能である。また、ドメイン構造変化の試料依存性の影響を考慮し 2 つの試料で実験を行ったが、同傾向のダイナミクスが観測されたため、本節では 1 試料の結果について述べる。

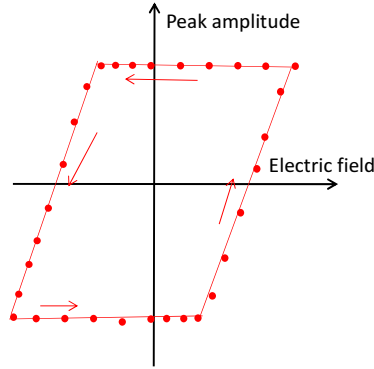


図 5.16 電場下テラヘルツ電磁波イメージングの方法の概念図。横軸は外部電場、縦軸は発生するテラヘルツ電磁波の電場振幅としてヒステリシスカーブを描いた。ポイントバイポイントで電圧を変化させながら、各電場強度のもとでテラヘルツ電磁波発生によるイメージングを行う。

電場下の強誘電ドメインダイナミクス 用いた結晶の厚みは、 $150\ \mu\text{m}$ である。カーボンペーストの電極を取り付けた試料の光学顕微鏡像を図 5.17(a) に示す。THz 放射イメージング像は、白色の実線で示された四角内の領域で測定された。結晶の厚みが一定であり、THz 放射イメージング像の信頼性が高い領域を白色の点線で示した。これは、THz 放射イメージング像では黒色の点線で示されている図 5.17(b)。本試料では、はじめに抗電場 ($\sim 2\ \text{kV/cm}$) を超える $E_{\text{ex}} = 10\ \text{kV/cm}$ が印加され、シングルドメイン状態となるようにした。 $E_{\text{ex}} = 10\ \text{kV/cm}$ で観測された THz 放射イメージング像を図 5.17(b) に示す。図 5.17(b1) は表面から $L_{\text{eff}} \sim 29\ \mu\text{m}$ を可視化する偏光配置である (図中で Front Surface と表記)。図 5.17(b2) は裏面から $L_{\text{eff}} \sim 89\ \mu\text{m}$ を可視化する偏光配置である (図中で Inside と表記)。また、図 5.17(b3) は裏面から $L_{\text{eff}} \sim 29\ \mu\text{m}$ を可視化する偏光配置である (図中で Back Surface と表記)。表の右上端にある領域を除き、 $E_{\text{ex}} = 10\ \text{kV/cm}$ ではほぼシングルドメイン状態となった。

図 5.17 には、それぞれの偏光配置でのイメージング結果を示す。 $E_{\text{ex}}(\text{kV/cm})$ は、 $10 \rightarrow 0 \rightarrow -10 \rightarrow 0 \rightarrow 10$ と変化させた。図 5.17(e1) に見られるように、 $E_{\text{ex}} = 1.0\ \text{kV/cm}$ で表側の上部に $100\ \mu\text{m}$ 程度の幅の $-P$ ドメイン (青色) が見られた。しかしながら、同電場強度でのバルク・裏側の像はシングルドメイン状態であった [図 5.17(e2),(e3)]。 E_{ex} をさらに弱めると、この $-P$ ドメインが b 軸方向に広がり、試料右側の電極から $50\ \mu\text{m}$ の領域がほぼ $-P$ ドメインとなった。しかし、 $E_{\text{ex}} = 0\ \text{kV/cm}$ においてもバルク・裏側の像では $+P$ のシングルドメイン状態であった。すなわち、 $-P$ ドメインが形成されたのは表側に限られている。 E_{ex} をマイナス方向に印加すると、 180° ドメイン壁を形成しながら表側の試料上部で $-P$ ドメインが $2c-b$ 軸方向に広がった [図 5.17(k1)]。

さらに、この 180° ドメイン壁が b 軸方向に移動するようにして表側の $+P$ ドメインがほぼなくなった [図 5.17(l1)]。分子面内での分子間の双極子モーメントの相互作用の異方性を考慮すると、このドメイン壁は (100) 面の分子面内の水素結合鎖の間に形成されていると考えられる。しかし、 $E_{\text{ex}} = -0.4\ \text{kV/cm}$ においても裏側ではシングルドメイン状態であった [図 5.17(l3)]。つまり、 180° ドメイン壁は表側でのみ形成

され、 b 軸方向に移動していると考えられる。 $E_{\text{ex}} = -0.4 \text{ kV/cm}$ でのバルク像では、 $E_{\text{ex}} = 10 \text{ kV/cm}$ と比べると振幅は全域で非常に小さくなっている [図 5.17(12)]。これは、表側・裏側で異符号の分極となっているため、それぞれの深さから発生したテラヘルツ電磁波が干渉し弱めあっているためであると考えられる。

試料全体で振幅の小さい領域が観測されたことは、 $E_{\text{ex}} = -0.4 \text{ kV/cm}$ で (100) にほぼ平行な 2 次元的ドメイン壁が存在しており、これが結晶を深さ方向で二分していることを示す。 $E_{\text{ex}} = -0.6 \text{ kV/cm}$ では、表側では $+P$ シングルドメインとなった [図 5.17(m1)]。 $E_{\text{THz}}(0)$ の符号は表側・裏側で反対となったが、その振幅はほぼ同じであった [図 5.17(m1),(m3)]。すなわち、この二次元的 180° ドメイン壁は結晶のほぼ中心にあると考えられる。その概念図を図 5.18(c2) に示した。 $|E_{\text{ex}}|$ をさらに増加させると、 $-P$ ドメインにくらべ、 $+P$ ドメインの占める面積が減少した [図 5.17(o2), (p2)]。しかし、裏側の $+P$ ドメインはほぼ $E_{\text{ex}} = 10 \text{ kV/cm}$ と同じであった。裏側に顕著なドメイン構造の変化が見られたのは $E_{\text{ex}} = -1.2 \text{ kV/cm}$ である。右側の電極から $-P$ ドメインが成長していき、 180° ドメイン壁と head-to-head ドメイン壁が見られた [図 5.17(o3)]。さらに電場を負に印加すると、電荷を持つためにエネルギー的に不安定であるとみられる head-to-head ドメイン壁が左側の電極に到達し、 180° ドメイン壁が b 軸方向に移動するように分極が反転した。 $E_{\text{ex}} = -10 \text{ kV/cm}$ においては裏側においても単一ドメイン構造が観測された [図 5.17(r3)]。

$E_{\text{ex}}(\text{kV/cm})$ を、 $-10 \rightarrow 0 \rightarrow 10$ と変化させた際に観測された分極反転のダイナミクスは、 $10 \rightarrow 0 \rightarrow -10$ で観測されたダイナミクスを反転させたものであった。まず、 b 軸方向から 20 度程度傾いたドメイン壁が裏側で観測された。 $E_{\text{ex}} = -0.6 \text{ kV/cm}$ で $+P$ ドメインが左側の電極からまず $2c - b$ 軸方向に伸びるようにして電極間でつながった [図 5.17(w3)]。さらに、 180° ドメイン壁が b 軸方向に移動するようにして、 $E_{\text{ex}} = 0.6 \text{ kV/cm}$ で裏側がシングルドメインとなった [図 5.17(C3)]。しかし、表側は全域が $-P$ ドメインであった [図 5.17(C1)]。 $+P \rightarrow -P$ の $E_{\text{ex}} = -0.4 \text{ kV/cm}$ で見られたバルク像と同様に、このときバルク像では試料全体でテラヘルツ電磁波の振幅が小さくなっていた [図 5.17(12)]。(100) 面にほぼ平行な 180° ドメイン壁が試料の中心部に存在しているためであると考えられる。 E_{ex} をさらに負に印加すると、バルク像で $+P$ ドメインが広がっていき [図 5.17(D2)]、表側の試料下部に 180° ドメイン壁が観測された [図 5.17(D1)]。この 180° ドメイン壁が b 軸方向に移動するようにして分極が反転していき、 $E_{\text{ex}} = +10 \text{ kV/cm}$ では全偏光配置でシングルドメイン像となった [図 5.17(H1),(H2),(H3)]。

振幅の総和の外部電場依存性 このような外部電場下における強誘電ドメインダイナミクスを議論するため、表側・バルク・裏側の THz 放射イメージング像の振幅 $E_{\text{THz}}(0)$ の総和 $E_{\text{THz}}^{\text{area}}$ の外部電場依存性をプロットしたものが図 5.18(a) である。テラヘルツ電磁波の振幅は電気分極に比例した量であると考えられるので、この図は電気分極の外部電場依存性に対応しており、いずれの偏光配置においてもヒステリシスカーブが見られた。黒線で示したバルク像の $E_{\text{THz}}^{\text{area}}$ には $\pm 0.5 \text{ kV/cm}$ に 2 つのキंकが見られる。 $E_{\text{THz}}^{\text{area}} \sim 0$ の外部電場強度を抗電場とみなすと、バルク像に比べて表側は -0.6 kV/cm 、裏側は 0.6 kV/cm だけシフトしている。つまり、表側と裏側の抗電場が 1.2 kV/cm ほ

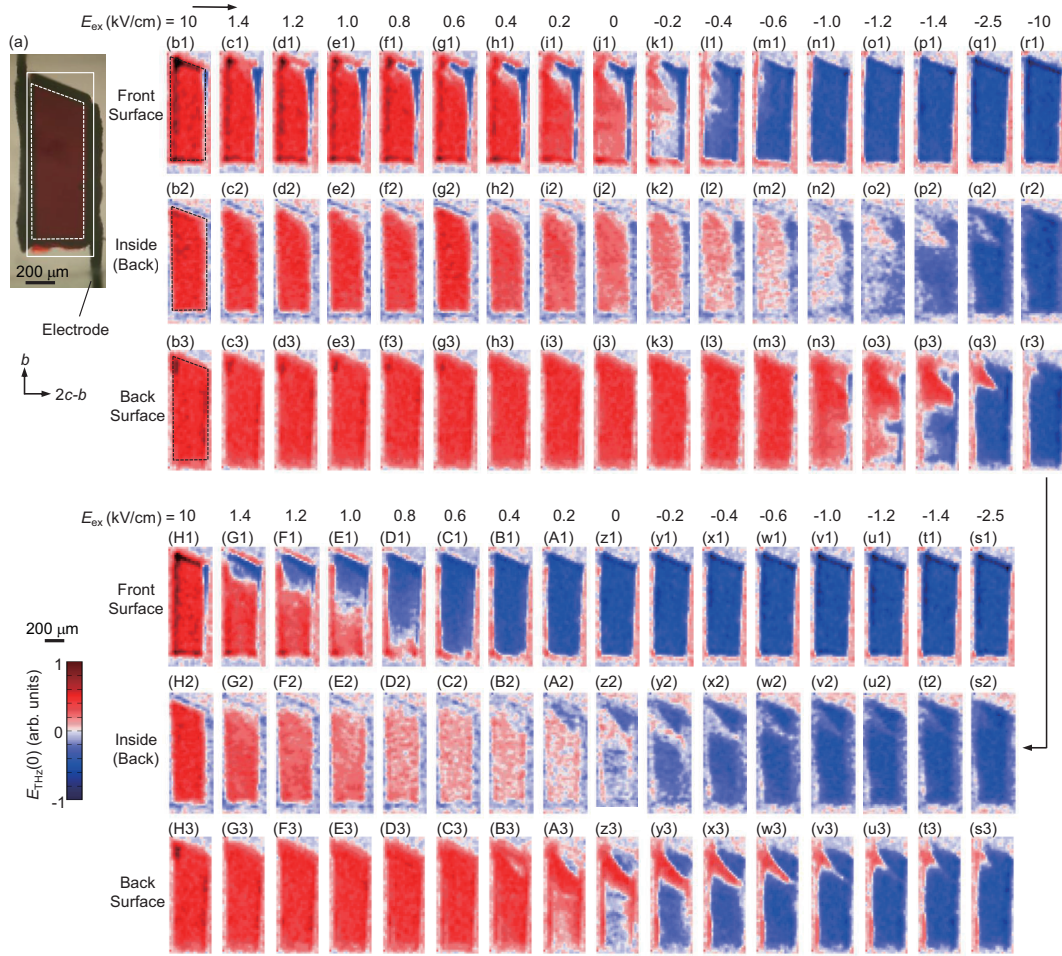


図 5.17 (a) 光学顕微鏡像。(b-H) それぞれの外部電場下で観測された THz 放射イメージング像。(1) は表面、(2) はバルク、(3) は裏面のドメインを観測する偏光配置での結果である。まず、(b) の THz 放射イメージング像が、抗電場 ($\sim 2 \text{ kV/cm}$) を超える $E_{\text{ex}} = 10 \text{ kV/cm}$ の外部電場下で測定された。さらに、図中で矢印で示したように、 $E_{\text{ex}} (\text{kV/cm})$ を $10 \rightarrow 0 \rightarrow -10 \rightarrow 0 \rightarrow 10$ の順で変化させながら測定した。 E_{ex} のプラス方向は、図中で左方向から右方向である [137]。

ど異なる。バルク像の $E_{\text{THz}}^{\text{area}}$ が急減に変化した電場強度は、表側・裏側の抗電場とよく一致している。すなわち、結晶の (100) 面内での強誘電ドメイン壁の移動が、本物質における分極反転ダイナミクスであると考えられる。

ドメイン壁の深さの推定 E_{ex} 下において観測された様々な強誘電ドメイン壁の安定性を議論するため、3 偏光配置の THz 放射イメージング像からドメイン壁の深さを推定した結果を図 5.18(b) に示す。 X 軸は $2c-b$ 軸に、 Y 軸は b 軸に平行であり、 Z は (102) 面の垂直軸方向 (深さ方向) である。 $E_{\text{ex}} = \pm 10 \text{ kV/cm}$ においては結晶はシングルドメイン状態となっていた [図 5.17(b),(r),(H)]。一方、 $+P \rightarrow -P$ における $E_{\text{ex}} = -0.6 \text{ kV/cm}$ [図 5.17(m)] と $-P \rightarrow +P$ における $E_{\text{ex}} = 0.6 \text{ kV/cm}$ [図 5.17(C)] では、(102) 面にほぼ平行な 180° ドメイン壁によって結晶が $+P$, $-P$ ドメインに分割されていることを示す THz 放射イメージング像が得られた。このことから、 Z 軸方向では単一のドメイン壁が存在しているして、その深さ z を求めた。 $E_{\text{ex}} = +10 \text{ kV/cm}$ においては $z = 0 \text{ }\mu\text{m}$ 、

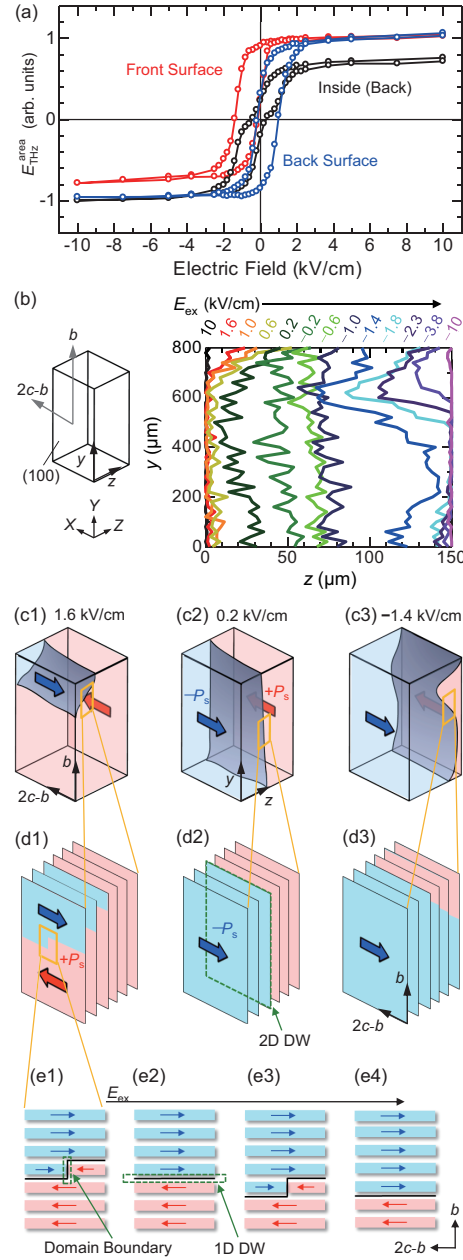


図 5.18 (a) 図 5.17 に示した外部電場下 THz 放射イメージング像から計算された、表面、バルク、および裏面の THz 放射振幅の総和 $E_{\text{THz}}^{\text{area}}$ の外部電場依存性。(b) 10 kV/cm \rightarrow -10 kV/cm で観測された THz 放射イメージング像から、計算されたドメイン壁の深さの $Y-Z$ 面でのプロット。 X 軸方向で平均化することで求められた。 X , Y , Z 軸と結晶軸の対応は (b) の左に示されている。(c) (1) 1.6 kV/cm, (2) 0.2 kV/cm, (3) -1.4 kV/cm の外部電場下でのドメイン構造の概念図。(d) 分子の積層面内でのドメイン壁の拡大図。(d2) には、面間の 2 次元のドメイン壁を緑線で示した。(e) 外部電場下における分極反転の分子レベルでのダイナミクス模式図。(e1) においては水素結合鎖内のドメイン壁、(e2) において鎖間の 1 次元のドメイン壁を緑色の点線で示した。

$E_{\text{ex}} = -10 \text{ kV/cm}$ においては $z = d = 150 \text{ }\mu\text{m}$ として計算した。この仮定の下では、 $E_{\text{ex}} = +10 \text{ kV/cm}$ のバルクイメージ [図 5.17(r2)] での $E_{\text{THz}}(0)$ で規格化された $E_{\text{THz}}(0)$ が、それぞれの位置での z となる。ここでは、観測されるテラヘルツ電磁波の振幅へのそれぞれの深さからの寄与 $G(z)$ を考慮し、

$$E_{\text{THz}}(0) = - \int_0^z G(z') dz' + \int_z^d G(z') dz' \quad (5.5)$$

X 軸方向 ($\parallel 2c - b$) で z の平均をとり、Y-Z 面内で z を計算した結果を図 5.18(b)[右] に示す。まず、 $E_{\text{ex}} = 1.6 \text{ kV/cm}$ において表側の像の上部 ($700 \text{ }\mu\text{m} < y < 800 \text{ }\mu\text{m}$) にドメイン壁が現れたが、それは Y-Z 面内で傾いていた。図 5.18(c1) に、 $E_{\text{ex}} = 1.6 \text{ kV/cm}$ で予想されるドメイン構造の概念図を示した。1.6 kV/cm から 0.2 kV/cm ではドメイン壁は Y-Z 面内で平坦になりながら $+z$ 軸方向へ変位した。 $E_{\text{ex}} = -0.2 \text{ kV/cm}$ においては、ドメイン壁は $z \approx 70 \text{ }\mu\text{m}$ と結晶のほぼ中心部に位置し、かつ平坦であった [図 5.18(b) の緑線]。図 5.18(c2) の概念図を示すように、これは表側の半分がすべて $-P$ になったことを示す。 E_{ex} をさらに負に印加すると、 $E_{\text{ex}} = -1.4 \text{ kV/cm}$ において再び傾いたドメイン壁が形成された。 $E_{\text{ex}} = -1.4 \text{ kV/cm}$ での像から予想されるドメイン構造の概念図を図 5.18(c3) に示す。このドメイン壁の傾きの起源としては、 $y = 600 \text{ }\mu\text{m}$ においてドメイン壁が不純物等によりピン止めされていることが挙げられる。さらに強電場下では、ドメイン壁のピン止めがなくなり、徐々に平坦になっていった。このようなドメイン壁のピン止めは、強誘電体において観測される Barkhausen パルスと関連している可能性がある [109, 138]。

安定なドメイン構造について 本物質の電場下強誘電ドメインダイナミクスで観測されたドメイン壁は、

1. 水素結合鎖の分子面間の 180° ドメイン壁 [以下、二次元 180° ドメイン壁]。
2. 水素結合鎖間の 180° ドメイン壁 [以下、一次元 180° ドメイン壁]。
3. 水素結合鎖内の head-to-head あるいは tail-to-tail ドメイン壁 [以下、鎖内ドメイン壁]。

の 3 種類に分類できる。まず、鎖内ドメイン壁が $2c - b$ 軸方向に進み分極が反転した。さらに、一次元 180° ドメイン壁が b 軸方向に進むようにして、(100) 面全体に二次元 180° ドメイン壁が形成された。図 5.18(d) に概念図を示すように、[D-55DMBP][Dia] は分子間水素結合鎖が $2c - b$ 軸方向に伸び、それが (100) 面に積層するようにして結晶を形成している。観測された電場下強誘電ドメインダイナミクスは、このような非常に異方性の高い強誘電ドメイン構造と関連していると考えられる。[D-55DMBP][Dia] の X 線結晶構造解析のデータはないため、ここでは [H-55DMBP][Hia] の強誘電相 (50 K) において測定された結晶構造 [139] から、結晶構造の異方性と強誘電ドメインダイナミクスの関連について考察する。強誘電相における分子間水素結合の水素原子の位置は、4 つが結晶学的に非等価であり、図 4.40 の結晶構造に H(1), H(2), H(3), H(4) として示した。(100) 面内で隣接する水素結合鎖間では、H(1) と H(2) の距離が $4.148 \text{ }\text{\AA}$ 、

H(3) と H(4) の距離が 5.989 Å である。一方、(100) 面に垂直な方向で隣接する積層面間の距離は 8.725 Å である。したがって、水素結合鎖の積層面間の静電相互作用は、面内での相互作用より弱いと考えられる。

このような静電相互作用の異方性を考えると、 E_{ex} 下ではまず、鎖内の head-to-head ドメイン壁が移動し積層面内に一次元 180° ドメイン壁ができる [図 5.18(e1), (e2)]。さらに、一次元 180° ドメイン壁が b 軸方向に変位するように積層面内で分極が反転する [図 5.18(e3), (e4)]。結晶構造から予想される、このような積層面内での分極反転機構は図 5.17 に示した電場下の強誘電ドメインダイナミクスと整合性が高い。これにより、結晶を二分するような二次元的 180° ドメイン壁が形成されることが考えられる [図 5.18(d2)]。しかし、図 5.18(c1), (c3) に概念図を示すように、実験では (100) 面から傾いたドメイン壁が観測された。これは、面間相互作用と面内相互作用が競合しており、このようなドメイン壁を安定化させていることが考えられる。また、結晶成長の不純物などによるドメインのピンニングも傾いたドメイン壁が観測された理由として考えられる。

ドメイン構造の特徴 本物質のドメイン構造の特徴をまとめる。(1) ドメインサイズは数 100 μm 以上であり、1 mm を超えている場合もある。(2) $\pm P$ の強誘電ドメインがほぼ半々に近い割合で存在している。(3) 様々な方向のドメイン壁が観測されるが、(100) 面にドメイン壁が入りやすく結晶を二分する場合がある。(4) 初期状態で結晶内に存在するドメイン数は 2–4 程度と少ない。

5.3.3 他手法との比較と三次元的強誘電ドメイン可視化を実現する更なる可能性

以下、本可視化手法の特徴に関して議論する。また、本研究ではテラヘルツ帯の吸収異方性に着目したが、テラヘルツ電磁波発生を利用し三次元分解能を得る手法は他にも考える。そこで、テラヘルツ電磁波発生によって三次元的ドメイン可視化を実現する可能性についても議論する。

本手法の特徴 非線形光学効果を用いるテラヘルツ電磁波発生によるイメージング法と様々な強誘電ドメイン可視化の方法を比較する。

長所：本手法の長所は、(1) 非破壊である、(2) 電気分極の符号を含めて測定できる、(3) 多軸性の強誘電体にも適用可能である、(4) バルク敏感な強誘電ドメインの可視化が可能である、があげられる。

(1) は、光を用いる方法全般に言えることである。エッチングやデコレーションに基づく方法は結晶に変化を与えるが、光をプローブに用いる本手法は結晶を傷つけずにイメージングを行うことができる。

(2) は、干渉による符号特定を行わない SHG イメージングや複屈折に基づく方法等では電気分極の符号は分からないのに対して、本手法が符号を含めて測定できるということである。強誘電ドメイン内部と強誘電ドメイン境界でコントラストを得るのではなく、隣り合う強誘電ドメイン間でコントラストを得ることができるためである。

(3) テラヘルツ電磁波発生によるイメージング法は、 $\chi^{(2)}$ テンソルという、電気分極に直接的に関連する量に基づいている。多軸性の強誘電体の場合のように、 $\chi^{(2)}$ テンソルが全てのドメイン間で異なっている、本手法を利用すると全てのドメインを区別することができる。

(4) これまでに述べたように、非線形光学効果によってテラヘルツ電磁波発生を生じさせ、強誘電ドメインを可視化する方法では、数 μm 以上内部の強誘電ドメイン構造に敏感な測定を行うことが可能である。一方、AFM や SEM による方法などの手法は、表面付近の強誘電ドメイン構造を観測するため、バルク敏感な方法ではない。また、同じ二次の非線形光学効果に基づく SHG に比べてテラヘルツ電磁波発生はコヒーレンス長が長くなりやすい。コヒーレンス長の長さから、透過型 SHG 測定による強誘電ドメインの可視化手法に比べ、バルクの電気分極の大きさを評価しやすい。

短所：本手法の短所は、(1) ポンプ光の径以下の分解能を得られない、(2) 不透明な結晶には向かない、がある。

(1) 本手法の分解能はポンプ光のビーム径に依存している。光を波長以下の径に絞ることは難しいので、本手法の分解能をポンプ光の波長以下にするのは難しい。この点は、他の光学的手法にも当てはまることであるが、AFM や SEM に基づく方法が原子レベルでの構造を捉えられるのに比べると、これは短所と言えるだろう。

(3) 不透明な結晶では、ポンプ光が表面付近で減衰してしまうため、バルク敏感な強誘電ドメイン可視化は行えない。これは、他の光学的手法にも言えることである。この点では、X 線散乱による方法などに利点がある。

三次元分解能を得る他の可能性 本研究では、テラヘルツ帯の吸収異方性を利用した三次元イメージングに挑戦した。これにより、有機強誘電体の強誘電ドメイン構造を深さ方向を含めて可視化することに成功した。しかし、テラヘルツ電磁波発生を用いたイメージング技術は発展途上であり、更なる発展が期待される。前項で述べたようなテラヘルツ電磁波発生によるイメージングが持つ数多くの利点を利用し、今後も有力な手法が数多く開発され応用されると考えられる。ここでは、強誘電体のドメインイメージングに限定し、テラヘルツ電磁波発生によるイメージングにおいて三次元分解能を得る手法の可能性について議論する。

第一に、テラヘルツ帯の吸収分散にもとづく波形解析が挙げられる。強誘電体結晶から発生するテラヘルツ電磁波の電場波形は、もともと深さ方向のドメイン構造の情報を含んでいる。LiNbO₃ での先行研究 [140, 141] は、テラヘルツ帯と可視光領域の屈折率の大きな差 (~ 3) に着目し、異なる深さで発生したテラヘルツ電磁波を時間軸上で分離した。屈折率の差が大きい物質ではこの手法も有効である。しかし、差が小さい場合には時間軸上で様々な深さから発生した成分が分離されず、深さ方向の情報が圧縮されるため、このような手法の適用は容易ではない。この場合には、テラヘルツ帯の吸収分散を利用し、周波数領域で深さ方向の情報を得る手法が有効であると考えられる。テラヘルツ帯の吸収に分散がある場合、テラヘルツ電磁波は周波数成分により異なる侵入長 $l(\omega)$ を有することになる。ドメインの深さ方向の分布 $P(z)$ を求めるためには、振幅のフーリエスペクトル $E(\omega)$ と、深さ $[z, z + dz]$ の領域からの $E(\omega)$ へ

の寄与 $f(\omega, z)dz$ がわかればよい。すなわち、

$$E(\omega) = \int_0^z P(z)f(\omega, z)dz, \quad (5.6)$$

と表せるため、 $f(\omega, z)$ と $E(\omega)$ が実験的に分かれば、 $P(z)$ を計算できる。 $f(\omega, z)$ はテラヘルツ帯の光学スペクトルとポンプ光の波長における屈折率と吸収係数によって理論的には導ける。この方法は、 $l(\omega)$ が結晶の厚みと同程度である場合に有効であると考えられる。ただし、 $E(\omega)$ への多重反射成分の寄与を取り除く必要があり、実験上の誤差要因も存在する。

第二に、ポンプ光の波長を変化させることによる侵入長の制御が三次元的可視化を実現する手法として考えられる。本実験では発生するテラヘルツ電磁波の侵入長に注目したが、ポンプ光の侵入長の制御によっても同様の原理の三次元的強誘電ドメイン可視化が可能である。簡単のため、テラヘルツ電磁波に対する吸収はなく、コヒーレンス長も十分長いと仮定する。このとき、試料に対して吸収がない波長のポンプ光を用いてテラヘルツ電磁波発生によるイメージングを行うと、バルク敏感にドメインを可視化できる。一方、吸収が強いポンプ光を用いると、ポンプ光の減衰のために表面付近でのみテラヘルツ電磁波が発生するので、表面近傍のドメイン構造に敏感になる。侵入長が異なる様々な波長でイメージングを行い、前述の手法と同様の演算を施す。すなわち、ポンプ光の波長 λ に依存するテラヘルツ電磁波の電場振幅 $E(\lambda)$ と、深さ $[z, z + dz]$ の領域からの $E(\lambda)$ への寄与 $f(\lambda, z)dz$ を実験的に求めればよい。このとき、

$$E(\lambda) = \int_0^z P(z)f(\lambda, z)dz, \quad (5.7)$$

と表せるため、 $f(\lambda, z)$ と $E(\lambda)$ が実験的に分かれば、 $P(z)$ を計算できる。 $f(\lambda, z)dz$ はテラヘルツ帯と光学領域の光学スペクトルから算出できる。

5.3.4 三次元的イメージングのまとめ

有機超分子強誘電体ビピリジン-ヨードニル酸塩 [D-55DMBP][Dia] において、テラヘルツ帯の吸収異方性を利用したテラヘルツ電磁波発生による三次元イメージングの技術によって電場下における強誘電ドメインの可視化を行った。表面、バルク、裏面の強誘電ドメイン構造をプローブするドメイン可視化を外部電場下で行い、強誘電ドメインの電場下ダイナミクスを三次元的に観測した。

実験の結果、水素結合鎖間のドメイン壁が移動するように分極反転し、(100)面に平行なドメイン壁が結晶を二分するドメイン構造を取りやすいことが明らかとなった。電場下では、その積層面間のドメイン壁を移動させることで分極反転することが明らかとなった。このような深さ方向のドメイン壁の移動・分極反転に関する知見は、THz帯の吸収異方性を利用し三次元的可視化を行うことで初めて得られたと考えられる。本手法は、[D-55DMBP][Dia] だけに対象が限定された強誘電ドメイン可視化手法ではない。THz帯に光学異方性を有する有機強誘電体に適用可能である。有機強誘電体は無機強誘電体と比べ結晶対称性の低い物質が多く、適用可能な物質は多いと思われる。

5.4 DCMBI の強誘電ドメイン可視化

他の物質における THz 放射イメージングと同様に、レーザー照射位置のラスタースキャンによるイメージングを行った。入射光、検出するテラヘルツ電磁波の偏光はいずれも c 軸偏光とした。4 試料の実験結果を図 5.19 に示す。それぞれの結晶の厚みは (a) 150 μm 、(b) 190 μm 、(c) 305 μm 、(d) 1390 μm である。本物質では、結晶中に観測されたドメイン数は 3 以下である。この対称性の原因は結晶成長の過程によるものが考えられる。本物質の結晶成長は溶液からの再結晶によって行われるため、結晶はほぼ熱平衡状態でゆっくり成長していく。そのような非常にゆっくりとした結晶成長過程においては、結晶内部での電気分極の総和は 0 である方が安定であろう。すなわち、 $\pm P$ の強誘電ドメインは同じだけ存在しながら成長していくであろう。さらに、強誘電ドメイン構造を極力対称にした方が、結晶外部に出る電気力線を少なくでき、エネルギー的に安定である可能性が高い。これが、強誘電ドメイン構造に対称性が多くみられる一つの原因である可能性がある。

また、図 5.19 に結果を示した試料の大きさは、(d) > (c) > (b) > (a) である。(c)、(d) などのより大きい試料においては、 c 軸方向に一様性の高いドメイン構造となっていた。一方で、小さい試料 (a)、(b) では、tail-to-tail または head-to-head ドメイン壁が存在するドメイン構造が観測された。このような結晶サイズと観測されたドメイン構造の相関は、結晶成長開始時に形成されたドメイン壁の向きと関連していると考えられる。

180 度ドメイン壁が結晶成長開始の段階ではじめに形成した結晶においては、 c 軸方向の結晶成長でエネルギー損はない。また、 a 軸、 b 軸方向の成長でも $\pm P$ の均衡性を保てばエネルギー的に安定である。つまり、180 度ドメイン壁がはじめに形成された結晶はより大きく成長できると考えられる。一方で、head-to-head または tail-to-tail ドメイン壁は本来不安定であり、結晶が c 軸方向に成長すると表面電荷の距離が離れるため、よりエネルギー的に不安定になると考えられる。つまり、head-to-head ドメイン壁がはじめに形成された結晶では、大きく成長することができない。

実際、head-to-head ドメイン壁が観測された試料における $\pm P$ ドメイン境界は結晶成長開始点であると考えられる。それを調べるため、試料 (b) の $\pm P$ の強誘電ドメインの境界にあたる中心位置において、クロスニコル配置の透過光学顕微鏡像を撮影した結果を挿入図として示す。画像の中心位置から、斜め 30 度程度の線が見られた。これは、THz 放射イメージング像で観測された THz 放射が弱い領域と強い領域の境界線と一致する。また、 b 軸方向には、干渉縞が観測された。このような干渉縞は、結晶に圧力がかかり屈折率に異方性が生じている場合に見られるものであり、この点が結晶成長開始点であると考えられる。

次に、観測された強誘電ドメイン構造と結晶構造の関連について議論する。[D-55DMBP][Dia]においては、分子間水素結合にあるそれぞれの水素原子間の距離が長い軸方向 ([102] 軸) を法線方向としてドメイン壁が入りやすかった。DCMBI では、分子間水素結合にある水素原子間の距離は a 軸方向 7.12 Å, b 軸方向 5.69 Å, c 軸方向 5.22 Å である。 c 軸方向が最も短く、 c 軸方向に隣接する分子間は水素結合によって結合しているため、 c 軸方向の分極はそりやすいと考えられる。また、 a 軸にくらべ b 軸方向のほうが距離が短いため、 b 軸方向に垂直にはドメイン壁ができにくいと考えられる。実際、観測

された THz 放射イメージング像では、 b 軸方向のドメインの長さは約 $400\ \mu\text{m}$ であった。一方、試料 (a), (b), (c) に見られた「白色」の領域は、 a 軸方向に $\pm P$ ドメインが半分ずつ存在しているために観測されるものである。つまり、 a 軸方向（イメージングの厚み方向）には、ドメインの一様性が低く、 bc 面に平行にドメイン壁が形成されやすい。これは、分子間の距離が長い a 軸方向の分子間相互作用が弱いことを示唆する。

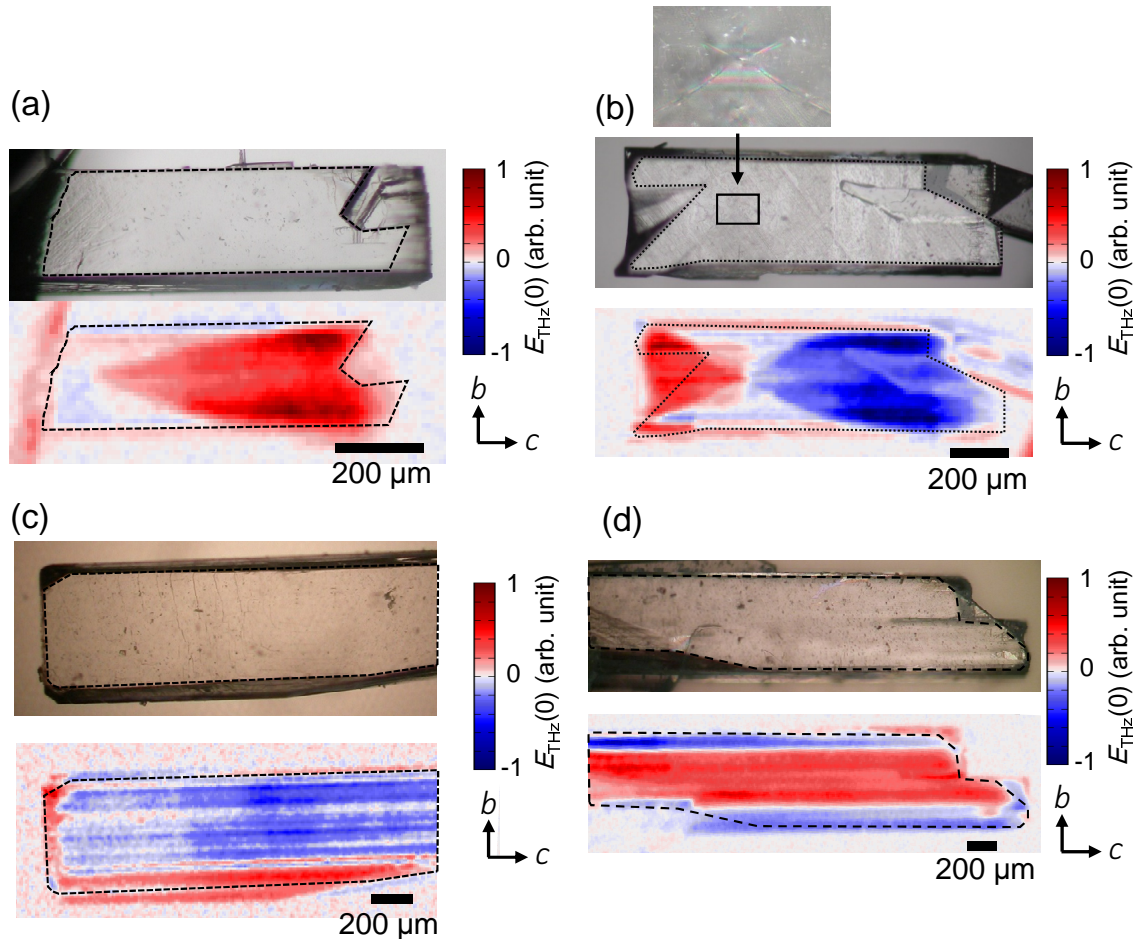


図 5.19 DCMBI の THz 放射イメージングの結果。4 つの結晶の光学顕微鏡像と THz 放射イメージング像を示す。点線は、結晶の厚みが一定であり、THz 放射イメージングの結果が信頼できる区間を表す。それぞれの試料の厚みは、(a) $150\ \mu\text{m}$ 、(b) $190\ \mu\text{m}$ 、(c) $305\ \mu\text{m}$ 、(d) $1390\ \mu\text{m}$ 。

5.5 MBIの強誘電ドメイン可視化

前章において、フェムト秒レーザー照射によって MBI からのテラヘルツ電磁波発生を観測した結果について述べた。本節では、MBI の強誘電ドメインの可視化について述べる。実験は、

- ac 面 As-grown 結晶 ($a_{\text{tetra}}b_{\text{tetra}}$ 面)
- (101) 面 As-grown 結晶

を対象に行った。

5.5.1 関連する先行研究

本節では、MBI の強誘電ドメイン可視化の先行研究について述べる。MBI 単結晶では水素結合鎖が ac 面にある。 $a + c$ 軸 (a_{tetra} 軸) に平行な水素結合鎖が並んだ面と $a - c$ 軸 (b_{tetra} 軸) に平行なものが並んだ面が積層している。MBI においては、PFM による強誘電ドメイン可視化が報告されている [65]。PFM によって可視化されたドメイン構造を図 5.20 に示す。90 度ドメイン壁が数多く見られるが、これらは ac 面の一点に収束する傾向がある。それにより、90 度 vortex ドメイン壁や 90 度 anti-vortex ドメイン壁が数多く見られる [65]。

90 度 vortex ドメイン壁 [図 5.20(a)] においては、水素結合鎖の分極 P_{proton} が a 軸に平行な面での 180 度ドメイン壁と b 軸に平行な 180 度ドメイン壁が積層している。ドメインとしての分極はこれらの分極ベクトルの和であるため、90 度 vortex ドメイン壁となる。図 5.20(b) に示すように、それぞれの面で 180 度ドメイン壁となっている場合は、anti-vortex ドメイン壁となる。また、180 度ドメイン壁では、積層面では head-to-head ドメイン壁や tail-to-tail ドメイン壁となっている [図 5.20(c)]。これらは異なる電荷を持つため、隣接する二層の平均を取ると無電荷となる。また、本物質においては数 100 μm 以上のドメインも見られることが報告されている。

PFM によるドメインイメージング技術には分解能が高い利点があり、図 5.20(d) に示すように数 μm のドメインを可視化することができる。しかし、PFM によるイメージングは外部電場下で行うことが困難である。また、PFM では表面のドメインを可視化するが、バルクのドメイン構造は未解明であった。本物質のドメイン構造の特徴をさらに明らかにするためには、より広範囲のイメージングが可能であり、外部電場下における可視化ができる THz 放射イメージングが有用であると考えられる。

5.5.2 ac 面におけるイメージング

本物質におけるテラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメイン可視化の実験方法は、他の物質での方法と同じである。試料位置でのレーザースポット径は $\sim 25 \mu\text{m}$ である。試料は ac 面でヘキ開することにより、厚み $\sim 130 \mu\text{m}$ とした。実験では、 $a - c$ 軸を水平軸に平行とした。ワイヤーグリッド偏光子を用いることによって、発生するテラヘルツ電磁波の偏光ベクトルを測定した。本手法では、図 5.21(a) に示すように、

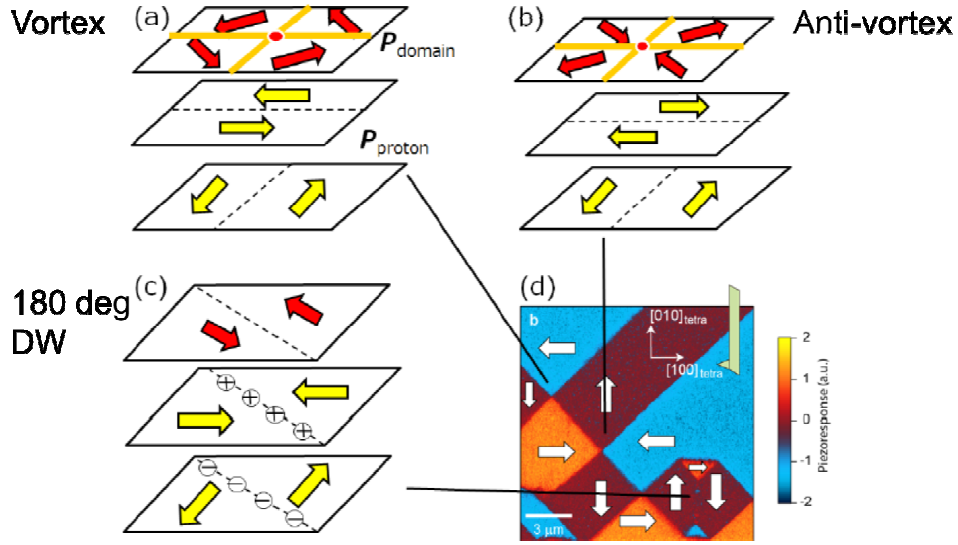


図 5.20 MBIの強誘電ドメイン可視化の先行研究。(a)90度 vortex ドメインの概念図。(b)90度 anti-vortex ドメインの概念図。(c)180度ドメイン壁の概念図。(d)PFM顕微鏡によるイメージング。[65]

WG1の角度を45度か-45度とした。さらに、入射光の偏光を $\lambda/2$ 板によって θ 回転させ、テラヘルツ電磁波発生の特化依存性を測定した。

まず、分極ベクトルの計算方法について述べる。本実験では、 $\theta = 0^\circ$ 、WG1を0度として観測されたテラヘルツ電磁波のピーク位置にディレイステージを固定し、ピーク振幅の θ 依存性を測定した。これは E_X が観測される配置である。測定した点は、THz放射イメージング像[図5.21(d)]に緑丸で示した。図5.21(b)に E_{-45° 、 E_{+45° の θ 依存性を示す。水平軸(X 軸)、鉛直軸(Y 軸)偏光のテラヘルツ電磁波の振幅 E_X 、 E_Y は、

$$\begin{cases} E_X &= \frac{1}{\sqrt{2}} (E_{+45^\circ} + E_{-45^\circ}) \\ E_Y &= \frac{1}{\sqrt{2}} (E_{+45^\circ} - E_{-45^\circ}) \end{cases}$$

の関係式から求めた[図5.21(c)]。

ac 面におけるテラヘルツ電磁波発生においては、 $\chi_{ijk}^{(2)}$ テンソルの8成分が許容であるが、ここでは $j = k$ の成分のみ観測される。入射光の2成分の偏光が異なる場合、複屈折の効果によって有効発生長が短くなり振幅が小さくなるためである。すなわち、本物質におけるテラヘルツ電磁波発生においては、 $\chi_{ccc}^{(2)}$ 、 $\chi_{caa}^{(2)}$ 、 $\chi_{acc}^{(2)}$ 、 $\chi_{aaa}^{(2)}$ が許容な偏光配置でテラヘルツ電磁波の発生が観測される。この条件の下では、 E_X 、 E_Y の θ 依存性は、

$$\begin{cases} E_X &= E_{XXX} \cos^2 \theta + E_{XYY} \sin^2 \theta \\ E_Y &= E_{YXX} \cos^2 \theta + E_{YYY} \sin^2 \theta \end{cases}$$

となる。ここで、用いた試料の厚みは $\sim 130 \mu\text{m}$ と薄く、本物質の有効発生長スペクトルは0-3 THzで $\sim 100 \mu\text{m}$ であるため、テラヘルツ電磁波の再吸収の特化依存性は無視した。図5.21(c)に示した θ 依存性の最小二乗フィッティング解析結果を実線で示

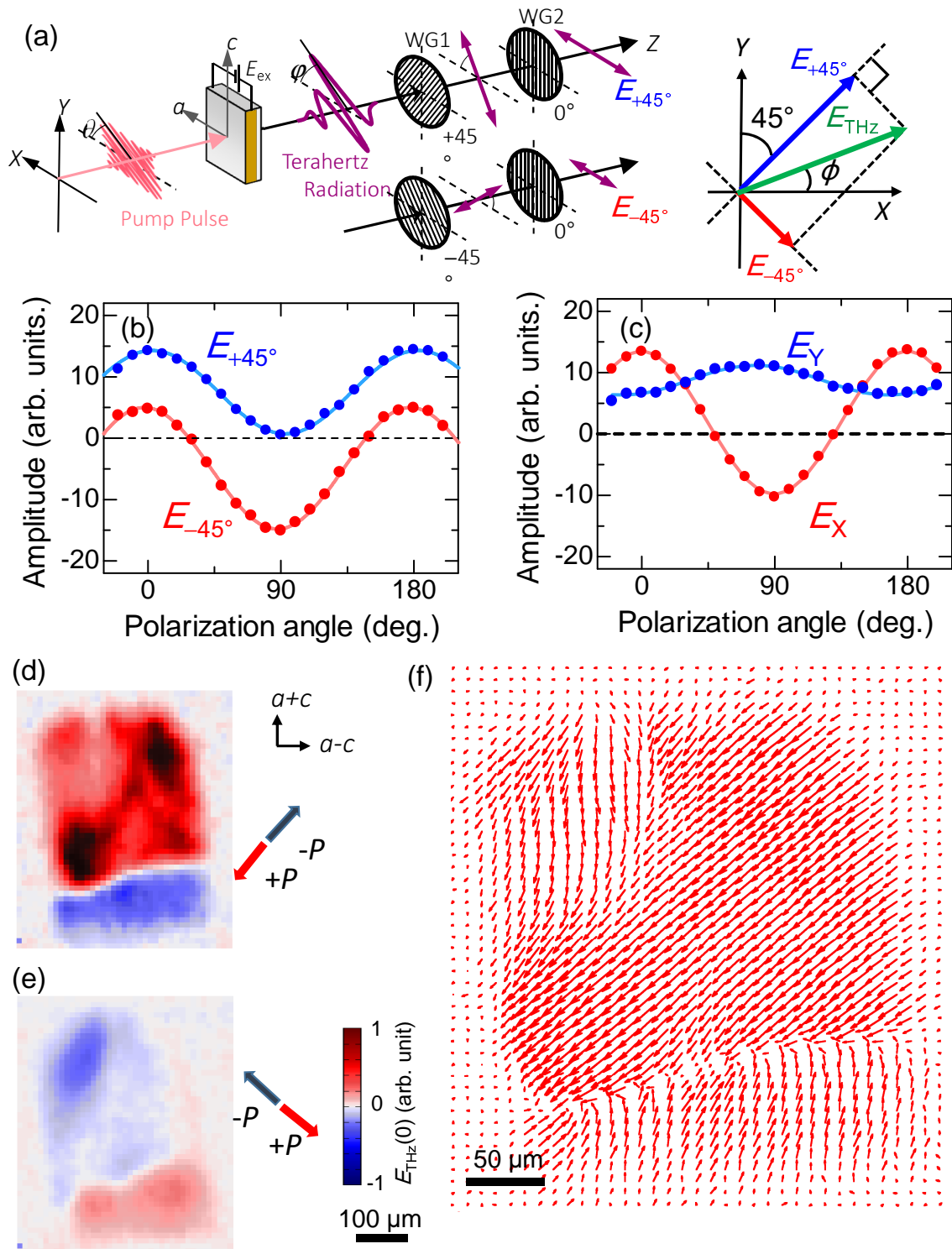


図 5.21 MBI の THz 放射イメージングの結果。(a) 実験の原理図。(b) THz 振幅の偏光依存性。(c) X , Y 軸偏光成分の偏光依存性。(d) E_{+45° 偏光のイメージング結果。(e) E_{-45° 偏光のイメージング結果。(f) ベクトルマッピング像。

表 5.2 MBI のテラヘルツ電磁波発生 の θ 依存性におけるフィッティングパラメーター

P	E_X	E_Y
$+c$	E_{XYY}	E_{XXX}
$-c$	$-E_{XYY}$	$-E_{XXX}$
$+a$	E_{YXX}	$E_{YY Y}$
$-a$	$-E_{YXX}$	$-E_{YY Y}$

した。いずれの偏光においてもよくフィッティングされている。得られたフィッティングパラメータは、 $E_{XXX} = 13.4$, $E_{YXX} = 6.7$, $E_{XYY} = -10.3$, $E_{YY Y} = 11.0$ である。

θ 依存性を測定した点は試料内で最もテラヘルツ電磁波の振幅が大きかった点であるため、この点における P は MBI においては、電気分極 P は c 軸か a 軸に平行である。それぞれのドメインから発生するテラヘルツ電磁波の振幅の偏光依存性は、表 5.2 のように書ける。

この偏光依存性を行列として書くと、

$$\begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{YXX} & E_{XYY} \\ E_{YY Y} & E_{XXX} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_a \\ P_c \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

であるので、これを逆に解くことにより、 P_a と P_c を求めることができる。図 5.21(d), (e) はそれぞれ、 P_a と P_c のイメージング結果である。これをベクトルとしてプロットした結果が図 5.21(f) である。この試料では、3 つのドメインが観測された。結晶の中心部では、一様な $-P_a$ ドメインが観測された。このドメインが結晶の半分以上を占めている。また、試料下部には、 $+P_a$ ドメインが見られた。

5.5.3 (101) 面におけるイメージング

図 5.22 に (101) 面における THz 放射イメージングの結果を示す。照射レーザーパワーは 15 mW である。紙面の横方向を $a + c$ 軸方向とする。結晶の厚みは 250 μm である。厚みが一様であり THz 放射イメージングの結果が信頼できる領域を黒色点線で囲って示した。入射光の偏光、検出するテラヘルツ電磁波の偏光ともに $a + c$ 軸偏光とした。この偏光配置では、 $P \parallel a$ および $P \parallel c$ のドメインは赤色（テラヘルツ電磁波の振幅がプラス方向）となり、区別できない。同様に、 $P \parallel -a$ と $P \parallel -c$ も区別できない。

図 5.22(b) の THz 放射イメージング像から、 b 軸方向に比較的分極がそろっていることが明らかとなった。 b 軸方向は ac 面内で伸びた水素結合鎖の積層方向である。このように As-grown 結晶で水素結合面の積層方向で分極がそろいやすい傾向は、クロコ酸においても観測されている [図 5.9]。MBI やクロコ酸が b 軸方向に長い結晶となりやすく、 ac 面でヘキ開できることを考慮すると、 ac 面のドメイン壁が他の方向に比べてエネルギーが高いことが考えられる。

この点を結晶構造から議論する。他の物質における考察と同様に、分子間水素結合の水素原子同士の距離について考える。積層軸方向 (b 軸) の最近接の水素原子間の距

離は 3.701 \AA である。一方、水素結合鎖内での水素原子間距離は 4.954 \AA である。 ac 面内での近接する水素結合鎖間の距離は、同様に分子間水素結合の水素の位置で評価すると 9.874 \AA である。つまり、最も水素原子間距離が短い b 軸方向に分子間相互作用が強く、一様なドメイン構造となりやすいと考えられる。

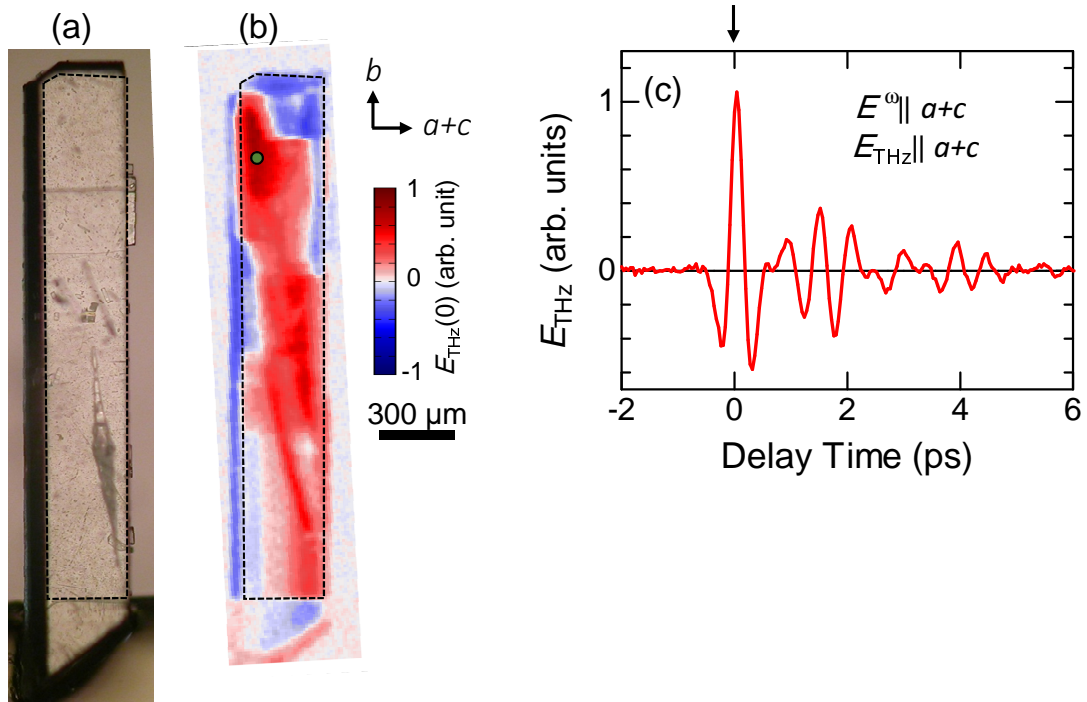


図 5.22 MBI の (101) 面における THz 放射イメージングの結果。(a) 光学顕微鏡像。(b) THz 放射イメージング像。THz 電場波形の測定を行った点を緑色の丸で示した。(c) THz 電場波形。イメージングは 0 ps のピークで行った。結晶の厚みは 250 μm 。

MBI における THz 放射イメージングの更なる可能性 本節では、MBI におけるテラヘルツ放射イメージングの結果について述べた。本実験は MBI のバルク敏感な強誘電ドメイン可視化としては初の成功例である。しかし、各点から発生するテラヘルツ電磁波のピーク振幅を測定しており、スペクトル上では平均を取っている。本物質は THz 帯の吸収係数が小さいため、深さ方向では平均化してドメイン構造を観測している。さらにイメージング方法を改善すれば、三次元的に P_a , P_c ドメインを可視化できる可能性がある。

そのためには、テラヘルツ電磁波発生の入射偏光依存性・周波数依存性・放射偏光依存性を利用する。各点でテラヘルツ電場波形を測定し有効発生長の周波数依存性を考慮し解析すれば、深さ方向での分極の分布を計算できる。また、発生するテラヘルツ電磁波のスペクトルを解析することで、 P_a , P_c ドメインをより簡便に区別できると考えられる。

5.6 本章のまとめ

本章では、水素結合型有機強誘電体を対象とした、テラヘルツ電磁波発生を利用した強誘電ドメイン可視化とそれを利用した外部電場下強誘電ドメインダイナミクスの観測について述べた。前章で述べたように、本研究では、水素結合型有機強誘電体にフェムト秒レーザーパルスを照射することによってテラヘルツ電磁波が発生することを見出した。さらに、発生機構と強誘電分極の関連を明らかにするため、外部電場下において、発生するテラヘルツ電磁波を測定した。外部電場によって電気分極 P を反転させたところ、発生するテラヘルツ電磁波の位相が反転した。また、テラヘルツ電磁波の電場振幅は、外部電場に対して履歴曲線を描いた。電気分極の外部電場依存性 (P - E 曲線) と同様の振る舞いであった。つまり、テラヘルツ電磁波の発生機構と強誘電分極の密接な関連が明らかになった。

この事実は、 P の方向が異なるドメイン間で発生するテラヘルツ電磁波の位相が反転することを意味する。実際、レーザーを走査しながら発生するテラヘルツ電磁波の電場振幅をマッピングすることで、クロコン酸、[D-55DMBP][Dia]、MBI、および DCMBI の強誘電ドメインを可視化することに成功した。テラヘルツ電磁波は振幅を検出でき、位相の情報が失われないため、 $\pm P$ ドメインを直接区別することができた。

本手法は、外部電場下でのイメージングや三次元的可視化が可能であり、強誘電体の物性について数多くの情報を与えるものである。非線形光学効果によって発生するテラヘルツ電磁波を検出するというシンプルな手法であるため、あらゆる強誘電体に適用できる可能性をもつ。

第6章 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ における非線形伝導パスの可視化

本章では、まず α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ を対象としたテラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメインの可視化について述べる。さらに、電気伝導測定と強誘電秩序の空間分布の同時観測により、非線形伝導下における電子状態を明らかにすることを目指した。実験の結果、負性微分抵抗の出現とともに、強誘電ドメインが消失した領域が電極間にフィラメント状に形成されることを見出した。さらに、電流増加とともにこの領域が拡大していった。試料の抵抗値とイメージング像から計算される抵抗値を比較すると、ドメインが消失した領域が金属相とほぼ同じ抵抗値であることが明らかになった。このことから、電気伝導を担う BEDT-TTF 層において、電流による電荷秩序の融解が負性微分抵抗に重要な役割を果たしていると考えられる。

6.1 関連する先行研究

非線形伝導現象は、固体における非平衡系の物理現象の研究という観点から注目されている [142]。また、抵抗変化型メモリ (ReRAM) などの応用上も注目されている [143, 144]。相関電子系をもち絶縁体となっている物質においては、電流あるいは電圧駆動の非線形伝導現象が生じる。非線形伝導は、様々な無機・有機物質で観測されており、K $_{0.3}$ MoO $_3$ [145]、Pr $_{0.7}$ Ca $_{0.3}$ MoO $_3$ [146]、(Sr, Ca)CuO $_3$ [147]、(La, Sr) $_2$ NiO $_4$ [148]、potassium-7,7,8-tetracyanoquinodimethane [149]、 θ -(BEDT - TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ [150]、で非線形伝導の観測が報告されている。非線形伝導のメカニズムとしては、様々な物理現象が提案されている。たとえば、電荷密度波のスライディング [145]、自由エネルギーが競合する電子相や磁性相の不均一な生成 [146, 149]、絶縁破壊 [147, 148, 149]、電荷秩序の融解 [146, 150] などである。

次元性が低い電子系では、電子が遍歴しようとする性質と電子格子相互作用や電子電子相互作用の競合により、様々な電子状態が実現することが知られている。陰イオン X と陽イオン BEDT-TTF [bis(ethylene-dithio)tetrathiafulvalene] の層からなる擬二次元分子導体は、様々な電荷秩序状態をしめすことで知られ、数多くの研究が行われている。アクセプター X 層とドナー BEDT-TTF 層が交互に積層した構造をとるが、X は閉殻構造となっているため、絶縁的であり、BEDT-TTF 層が物性を担う。ドナー層内の BEDT-TTF は様々な配列をすることが知られているが、BEDT-TTF がダイマーを形成していない配列をとる場合、BEDT-TTF の HOMO は 3/4 フィリングとなる。すなわち、金属的伝導をしめすと期待される。しかし実際には、強い電子間のクーロン反発によって、あるいはそれにくわえてアニオン層との相互作用のために電荷秩序し

絶縁化する。次元性の低い強相関電子系においては、外場に対する巨大かつ非線形な応答がしばしば観測される。1次元銅酸化物や擬二次元 BEDT-TTF 塩の電荷秩序相においては、いくつかの物質で非線形伝導現象が観測されている [151, 152, 153, 147]。

α 型 BEDT-TTF [bis(ethylene-dithio)tetrathiafulvalene] ヨウ素塩 [以下 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$] も、強誘電相において電流または電圧誘起の非線形伝導現象を示すことで知られている [154, 155, 156, 157, 158]。 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ の強誘電相における結晶の空間群は、 $P1$ である [図 6.2(a)]。本物質では、BEDT-TTF 層が伝導性を担うが、室温の金属相においては、それぞれの BEDT-TTF 分子の価数は +0.5 で均一である [図 6.2(b)]。 $T_{CO} = 135$ K で金属 絶縁体転移を起こし、抵抗率が数桁増大するが、低温相においては BEDT-TTF 層において電荷秩序が形成される [159, 160]。この電荷秩序状態は、電子間の反発エネルギーによるとされている [161]。電荷秩序相においては、電荷数の符号により分子は 2 つのグループに分類される。+0.5 価より高い電荷数を有する分子は、A (+0.82 価)、B (+0.73 価) である。+0.5 価より小さい電荷数を有する分子は、A' (+0.29 価)、C (+0.26 価) である。これらの分子は、 b 軸方向に同程度の電荷数の分子が配列している。さらに、それらの荷電子数の小さい (-A'-C-A') 分子列と、それが大きい (-A-B-A-) 分子列が a 軸方向に積層することで、ストライプパターンを形成している [図 6.2(c)]。強誘電相の空間群が $P1$ であり、A と A' の二量体化が生じるため、 ab 面内に強誘電分極が生じると考えられている。実際、強誘電相においては、フェムト秒レーザー照射による第二次高調波発生やそれを利用した強誘電ドメインの可視化が報告されている [162, 78]。また、2014 年にフェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波の発生も報告されている [79]。

α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ における非線形伝導のメカニズム 電荷秩序相では、電流駆動や電圧駆動の非線形伝導現象を示すことが知られている [163, 157, 164, 155]。しかし、そのメカニズムについては議論がある。低温かつ、負性微分抵抗が観測されない低電流密度 ($10^{10} - 10^{-6}$ A) の条件では、べき乗則に従う $I - V$ 特性が観測されている [157]。電子正孔ペアの熱励起が電流を担うとし、対数的なクーロンポテンシャルの障壁の外部電場による変化によってべき乗則が説明できると提案されている。一方、電流制御の $I - V$ 特性の測定においては、負性微分抵抗が観測される領域において試料電圧が電流に対して振動する現象が観測されている [164]。電荷秩序が水平ストライプであり、その伝播方向である a 軸方向でのみ電圧振動が観測され、振動周波数が電流密度と関連していることから、CDW 系の非線形伝導のアナロジーで電荷秩序のスライディングの可能性が考えられている。一方、同様の IV 特性の測定から、高い電気伝導性を持つ強誘電ドメイン壁の励起が非線形伝導を担うメカニズムを提案した研究もある [165]。電流の応答速度が強誘電ドメイン壁の典型的速度であるミリ秒オーダーであり、誘電測定において電荷秩序相で長波長のプラズモニックモードのほかに短波長の励起モードが観測されていることから [165, 166]、そのモード (強誘電ドメイン壁の励起としている) が非線形伝導を担うとした。

本物質の非線形伝導のメカニズムを明らかにする上では、非線形伝導下での分光・イメージングが有用であると考えられる。実際、非線形伝導下での金属相に特徴的な電子ラマン散乱強度のマッピング結果から、金属的応答の示す領域が不均一に形成さ

れる様子が観測されている [158]。アニオン I $_3$ の振動数に変化は見られなかったことから、金属相とは異なる電流下の非平衡な状態が生成されているとした。一方、非線形伝導下で赤外反射スペクトルを測定した先行研究では、負性微分抵抗が生じるほどの非線形伝導下においても低温相 高温相の相転移に特徴的な変化が観測されなかった [165, 156]¹。

すなわち、非線形伝導のメカニズムについては様々な議論がある。非線形伝導下で電荷秩序がどのような状態にあるかを明らかにすることは、非線形伝導のメカニズム解明のために重要である。実際、Mn 酸化物における電荷秩序相での非線形伝導においては、その電流分布が磁気光学イメージングによって明らかにされ、電流による電荷秩序の融解がそのメカニズムとして有力であることが明らかになった。電気伝導測定と電荷秩序状態の空間分布の同時プローブができれば、非線形伝導下の電子状態を詳細に明らかにできると思われる。 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序相は強誘電的であり、その強誘電性を調べることは電荷秩序状態のよいプローブになると期待される。CO 相における電荷秩序度は、反転対称性をプローブとする実験法によって調べられてきた。低温相での反転対称性の破れは、フェムト秒レーザー照射による第二高調波発生 [78] やテラヘルツ電磁波発生によって確認された [79]。 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ の結晶対称性は、高温相が反転対称性のある空間群 $P\bar{1}$ 、低温相がそれが破れた空間群 $P1$ に属するため、低温相では分極の向きの異なる 2 つの強誘電ドメインが存在し、SHG によって 100 μm レベルの強誘電ドメインの存在が確認されている [162]。しかし、非線形伝導下における強誘電ドメイン構造可視化の報告例はない。

6.2 テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメインの可視化

先行研究では SHG によって強誘電ドメイン構造が可視化された [78]。しかし、SHG の侵入長が短いことから、厚みが 10 μm 以下の試料に対象が限定されると考えられる。一方、テラヘルツ電磁波発生では、テラヘルツ電磁波の侵入長が第二次高調波より長いことから、より厚い結晶に対しても強誘電ドメインを可視化することが可能である。

本実験では、ラスタースキャン法によって point-by-point で発生するテラヘルツ電磁波の振幅の照射場所依存性を測定した。ポンプ光の光路を精度よく移動させることは難しいため、試料の位置をビームに垂直な XY 方向でスキャンした。用いた結晶の厚みは 30 μm である。試料の軸方向は、X 線回折計をもちいた結晶の方位解析を行った試料と本試料の Raman スペクトルの偏光依存性を比較することによって決定した。実験では、室温から 1 分当たり 0.33 K のレートで冷却した。テラヘルツ放射イメージングは、27 K において 100 μW の低励起密度で行った。図 6.1 に、 $E_{\text{opt}} \parallel a$, $E_{\text{THz}} \parallel b$ の偏光配置で (100) 面のテラヘルツ放射イメージングを行った結果を示す。

図 6.1(a) が試料の光学顕微鏡像である。図 6.1(b) には、それぞれの照射位置で発生したテラヘルツ電磁波のピーク値をカラープロットした。図 6.1(c) は、一度結晶の温

¹Ivek らの論文では、「変化はなかった」とだけ書かれていて、そのリファレンスに [26] T. Knoblauch, T. Ivek, D. Schweitzer, and M. Dressel (unpublished). とあるが、2016 年 1 月現在、この論文は出版されていない。本研究で局在した非線形伝導のパスが観測されていることを考慮すると、Ivek らは、非線形伝導下での赤外反射スペクトルの測定を非線形伝導のパスでない位置で行っていた可能性が考えられる。

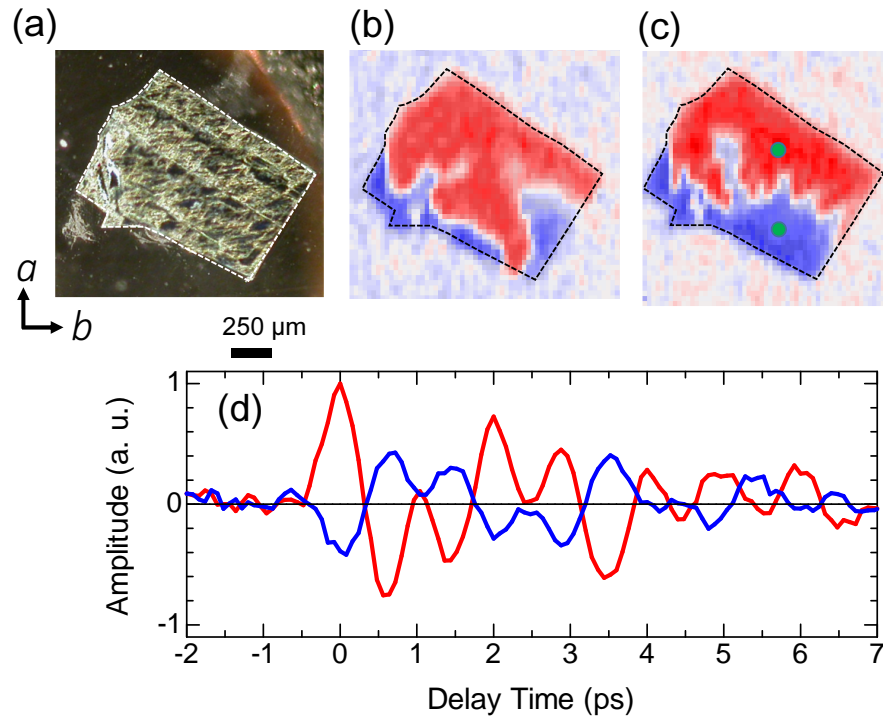


図 6.1 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のテラヘルツ放射イメージング。(a) 光学顕微鏡像。(b) 27 K で測定されたテラヘルツ放射イメージング像。(c) 150 K に温度を上昇させた後に再冷却し、27 K で測定したテラヘルツ放射イメージング像。緑丸がテラヘルツ電磁波の波形を測定した点を示す。

度を 150 K まで上昇させてから再冷却した際のテラヘルツ放射イメージである。再冷却後は、 $-P$ ドメインが広くなり、 $\pm P$ の面積が半々に近づいた。また、右側のドメイン壁はノコギリ状となった。これは、様々な方向のドメイン壁が安定に存在しうること示している。一方、結晶左端のドメイン壁は移動しておらず、クラックなどによってピン止めされていることが示唆される。実際、光学顕微鏡像においてもこの領域に表面に傷が確認できる。

図 6.1(d) は、結晶内の 2 点で測定したテラヘルツ電磁波の時間波形である。波形を測定した点は図 6.1(c) に緑丸で示した。両者はディレイがなく振幅が反転しているので、 $\pm P$ のドメインと考えられる。水素結合型誘起強誘電体における強誘電ドメインの可視化に関する章で述べたように、レーザースポット位置がドメイン壁の直上であるとき、両側のドメインから発生するテラヘルツ電磁波は干渉し、振幅はゼロになる。つまり、両ドメインの間にある振幅がゼロの領域はドメイン壁であると解釈できる。入射光の侵入長が $5 \mu\text{m}$ であるため、表面近傍のドメイン構造を可視化している。ただし、発生したテラヘルツ電磁波の位相の定義には任意性が存在するため、本実験で得られた像における電気分極の方向は相対的なものである。実験室系に対する絶対的な電気分極の向きはこのようなゼロ電場下の実験から知ることは困難である。しかし、外部電場印加に対してどちらの符号の強誘電ドメインが優勢になっていくかを観察することによって、電気分極の絶対的な向きの決定を行うことができる可能性がある。

本物質のドメイン構造の特徴をまとめる。(1) ドメインサイズは数 $100 \mu\text{m}$ 以上であ

る。(2) $\pm P$ ドメインがほぼ半々に近い割合で存在している。(3) head to head (または tail to tail) 強誘電ドメインや、180 度強誘電ドメインが安定に存在している。(4) 初期状態で結晶内に存在するドメイン数は 2-4 程度と少ない。また、ドメインサイズが強誘電体の中では比較的大きい点は、非常にゆっくりとした冷却に起因することが考えられる。

本研究では、さらに非線形伝導下の強誘電ドメインの可視化に挑戦したが、本手法はそのための技術的な利点がある。まず、本手法は発生したテラヘルツ電磁波のピーク位置にディレイステージを固定し、ビーム照射位置をスキャンするだけという極めて簡便な方法であるにもかかわらず、電気分極の大きさと符号を特定できる。

また、試料の厚みに対する頑強性という点からも、非常に優れた特性を有する。非線形伝導パスの可視化としては Raman 散乱を利用したイメージングの先行研究があるが、これは反射配置であるため非線形伝導による変化が結晶の表面に広がっている場合にのみ有効である。干渉を利用した SHG 測定によっても位相を特定できるものの、光学領域の波長の短さから、薄膜を用いるか、厚みをきわめて精密に制御する必要がある。一方で、本手法では 10 μm 程度の厚みのばらつきであれば、発生するテラヘルツ電磁波の位相のずれは微小であり、十分な精度で強誘電ドメインの可視化を行うことができる。また、同じ二次の非線形光学効果に基づく SHG に比べてコヒーレンス長が長くなりやすく、バルクの電気分極を評価しやすい。

6.3 非線形伝導下でのテラヘルツ放射イメージング

6.3.1 実験方法

図 6.2(d) に実験の概念図を示す。本実験で用いた試料のサイズは、 a 軸方向 500 μm 、 b 軸方向 500 μm 、厚み 40 μm である。電極にはカーボンペーストを用いた。電場は b 軸に平行に印加されるようにした。試料はヘリウム冷凍機のコールドヘッドに取り付けた。試料抵抗は、デジタルマルチメーター (製造 Keithley 社, Model2010) によって測定された。試料の b 軸方向の電場がかかるように、伝導性カーボンペースト電極を取り付けた。室温から 0.33 K/min で冷却した。テラヘルツ放射イメージング実験は、温度 30 K で行われた。室温での抵抗は 117 Ω 、30K の低電圧での抵抗は、29 $M\Omega$ である。

ファンクションジェネレーターからの 20Hz の sin 波をトランスによって増幅し、電圧源とした。スイッチング時の過電流を避けるため、試料には直列に保護抵抗を挿入した。印加電圧および試料電圧は、デジタルオシロスコープによって観測した。本実験の回路は、図 6.3 と表すことができる。

試料には、他の試料における実験と同様に、Ti:sapphire モードロックレーザー (中心波長 800 nm, 繰り返し 80 MHz, パルス幅 100 fs) を入射した。発生したテラヘルツ電磁波の電場振幅は、他の物質における実験と同様、低温成長 GaAs 基板上に作製された光伝導スイッチによって測定した。試料位置でのレーザースポット直径は 25 μm である。試料直前のレーザーパワーは 200 μW である。入射・検出偏光ともに b 軸に

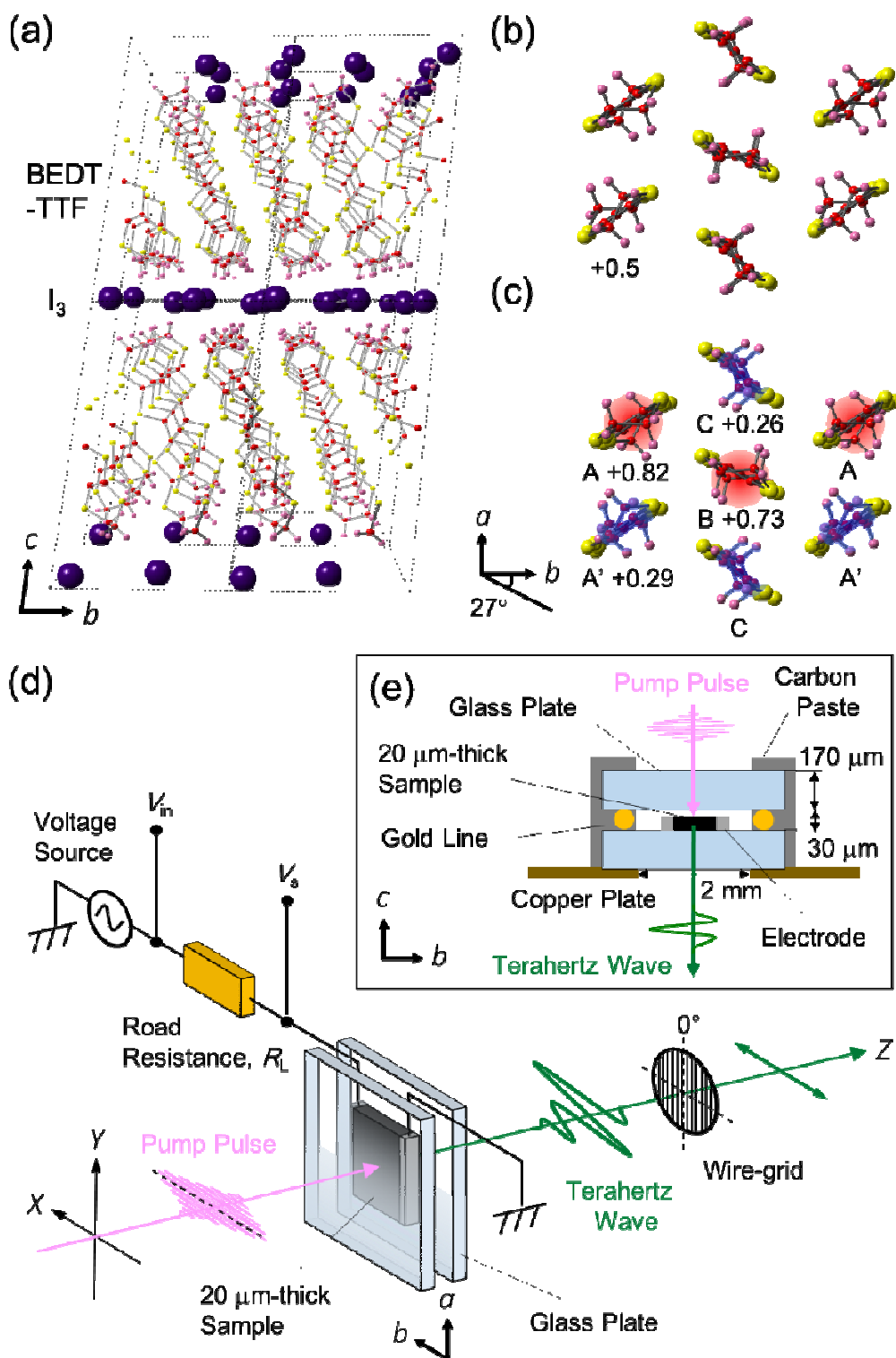


図 6.2 α -(BEDT-TTF)₂I₃ のテラヘルツ電磁波発生の実験配置。(a) 結晶構造。(b) 常誘電相における分子の配列。(c) 電荷秩序相における分子配列。各分子横の数字は、それぞれの分子の荷電数を表す。(d) 非線形伝導下のテラヘルツ放射イメージングの実験配置。(e) 試料部分を拡大した側面図。

平行とした。印加電圧を変化させながら、ラスタースキャン法によるテラヘルツ放射イメージングによって強誘電ドメイン構造をイメージングした。

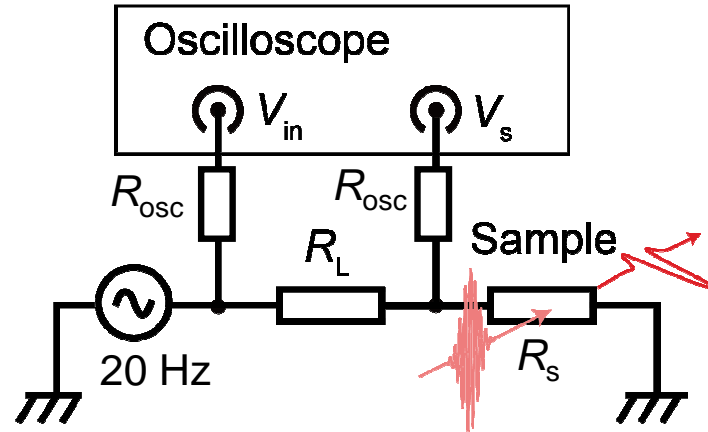


図 6.3 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ の非線形伝導下のテラヘルツ電磁波発生によるイメージング実験における回路図。

6.3.2 非線形伝導下での強誘電ドメイン可視化の実験結果

図 6.4(c) は、電圧印加前の初期状態で測定したテラヘルツ放射イメージング像である。本実験では、表面から入射光の侵入長 ($\sim 5 \mu\text{m}$) 程度の深さまでの強誘電ドメイン構造を可視化している。初期状態において、試料はシングルドメイン状態となっていた。

図 6.1 に他の試料におけるテラヘルツ放射イメージング像においては面内での発生するテラヘルツ電磁波の振幅の反転が観測されており、強誘電ドメインが可視化されていると考えられる。また、相転移における対称性変化の議論から、低温相の電気光学定数はすべて分極由来であり、電気分極由来でない電気光学定数による非線形光学効果はない。

電極をつけていないものを含めて複数の試料でイメージングを測定したところ、本物質は 0.3 K/min 程度の冷却スピードにおいては、ほぼシングルドメイン状態をとった。このように大きな分極ドメインの形成は、誘電率の異方性や試料の形状と関連していることが考えられる。 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ は、誘電率の異方性が大きいことが知られている。面内と面直の直流誘電率の比は 1000 にもなると報告されている [157]。さらに、本物質の単結晶は薄片状の試料形状であるため、上記の誘電特性は depolarization エネルギーを減少させる。強誘電分極は電荷秩序が形成されている ab 面内に存在していると考えられ、結晶の各方向の長さとの関係性を記述する強誘電体の Kittel 則 [167] によると、このような結晶構造では単ドメイン構造が安定となっている。さらに、本実験での試料が外部回路によってショートされていることにより、表面電荷が補償され、シングルドメイン状態が安定化されていると考えられる。

図 6.4(a) は、保護抵抗 $R_L = 51.8 \text{ k}\Omega$ で観測された入力電圧 V_{in} 、試料電圧 V_{sample} の時間波形である。保護抵抗に比べ試料の抵抗値 ($29 \text{ M}\Omega$) が非常に大きいため、電圧はほぼすべて試料に印加されている ($V_{sample} \approx V_{in}$)。入力電圧を上昇させていった結果、入力電圧の最大値 $V_{max} \sim 50 \text{ V}$ において試料電圧が大きく変化した [図 6.4(a3)]。回路に流れる電流値が大きく、電圧の増幅に用いたトランスの抵抗値が大きくなったために、スイッチング直後で $V_{max} = 48.2 \text{ V}$ となった。電圧波形のピーク近傍では試料の抵抗は小さいと考えれるが、 V_{in} が 20 V 以下となると V_{sample} が V_{in} に近くなった。すなわち、試料の抵抗値がある程度スイッチング前の値に近くなったと考えられる。 V_{max} をさらに上昇させた結果、試料にかかる電圧の割合 (試料抵抗と対応) が減少した。 V_{in} が小さくなる時間領域では V_{sample} が増加した。試料抵抗が上昇したためであると考えられる。

図 6.4(c) には、交流電場下で測定したテラヘルツ放射イメージング像を示す。図 6.4(d, e) に示すように、スレッシュOLD電圧以下では初期状態からの変化は観測されなかった。一方、スレッシュOLD電圧以上では、電極間にテラヘルツ電磁波の振幅がゼロになる領域が観測された [図 6.4(f-o)]。その領域は片側の電極からフィラメント状に形成されている。このような電極間のフィラメント状の領域は、Raman 散乱イメージングの先行研究においても観測されている [158]。電圧の増加とともに、フィラメント状の領域は拡大した。しかし、最大電圧 $V_{max} = 393.4 \text{ V}$ においても試料の約 8 割の領域において強誘電ドメインが観測された。また、印加電圧を 0 V とすると、試料は初期状態のドメイン構造を回復した。すなわち、電場印加による試料の損傷は無視できる。

非線形伝導のパスの ab 面での角度は、電荷秩序と対応していると考えられる。BEDT-TTF 分子間のトランスファー積分が大きい方向は、 b 軸から 27 度である [80]。一方、非線形伝導下で強誘電ドメインが消失した領域は、 b 軸から 40 度であった。分子間の移動積分が大きい方向に電流が流れやすいことを示唆する。

後に述べるようにこの領域が非線形伝導のパスであると考えられるが、スレッシュOLD電圧近傍では伝導パスが電極間でつながっていないように見える。これは、本実験で強誘電ドメインが可視化されている深さが表面から $\sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、結晶の厚み $30 \text{ }\mu\text{m}$ より短いためであると考えられる非線形伝導のパスが結晶の裏面にある場合、本可視化手法では観測されない。

図 6.5 に、保護抵抗 $R_L = 25.0 \text{ k}\Omega$ の下で観測されたテラヘルツ放射イメージングの結果を示す。図 6.5(a2) に示すように、 $V_{max} = 47.1 \text{ V}$ で低抵抗状態へのスイッチングが観測された。 $V_{max} = 47.1 \text{ V}$ では、電極間に強誘電分極の消失した領域が観測された。その位置は、 $R_L = 51.8 \text{ k}\Omega$ での観測結果と同じであった。電圧値上昇に伴いこの領域が拡大したものの、 $V_{max} = 310.9 \text{ V}$ で非常に異なるドメイン構造が観測された。 $V_{max} = 310.9 \text{ V}$ では試料下部に広がっているが、印加電圧をさら上昇させると試料上部にも広がった。ただし、最大印加電圧を $V_{max} = 306.2 \text{ V}$ とするとスイッチング直後に観測された消失領域が拡大したような像となった。このように様々な領域に分極が消失した領域が観測されたことは、非線形伝導下で複数の安定状態が存在することを示唆する。また、 $V_{max} = 0 \text{ V}$ としたイメージング像では全域で強誘電ドメインが復元されており、試料のダメージは無視できる。

次に、保護抵抗値 $R_L = 12.5 \text{ k}\Omega$ での結果について述べる。保護抵抗値を小さくする

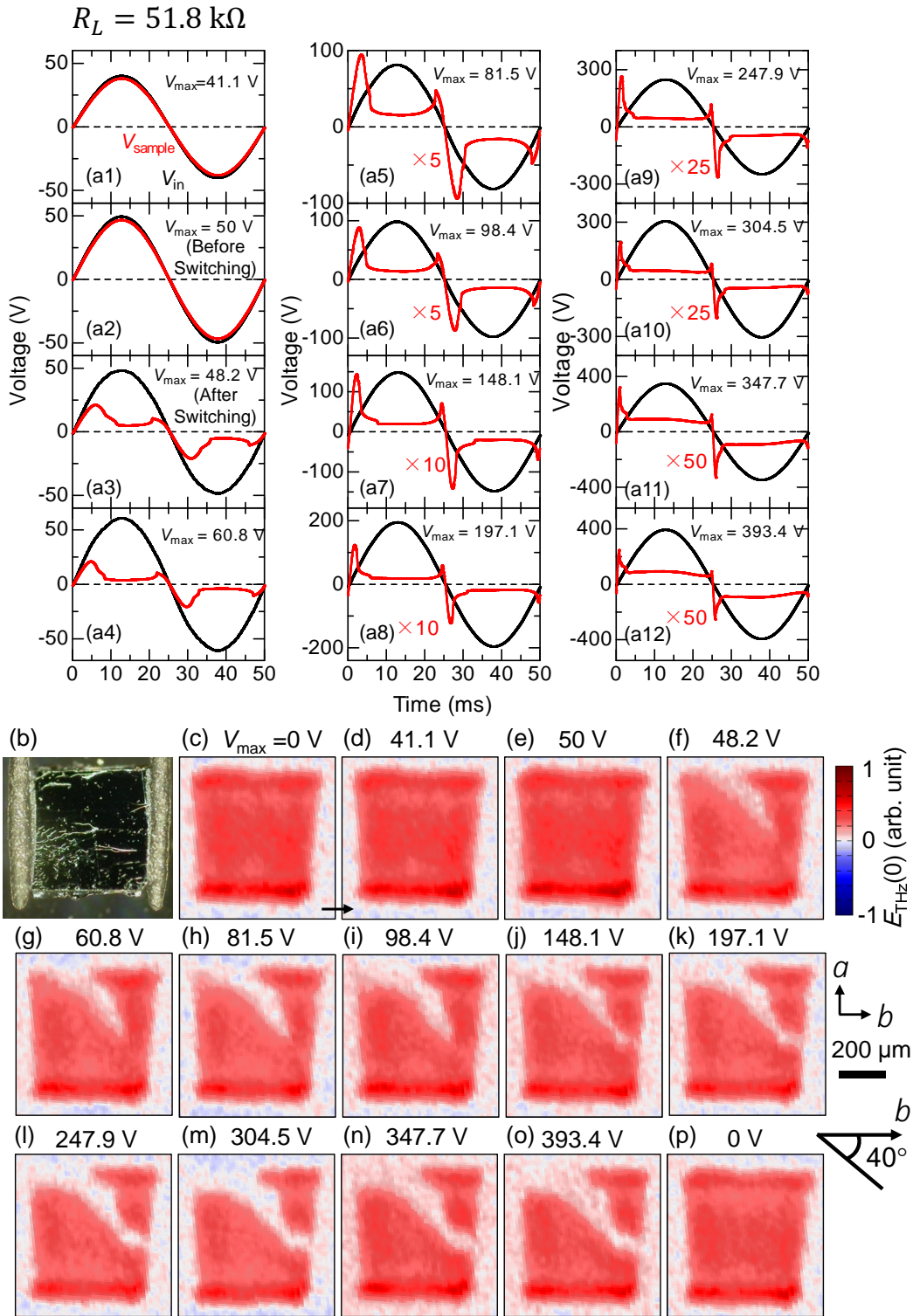


図 6.4 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ の非線形伝導下のテラヘルツ放射イメージング。保護抵抗値は、 $R_L = 51.8 \text{ k}\Omega$ である。(a) 各最大電圧値で測定された電源電圧・試料電圧波形。(b) 試料の光学顕微鏡像。(c)-(p) 各 V_{\max} 下で測定されたテラヘルツ放射イメージング像。

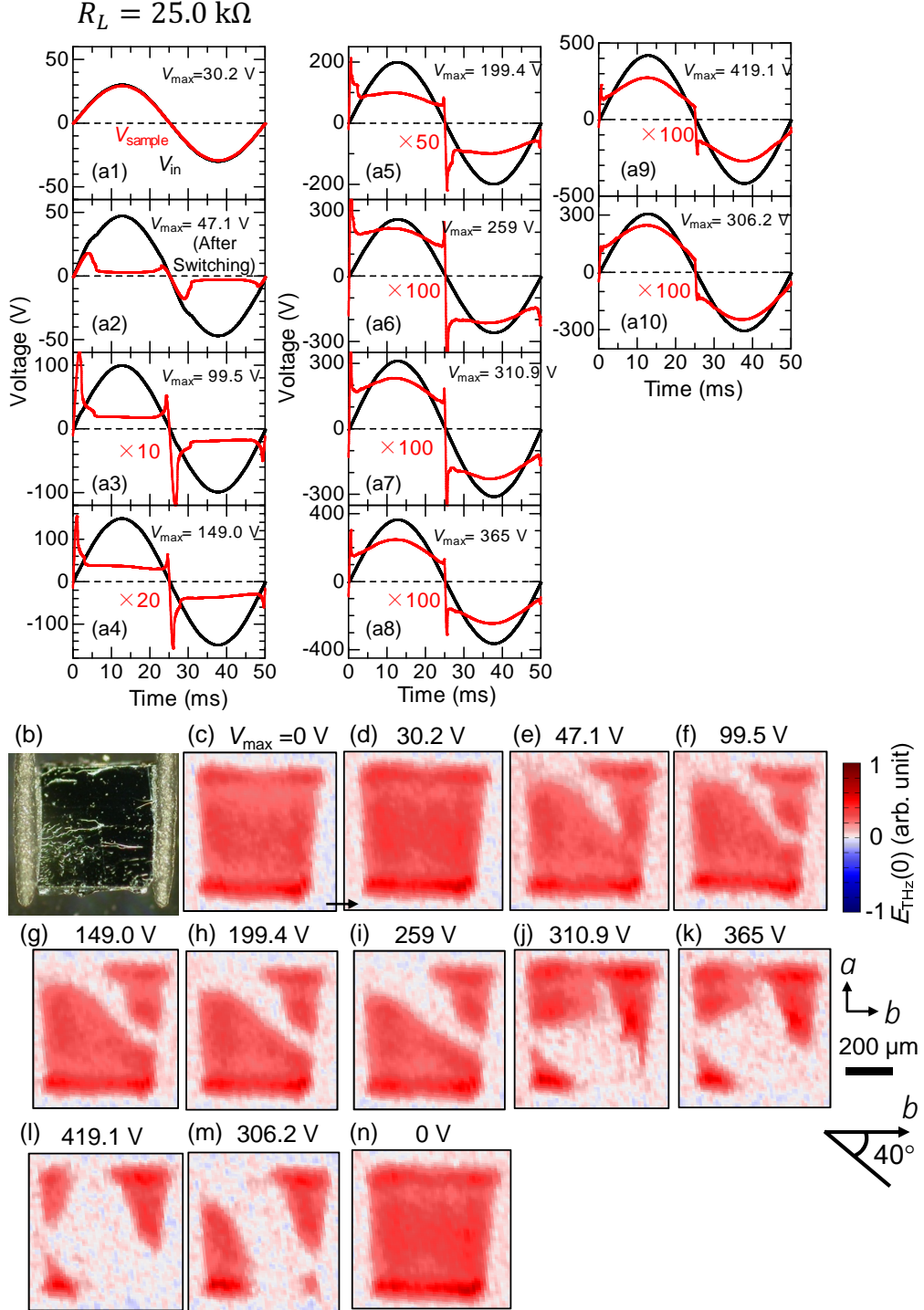


図 6.5 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の非線形伝導下のテラヘルツ放射イメージング。保護抵抗値は、 $R_L = 25.0 \text{ k}\Omega$ である。(a) 各最大電圧値で測定された電源電圧・試料電圧波形。(b) 試料の光学顕微鏡像。(c)-(n) 各 V_{\max} 下で測定されたテラヘルツ放射イメージング像。

と、スイッチング後に試料に印加される電圧の割合が大きくなるため、より高電圧・電流密度領域の非線形伝導パスを観測できる。図 6.7(a) に、 V_{in} 、 V_{sample} の時間波形を示す。保護抵抗値が低いため、 $V_{max} = 30.4$ V において低抵抗状態へのスイッチングが観測された。入力最大電圧を上昇させると、 V_{in} が 0V に近づいたときに観測されていた V_{sample} のピーク構造が見られなくなった。これは、試料が低抵抗状態を保っているためであると考えられる。

図 6.7(c-f) は、各印加電圧下で観測されたテラヘルツ放射イメージング像である。電圧の増加とともに、フィラメント状の領域は拡大した。最大電圧においては、ほぼ全域でテラヘルツ電磁波の振幅がゼロになった。すなわち、全域で強誘電ドメインが消失した。

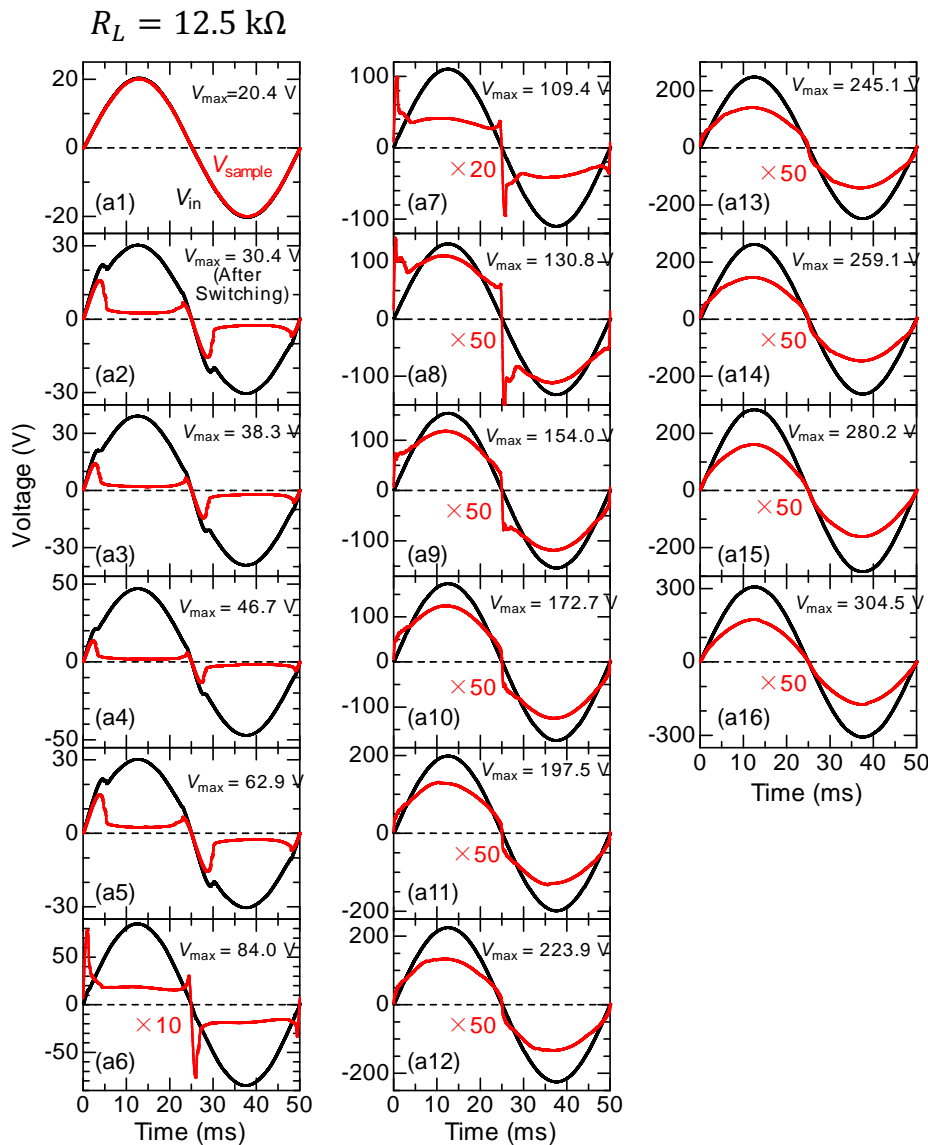


図 6.6 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ の、保護抵抗値 $R_L = 12.5$ k Ω の下での非線形伝導特性。(a) 各最大電圧値で測定された電源電圧・試料電圧波形。次項に各 V_{max} 下で観測されたテラヘルツ放射イメージング像を示す。

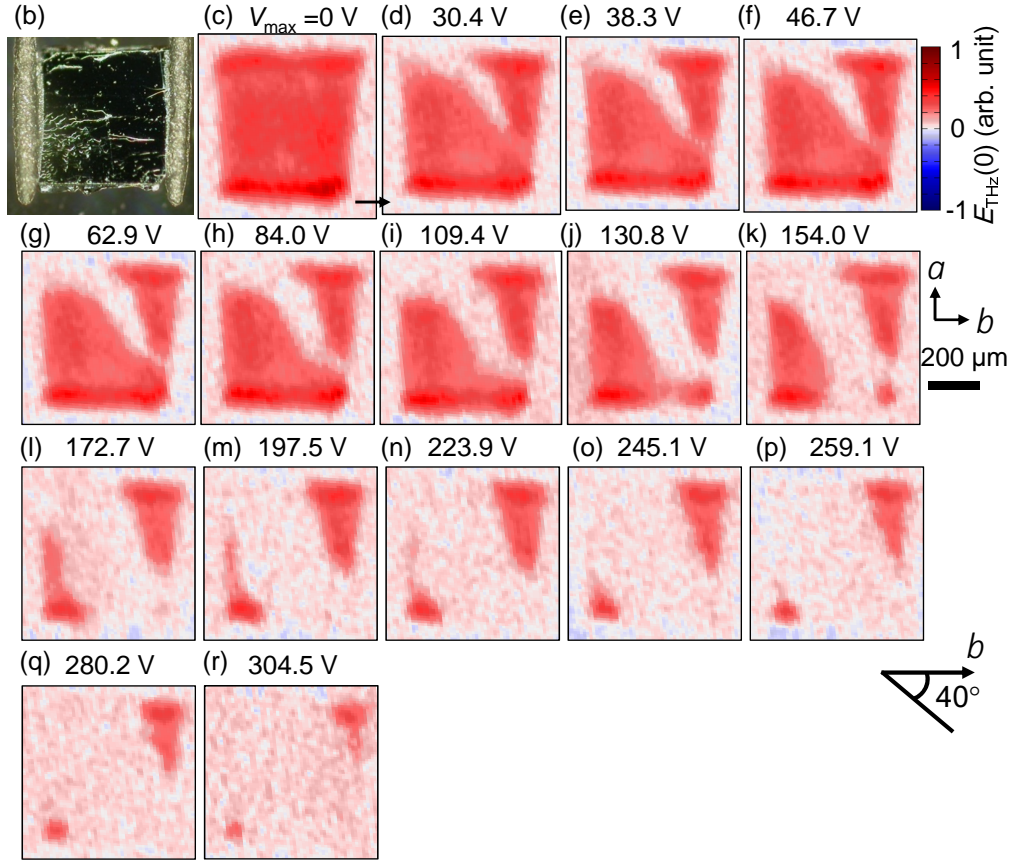


図 6.7 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の非線形伝導下のテラヘルツ放射イメージング。保護抵抗値は、 $R_L = 12.5 \text{ k}\Omega$ である。(b) 試料の光学顕微鏡像。(c)-(r) 各 V_{\max} 下で測定されたテラヘルツ放射イメージング像。

6.3.3 回路特性

試料抵抗の時間変化を詳しく見るため、印加電圧と試料電圧の波形から試料抵抗の時間発展を計算したものが図 6.8 である。本実験の回路は、図 6.3 のように表すことができる。試料の抵抗を R_{sample} 、回路の寄生容量を C として、

$$R_{\text{sample}} = \left[\frac{1}{R_L} \left(\frac{V_{\text{in}}}{V_{\text{sample}}} - 1 \right) - \frac{1}{R_{\text{osc}}} \right]^{-1} - \frac{1}{i\omega C} \quad (6.1)$$

となる。ここでは、試料の容量成分を無視して ($C = 0$) 抵抗値を計算した。さらに、オシロスコープの入力抵抗 $R_{\text{osc}} = 1 \text{ M}\Omega$ を補正した。

保護抵抗値 $1 \text{ M}\Omega$ での入力電圧が小さい (1 V) であるときには、試料の抵抗値は低電流極限の値 ($29 \text{ M}\Omega$) とよく一致する。スレッシュホールド電圧直前の $V_{\max} = 49.3 \text{ V}$ で試料抵抗がやや低下している現象は、非線形伝導が生じない低電流領域での非線形伝導現象 [157] であると考えられる。入力電圧の値が小さくなる $t = 0, 25, 50 \text{ ms}$ 近傍で値

が発散しているが、これは寄生容量に起因する試料電圧波形と印加電圧波形の時間軸上のズレによると考えられる。

スイッチング後の波形で印加電圧が小さくなる 0 や 25ms 付近で試料抵抗が高抵抗状態に戻りきっていない原因は、この物質の非線形伝導が ms オーダーの応答速度を持っているためであると考えられる [165, 156]。 $V_{\max} = 60.8$ V での抵抗変化は、波形の範囲内で 2 桁にわたっており、電荷秩序状態が ms オーダーで大きく変化していることが示唆される。

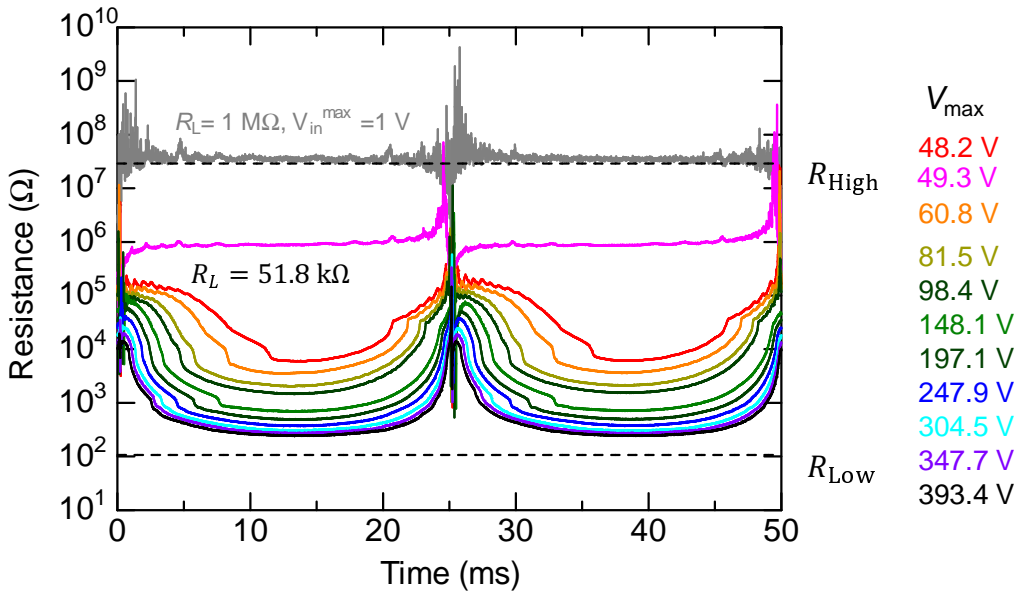


図 6.8 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ の非線形伝導の t - R 特性。電源電圧・試料電圧波形から、試料抵抗の時間変化を計算したものである。保護抵抗値は、 $R_L = 51.8$ k Ω 。低温相での抵抗値を R_{High} 、高温相での抵抗値を R_{Low} で示した。

6.3.4 非線形伝導パスの抵抗値の評価

テラヘルツ放射の振幅がゼロになった領域の電気伝導度を評価する。そのために、低抵抗領域と高抵抗領域の並列回路モデルを仮定し、試料の抵抗値を計算する。低抵抗領域の幅の割合 F は、テラヘルツ放射像の 0 V の像からの減少割合とする。図 6.9(a) に、それぞれの保護抵抗値での F の入力電圧依存性を示す。高抵抗領域の抵抗値を低電流極限での値 $R_{30\text{K}} = 29$ M Ω 、低抵抗領域の抵抗値は室温での抵抗値 $R_{295\text{K}} = 117$ Ω とする。スイッチング後の試料の抵抗値は、次のように表される。

$$\frac{1}{R(f)} = \frac{f}{R_{295\text{K}}} + \frac{1-f}{R_{30\text{K}}} \quad (6.2)$$

の式で抵抗値をシミュレーションした結果が図 6.9 の点である。このモデル計算は、実際の電圧の時間変化から計算された $t = 11 \sim 12$ ms での平均抵抗値とよく一致する。

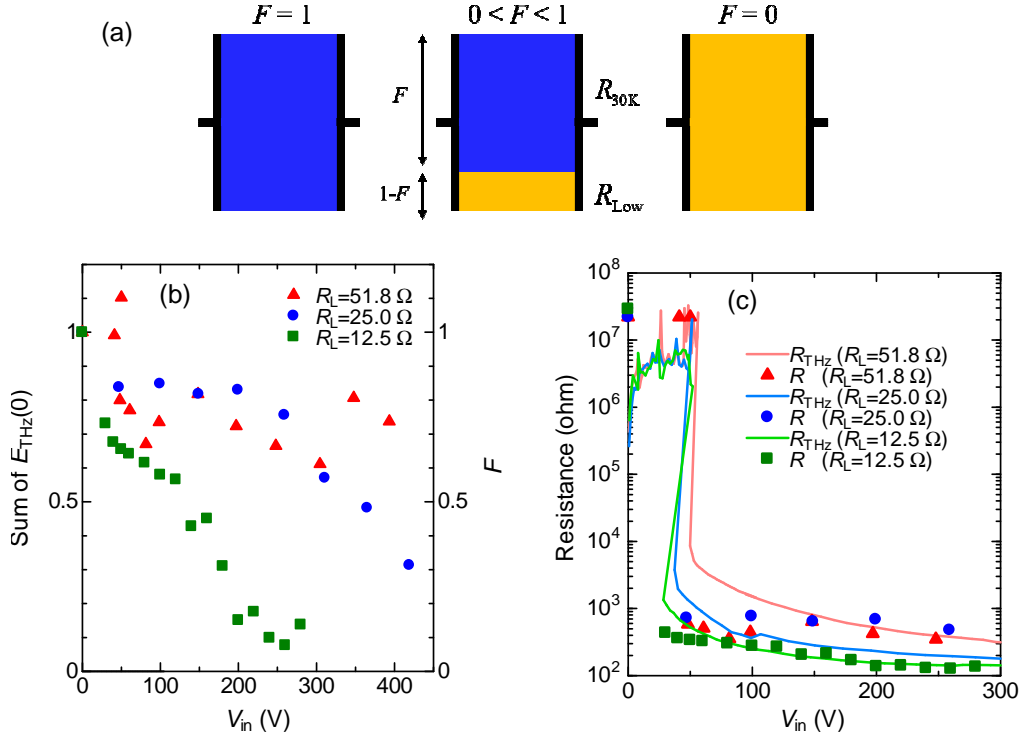


図 6.9 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の非線形伝導下のテラヘルツ放射イメージングから推定される抵抗値と実測値の比較。(a) 並列回路モデルの概念図。(b) それぞれの像のテラヘルツ放射振幅の総和の印加電圧依存性。(c) 並列回路モデルから推定される抵抗値。点は並列回路モデルによる抵抗の推定値、実線は電圧波形から計算された抵抗値 (11 ms < t < 12 ms での平均値)。

スイッチング直後の 100V 以下でのモデルのズレは、このモデルが伝導パスの太さが一様であると仮定していることに起因すると考えられる。実際、スイッチング直後のテラヘルツ放射イメージング像では、試料の右側の領域で THz 振幅が減少した領域は細くなっていた。

また、負性微分抵抗が、片側の電極からの伝導的領域の成長に起因するということも、100 V 以下でのモデルと実験値のズレの理由として考えられる。片側の電極からの伝導的領域の成長は非線形伝導下の Raman 散乱のイメージングにおいても観測されている [158]。そのときには、まだ絶縁的領域と直列回路を形成しているため、抵抗値はほぼ絶縁的領域が残されている領域の長さによって決まっている。伝導領域の「のび」はそのまま抵抗の減少に直結する。すなわち、抵抗が桁で変化するような負性微分抵抗が見られるはずである。一方で、一度伝導的領域が電極間で導通すると、今度は並列回路的となり、伝導領域の拡大はそのほど抵抗に影響しなくなる。幅が 2 倍に拡大しても、抵抗値は 1/2 になるだけである。その意味で、並列回路モデルは実際の巨大な負性微分抵抗ではなく、スイッチング後のなだらかな負性微分抵抗に対応すると考えられる。

並列回路モデルとのよい一致は、テラヘルツ電磁波の発生が弱くなった部分が伝導

パスであることを示している。伝導パスは、金属相に近い抵抗値となっている。すなわち、 α -(BEDT - TTF)₂I₃ における非線形伝導の伝導領域においては、反転対称性を回復した、金属相と同等の高い伝導性を持つ電子状態が実現している。Raman 散乱の先行研究では I₃ のモードに変化がみられなかったことを考慮すると、この電子状態は電流下でのみ生じる非平衡状態であることが示唆される。なお、Ivek らが非線形伝導下で赤外スペクトルに変化を観測できなかった理由は現時点では不明である。ひとつ可能性を挙げるとすれば、非線形伝導のパスが深さ方向や面内の方向でプローブとなる赤外光の照射位置からずれてしまっていたことが考えられる。

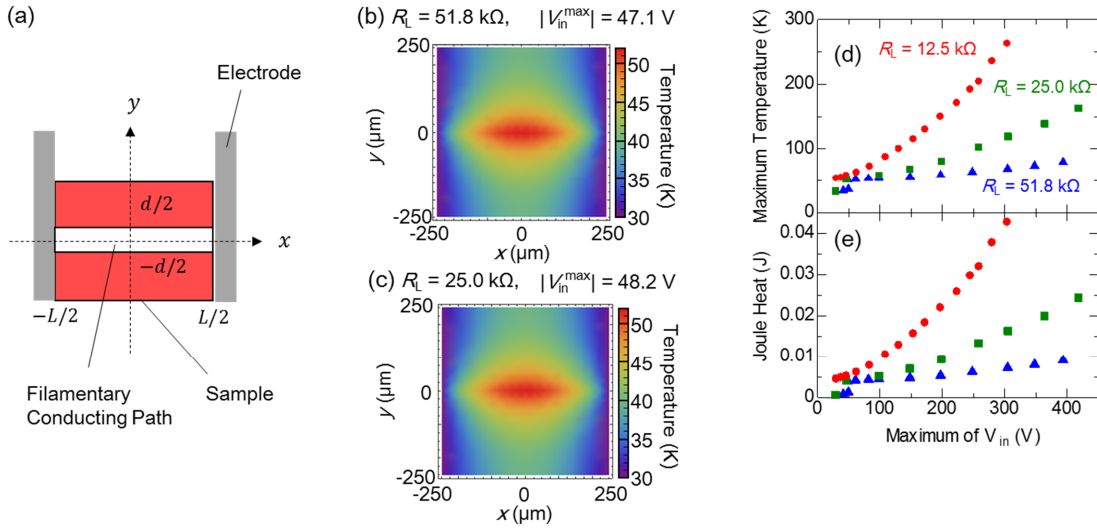


図 6.10 α -(BEDT - TTF)₂I₃ の非線形伝導下のジュール加熱効果のシミュレーション。(a) モデルの概念図。(b) $R_L = 51.8 \text{ k}\Omega$, $|V_{in}^{\max}| = 47.1 \text{ V}$ での試料内の温度分布のシミュレーション結果。(c) $R_L = 25.0 \text{ k}\Omega$, $|V_{in}^{\max}| = 48.2 \text{ V}$ での結果。(d) 試料内の最大温度の $|V_{in}^{\max}|$ 依存性。(e) 電圧波形から計算されるジュール熱の $|V_{in}^{\max}|$ 依存性。

6.3.5 ジュール熱の効果の評価

本節では、本物質の非線形伝導現象におけるジュール加熱の効果を定量的に評価した結果について述べ、ジュール加熱はあるものの、本物質の非線形伝導のメカニズムではないことを示す。

ジュール熱による自己加熱によってみかけの非線形伝導が生じることがある。実際、非線形伝導でジュール加熱が重要な役割を果たし、不均一な電流分布も実現しうることが Mn 酸化物で報告されている [168]。今回の実験では、電極が熱浴としての役割を果たしている。 $R_L = 12.5 \text{ k}\Omega$, $V_{in*} = 30 \text{ V}$ での平均発熱量 $Q_0 = 4.3 \times 10^{-3} \text{ W}$ を伝導パスが観測された領域で発生させるとして熱流の分布から試料の温度分布を計算する。

物質における熱伝導方程式は、

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla \cdot (\nabla T) + j \cdot E \quad (6.3)$$

である。ここで、 C は熱容量、 T は温度、 κ は熱伝導率、 j は電流密度、 E は電場である。ここでは、非線形伝導下で観測されたテラヘルツ放射イメージング像の結果を考慮し、図 6.10 に示すように、幅 d の領域で電流があり、そのほかの領域では $j = 0$ として計算する。 x 軸方向の結晶の長さ（電極間距離）を L 、 y 軸方向の結晶の長さ（電極との接触距離）を w として計算する。試料で発生するジュール熱 $P_s(t)$ は、 $P_s(t) = V_s(V_{in} - V_s)/R_L$ で求められる。ここでは、時間的に平均化されたジュール熱 Q_0 を考える。 Q_0 は、 $Q_0 = \frac{1}{t_{in}} \int_0^{t_{in}} P_s dt$ で与えられる。実験では 20 Hz の周期で電圧を印加したため、 $t_{in} = 25$ ms である。定常状態であるため、 $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ である。この条件の下で、式 (6.3) は $x - y$ 平面内で、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y)}{\partial y^2} &= -\frac{Q_0}{\kappa t L d} & \left(-\frac{d}{2} \leq y \leq \frac{d}{2}\right) \\ \frac{\partial^2 T(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y)}{\partial y^2} &= 0 & \left(y < -\frac{d}{2}, \frac{d}{2} < y\right) \end{aligned} \quad (6.4)$$

となる。本実験の条件に対応する境界条件は、

$$\begin{aligned} T(\pm \frac{L}{2}, y) &= T_0, \\ \frac{\partial T(x, y = \pm \frac{w}{2})}{\partial y} &= 0 \end{aligned} \quad (6.5)$$

である。この境界条件は、試料と電極の間の接触熱抵抗を 0 と仮定している。本物質の熱伝導率は、 $0.65 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ （範囲は 50-300 K）である [159]。この値を低温域に外挿し、実験での温度 30 K において成り立っているとする。

非線形伝導下のテラヘルツ放射イメージングの結果と対応させるため、非線形伝導パスの太さ $d = 50 \text{ } \mu\text{m}$ とする。同様に、 $L = w = 500 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $T_0 = 30 \text{ K}$ とする。式 (6.4) から数値計算によって求めた、スレッシュホールド電圧直上での試料内での温度分布を図 6.10(b),(c) に示す。(b) は $R_L = 51.8 \text{ k}\Omega$ 、 $V_{in}^{\max} = 48.2 \text{ V}$ 、(c) は $R_L = 25.0 \text{ k}\Omega$ 、 $V_{in}^{\max} = 47.1 \text{ V}$ での計算結果である。試料内で温度が最大となる位置は、いずれの入力電圧・保護抵抗値においても試料の中心位置 $(x, y) = (0, 0)$ であった。ジュール加熱による中心部での温度上昇を ΔT_{Joule} とすると、(b) の実験条件では $T_{\max} = T_0 + \Delta T_{\text{Joule}} = 52.5 \text{ K}$ であり、(c) の条件では $T_{\max} = T_0 + \Delta T_{\text{Joule}} = 51.9 \text{ K}$ であった。図 6.10(d) に T_{\max} 、(e) に Q_0 の V_{in}^{\max} 依存性を示す。いずれの保護抵抗値においても、非線形伝導のスレッシュホールド電圧 $V_{in}^{\max} \sim 47 \text{ V}$ において T_{\max} が急激に変化したが、 T_{\max} は 50 K 程度であり、転移温度 $T_{\text{CO}} = 135 \text{ K}$ を超えていない。すなわち、テラヘルツ放射イメージングで観測されたテラヘルツ放射を示さない領域は転移温度を超えていない。 $R_L = 25.0 \text{ k}\Omega$ の $V_{in}^{\max} = 350 \text{ V}$ 以上、 $R_L = 12.5 \text{ k}\Omega$ の $V_{in}^{\max} = 200 \text{ V}$ 以上では $T_{\max} > T_{\text{CO}}$ である。実際、テラヘルツ放射イメージング像において、広い領域で強誘電ドメインの消失が観測された。

さらに、非線形伝導下のテラヘルツ放射イメージング像の V_{in}^{\max} 依存性は、ジュール加熱だけでは説明することができない。本物質における非線形伝導がジュール加熱の効果によってのみ起こっていると仮定すると、 $R_L = 51.8 \text{ k}\Omega$ における $V_{in}^{\max} = 48.2 \text{ V}$ で試料の一部が T_{CO} 以上に加熱されていることになる。最大温度 $T_{\max} > T_{\text{CO}}$ であり、

温度変化 ΔT は、

$$\Delta T = T_{\max} - T_0 > T_{\text{Co}} - T_0 = 105\text{K} \quad (6.6)$$

となる。このとき、 $Q_0 = 4.02 \text{ mW}$ である。 $V_{\text{in}}^{\max} = 419.1 \text{ V}$ においては $Q_0 = 24.22 \text{ mW}$ であるため、 Q_0 は 6.02 倍となる。図 6.10(d) に示すように、低抵抗状態におけるジュール加熱による温度上昇は、ほぼ入力電圧に比例する。つまり、 $V_{\text{in}}^{\max} = 419.1 \text{ V}$ における最大温度 T_{\max} は、 $T_{\max} \sim 30 + 6.02\Delta T = 662 \text{ K}$ となる。このように非常に高温となった場合、結晶は損傷すると考えられる。しかし、 $V_{\text{in}}^{\max} = 419.1 \text{ V}$ でも非常に広い範囲でテラヘルツ電磁波の発生が観測され、ゼロ電場に戻した像ではほぼ初期状態に回復した。すなわち、観測されたテラヘルツ放射イメージング像の変化は、ジュール加熱による局所的な温度上昇では説明することはできない。

接触熱抵抗の効果 ここまでの計算では接触熱抵抗をゼロと仮定した。ここでは、接触熱抵抗による試料の様な温度上昇を考える。上記の計算では接触熱抵抗をゼロと仮定したが、ジュール熱の効果を定量的に評価するためには、電極と試料の接触熱抵抗の効果を考慮しなければならない。試料は、片側の端から $H = 60 \text{ }\mu\text{m}$ 、両面がカーボンペーストで覆われている。すなわち、試料とカーボンペーストの接触面積 A は、 $A = (d + 2w)H = 3.12 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ である。温度が y 方向で一様であるとして、試料表面と電極の温度差 $\Delta T_{\text{contact}}$ を求めると、熱が両側の電極に放射されることを考慮すると、

$$\Delta T_{\text{contact}} = \frac{Q_0}{2Ah_c} \quad (6.7)$$

となる。ここで、 h_c は接触熱抵抗である。 h_c の典型的な値は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{ W/m}^2\text{K}$ であるといわれている [169]。これより $\Delta T_{\text{contact}}$ を計算すると、 $V_{\text{in}}^{\max} = 48.2 \text{ V}$ ($Q_0 = 24.22 \text{ mW}$) においては、最大の温度上昇となる $h_c = 1 \times 10^3 \text{ W/m}^2\text{K}$ の条件の下で、 $\Delta T_{\text{contact}} = 64.4 \text{ K}$ 、最小の温度上昇となる $h_c = 1 \times 10^6 \text{ W/m}^2\text{K}$ の条件の下で、 $\Delta T_{\text{contact}} = 0.644 \text{ K}$ である。また、試料に接触している金線の熱抵抗も考慮するべきである。実験で用いた金線の直径は $2r_{\text{Au}} = 50 \text{ }\mu\text{m}$ である。30 K での金の熱抵抗率は、 $\kappa_{\text{Au}} = 4 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ である [170]。本実験においてカーボンペーストをガラス板に接触させた部分までの金線の長さは $L = 200 \text{ }\mu\text{m}$ であるので、金線での温度勾配 ΔT_{Au} は、

$$\Delta T_{\text{Au}} = \frac{Q_0 L}{2\pi r_{\text{Au}}^2 \kappa_{\text{Au}}} \quad (6.8)$$

より、 $\Delta T_{\text{Au}} = 0.5 \text{ K}$ となる。この値は非常に小さい。また、金線の周りにカーボンペーストを塗り、それぞれの電極の接触面積が $S_{\text{glass}} = 1 \text{ mm}^2$ 程度になるようにした。厚み $d = 170 \text{ }\mu\text{m}$ のガラス板は、銅板にカーボンペーストで固定されている。ガラス板内での温度勾配を円柱モデルに基づいて計算すると、

$$\Delta T_{\text{glass}} = \frac{Q_0}{2S_{\text{glass}}\kappa_{\text{glass}}} \quad (6.9)$$

より、 $\Delta T_{\text{glass}} = 0.7 \text{ K}$ となる。ここで、ガラスの熱伝導度 $\kappa_{\text{glass}} = 0.05 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ である [171]。つまり、金線とガラス板に生じる熱勾配は、1 K 程度である。以上を総合すると、試料内の最大温度は、接触熱抵抗が最大である条件の下でも、

$$T_{\max} = T_0 + \Delta T_{\text{Joule}} + \Delta T_{\text{contact}} + \Delta T_{\text{Au}} + \Delta T_{\text{glass}} = 118 \text{ K} \quad (6.10)$$

にしかない。また、接触熱抵抗をゼロとすると、 $T_{\max} = 53.7 \text{ K}$ である。いずれの条件においても最大温度ですら転移点を越えておらず、ジュール加熱だけでは本物質における非線形伝導を説明することはできない。

実験的に温度上昇を評価する手法 本研究では、ジュール加熱の効果のシミュレーションに基づいて温度上昇を評価した。しかし、本手法はこのようなシミュレーションではなく、実験的に温度を評価できる可能性がある。その手法としては、(1) 反射率や透過率の同時測定、(2) 各点から発生するテラヘルツ電磁波のスペクトルの線幅の評価、があげられる。

(1) 本物質は、透過率や反射率に温度依存性がある。テラヘルツ電磁波発生によるイメージングと同時に測定することにより、試料の温度上昇をモニターできる可能性がある。ただし、非線形伝導下で反射率や透過率がどのように変化するかは未知である。これらの変化量から非定常状態での温度を評価することには課題がある。

(2) 本物質から発生するテラヘルツ電磁波は 33 cm^{-1} の振動モードに共鳴した狭帯域なスペクトルとなっている。図 4.58(c) に示した発生するテラヘルツ電磁波のパワースペクトルの温度依存性が示すように、本物質から発生するテラヘルツ電磁波のスペクトルのピークの線幅には温度依存性がある。観測した時間領域の短さによってスペクトルの分解能が低い、 33 cm^{-1} のピークは高温ほどブロード化していることが示唆される。本研究では各点から発生するテラヘルツ電磁波の振幅をマッピングしたが、THz 電場波形を測定することも容易である。より長い時間スケールで波形を測定し 33 cm^{-1} のピークの線幅の温度依存性を評価しておき、非線形伝導下で各点で発生するテラヘルツ電磁波のスペクトルをこれと比較することにより、照射位置での温度を評価できると考えられる。

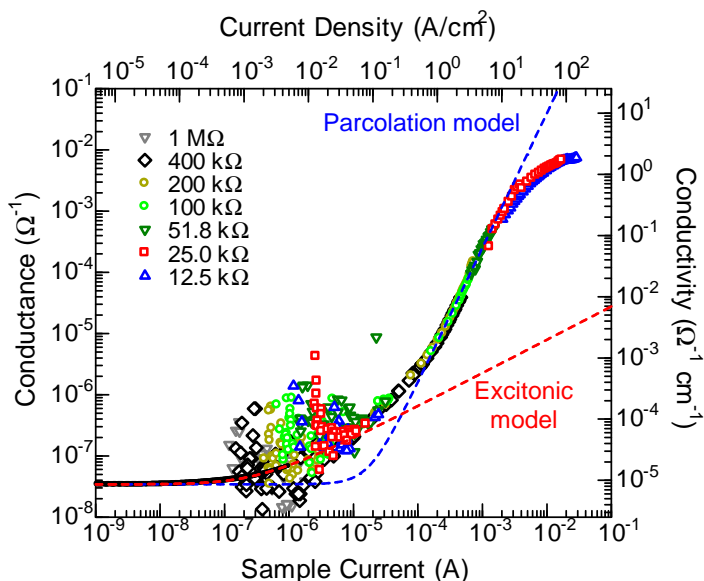


図 6.11 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の非線形伝導の σ - I 特性。赤点線は励起子モデル。青点線はパーコレーションモデルによるフィッティングである。

6.4 非線形伝導のモデルについての考察

本節では、観測された電流電圧特性を様々なモデルと比較し、本物質の非線形伝導の機構について議論する。図 6.12 に、様々な保護抵抗値での I - V 特性を示す。DC 測定の結果は、電流制御 ($I < 10^{-6}$ A) の実験から得られたものである。それぞれの保護抵抗値での電流値は、電圧波形から $t = 12$ ms での値を抽出した。

α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ などの BEDT-TTF 系二次元有機導体の低温・低電流域での非線形伝導については、二次元クーロンポテンシャル中での電子正孔対の熱励起に基づくモデルが提案されている [157, 172, 173, 174]。このモデルでは、オーミックな伝導に加えて、電場によるクーロンポテンシャルの変化に起因する非線形伝導の項が現れる。すなわち、伝導度 $\sigma(T, E)$ は、

$$\sigma(T, E) = \sigma_0 + \sigma_1 (ea/U_0)^{U_0/2k_B T} E^{U_0/2k_B T} \quad (6.11)$$

となる [157]。ここで、 σ_0 は低電流極限の電気伝導度、 e は電子の電荷、 a は最小の長さスケールで、BEDT-TTF の分子の大きさ (~ 0.5 nm) ととる [157]。

DC 測定の結果をこのモデルで最小 2 乗フィットした結果が図中の赤点線である。フィッティングパラメータは、 $\sigma_0 = 8.6 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $U_0/(2k_B T) = 1.2$, $\sigma_1 = 1.3 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ である。このモデル曲線は、負性微分抵抗が出現する電流値近くにまで達した際に実験値からのズレが見られた。

異なるメカニズムの出現が示唆されるが、先行研究 [165] においては、伝導的領域のパーコレーションが考えられている。この描像によると、電気伝導度の電流密度依存性は、

$$\sigma(T, E) = \sigma_0(T) + AE^n \quad (6.12)$$

となる。この式で実験結果の負性微分抵抗が観測された領域をフィッティングした結果が図 6.12 の青点線である。フィッティングパラメータ $n = 2.2 \pm 0.2$ は電圧制御のパルス印加による測定 [165] とよく一致する。この一致は、電圧印加方式が異なるものの、先行研究と今回の測定が同様の現象を観測していることを示している。一方で、さらに高電流密度の領域では、パーコレーションモデルからのズレが見られる。これは、伝導領域がある程度広がったために、空間的な制約によって、理論曲線からずれたことが考えられる。また、ジュール熱の影響も可能性として挙げられる。

本章のイントロダクションで述べたように、 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ における非線形伝導の起源については議論がある。片側から伝導的領域が成長していったことは、電流注入による電荷秩序の緩みという可能性を示唆する [151, 152]。あるいは、格子系と電子系が異なる温度をもつ非平衡状態で、電子系の温度が電気伝導度を与える electrothermal モデルでも記述できることも考えられる [175, 176]。ただし、今回の実験結果は電流の分布が不均一であり、熱伝導を詳細に決定することは困難であるため、このモデルが成り立っているかは詳細には不明である。今回の実験では、シングルドメイン状態で、電圧の符号によらずに同様の非線形伝導特性が観測された。島状強誘電ドメインの生成が非線形伝導の起源と関連しているのであれば、電場の向きによってドメイン壁励起の確率は変わるために電場極性依存性が観測されるはずである。この点は、I v e k らが主張する「高い電気伝導度を持つ強誘電ドメイン壁」のパーコレーションとい

うモデルとは合致しない。この点をさらに明らかにするためには、複数のドメインを持つ試料において非線形伝導下で強誘電ドメインの可視化を行うことで、ドメイン構造と伝導パスの対応を調べるのが有効であると考えられる。

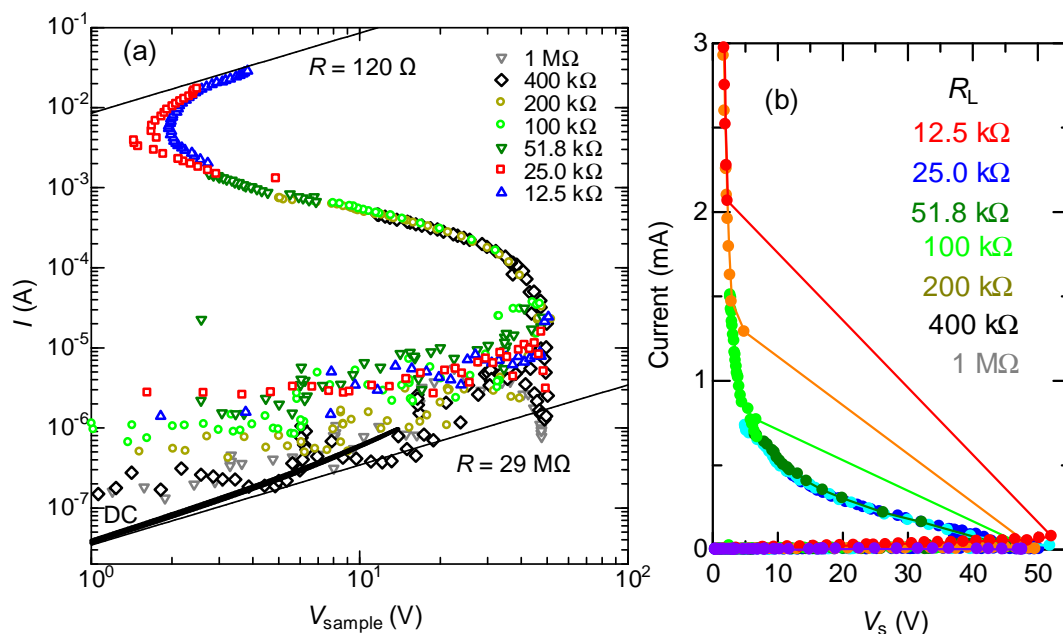


図 6.12 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の非線形伝導の I - V 特性。電源電圧・試料電圧波形における $11\text{ms} < t < 12\text{ms}$ での平均値から計算した。黒線は保護抵抗を挿入せずに DC で測定した。

非線形伝導の機構 以上を総合して、本物質の非線形伝導の機構について議論する。図 6.13 に本研究の実験結果から考えられる非線形伝導下の電荷秩序相と伝導相の空間分布を示す。初期状態においては、一様なドメインとなっている。外部電場下では、電荷秩序が緩むか、島状の伝導ドメインが形成される [図 6.13(b)]。島状の伝導ドメインであるとする、その大きさは本実験の空間分解能 ($25 \mu\text{m}$) 以下である。

閾値電圧で一部分が電極間で導通し、低抵抗状態にスイッチングする。このとき、他の部分にあった伝導ドメインは電圧がかからなくなるため消失する。電圧をさらに上げると、パスが広がっていき試料全体に広がる。本機構は伝導ドメインのパーコレーションを考えているため、先行研究で報告された伝導度のべき乗則とコンシステントである。また、Raman 散乱の先行研究とも矛盾せず、本研究は閾値電圧より上での伝導パスの挙動を詳細に明らかにしたと考えられる。

また、本物質における非線形伝導の I - V 特性は、アモルファス半導体で観測される Ovshinsky 効果 [177, 178] と類似する。Ovshinsky 効果では、低電圧下では外部電場は試料の高抵抗領域に印加される (図 6.14(a)[左])。局所的な電場強度がスレッシュホールド値に達すると、電子が伝導帯にトンネリングし低抵抗状態にスイッチングする。これにより試料内に伝導パスが形成される (図 6.14(a)[右])。このような非線形伝導に伴

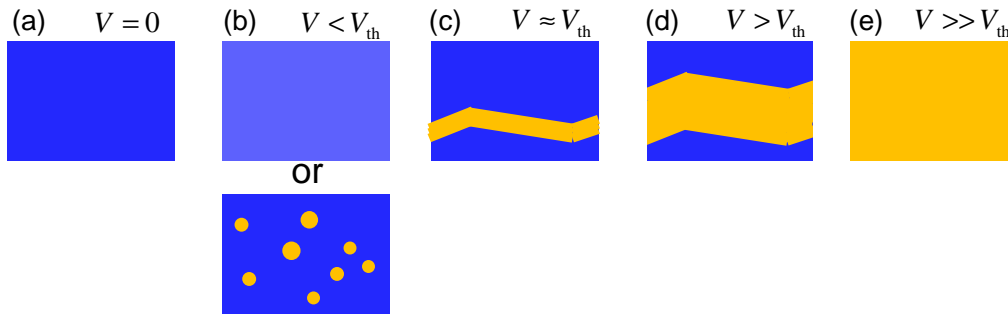


図 6.13 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ の非線形伝導下の電荷秩序相と伝導相の空間分布のモデル。

う伝導パスの形成は、 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ で観測されたテラヘルツ放射イメージング像と整合性が高い。

図 6.14(c) に、Ovshinsky 効果と本物質の非線形伝導の考えうる対応関係を記す。低電流の極限では電流は一様である [phase (i)]。印加電圧を上昇させると、外部電流により電荷秩序が緩み抵抗が小さくなる [phase (ii)]。このとき、試料内の不純物濃度の非一様性などにより、電流密度にも非一様性があると考えられる。スイッチング電圧以上では、伝導パスが形成される [phase (iii)]。印加電圧をさらに増加させると伝導パスが拡大し、最終的には一様な金属状態となる [phase (iv)]。これは、 $R_L = 12.5 \text{ k}\Omega$, $V_{\text{max}} = 304.5 \text{ V}$ で観測されたイメージング像 [図 6.7(r)] と対応している。

6.5 まとめ

本研究では、 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ における非線形伝導下の強誘電ドメイン構造をテラヘルツ放射イメージングによって調べた。非線形伝導の発現に伴って、フィラメント状の強誘電分極が消失した領域の出現が観測された。消失した領域と残っている領域の並列接続回路の抵抗値の計算から、消失領域が金属相と近い抵抗値を持っていることが明らかになった。すなわち、電流 電圧領域における負性微分抵抗の起源は、反転対称性を持ち金属的伝導を示す領域の拡大であると考えられる。

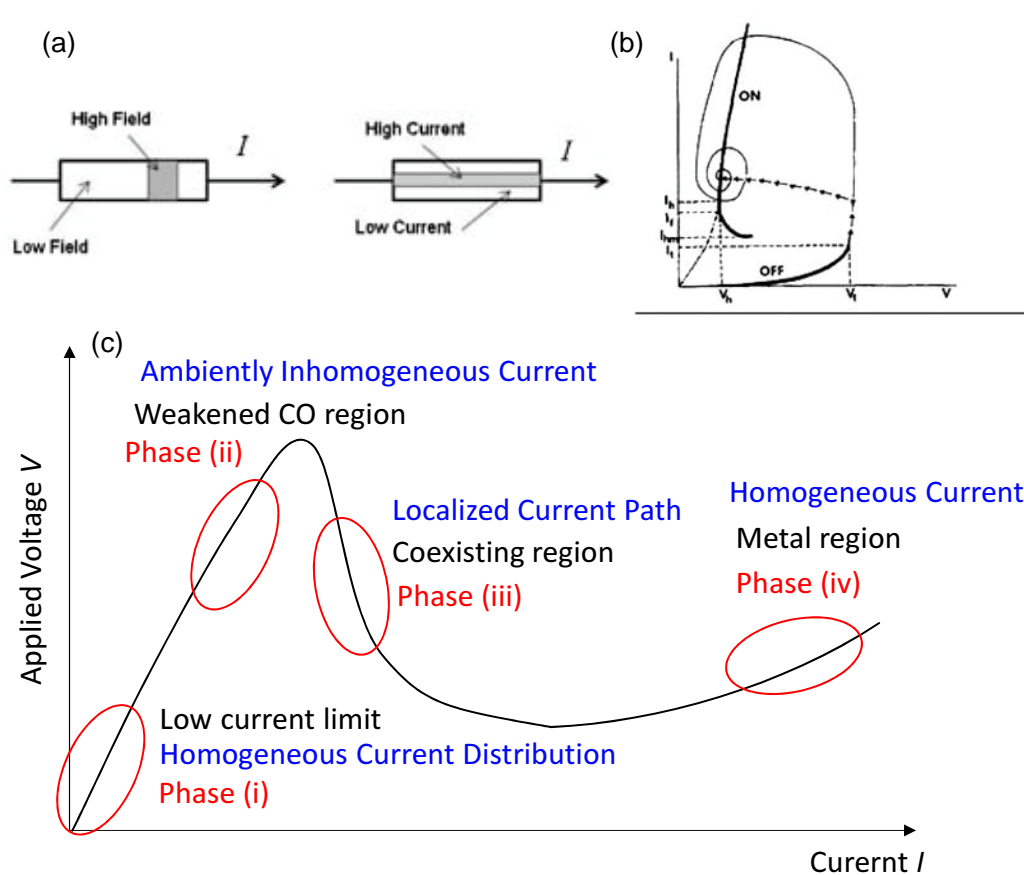


図 6.14 非線形伝導の Ovshinsky モデルによる記述。(a)[右] スイッチング前の電圧分布、[左] スイッチング後の電流分布 [178]。(b) 電流電圧特性 [178]。(c) α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ の非線形伝導との対応 (電流駆動モデル)。

第7章 総括

本章では、本論分全体の総括を行う。本論文は、有機分子性強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生とその強誘電ドメイン可視化への応用に関する本研究の成果をまとめたものである。本研究の背景および目的について再び述べた後、研究成果をまとめる。

本研究は、テラヘルツ科学と、有機強誘電体の物質科学という二つの学問領域の間に位置する。近年、0.1–10 THz の周波数帯の電磁波 (テラヘルツ電磁波) の発生・検出技術が大きく発展し、物性研究から産業応用まで、テラヘルツ電磁波を用いる研究が活発に行われている。一方、有機強誘電体の物質科学は、無機物質の強誘電性発現機構のアナロジーから有機物質での強誘電性発現を目指すという物質設計方針が最近新たに提案された。実際にこの方針のもとで室温で強誘電性を示す新しい有機強誘電体が次々に発見されている。近年大きな発展がみられるこれらの学問領域の間では、有機強誘電体をテラヘルツ領域のデバイスとして応用することや、有機強誘電体の物性をテラヘルツ電磁波を用いて研究することなど、様々な応用発展が期待できる。しかしながら、これら二つの学問領域のつなぐ研究は、これまで行われていないのが現状であった。

たとえば、フェムト秒パルスレーザー照射による非線形光学効果を介してテラヘルツ電磁波を発生させる技術は、テラヘルツ帯の分光やイメージングの光源として基礎・応用両面から重要である。この現象は、主に無機非線形光学結晶や無機強誘電体においてよく研究されてきた。しかしながら、同様に二次の非線形光学係数を有する有機強誘電体を対象にした研究は行われていなかった。その原因の一つは、動作温度や自発分極の値が無機強誘電体に比べ小さいものが多かったことである。しかしながら最近我が国で、超室温で大きな自発分極を有する水素結合型有機強誘電体ともいえるべき物質群が多数発見された。また、有機結晶は無機物に比べ軽量・フレキシブル・環境適合性の点で優れており、この新しいタイプの有機強誘電体に特徴的な新しい物性や機能を開拓することは重要な研究テーマである。そこで本研究では、有機強誘電体の新規光機能性の開拓とテラヘルツ電磁波を利用した物性の解明を目的として研究を行った。具体的には、(1) 有機強誘電体におけるテラヘルツ電磁波発生現象の探索とその機構解明、(2) テラヘルツ電磁波発生を利用した強誘電ドメインの可視化、の2点を目的として実験を行った。

第2章では、本研究で構築したフェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生の理論について述べた。フェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波における光整流効果と瞬間誘導 Raman 散乱過程を定式化した。

第3章では本研究の実験方法について述べた。

本研究では、水素結合型有機強誘電体を中心に、テラヘルツ電磁波発生 の性質を調べた (第4章)。その結果、水素結合型有機強誘電体のクロコン酸・[D - 55DMBP][Dia]・MBI・DCMBI、電荷秩序型有機強誘電体 α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ 、 α' -(BEDT - TTF) $_2$ IBr $_2$ においてテラヘルツ電磁波発生を見出した。

さらに、水素結合型有機強誘電体においてどのような要素が発生プロセスを決定付けているかについて議論した。本研究では、可視域・テラヘルツ帯の定常光学スペクトルを系統的に測定した。定常光学スペクトルおよび Raman スペクトルからテラヘルツ電磁波の発生・伝播・検出をすべて考慮した波形のシミュレーションを行い、実験結果と比較することでそれぞれの物質におけるテラヘルツ電磁波の発生機構について議論した。その結果、クロコン酸や PhMDA において観測された広帯域のテラヘルツ電磁波の発生は、光整流効果によることが明らかとなった。クロコン酸においては、その発生効率は、代表的なテラヘルツ電磁波発生素子 ZnTe に匹敵した。

一方で、DCMBI において観測された狭帯域テラヘルツ電磁波発生は、赤外かつ Raman 活性なフォノン周波数に共鳴した周波数であった。本研究で新たに構築した瞬間誘導 Raman 散乱過程によるテラヘルツ電磁波発生 の理論によるシミュレーションと実験結果の比較から、発生したテラヘルツ電磁波のスペクトルが瞬間誘導 Raman 散乱過程によるテラヘルツ電磁波発生で説明できた。また、MBI においても、赤外かつ Raman 活性なフォノンに共鳴して狭帯域のテラヘルツ電磁波発生が観測され、瞬間誘導 Raman 散乱によるテラヘルツ電磁波の発生が示唆された。

本研究では、水素結合型有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生と強誘電分極の関連を明らかにするため、テラヘルツ電磁波発生 の外部電場依存性を調べた結果、外部電場によって電気分極を反転させると発生するテラヘルツ電磁波の位相が反転することを見出した。電気分極の反転が、テラヘルツ電磁波の発生に寄与する $\chi^{(2)}$ の符号を反転させたためである。また、テラヘルツ電磁波の電場振幅が外部電場に対して、電気分極の電場依存性と同様の形状の履歴曲線を描くことが明らかになった。すなわち、本物質におけるテラヘルツ電磁波の発生が強誘電分極と密接に関連していることが明らかになった。

第5章では、テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメイン可視化の研究結果について述べた。本研究では、発生するテラヘルツ電磁波の振幅が強誘電分極値と密接に関連しているという特性を利用して、クロコン酸・ビピリジン-ヨードニル酸塩・DCMBI・MBI の強誘電ドメインを可視化する実験を行った。すなわち、電気分極の向きが異なる強誘電ドメインから発生するテラヘルツ電磁波は位相が π 異なることを利用し、レーザーをスキャンしながら発生するテラヘルツ電磁波の電場振幅をマッピングすることで、強誘電ドメインを可視化することに成功した。本研究で明らかになった有機強誘電体の強誘電ドメイン構造の特徴は、初期状態においても数 100 μm の大きさを電気分極が異符号の強誘電ドメインが安定に存在していることであった。他の代表的な強誘電ドメイン可視化手法 (第二高調波発生 の強度測定や、複屈折に基づく方法等) は、強誘電ドメインと強誘電ドメイン境界でコントラストを得ることしかできない。これに対して本手法は、発生するテラヘルツ電磁波の電場振幅を直接測定するために位相を特定できる利点をもつ。すなわち、隣接する強誘電ドメイン間で直接コントラスト

を得ることができる。

さらに、[D - 55DMBP][Dia] においては、テラヘルツ帯の吸収異方性に着目し、三次元的に強誘電ドメインを可視化した。侵入長の短い偏光のテラヘルツ電磁波を検出することで表面や裏面敏感なドメイン可視化を行い、侵入長の長い偏光成分を検出することでバルク敏感にドメインを可視化した。「表」、「バルク」、「裏」それぞれの深さ領域で異なるパターンの像が得られ、この結果から深さ方向を含めた三次元ドメイン構造の特徴を明らかにした。また、外部電場下での強誘電ドメインのダイナミクスを三次元的に観測した。実験の結果、本物質は (100) 面に平行なドメイン壁が結晶を二分するドメイン構造を取りやすく、電場下ではそのドメイン壁を移動させることで分極反転することが明らかとなった。このような三次元的可視化が可能であるという点は、第二次高調波発生などに比べてコヒーレンス長が長くなりやすいテラヘルツ電磁波発生によるイメージング手法の長所であると考えられる。

α -(BEDT - TTF) $_2$ I $_3$ では、電荷秩序相で非線形伝導現象を示すことが知られている。しかし、そのメカニズムについては議論があった。本研究では、回路特性と強誘電秩序の空間分布の同時観測により、非線形伝導下における電子状態を明らかにすることを目指した。実験では、テラヘルツ放射イメージング法を用いて非線形伝導下でどのように強誘電ドメイン構造が変化するかを観測した。実験の結果、スレッシュホールド電圧以上では、負性微分抵抗の出現とともに、強誘電ドメインが消失した領域が電極間にフィラメント状に形成されることを見出した。さらに、電流増加とともにこの領域が拡大していった。試料の抵抗値とイメージング像から推定される抵抗値を比較すると、ドメインが消失した領域が金属相とほぼ同じ抵抗値であることが明らかになった。すなわち、電気伝導を担う BEDT-TTF 層において電荷秩序が融解することが、負性微分抵抗の発現に重要な役割を果たすと考えられる。また、ジュール熱による温度上昇を考慮した試料内の温度分布のシミュレーションを行い、観測された THz 放射イメージング像がジュール加熱による温度上昇では説明できないことを明らかにした。

最後に今後の展望を述べる。

反転対称性の破れた結晶にフェムト秒レーザーを照射したさいにテラヘルツ電磁波が発生することは 30 年以上前から報告されてきた。しかし、その発生機構については明らかになっていない物質が多い。本研究では、水素結合型有機強誘電体を対象に、テラヘルツ電磁波の発生機構を調べ、クロコン酸などにおいてはテラヘルツ電磁波発生素子の代表的な物質 ZnTe に匹敵する振幅のテラヘルツ電磁波発生を見出した。また、複数の物質において瞬間誘導 Raman 散乱によるテラヘルツ電磁波発生が観測された。さらに今後、実験的には他の多くの強誘電体、特に有機分子性強誘電体において、系統的にテラヘルツ電磁波発生を調べることが重要であろう。

また、有機分子性強誘電体はドメイン構造等が明らかになっていない物質がほとんどであり、そのために本研究の手法が有用であると考えられる。本研究で示した可視化手法は汎用性が高く、有機物質のみならず様々な強誘電体に適用可能であると考えられる。本研究で得られた強誘電ドメイン構造や分極反転のダイナミクスに関する知見を、物質開発にフィードバックすることで、より高性能の強誘電体開発につなげる

ことが期待される。

なお、本研究では、テラヘルツ電磁波発生を他の物質群においても探索した。そのなかで、圧電酸化物 α -TeO₂ においてテラヘルツ電磁波の発生を見出した上で、狭帯域テラヘルツ電磁波の発生機構が瞬間誘導 Raman 散乱過程であることを示した結果は付録に記した。

業績リスト

第一著者としての論文

1. M. Sotome, N. Kida, R. Takeda, and H. Okamoto, "Terahertz radiation induced by coherent phonon generation via impulsive stimulated Raman scattering in paratellurite", *Phys. Rev. A* **90**, 033842:1-15(2014).
2. M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, "Visualization of ferroelectric domains in a hydrogen-bonded molecular crystal using emission of terahertz radiation", *Appl. Phys. Lett.* **105**, 041101:1-5 (2014). (feature article, cover image)
3. M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, "Terahertz radiation imaging of ferroelectric domain topography in room-temperature hydrogen-bonded supramolecular ferroelectrics", *ACS Photonics*, **2015**, 2 (9), 1373:1-10 (2015).

共著者としての論文

1. H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yada, Y. Kinoshita, M. Sotome, N. Kida, K. Yamamoto, K. Iwano, Y. Matsumoto, S. Watanabe, Y. Shimoi, M. Suda, H. M. Yamamoto, H. Mori and H. Okamoto, "Novel electronic ferroelectricity in an organic charge-order insulator investigated with terahertz-pump optical-probe spectroscopy", *Scientific Reports* **6**, 20571: 1-10 (2016).
2. R. Takeda, N. Kida, M. Sotome and H. Okamoto, "Elliptically polarized terahertz radiation from a chiral oxide", *Appl. Phys. Lett.* **107**, 131114: 1-5 (2015).
3. W. G. Guan, N. Kida, M. Sotome, Y. Kinoshita, R. Takeda, A. Inoue, S. Horiuchi and H. Okamoto, " Terahertz radiation by optical rectification in a hydrogen-bonded organic molecular ferroelectric crystal, 2-phenylmalondialdehyde ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 09PD07: 1-5 (2014).
4. Y. Kinoshita, N. Kida, M. Sotome, R. Takeda, N. Abe, M. Saito, T. Arima and H. Okamoto, " Visualization of ferroelectric domains in boracite using emission of terahertz radiation ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 09PD08: 1-5 (2014) .
5. R. Takeda, N. Kida, M. Sotome, Y. Matsui and H. Okamoto, " Circularly polarized narrowband terahertz radiation from a eulytite oxide by a pair of femtosecond laser pulses ", *Phys. Rev. A* **89**, 033832: 1-10 (2014).

6. R. Sawada, H. Uemura, M. Sotome, H. Yada, N. Kida, K. Iwano, Y. Shimoi, S. Horiuchi and H. Okamoto, “ Large second-order optical nonlinearity in a ferroelectric molecular crystal of croconic acid with strong intermolecular hydrogen bonds ”, Appl. Phys. Lett. **102**, 162901: 1-4 (2013).
7. K. Shibata, M. Jung, K. M. Cha, M. Sotome and K. Hirakawa, “ Effect of In-Ga intermixing on the electronic states in self-assembled InAs quantum dots probed by nanogap electrodes ” Appl. Phys. Lett. **94**, 162107: 1-4 (2009).

国内学会発表 (第一著者としてのもの)

1. 五月女真人, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博「有機分子性強誘電体クロコン酸からの強誘電性を反映した高効率なテラヘルツ電磁波発生」, 日本物理学会第 66 回年次大会, 25pHC-13, 2011 年 3 月 (口頭発表・査読なし)
2. 五月女真人, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博「有機分子性強誘電体クロコン酸からのテラヘルツ電磁波発生を用いた強誘電ドメインの可視化とベクトルマッピング」, 日本物理学会第 66 回年次大会, 25pHC-14, 2011 年 3 月 (口頭発表・査読なし)
3. 五月女真人, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博「有機分子性強誘電体クロコン酸からの高効率なテラヘルツ電磁波発生と強誘電性を反映した電場効果」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 23pTC-8, 2011 年 9 月 (口頭発表・査読なし)
4. 五月女真人, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博「テラヘルツ電磁波発生を用いた有機分子性強誘電体クロコン酸のベクトル分解強誘電ドメインイメージング」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 23pTC-9, 2011 年 9 月 (口頭発表・査読なし)
5. 五月女真人, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博「有機強誘電体からの高効率 THz 電磁波発生と強誘電ドメインの可視化」, 第 59 回応用物理学会春季学術講演会, 16a-E8-8, 2012 年 3 月 (口頭発表・査読なし)
6. 五月女真人, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博「有機超分子強誘電体からの室温強誘電性を反映したテラヘルツ電磁波発生と強誘電ドメインイメージング」, 日本物理学会第 67 回年次大会, 24aBL-12, 2012 年 3 月 (口頭発表・査読なし)
7. 五月女真人, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博「THz 放射イメージング法を用いた有機超分子強誘電体における光誘起分極反転の観測」, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 18pHC-10, 2012 年 9 月 (口頭発表・査読なし)
8. 五月女真人, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博「THz 電磁波発生を用いた有機超分子強誘電体の三次元強誘電ドメインイメージング」, 日本物理学会第 68 回年次大会, 27pXF-6, 2013 年 3 月 (口頭発表・査読なし)

業績リスト

9. 五月女真人, 貴田徳明, 岡本博「圧電酸化物 α -TeO₂ からの THz 電磁波発生とコヒーレントフォノン」, 日本物理学会第 68 回年次大会, 29aEH-6, 2013 年 3 月 (口頭発表・査読なし)
10. 五月女真人, 貴田徳明, 山川大路, 宮本辰也, 矢田祐之, 須田理行, 山本浩史, 森初果, 加藤礼三, 岡本博「電荷秩序系有機強誘電体からの THz 波発生と強誘電ドメインの可視化」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 25aDA-1 (口頭発表・査読なし)
11. 五月女真人, 貴田徳明, 山川大路, 宮本辰也, 矢田祐之, 須田理行, 山本浩史, 森初果, 加藤礼三, 岡本博「THz 放射イメージング法を用いた $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の非線形伝導下における強誘電ドメインの可視化」 日本物理学会第 69 回年次大会, 27aAS-1 (口頭発表・査読なし)
12. 五月女真人, 管文広, 秦大樹, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博「イミダゾール系水素結合型有機強誘電体からの非線形光学効果を介したテラヘルツ電磁波発生」, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 7pAJ-12 (口頭発表・査読なし)
13. 五月女真人, 舘野瑞樹, 秦大樹, 宮本辰也, 森本剛史, 矢田祐之, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博「瞬間誘導ラマン散乱過程を介した水素結合型有機強誘電体からの狭帯域テラヘルツ電磁波発生」, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 (口頭発表・査読なし)

国際学会発表 (第一著者としてのもの)

1. M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “ Visualization of ferroelectric domains in organic ferroelectrics using emission of terahertz waves ”, (Gordon Research Conferences, Ventura, USA, February 2-7, 2014)(ポスター発表)

学会発表 (共著者としてのもの) 国内学会：13 件、 国際学会：2 件

付 録 A 圧電酸化物 α -TeO₂ からの瞬間 誘導 Raman 散乱過程による テラヘルツ電磁波発生

本節では、反転対称性の破れた結晶構造をもつ圧電酸化物 α -TeO₂ を対象に、室温においてフェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生を見出した結果について述べる。発生したテラヘルツ波のパワースペクトルには、3 THz 以下に ~ 0.25 THz 周期のフリンジパターンが観測された。これは、位相整合条件の悪さによるテラヘルツ電磁波発生の実行発生長のフリンジによってよく説明できた。さらに、3.71 THz の振動モードが観測されたが、これは Raman 活性な LO フォノンモード (E_{LO}) の中心周波数とよく一致した。赤外分光、および Raman 散乱スペクトルを系統的に測定した結果から、この狭帯域テラヘルツ電磁波の発生機構が瞬間誘導 Raman 散乱によるコヒーレントフォノンであることを示す。

A.1 背景

超短レーザーパルスが光学フォノン周波数の逆数より短いパルス幅を持つ場合、光学フォノンをコヒーレントに駆動することが可能となる [179, 180, 181]。このプロセスはコヒーレントフォノンと呼ばれる。コヒーレントフォノン生成に伴う様々な興味深い物理現象がこれまでに研究されている [180, 181]。たとえば、2つのフェムト秒レーザーパルス照射し、かつその時間間隔を制御することにより、コヒーレントフォノン振幅の超高速制御 [182, 183]、時間領域での振動波束の観測 [184]、100 THz を超える周波数コムの生成 [185] などがある。さらに、Te [34, 35]、GaAs [186]、GaAs/AlAs 半導体超格子 [187]、(Pb,Cd)Te [188]、InSb [189, 190, 38]、Li(In,Ga)(S,Se) [37] など、様々な半導体において、コヒーレントフォノン生成に伴う狭帯域テラヘルツ電磁波発生が報告されている。これらの半導体においては、1周期程度の時間幅のパルス状の成分と振動成分が観測されており、振動成分の周波数は光学フォノンの周波数に一致している。

これまでに、コヒーレントフォノン生成に伴うテラヘルツ電磁波の発生機構は、2つ提案されている。そのひとつは、赤外活性 LO フォノンの生成によるものである [191]。赤外活性フォノンが生成されると、それに共鳴した周波数の非線形分極 P_{NL} が生じ、テラヘルツ電磁波が放射させる。Te や GaAs などのポンプ光に対して非透明な半導体においては、 P_{NL} の変調は主に光励起キャリアによるスクリーニングプロセスによると考えられている [34, 35, 187, 188, 189, 190]。とくに、Te における研究では、狭帯域

テラヘルツ電磁波の発生機構が赤外活性な $A_1(\text{LO})$ モードのコヒーレントフォノン生成によることが示されている [34]。フォノン周波数に共鳴した狭帯域テラヘルツ電磁波の発生機構としては、Raman 活性かつ赤外活性な LO モードの瞬間誘導 Raman 散乱 (ISRS)[192] による駆動が考えられる。実際、InSb [38] と Li(In,Ga)(S,Se) [37], におけるテラヘルツ電磁波発生の研究においては、観測された狭帯域テラヘルツ電磁波の発生機構が ISRS であることが報告されている。しかし、ISRS とテラヘルツ電磁波発生との関係はこれまで明らかになっていなかった。InSb のような非透明な半導体においては、光キャリアによるスクリーニングプロセスによって P_{NL} が変調される可能性があるからである。したがって、ISRS のテラヘルツ電磁波発生への寄与を明らかにすることは困難であった。さらに、反転対称性の破れた結晶においては、Raman 活性モードと赤外活性モードの周波数が非常に近くなる傾向があるため、ISRS によるコヒーレントフォノン生成がテラヘルツ電磁波の発生機構であることを明らかにするためには、高分解能の赤外・Raman 分光を系統的に行う必要がある。

この点において、 α -TeO₂ がテラヘルツ電磁波発生における ISRS の寄与を詳細に明らかにするために最適な物質である。Te や InSb のようなポンプ光に対して非透明な半導体とは対照的に、 α -TeO₂ は、0.33 μm から 6.5 μm で透明な絶縁体であるからである [193, 194]。すなわち、本研究で用いた 800 nm のフェムト秒レーザー照射では、光キャリアは生成に伴うメカニズムは無視できる。TeO₂ は、 α 型 [195]、 β 型、 γ 型 [196, 197]、の 3 種の結晶構造をとることが明らかになっている。 α 型 TeO₂ は点群 $D_4(422)$ の正方晶に属する [195]。図 A.1(a) に描画した α -TeO₂ の結晶構造が示すように、 α -TeO₂ においては単一格子に 4 つの TeO₂ 分子ユニットがある。本研究でテラヘルツ電磁波発生に関する実験で使用した (110) 面、および (101) 面から見た結晶構造を図 A.1(b), (c) に示す。室温においては、 α -TeO₂ の結晶構造は反転対称性が破れており、圧電効果を示すことが知られている [198]。また、 α -TeO₂ は音響光学効果が大きいことで知られており [198, 199]、可視域での光偏向素子や音響光学素子として広く応用されている。さらに、 α -TeO₂ は透明領域において、二次的非線形光学係数が大きいことが報告されている (波長 1.064 μm で 0.59 pm/V [200] または 0.69 ± 0.08 pm/V [201])。しかし、 α -TeO₂ からのテラヘルツ電磁波発生はこれまで研究されてこなかった。

本研究では、室温において α -TeO₂ において、フェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生を探索した。その結果、発生したテラヘルツ電磁波のパワースペクトルには、3 THz 以下に 0.25 THz 周期のフリンジパターンが観測された。また、周波数 ~ 3.71 THz の振動構造が観測された。この周波数は、赤外・Raman 両活性の E_{LO} モードの周波数と正確に一致した。テラヘルツ帯の赤外・Raman スペクトルを系統的に測定した結果から、この狭帯域テラヘルツ電磁波の発生機構が ISRS によるコヒーレントフォノン生成であることを明らかにした。

本節の構成は下記のとおりである。まず、A.2 節において、 α -TeO₂ の二次的非線形光学テンソルと、光整流効果によるテラヘルツ電磁波発生への偏光依存性やレーザーパワー依存性について述べる。A.3 節では、実験配置について詳述する。A.4 節で実験結果について述べる。テラヘルツ帯から可視域の光学スペクトル (A.4.1 項)、Raman 散乱スペクトル (A.4.2 項) について詳述し、さらに、 α -TeO₂ からのテラヘルツ電磁波発生の基本特性 (A.4.3 項)、アジマス角依存性およびレーザーパワー依存性 (A.4.4

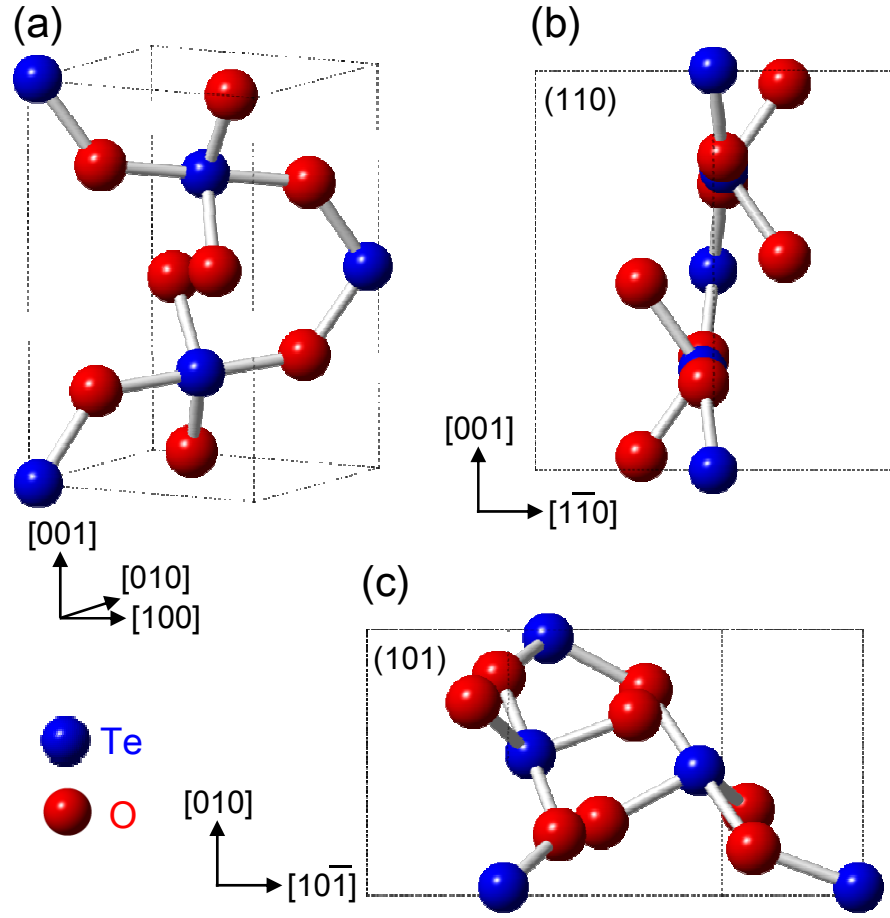


図 A.1 α - TeO_2 の結晶構造。(a) 結晶構造の全体、(b) (110) 面、(c) (101) 面。ドット線は単一格子である。

項) について述べる。A.5 節では、はじめに、0 ps に観測されたシングルサイクルのテラヘルツ電磁波の発生機構が光整流効果であることを示す (A.5.1 節)。さらに、観測されたテラヘルツ電磁波のパワースペクトルに観測されたフリンジパターンの起源を位相整合条件に基づいて述べる (A.5.2 節)。光整流効果によるシミュレーションから、A.5.3 節で 3.5 ps に観測されたパルスについて述べ、A.5.4 節で 3.71 THz の振動構造が光整流効果ではなく ISRS によることを示す。

A.2 α - TeO_2 の二次の非線形光学テンソル

本節では、反転対称性の破れた媒質におけるテラヘルツ電磁波発生メカニズムについて議論し、 α - TeO_2 の二次の非線形光学係数テンソルについて述べる。反転対称性の破れた結晶にフェムト秒レーザーを照射すると、サブピコ秒の時間スケールで過渡的非線形分極 P_{NL} が生じる。非線形分極の時間変化により、テラヘルツ波が自由空間に放射される。この過程は光整流効果と呼ばれ、ZnTe などの反転対称性の破れた結晶におけるテラヘルツ電磁波発生メカニズムである [202]。 α - TeO_2 における非ゼロの二次の非線形光学係数は、 $\chi_{yzx}^{(2)} = \chi_{yxz}^{(2)} = -\chi_{xyz}^{(2)} = -\chi_{xzy}^{(2)}$ である [201, 203, 204]。した

がって、縮約した電気光学係数 d のテンソルを用いて、 P_{NL} は、式 (A.1) で表される：

$$P_{\text{NL}} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{bmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 E_x , E_y , E_z はそれぞれ、入射フェムト秒レーザーパルスの x , y , z 軸偏光の電場振幅を表す。ここで、図 A.2 に示すように、実験系の水平方向を X 軸、垂直方向を Y 軸とした。結晶のアジマス角 θ は、 X 軸と結晶の $[010]$ 軸のなす角として定義した。フェムト秒レーザーパルスの電場 E_0 が X 軸に平行である場合 ($E_0 \parallel X$)、 (101) 面の単結晶試料で生じる P_{NL} の θ 依存性は、式 (A.2) となる。

$$P_{\text{NL}} = \begin{bmatrix} P_{1\bar{1}0} \\ P_{010} \\ P_{101} \end{bmatrix} = \epsilon_0 d_{14} E_0^2 \begin{bmatrix} -\sqrt{2} \sin \theta \cos \theta \\ \sin^2 \theta \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

一方、 $E_0 \parallel Y$ の偏光配置においては、 P_{NL} の θ 依存性は、

$$P_{\text{NL}} = \begin{bmatrix} P_{1\bar{1}0} \\ P_{010} \\ P_{101} \end{bmatrix} = \epsilon_0 d_{14} E_0^2 \begin{bmatrix} \sqrt{2} \sin \theta \cos \theta \\ \cos^2 \theta \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

となる。

A.3 実験方法

本研究では、市販品の 0.5 mm 厚 (110) 面 α -TeO₂ を、異常光線 ($E^\omega \parallel [001]$)・常光線 ($E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$) の偏光での光学スペクトルを測定する試料として用いた。テラヘルツ帯の光学スペクトルを測定するために、テラヘルツ時間領域分光の光学系を用いた。また、遠赤外域の透過・反射スペクトルを測定する実験では、FT-IR 分光光度計を用いた。本実験では、FT-IR 分光光度計によって 40-7000 cm⁻¹ の反射スペクトルを測定した。テラヘルツ時間領域分光では、モードロック Ti:Al₂O₃ レーザー (中心波長 800 nm、繰り返し周波数 80 MHz、パルス幅 100 fs) を用いた。テラヘルツ電磁波の発生には、0.5 mm 厚の (110) 面 ZnTe 単結晶を用いた。試料を透過したテラヘルツ電磁波は、低温成長 GaAs(LT-GaAs) 光伝導スイッチで検出した。0.5-5 eV の反射・透過スペクトルを測定する実験では、顕微鏡と接続した紫外可視分光光度計を用いた。Raman 散乱スペクトルの測定においては、光源として He-Ne レーザーを用いた [波長 632 nm

(1.96 eV)]. トリプルモノクロメータによって後方散乱配置で分光し、CCD カメラで検出した。

フェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生の実験は、両面研磨された (101) 面の α -TeO₂ 単結晶で行った。さらに、水蒸気によるテラヘルツ電磁波の吸収の影響をなくするため、乾燥空気でパージされたボックスの中にテラヘルツ電磁波の光路を構築した。

テラヘルツ電磁波の検出では、LT-GaAs を用いる標準的な手法を用いた。Ti:Al₂O₃ モードロックレーザーからのパルス光は、レンズによって直径 $\sim 25 \mu\text{m}$ に集光した。レーザーパワー依存性の実験以外では、試料位置でのレーザーパワーは 30 mW とした。LT-GaAs 光伝導スイッチの光電流を観測することにより、発生した THz 波の電場波形を測定した。実験で用いたダイポール型光伝導スイッチの検出感度の偏光依存性は 100:1 程度であるが、テラヘルツ電磁波が平行光になっている位置にワイヤグリッド偏光子を 1 枚配置し、 X 軸成分のみを検出した。本物質を対象とする実験はすべて室温で行った。

A.4 実験結果

A.4.1 光学スペクトル

まず、テラヘルツ帯・可視域・紫外域のスペクトルについて述べる [図 A.2]。図 A.2(e) は、0.5-5 eV の反射率 R スペクトルである。 $E^\omega \parallel [001]$ (異常光線)、 $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ (常光線) は、(110) 面の単結晶で測定された。図 $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ (f) には、同偏光配置での透過率 T スペクトルを示す。3.7 eV 付近での R の増加、および T の減少は、 ~ 4 eV に存在する O_{2p} 準位から Te_{5s} 準位への遷移に対応する [194, 205, 206]。 $E^\omega \parallel [001]$ では、4.28 eV に反射率にシャープなピークが観測された。一方、 $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ においては、4.26 eV にシヨルダ構造、4.81 eV にピークが見られる。このような光学スペクトルは文献 [205] において報告されており、バンドエッジ励起子によるとされている。屈折率スペクトルを得るため、観測された反射率スペクトルをローレンツ振動子によってフィッティング解析した (減衰係数 γ_i 、振動子強度 f_i)。フィッティング曲線は、図 A.2 の緑点線であり、実験結果をよく再現した。フィッティングカーブのパラメーターを、表 A.2 に示す。得られたフィッティングパラメータから、常光線の屈折率 n_o および異常光線の屈折率 n_e スペクトルを計算した結果を図 A.2(g) に示す。3.6 eV 以下の透明領域では屈折率に異方性があり、波長 800 nm で $n_e - n_o = 0.16$ であった。得られた n_o と n_e のスペクトルは、透明領域 (1.2-3.1 eV) で測定された先行研究での光学定数スペクトル [205] とコンシステントである。同様に、[101] 偏光の群屈折率 n_g のスペクトルを計算した結果を図 A.2(g) に黒線で示した。この偏光の屈折率が $n = (n_e + n_o)/2$ で表されることから、入射光の波長を λ とすると、 $n_g = |n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}|$ となる。テラヘルツ電磁波発生の実験で用いたフェムト秒レーザーの波長 $\lambda = 800 \text{ nm}$ [図 A.2(g),(h) の黒点線] での n_g は、 ~ 2.52 である。透過率・反射率スペクトルから、表面・裏面での反射ロスを考慮し、吸収係数 α を $\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{1-R}\right)$ の関係式から計算した [図 A.2(h)]。こ

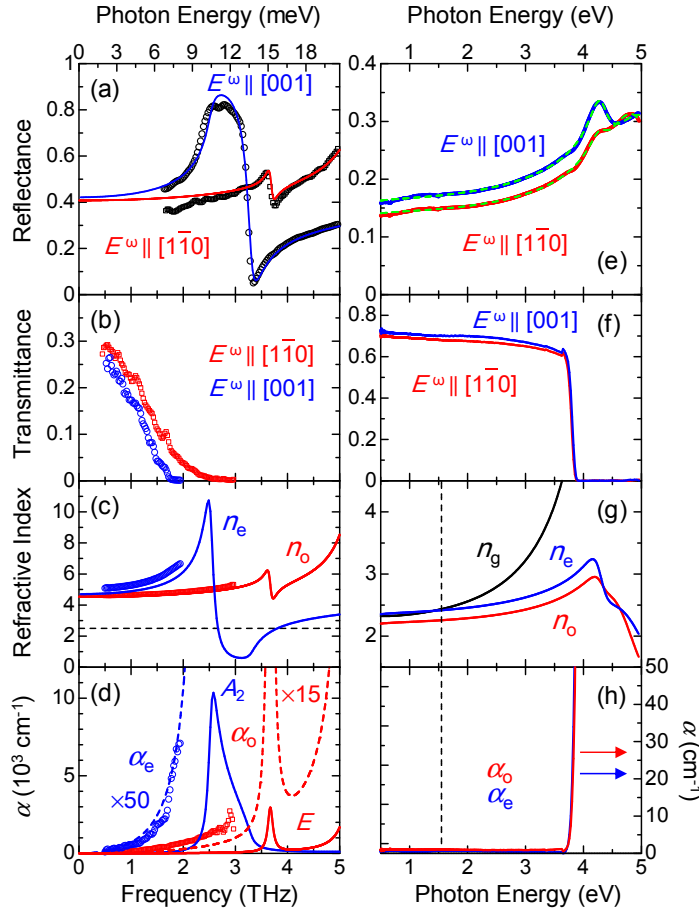


図 A.2 (110) 面 α -TeO₂ 単結晶のテラヘルツ帯・可視域・紫外域の線形光学スペクトル。(a) FT-IR 分光光度計によって測定した $E^\omega \parallel [001]$ (丸) と $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ (四角) の反射率 (R) スペクトル。実線は、複数のローレンツアンによるフィッティング結果である。その結果は、表 (4.10.2) に記す。透過率 (T) のスペクトルは、テラヘルツ時間領域分光によって測定された。(c) 屈折率 n 、(d) 吸収係数 α のスペクトル (赤線は常光線、青線は異常光線)。 n と α のスペクトル上で、点線はテラヘルツ時間領域分光から得られた値、実線は R スペクトルのローレンツフィットから得られた値である。(c) に水平に書かれた点線は、800 nm での群屈折率を表わしている。(e) 回折格子分光器によって測定された 0.5-5 eV の反射率の $E^\omega \parallel [001]$ (青線)、 $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ (赤線) スペクトル。破線は、ローレンツ曲線によるフィッティング解析の結果である。(f) 透過率スペクトル。(g) n 、(h) α のスペクトル (赤線は常光線、青線は異常光線)。(g) の黒線は、群屈折率 n_g のスペクトルである。(g) と (h) に書かれた点線は、テラヘルツ電磁波発生実験で用いられたフェムト秒レーザーの光子エネルギー (1.55 eV) を表す。

ここで、 d は結晶の厚み (0.5 mm) である。 α -TeO₂ は、3.6 eV 以下で透明であり [194]、波長 800 nm での吸収係数はいずれの偏光においても非常に小さかった ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$)。

図 A.2(b) は、テラヘルツ時間領域分光によって測定した $E^\omega \parallel [001]$ (丸点) $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ (四角) の透過率スペクトルである。2.5 THz にピークを持つ強い吸収のために、 $E^\omega \parallel [001]$ では、 ~ 2.0 THz 以下が実験的に信頼できる区間である。測定された透過率スペクトルから、時間領域分光法の解析法に基づいて α と n のスペクトルを求めた。解析法の詳細は、A.7 節で述べる。

解析の結果得られた α_o と α_e のスペクトルを図 A.2(d) に示す。 n_o と n_e は図 A.2(c) である。これらは、2.0 THz 以上での $E^\omega \parallel [001]$ および $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ の反射率スペクト

表 A.1 α -TeO₂ の反射率スペクトルのローレンツ関数によるフィッティング解析で得られたパラメーター。高周波数極限での誘電率 ϵ_∞ はそれぞれの偏光で、 $\epsilon_\infty = 3.47$ ($E^\omega \parallel [001]$)、 $\epsilon_\infty = 3.42$ ($E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$) である。

Mode i	Configuration	ω_i (eV)	γ_i (eV)	f_i
1	$E^\omega \parallel [001]$	4.274	0.344	0.374
2		4.851	1.308	1.767
3	$E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$	4.291	0.345	0.159
4		4.701	0.919	1.336

ル [図 A.2(a)] から、ローレンツ関数のフィッティング解析によって得られたスペクトルとよく一致した。反射率スペクトルでは、 $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ の 3.7 THz にピークが観測された。一方、 $E^\omega \parallel [001]$ では 2.5 THz にピークが観測された。

1.9~24 THz の反射率スペクトル [図 A.10] をローレンツ共鳴によってフィッティング解析した。その詳細は A.7 節で述べるが、図 A.2(a) に 5 THz 以下のフィッティング結果を示した。フィッティング曲線は実験結果をよく再現した。フィッティング結果から求められた n と α のスペクトルをそれぞれ、図 A.2(c)、(d) に示す。計算で求められたスペクトル (実線) は、テラヘルツ時間領域分光で得られたスペクトルとよく一致した。これは、反射率スペクトルからフィッティング解析によって計算した光学定数スペクトルの妥当性を示している。

α_o のスペクトルには、3.66 eV にピークが観測された。このピークに伴い、 n_o に分散構造がテラヘルツ帯に観測されている。一方で、異常光線の n_e と α_e はより分散が大きく、2.58 THz にピークが観測された。このような光学スペクトルは、 α -TeO₂ の赤外域スペクトルの先行研究 [207] と矛盾しない。

α -TeO₂ の結晶構造対称性をふまえると、ゾーン中心での光学フォノン (音響フォノンを除く) の因子群解析 (factor group analysis) は、 $4A_1 + 4A_2 + 5B_1 + 4B_2 + 8E$ となる [207, 208]。表 A.3 に、テラヘルツ帯に観測された光学モードの偏光選択則を示す。 A_2 モードは、異常光線にのみ赤外活性であり、Raman 不活性である。一方、 E モードは、常光線に対して Raman 活性かつ赤外活性である。このことから、 α_e のスペクトルの 2.58 THz に観測されたピークは A_2 に、 α_o の 3.66 THz のピークは E に帰属される。

A.4.2 偏光 Raman スペクトル

これまで、テラヘルツ帯における α -TeO₂ の偏光 Raman スペクトルに関して複数の研究報告がある [208, 209, 210, 211]。しかし、それらのモード帰属には議論がある。たとえば、(001) の試料が Raman 散乱スペクトル測定に使われた研究では、実験上考える結晶のわずかな角度の不整合では説明できないような、本来は禁制の Raman モードが観測されている [208]。このような「偏光選択則の破れ」は、それぞれの Raman モードの対称性を特定することを困難にしている。

最近、(110) 面単結晶を用いることによって、レーザー光が透明領域にある場合に無視できない α -TeO₂ の光学活性の影響を排除した Raman および hyper-Raman 散乱

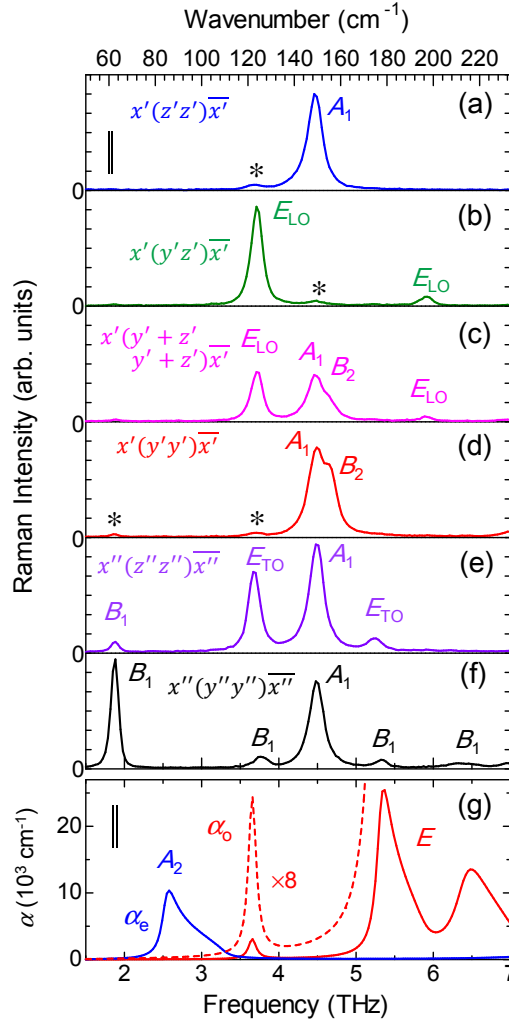


図 A.3 テラヘルツ帯の α -TeO₂ の偏光 Raman 散乱スペクトルと吸収係数スペクトル。(a)-(f) Raman 散乱スペクトル。偏光配置はそれぞれの図の左上に示した。* は、本来禁制の Raman モードが偏光成分の漏れのために観測されているピークを表す。(g) 常光線・異常光線の吸収係数 α スペクトル。(a),(g) に示された平行線はそれぞれ、Raman 分光、赤外分光の周波数分解能を表す。

スペクトルを測定した研究が報告された [211]。観測された Raman モードの対称性の議論は、「偏光選択則の破れ」がなく、結晶対称性と整合性の高い結果となっている。

ここでは、Raman 散乱スペクトルの実験結果の詳細な議論に先立ち、 α -TeO₂ の Raman モードの偏光選択則について述べる。点群 D_4 (422) の Raman テンソルは、 x , y , z をそれぞれ [100], [010], [001] とする直交座標表示で、以下のとおりとなる。

$$A_1 = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, B_1 = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, B_2 = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

$$E_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}, E_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -e \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

ここで、 a, b, c, d, e はそれぞれ非ゼロの定数である [208]。本研究での Raman 散乱スペクトルの測定は、(110) 面の単結晶と、(101) 面の単結晶で行った。後に偏光選択則を議論するが、簡便にするため (110) 面では、 x', y', z' 軸を直交座標系とし、Raman テンソルを変換する。 x', y', z' はそれぞれ、 $[110], [\bar{1}\bar{1}0], [001]$ 軸方向である。式 (A.4) の Raman テンソルを変換すると、

$$A'_1 = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, B'_1 = \begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, B'_2 = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

$$E'_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & e \\ e & e & 0 \end{pmatrix}, E'_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -e \\ 0 & 0 & e \\ -e & e & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

となる。また、(101) 面での Raman 散乱スペクトルの偏光依存性を議論するために、 x'', y'', z'' の直交座標系を用いる。 x'', y'', z'' はそれぞれ、 $[101], [010], [10\bar{1}]$ 軸方向である。この直交座標系では、式 (A.4) の Raman テンソルは

$$A''_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a+b & 0 & -a+b \\ 0 & 2a & 0 \\ -a+b & 0 & a+b \end{pmatrix}, B''_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} c & 0 & -c \\ 0 & -2c & 0 \\ -c & 0 & c \end{pmatrix}, \quad (\text{A.8})$$

$$B''_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & -d \\ 0 & -d & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

$$E''_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}, E''_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \end{pmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

となる。表 (A.3) に、式 (A.8), (A.6) によって求められる Raman 選択則を列記した。

図 A.4.2(a-f) は、様々な偏光配置で測定された 1.5–7 THz の Raman 散乱スペクトルである。図 A.4.2(a) に描かれた平行線が、周波数分解能を表し、 $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ である。これは、ダイヤモンドの $\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$ のモードの線幅の広がりから求めた。 $x'(z', z')\bar{x}'$ の Raman スペクトル [図 A.4.2(a)] では、 $\sim 4.46 \text{ THz}$ にピークが観測された。表 A.2

表 A.2 Raman 分光・赤外分光で観測されたテラヘルツ帯における α -TeO₂ のモードのアサイメントと偏光選択則。 E_{LO} の周波数は、損失関数スペクトルのピーク位置から見積もった。数値の単位は THz である。

Selection Rule	Configurations	Representations	A_1	A_2	B_1	B_2	E_{TO}	E_{LO}
Raman	$x'(z', z')\overline{x'}$	A_1	4.46	—	—	—	—	—
	$x'(y', y')\overline{x'}$	$A_1 + B_2$	4.49	—	—	4.65	—	—
	$x'(y', z')\overline{x'}$	E_{LO}	—	—	—	—	—	3.71, 5.92
	$x''(z'', z'')\overline{x''}$	$A_1 + B_1 + E_{TO}$	4.48	—	1.88	—	3.67, 5.26	—
	$x''(y'', y'')\overline{x''}$	$A_1 + B_1$	4.48	—	1.88, 3.77, 5.32, 6.33	—	—	—
Infrared	$E^\omega \parallel [001]$	A_2	—	2.58	—	—	—	—
	$E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$	E_{TO} / E_{LO}	—	—	—	—	3.66, 5.37, 6.48	3.71, 5.90, 7.09
Terahertz Radiation	$E^\omega \parallel [010]$	Unknown	—	—	—	—	—	3.71

に示した Raman モードの偏光選択則を考慮すると、 A_1 モードのみがこの偏光配置で活性である。すなわち、4.46 THz のピークは A_1 モードとアサイメントされる。

～3.71 THz に観測された微小なピークは、 $x'(z', z')\overline{x'}$ 配置 [図 A.4.2(b)] で非常に強いモードの漏れ成分であると考えられる。一方、 $x'(y', y')\overline{x'}$ 配置では、縦光学 E モード (E_{LO}) のみが活性であり (表 A.4.2) ～3.71 THz、～5.92 THz のモードは E_{LO} に帰属される。～4.46 THz (* が示されたピーク) は、 $x'(z', z')\overline{x'}$ で観測された A_1 モードの漏れ成分であると考えられる。 $x'(y' + z', y' + z')\overline{x'}$ の偏光配置 [図 A.4.2(c)] で観測されたピークのうち、～3.71 THz と ～5.92 THz の 2 つは E_{LO} が活性となる $x'(y', z')\overline{x'}$ でも観測されていることから、 E_{LO} に帰属される。これらの E_{LO} に加えて、～4.49 THz と ～4.65 THz にピークがある。これらのモードの Raman 散乱強度は、 $x'(y', y')\overline{x'}$ の偏光配置でより大きくなった [図 A.4.2(d)]。

この偏光配置では、 A_1 および B_2 が Raman 活性である (表 A.4.2)。本実験の周波数分解能の範囲内で、 $x'(y', y')\overline{x'}$ 配置で観測されたモードの周波数 (～4.49 THz) は、 $x'(z', z')\overline{x'}$ の A_1 モード (～4.46 THz) と一致する。したがって、 $x'(y', y')\overline{x'}$ 配置で観測された ～4.49 THz、～4.65 THz のモードはそれぞれ、 A_1 、 B_2 モードに帰属される。

このモードの帰属を確認するため、図 A.11(a) に示したように (110) 面の単結晶を光軸を中心に角度 φ 回転させながら Raman 散乱スペクトルを測定した。ここで、実験室系の座標を、 X 軸 (水平方向)、 Y 軸 (鉛直方向) とする。 φ は、結晶の $[110]$ 軸と X 軸のなす角として定義する。図 A.11(a),(b) はそれぞれ、 $E_i \parallel E_s$ 、 $E_i \perp E_s$ の偏光配置における、1.5–7 THz の Raman 散乱強度の積分値の φ 依存性である。ここで、 E_i は入射光の電場、 E_s は散乱光の電場を表す。本実験では、 E_s は X 軸に平行であり、 E_i は X 軸、または Y 軸に平行である。Raman 散乱スペクトルの積分値は、 φ 依存性を示した。式 (A.11) から予想される、 $E_i \parallel E_s$ 配置での Raman 散乱強度の積分値 I の φ 依存性は、

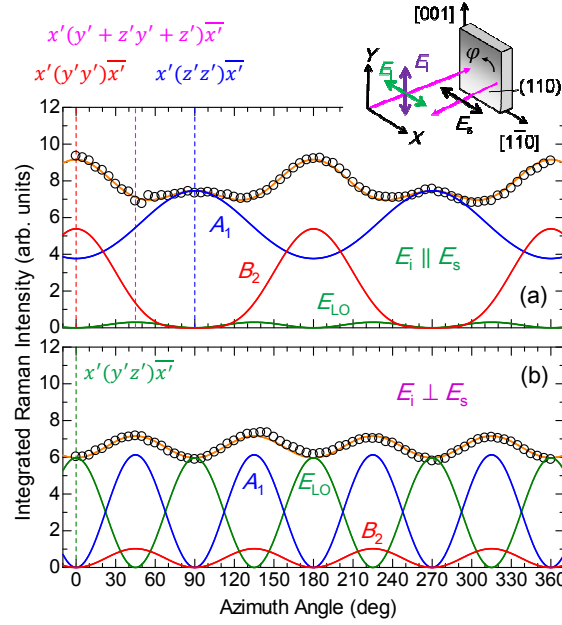


図 A.4 α - TeO_2 の Raman 散乱スペクトル。(a), (b) はそれぞれ、Raman 散乱スペクトルの 1.5–7 THz での積分値のアジマス角 φ 依存性であり、(a) は $E_i \parallel E_s$ 、(b) は $E_i \perp E_s$ の偏光配置である。(a) の挿入図は、(110) 面の単結晶での Raman 散乱スペクトル測定の様式図である。 E_i と E_s はそれぞれ、入射光の偏光・検出される散乱光の偏光を表す。それぞれの図でオレンジ色で表された曲線は、式 (A.11), (A.12) で求められる選択則を表す。フィッティング解析の結果得られた A_1 , B_2 , E_{LO} モードの角度依存性は、それぞれ赤・青・緑色の線で書かれている。

$$I_{\parallel} = (a \cos^2 \varphi + b \sin^2 \varphi)^2 + d^2 \cos^4 \varphi + 4e^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi. \quad (\text{A.11})$$

となる。ここで、 $\varphi = 0^\circ$ は $x'(y', y')\bar{x}'$ に、 $\varphi = 45^\circ$ は $x'(y' + z', y' + z')\bar{x}'$ に、 $\varphi = 90^\circ$ は $x'(z', z')\bar{x}'$ の偏光配置に対応する [図 A.4.2(a) の点線]。一方、 $E_i \perp E_s$ 配置における I の φ 依存性は、

$$I_{\perp} = (-a + b)^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + d^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + e^2 (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)^2. \quad (\text{A.12})$$

で与えられる。ここで、 $\varphi = 0^\circ$ は $x'(y', z')\bar{x}'$ の偏光配置に対応する [図 A.4.2(b) の点線]。図 A.11(a),(b) にはそれぞれ、式 (A.11)、(A.12) で表される I の φ 依存性によるフィッティング結果をオレンジ色の線で示した。観測された φ 依存性は、 a , b , d , e の Raman テンソル値をフィッティングパラメータとしてよく再現された。青線・赤線・緑線はそれぞれ、 A_1 , B_2 , E_{LO} モードの Raman 散乱強度の φ 依存性である。すなわち、 $x'(y', y')\bar{x}'$ 配置の Raman 散乱スペクトル [図 A.4.2(d)] に観測された ~ 4.49 THz のピークは A_1 に、 ~ 4.65 THz のピークは B_2 に帰属される。 $x''(z'', z'')\bar{x}''$ の偏光配置 [図 A.4.2(e)] において観測された、 ~ 1.88 THz, ~ 3.67 THz, ~ 4.48 THz, ~ 5.26 THz, のピークはそれぞれ、 B_1 , 横光学 E モード (E_{TO}), A_1 , E_{TO} に帰属される (表 A.3)。 $x''(y'', y'')\bar{x}''$ [図 A.4.2(f)] においては、 B_1 モードがより顕著になり、 E_{TO} モードは観測

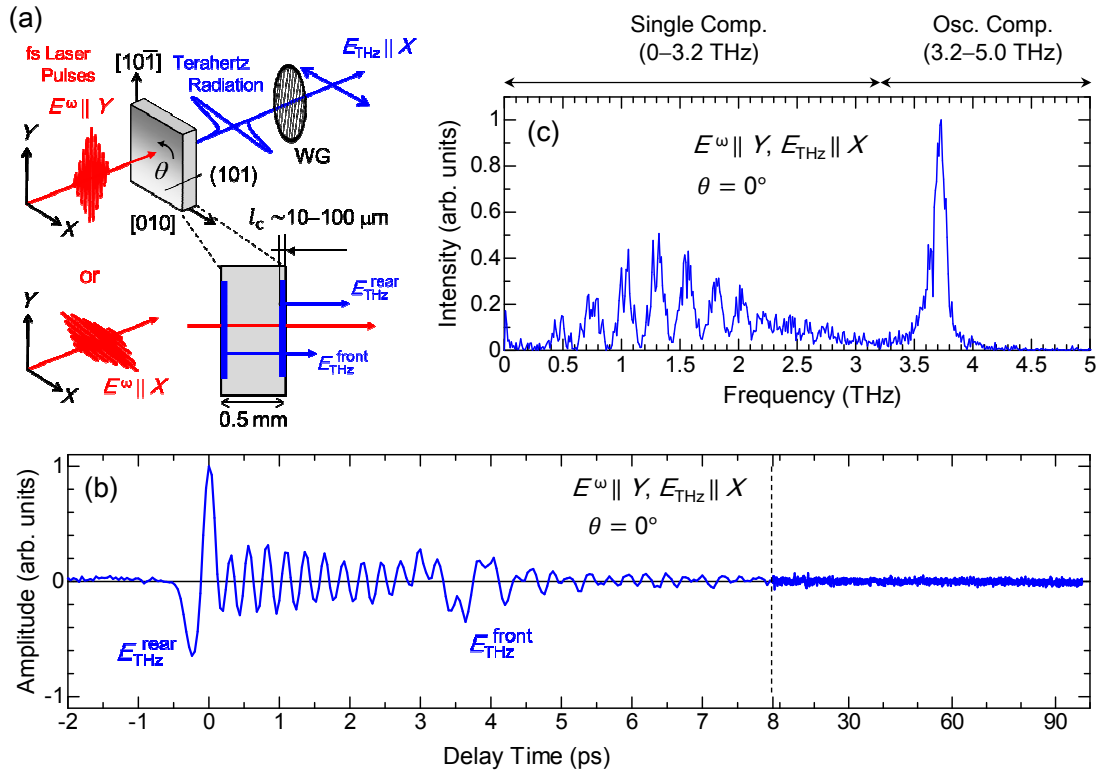


図 A.5 フェムト秒レーザー照射による (101) 面 α -TeO₂ 単結晶からのテラヘルツ電磁波発生。(a) 実験配置。(b) $E^\omega \parallel Y$ 、 $\theta = 0^\circ$ の配置で観測されたテラヘルツ電磁波の電場波形。(c) 観測されたテラヘルツ電磁波形のパワースペクトル。

されなくなった。これらのモードの帰属は、(110) 面・(101) 面での単結晶を対象に行われた先行研究 ([208, 211]) と矛盾しない。Raman 活性な E_{TO} モードの周波数 (3.66 THz および 5.37 THz) は α_0 スペクトル [図 A.2(g)] のピーク周波数とよく一致している。この点については、A.5.4 節において E_{LO} モードの ISRS とテラヘルツ電磁波発生に関連して詳細に議論する。

A.4.3 α -TeO₂ からのテラヘルツ電磁波発生

図 A.5(a) に、 α -TeO₂ におけるテラヘルツ電磁波発生実験の光学配置を示す。本実験においては、(101) 面の結晶の [010] 軸方向が X 軸と平行になるように配置した。フェムト秒レーザーの偏光は Y 軸に平行とした。テラヘルツ電磁波の光路上 LT-GaAs 光伝導スイッチの前にワイヤーグリッド偏光子を配置し、 X 軸偏光のテラヘルツ電磁波 E_{THz} が検出されるようにした ($E_{\text{THz}} \parallel X$)。図 A.2(h) の吸収係数スペクトルが示すように、フェムト秒レーザーパルスの波長 800 nm での侵入長は $\sim 6 \text{ mm}$ と評価された。これは、実験で用いた結晶の厚み 0.5 mm の 12 倍であり、 α -TeO₂ は実験で用いたフェムト秒レーザーパルスに対して透明であるといえる。図 A.5(b) に示すように、フェムト秒レーザーの照射によって、(101) 面 α -TeO₂ からテラヘルツ電磁波が発生することを見出した。0 ps 付近にパルス幅 $\sim 0.3 \text{ ps}$ のシングルサイクルのテラヘルツ電磁波が観測された。シングルパルスに続いて、 $\sim 0.27 \text{ ps}$ 周期の振動構造が 3 ps 程度まで見ら

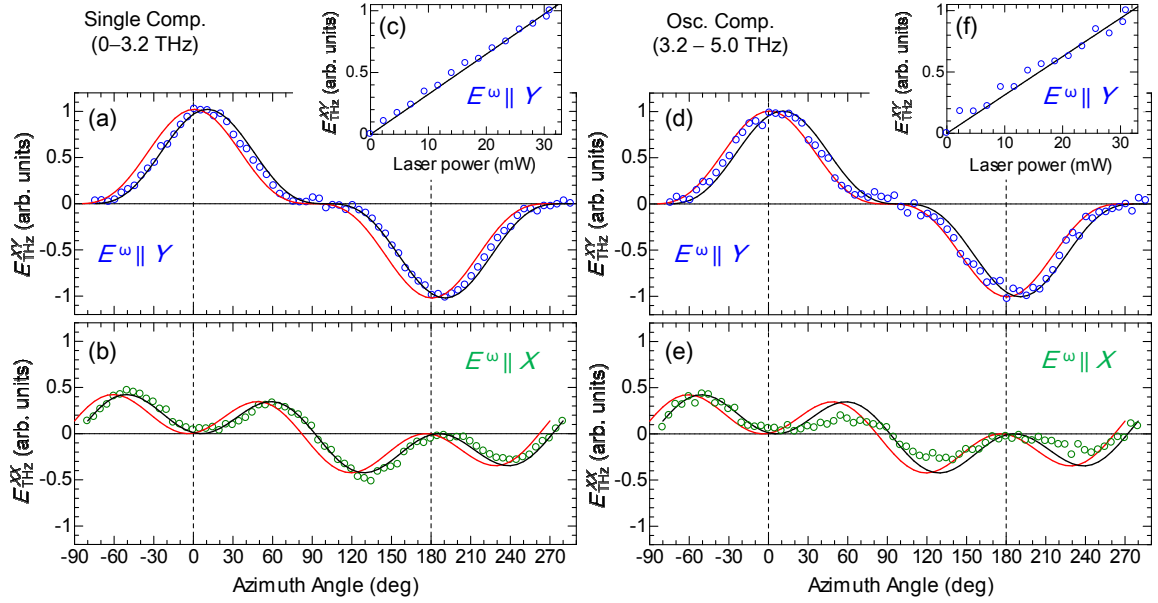


図 A.6 α -TeO₂ からの THz 電磁波発生 of レーザーパワー依存性・アジマス角依存性。シングルサイクルパルス成分 (0–3.2 THz) の振幅 E_{THz} の、(a) $E^{\omega} \parallel Y$ (E_{THz}^{XY}) の偏光配置におけるアジマス角依存性、(b) $E^{\omega} \parallel X$ (E_{THz}^{XX}) の偏光配置でのアジマス角依存性。これらの振幅は、振幅のスペクトルの絶対値を 0–3.2 THz で積分することによって得た。(c) E_{THz}^{XY} のレーザーパワー依存性。(d) E_{THz}^{XY} の配置において、振幅スペクトルの 3.2–5.0 THz の区間の振幅の総和として求められた振幅のアジマス角依存性。(e) E_{THz}^{XX} の配置での同成分のアジマス角依存性。(f) E_{THz}^{XY} のレーザーパワー依存性。赤線は、 E_{THz}^{XY} については式 (A.16) によって、 E_{THz}^{XX} については式 (A.14) で計算した。黒線は、光学活性を考慮した理論曲線である。

れる。3.5 ps には、振動構造に重畳して 2 つ目のパルス成分が観測された。 ~ 0.27 ps 周期の振動は、 ~ 8 ps までノイズレベル以上の振幅であった。この THz 波形をフーリエ変換することで、パワースペクトルを計算した。フーリエ変換前の波形の時間幅で決まる周波数分解能は、0.01 THz である (100 ps の時間領域でフーリエ変換を行ったため)。図 A.5(c) にパワースペクトルを示す。3 THz 以下では、周期 ~ 0.25 THz の強度のフリンジパターンが見られる。さらに、 ~ 3.71 THz に半値全幅 ~ 0.1 THz のシャープなピークが見られた。実験系の検出効率の周波数依存性が ~ 1.6 THz にピークを持ち、3.71 THz ではその ~ 0.07 倍になることを考慮すると、3.71 THz にピークをもつ狭帯域テラヘルツ電磁波の発生効率は 3 THz 以下の ~ 10 倍程度以上であると考えられる。発生効率の定量的議論は、A.5.4 節で述べる。3.71 THz のピークは、図 A.5(b) の時間波形に見られた ~ 0.27 ps の振動構造に対応する。テラヘルツ電磁波の時間波形に観測された特徴的な構造については、以下のとおり議論する。(1) 0 ps のシングルサイクルテラヘルツ電磁波の発生機構については A.5.1 節、(2) パワースペクトルに見られた周期 ~ 0.25 THz のフリンジパターンの起源については A.5.2 節、(3) 3.5 ps に観測されたセカンドパルスについては A.5.3 節、(4) 3.71 THz の周期を持つ波形の振動構造の起源については A.5.4 節で述べる。

α -TeO₂ からのテラヘルツ電磁波発生 of 効率を評価するため、典型的なテラヘルツ電

磁波発生結晶である ZnTe と比較した。同じ実験配置で、0.5 mm 厚の (110) 面 ZnTe 結晶からテラヘルツ電磁波を発生させた。 α -TeO₂ から発生したテラヘルツ電磁波の最大振幅は、ZnTe の 1/300 程度であった。 α -TeO₂ の二次の非線形光学係数は、0.59 pm/V [200] または 0.69 ± 0.08 pm/V (波長 1.064 μ m) [201] と評価されており、ZnTe は 50–120 pm/V [212, 213] である。すなわち、 α -TeO₂ から発生したテラヘルツ電磁波の振幅の小ささは、二次の非線形光学係数のみでは説明できない。 α -TeO₂ は、テラヘルツ帯の屈折率と 800 nm の屈折率の差が、2.2 と大きい [図 A.2]。したがって、位相整合条件が満たされておらずテラヘルツ電磁波の実効発生長が短くなっていることが、振幅が小さくなった原因であると考えられる。この点については、A.5.2 節で述べる。

A.4.4 テラヘルツ電磁波発生のレーザーパワー依存性・アジマス角依存性

本節では、テラヘルツ電磁波の発生機構と関連して、テラヘルツ電磁波発生のレーザーパワー依存性、およびアジマス角依存性について述べる。本実験では、試料を光軸周りで回転させながら、-0.8 ps から 2.7 ps の区間のテラヘルツ電磁波の時間波形を測定した [図 A.4.2]。角度 θ は、結晶の [010] 軸が X 軸（水平方向）となす角として定義した。入射するフェムト秒レーザーパルスの電場 E^ω は、 X 軸、あるいは Y 軸に平行とした。ワイヤグリッド偏光子を挿入し、 X 軸偏光成分 ($E_{\text{THz}} \parallel X$) を検出した。図 A.6(a), (b) に、 $E^\omega \parallel Y$ (E_{THz}^{XY})、 $E^\omega \parallel X$ (E_{THz}^{XX}) の偏光配置でのアジマス角依存性の測定結果を示す。これらは、振幅のスペクトルの 0–3.2 THz の積分値であり、これは 0 ps 付近に観測されたシングルサイクルパルスが主に寄与している。 E_{THz}^{XX} 、 θ 、 E_{THz}^{XY} は顕著な θ 依存性を示した。 E_{THz}^{XY} の絶対値は、 $\sim 10^\circ$ と $\sim 190^\circ$ で極大となり、両方で符号は反転した。一方、 E_{THz}^{XX} は $\sim 50^\circ$ と $\sim 130^\circ$ で最大値をとり、 $\sim 60^\circ$ と $\sim 240^\circ$ で極大値をとるアジマス角依存性となった。また、 $\theta = 0^\circ$ で測定された E_{THz}^{XY} のレーザーパワー依存性は線形であり、式 (A.16) から予想される結果（黒線）とよく一致した。観測された 0–3.2 THz の成分の θ 依存性・レーザーパワー依存性については、光整流効果と関連して、A.5.1 節で述べる。時間波形に観測された振動成分の θ 依存性を図 A.4.2(d), (e) に示す。これらはそれぞれ、 E_{THz}^{XY} 、 E_{THz}^{XX} の偏光配置で測定されたものである。これらは、図 A.4.2(c) に示すように、振幅スペクトルの中で 3.71 THz の振動成分が主に寄与する 3.2–5.0 THz の帯域の積分値である。図 A.6(f) は、 $\theta = 0^\circ$ の光学配置における、3.2–5.0 THz 成分のレーザーパワー依存性である。 E_{THz}^{XX} と E_{THz}^{XY} 、いずれの偏光配置においても図 A.6(a)–(c) のシングルサイクルテラヘルツ電磁波と同様の θ 依存性が観測されたが、この点については、A.5.4 節で詳細に議論する。

A.5 α -TeO₂ からのテラヘルツ電磁波発生に関する考察

A.5.1 0 ps 付近に観測されたシングルサイクルパルスの起源

本節では、0 ps 付近に観測されたシングルサイクル THz パルス成分の θ 依存性・レーザーパワー依存性について述べる。その発生機構は、A.2 節で述べた光整流効果でよく

説明できることを示す。 α -TeO₂ は、透明領域で複屈折が大きいことで知られている。実際、本研究で測定した光学スペクトル (図 A.2) においても、波長 800 nm において $\Delta n = n_o - n_e = 0.16$ であった。したがって、式 (A.1) から導かれる非線形分極に対する複屈折の効果も考慮する。式 (A.1) における P_{010} は、 E^ω の $[10\bar{1}]$ 成分のみから発生するため、複屈折の影響を受けない。一方、 $P_{10\bar{1}}$ は E^ω の $[010]$ 成分と $[10\bar{1}]$ 成分の差周波として発生するため、複屈折による位相速度の違いに影響を受ける。すなわち、 $P_{10\bar{1}}$ は、フェムト秒レーザーパルスの伝播に伴い、その位相が急激に変化する。その位相整合長 λ_c は、 $\lambda_c \sim \frac{\lambda}{(n_o+n_e)/2-n_o} \sim 5\mu\text{m}$ であり、結晶の厚みに比べ非常に短い。そのため、結晶内で発生した $10\bar{1}$ 偏光のテラヘルツ電磁波は、干渉の効果によって非常に弱くなる。したがって、式 (A.1) における $P_{10\bar{1}}$ のテラヘルツ電磁波振幅への寄与は無視できる。

これより、 $E^\omega \parallel X$ の偏光配置における P_{NL}^X のアジマス角依存性は、

$$P_{\text{NL}}^X = P_{010} = \epsilon_0 d_{14} E_0^2 \sin^2 \theta. \quad (\text{A.13})$$

となる。本実験配置においては、THz 波の電場振幅 E_{THz} の X 軸偏光成分 (E_{THz}^{XX}) のみを検出している (図 A.5)。したがって、 E_{THz}^{XX} は

$$E_{\text{THz}}^{XX} \propto \epsilon_0 d_{14} E_0^2 \sin^2 \theta \cos \theta. \quad (\text{A.14})$$

と表される。 $E^\omega \parallel Y$ の偏光配置においては、 P_{NL}^Y は、

$$P_{\text{NL}}^Y = P_{010} = \epsilon_0 d_{14} E_0^2 \cos^2 \theta. \quad (\text{A.15})$$

となる。したがって、 Y 軸偏光の E_{THz} (E_{THz}^{XY}) は、

$$E_{\text{THz}}^{XY} \propto \epsilon_0 d_{14} E_0^2 \cos^3 \theta. \quad (\text{A.16})$$

となる。式 (A.16) から、 E_{THz}^{XY} の θ 依存性を計算した結果を図 A.6(a) に示す (赤線)。これは、 $\theta = 0^\circ$ で最大値をとり、結晶を 180° 回転させると位相が反転した。 E_{THz}^{XY} の θ 依存性は、光整流効果で予想される結果 [式 (A.16)] と傾向は一致しているものの、 $\sim 10^\circ$ ほどシフトしていた。同様に、 E_{THz}^{XX} の θ 依存性を式 (A.14) から計算した結果を図 A.6(b) に示す。観測された E_{THz}^{XX} の θ 依存性 [図 A.6(b) の丸点] は、理論曲線と比べ $\sim 10^\circ$ シフトしていた。

この約 10° のシフトは、 α -TeO₂ の波長 800 nm での光学活性でよく説明できる。 α -TeO₂ は、光学軸方向に伝播する光に対して、高い光学活性度を示すことで知られている。すなわち、波長 800 nm では $48.5^\circ/\text{mm}$ である [194]。本実験配置においては、フェムト秒レーザーパルスの伝播方向は $[101]$ 軸方向である。これは、光学軸から 45° である。実験で用いた結晶の厚みは 0.5 mm である。したがって、フェムト秒レーザーパルスの偏光回転角は、 $\sim 48.5^\circ/\text{mm} \times 0.5\text{mm} \times (\cos 45^\circ)^2$ の関係式より、約 $\sim 10^\circ$ となる。図 A.6(a) の黒色の実線は、 $\sim 10^\circ$ の偏光回転を考慮した E_{THz}^{XY} の式 (A.16) による最小二乗フィッティングのフィッティングは、 E_{THz}^{XY} の θ 依存性をよく再現した。また、 E_{THz}^{XX} の θ 依存性も光学活性を考慮した式 (A.14) による最小二乗フィッティングによってよく再現された [図 A.6(b)]。

また、式 (A.16) から、 E_{THz}^{XY} はレーザーパワー ($\propto E_0^2$) に対して線形に増加すると考えられる。実際 $\theta = 0^\circ$ として測定した E_{THz}^{XY} のレーザーパワー依存性は、線形となった [図 A.6(c)]。

これらの結果から、0 ps に観測されたシングルサイクルテラヘルツ電磁波は、式 (A.14),(A.16) で表される光整流効果によると結論づけた。

A.5.2 パワースペクトルのフリンジパターンの起源

はじめに、本実験系におけるテラヘルツ電磁波形測定の検出系の応答関数 H_{inst} の周波数依存性について考える。そのために、光整流効果による理想的なテラヘルツ電磁波形が LT-GaAs 光伝導スイッチに照射された場合を考える。 H_{inst} の導出については、A.9 節で詳述する。図 A.5.2 に示すように、 H_{inst} は ~ 1.6 THz にピークをもち、 ~ 4.0 THz 程度まで応答を持つ。図 A.5(c) のパワースペクトルに見られた周期 ~ 0.25 THz のパワースペクトルのフリンジパターンの起源を明らかにするため、テラヘルツ電磁波発生のコヒーレンス長 l_c を計算した。ここで、 l_c は、

$$l_c = \frac{\lambda_{\text{THz}}}{2|n_g - n_{\text{THz}}|}, \quad (\text{A.17})$$

で定義される [54]。ここで、 λ_{THz} は放射されるテラヘルツ電磁波の波長、 n_{THz} はその波長での屈折率である。 α -TeO₂ から発生するテラヘルツ電磁波の偏光方向は常光線方向である [式 (A.1)]。そのため、 l_c を計算する上では、テラヘルツ電磁波の屈折率 n_{THz} として n_o を用いた。波長 800 nm における n_g は、 ~ 2.52 と評価された [図 A.2]。これは、図 A.2(c) に破線として示されている。 l_c のスペクトルには、3.70 THz にわずかなピークが見られた。その最大値は、 $l_c \sim 28 \mu\text{m}$ である。 l_c は低周波数で増大し、0.5 THz で $\sim 140 \mu\text{m}$ となった。このような周波数依存性となる要因は、(1) l_c が l_{THz} と反比例関係にある、(2) 低周波数領域における n_o の減少により n_g と n_o の差が小さくなる、である。

3.66 THz においては、 E_{TO} による吸収ピークが観測された [図 A.2(d)]。このような吸収の効果を考慮した量として、テラヘルツ電磁波の有効発生長 L_{gen} がある [41]。これは、観測されるテラヘルツ電磁波に寄与する実効的な長さである。たとえば、ポンプ光やテラヘルツ電磁波に対する吸収がなく、かつ位相整合条件が完璧に満たされている場合、 $L_{\text{gen}} = d$ と、結晶全体からテラヘルツ電磁波が発生しているとみなせる。テラヘルツ帯の吸収係数 α_o を用いて L_{gen} を計算すると、

$$L_{\text{gen}} = \left(\frac{1 + \exp(-\alpha_o d) - 2 \exp\left(-\frac{\alpha_o}{2} d\right) \cos\left(\frac{\omega}{c} |n_o - n_g| d\right)}{\left(\frac{\alpha_o}{2}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 (n_o - n_g)^2} \right)^{1/2}. \quad (\text{A.18})$$

となる。図 A.5.2(c) に、 L_{gen} の周波数依存性を示す。テラヘルツ電磁波の吸収に寄与する E_{TO} モードが 3.7 THz 付近に存在するため、 L_{gen} は高周波数で小さくなっており、3.7 THz においては $\sim 8 \mu\text{m}$ である。さらに、0.5–3 THz 以下で L_{gen} には振動構造が見られる。この振動の周期は、 ~ 0.25 THz, であり、式 (A.18) の \cos 項によっており、実験で観測されたテラヘルツ電磁波のパワースペクトルの振動周期とよく一致した。す

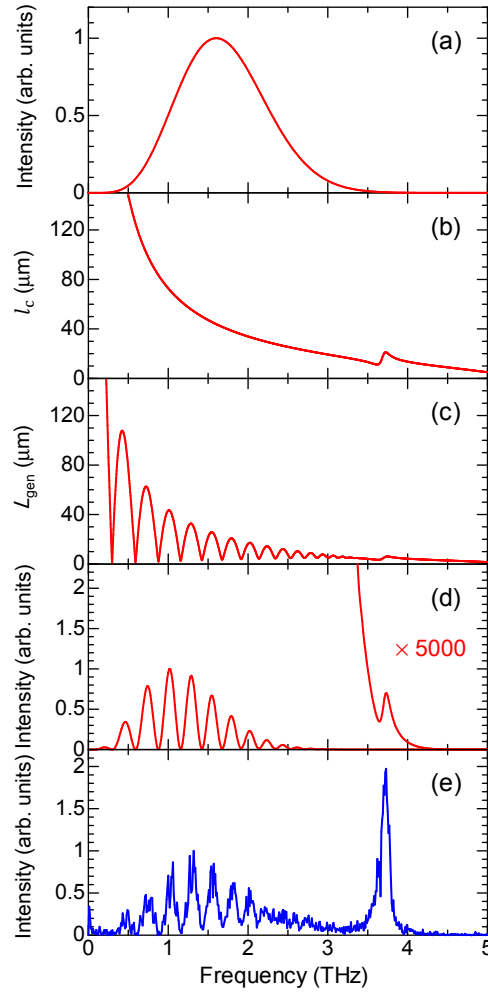


図 A.7 α -TeO₂ から発生したテラヘルツ電磁波のパワースペクトルと、光整流効果によるシミュレーションの結果。(a) 本実験での応答関数の周波数依存性。(b) コヒーレンス長 l_c 、(c) 有効発生長 L_{gen} のスペクトル。(d) パワースペクトルのシミュレーション結果。(e) 観測されたテラヘルツ電磁波のパワースペクトル。

なわち、実験結果にみられたパワースペクトルのフリンジは、3 THz 以下で $|n_o - n_g| \sim 2.2$ という位相整合条件の悪さに起因する。

L_{gen} と実験系の応答関数の周波数依存性 H_{inst} の積 $H_{\text{inst}} \times L_{\text{gen}}^2$ (L_{gen} は強度に換算するため、2 乗となっている) を、図 A.5.2(d) に示す。 H_{inst} の導出は、A.9 節で述べる。計算されたスペクトルは、図 A.5.2(e) に見られたパワースペクトルのフリンジ構造をよく再現した。シミュレーションにおいても 3.71 THz にピークが見られたものの、その大きさは、3 THz 以下のフリンジパターンの 1/5000 程度であった。すなわち、3.71 THz のピークの起源を説明するためには、他の発生機構を考える必要がある。この点については、ISRS に関連して A.5.4 節で述べる。

A.5.3 3.5 ps のセカンドパルスの起源

本節では、3.5 ps に観測されたパルス [図 A.5(b)] の起源について議論する。このようなパルスの起源としては、まず入射フェムト秒パルスあるいは発生したテラヘルツ電磁波の多重反射が考えられる。このようなケースでは、観測される 2 つのパルスの時間差 Δt は、 $\Delta t = 2n_g d/c$ あるいは $\Delta t = 2n_o d/c$ で与えられる。ここで、 c は光速、 d は結晶の厚みである。 $n_g \sim 2.52$ (波長 800 nm)、 $n_o \sim 4.6$ (2 THz 以下) として計算すると、入射フェムト秒レーザーパルスの多重反射で $\Delta t \sim 7.0$ ps となる。また、発生したテラヘルツ電磁波の多重反射の場合は、 $\Delta t \sim 15.3$ ps となる。すなわち、第一のパルスの 3.5 ps 後に観測されたセカンドパルスは、多重反射では説明できない。本実験においては、 l_c や L_{gen} は 10–100 μm と、結晶の厚みの数分の 1 程度と小さくなっている [図 A.5.2(b), (c)]。このように位相整合条件が悪い場合、2 つの THz パルスが時間波形に観測される。この点については、A.10.2 節で議論する。位相整合条件に起因した 2 つのパルスの時間差 Δt は、 $\Delta t = |n_o - n_g|d/c$ で与えられる。今回の実験条件を考慮すると、 ~ 3.5 ps となり、観測された Δt とよく一致する。つまり、図 A.5(a) の概念図が示すように、図 A.5(b) の 0 ps、3.5 ps に観測されたテラヘルツ電磁波はそれぞれ、裏面、表面で発生した THz パルスであるとみなせる。

A.5.4 パワースペクトルの 3.71 THz に見られたピークの起源

本節では、発生したテラヘルツ電磁波のパワースペクトルにおいて 3.71 THz に見られたシャープなピークの起源について議論する。このような狭帯域のテラヘルツ電磁波は、 l_c や L_{gen} の狭帯域での増大を起源とする可能性がある。すなわち、ある周波数で $n_g \sim n_{\text{THz}}$ となり位相整合条件が満たされている場合である。実際、ZnTe においてはフォノン-ポラリトン共鳴近傍の周波数で [214]、Bi₄Ge₃O₁₂ においては F_2 モードに共鳴して [71]、狭帯域のテラヘルツ電磁波が発生することが報告されている。 α -TeO₂ においても、3.71 THz に l_c や L_{gen} の増大が見られる [図 A.5.2(c), (d)]。しかし、シミュレーションのピークの大きさは、観測されたテラヘルツ電磁波のピークより 3 桁以上小さい。つまり、 l_c や L_{gen} の増大は、パワースペクトルの 3.71 THz に観測されたピークの起源ではない。

3.71 THz に観測されたピークの起源のひとつの可能性として、光学フォノンモードに共鳴した $\chi^{(2)}$ の増大が考えられる。 α -TeO₂ の $\chi^{(2)}$ [式 (A.1)] の対称性を考えると、 P_{NL} は常光線の光学軸に平行である。したがって、光整流効果によって生じる P_{NL} は、常光線方向に光学活性なフォノン (E_{TO} モード [207]) とのみカップリングする。図 A.8 に、3.71 THz のピーク近傍での光学スペクトルを比較して示した。図 A.8(a) において、緑線は α 、赤線は損失関数 $-\text{Im}[1/\epsilon]$ のスペクトルである。これらは、表 A.3 に示した、反射率のローレンツフィッティングパラメータから求めた。図 A.8(b) には、 $x''(z'', z'')\bar{x}''$ および $x'(y', z')\bar{x}'$ での偏光 Raman 散乱スペクトルを示す。それぞれ、 E_{TO} モード、 E_{LO} モードが観測される偏光配置である。縦線 \parallel で示される周波数分解能 ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$) の範囲内で、 E_{TO} の Raman モードの周波数は α のピークと一致した。一方、本物質から発生したテラヘルツ電磁波のピーク周波数は E_{TO} とは異なっており、 $\chi^{(2)}$ の

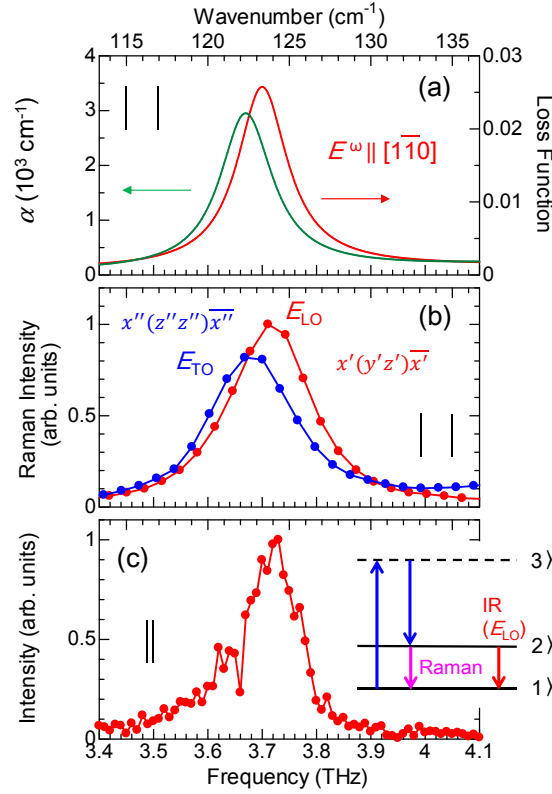


図 A.8 α -TeO₂ の光学スペクトルと観測されたテラヘルツ電磁波のパワースペクトルの比較。(a) 吸収係数 α スペクトル (緑線)、有効発生長 L_{gen} スペクトル (赤線)。(b) $x''(z'', z'')x''$ (青点) と $x'(y', z')x'$ (赤点) の偏光配置での Raman スペクトル。(c) 発生したテラヘルツ電磁波のパワースペクトル。それぞれのグラフ上の || は、測定の周波数分解能を表す。(c) には、エネルギー準位構造と ISRS の模式図を示す。

増大は放射されたテラヘルツ電磁波のパワースペクトルに見られた 3.71 THz のシャープなピークの起源ではない。

3.71 THz のピークの起源としては、ISRS による E モードののコヒーレントフォノン生成が考えられる [192, 39]。この可能性について考えるため、ISRS によるテラヘルツ電磁波発生の波数保存則を考える。フェムト秒レーザーパルスを経晶に照射すると、Raman 活性なフォノンがコヒーレントに駆動される。入射光が 1 パルスである場合、波数保存則を考慮すると、波数 $q = 0$ のフォノン (LO モード) が駆動される。図 A.8(c) に示すように、発生したテラヘルツ電磁波のピーク位置は、損失関数のピーク [図 A.8(a) の赤線]、Raman スペクトルの $x'(y', z')x'$ 配置のピークと一致している。これらは、ISRS 機構によるコヒーレントフォノン生成に伴ってテラヘルツ電磁波が発生していることを示す。

ISRS によるテラヘルツ電磁波発生において関連するフォノンモードは、テラヘルツ帯に存在する Raman かつ赤外活性なフォノンである。本実験の周波数帯 (約 4 THz 以下) における、Raman・赤外スペクトルが示すように、この帯域には A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , E モードが存在する。 A_1 , B_1 , B_2 モードは、赤外不活性であるため、 P_{NL} を生成することができない [204]。 A_2 は、Raman 不活性であるため、ISRS によるテラヘルツ電磁波発生には寄与しない。したがって、テラヘルツ電磁波発生に寄与するのは E モー

ドのみである。

ここで、観測されたテラヘルツ電場波形に見られた振動構造について、 E_{THz}^{XY} と E_{THz}^{XX} の θ 依存性 [図 A.6(d), (e)] から Raman プロセスがどのように寄与するかを議論する。ここでは、 $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ で表される基底状態・中間状態・励起状態の系を考える。 $|3\rangle$ を介した $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への遷移行列要素は、 $M_{jk} = \langle 2|\mu_j|3\rangle \langle 3|\mu_k|1\rangle$ で与えられる。 M_{jk} はモードの Raman 活性度を表す。一方、 $|2\rangle$ から $|1\rangle$ への光学過程の行列要素は、 $A_i = \langle 1|\mu_i|2\rangle$ で与えられる。ダイポールモーメントは x 軸に平行であるため、 $A_i^x = (\beta, 0, 0)$ となる。つまり、テンソル $A_i^x M_{jk}^x$ は、縮約表示で

$$A_i^x M_{jk}^x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.19})$$

となる。一方、 E_y モードではダイポールモーメントが y 軸に平行であるため、 $A_i^y = (0, \beta, 0)$ となる。つまり、テンソル $A_i^y M_{jk}^y$ は、縮約表示で

$$A_i^y M_{jk}^y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\beta e & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.20})$$

となる。すなわち、 $A_i^x M_{jk}^x + A_i^y M_{jk}^y$ テンソルは、

$$A_i^x M_{jk}^x + A_i^y M_{jk}^y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\beta e & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.21})$$

で与えられる。 $A_i^x M_{jk}^x + A_i^y M_{jk}^y$ の非ゼロ成分は、式 (A.1) の $\chi^{(2)}$ と一致する。したがって、ISRS によるテラヘルツ電磁波発生の θ 依存性は、光整流効果によるものと一致すると考えられる。実際、図 A.6(d), (e) に示すように両者はよく一致した。このような偏光選択則は、典型的な反射型・透過型ポンプ-プローブ分光法の実験と異なっている。ポンププローブ分光法では、コヒーレントフォノンによる n の変調を R あるいは T の変化として検出する。この場合、Raman テンソルによって偏光選択則が決まる。 n の変調は、 $R_{jkl} E_k^\omega E_l^\omega$ に比例するためである (R_{jkl} は Raman テンソル) [180]。実際、ポンプ光に対して透明な LaAlO₃ [215]、非透明な GaAs/AlGaAs 多重量子井戸 [216] において、変調信号が Raman テンソルによって決まる偏光依存性となることが観測されている。しかし、 n の変調だけでは、テラヘルツ電磁波を自由空間に放射することはない。したがって、本実験で観測されたテラヘルツ電磁波の θ 依存性は、ポンプ-プローブ分光法の場合とは異なり、Raman テンソルのみの偏光依存性とはなっていない [215, 216]。

A.6 α -TeO₂ からのテラヘルツ電磁波発生に関する結論

反転対称性の破れた絶縁体 α -TeO₂ に室温においてフェムト秒レーザーを照射するとテラヘルツ電磁波が発生することが明らかとなった。発生したテラヘルツ電磁波の

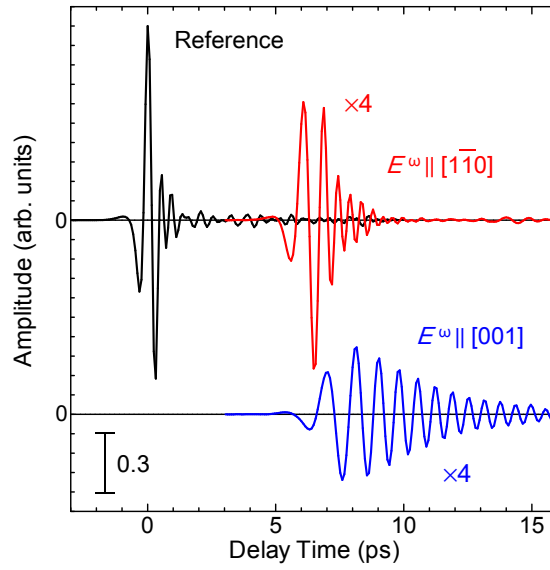


図 A.9 α -TeO₂ のテラヘルツ時間領域分光で観測されたテラヘルツ電場波形。テラヘルツ電磁波は、0.5mm 厚の (110) 面 ZnTe から発生したものである。試料なしで測定したリファレンス波形を黒線で示す。また、 $E^\omega \parallel [001]$ の偏光配置で試料を透過したテラヘルツ電場波形を青線で、 $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ のものを赤線で示す。

パワースペクトルには、 ~ 0.25 THz のフリンジパターンが観測された。これは、位相整合条件や光吸収の効果を考慮した有効発生長の周波数依存性によってよく説明されるものであった。さらに、 ~ 3.71 THz に共鳴した狭帯域テラヘルツ電磁波の発生が観測された。これは、Raman かつ赤外活性な縦光学 E モードの周波数とよく一致した。Raman・赤外スペクトルの系統的な測定によって、この狭帯域テラヘルツ電磁波の発生機構が、瞬間誘導 Raman 散乱によるコヒーレントフォノンであることを明らかにした。

A.7 テラヘルツ時間領域分光法で測定された複素光学スペクトル

テラヘルツ時間領域分光法では、サンプルの有無による THz 電場波形の違いを測定する。波形の振幅と位相を同時に観測することができるため、複素光学スペクトルを求めることができる。図 A.6 の黒線は、(110) 面 ZnTe から発生したテラヘルツ電磁波の電場波形である（リファレンス波形）。常光線・異常光線の光学スペクトルを得るため、 $E^\omega \parallel [001]$ (青線)、 $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ (赤線) の偏光配置で測定した。試料を透過したテラヘルツ電磁波の振幅は、試料の吸収の効果によって減少している。また、屈折率の影響でリファレンス波形より遅れている。透過率 T スペクトル、位相遅延 ϕ スペクトルは、

$$\sqrt{T} \exp(-i\phi) \equiv \frac{E_{\text{sample}}}{E_{\text{reference}}}, \quad (\text{A.22})$$

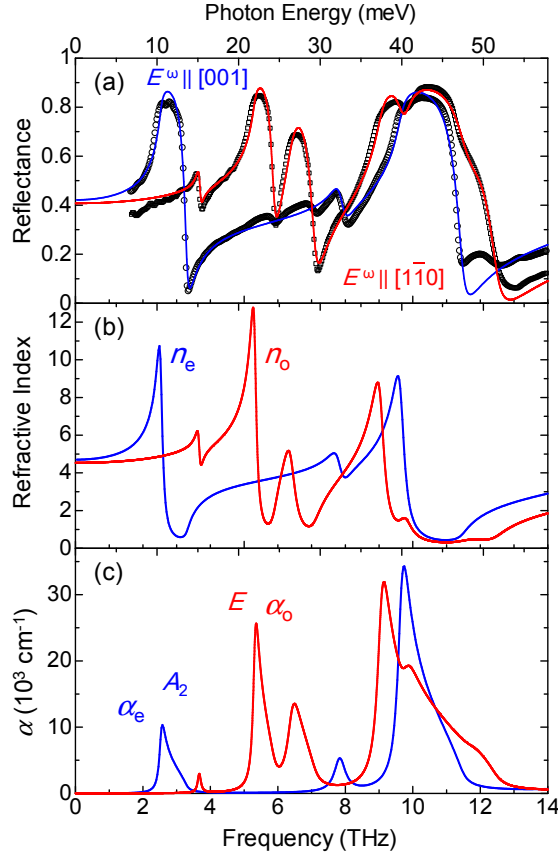


図 A.10 フーリエ分光装置 (FT-IR) で測定した α -TeO₂ の遠赤外光学スペクトル。(a) $E^\omega \parallel [001]$ (丸点)、 $E^\omega \parallel [110]$ (四角点) の反射率スペクトル。実線は、ローレンツ関数によるフィッティング結果である (フィッティングパラメータは表 A.3 に示した)。 (b) 屈折率 n 、(c) 吸収係数 α のスペクトル。

の関係式から得ることができる。ここで、 E_{sample} 、 $E_{\text{reference}}$ はそれぞれ、試料を透過したテラヘルツ電磁波の電場波形、リファレンス電場波形である。これで得られた T のスペクトルは、図 A.2(b) に示されてる。試料内での多重反射を考慮しない条件の下では、 $E_{\text{sample}}/E_{\text{reference}}$ と複素屈折率 \tilde{n} には、

$$\frac{E_{\text{sample}}}{E_{\text{reference}}} = \frac{2}{\tilde{n} + 1} \frac{2\tilde{n}}{\tilde{n} + 1} \exp\left(-i\frac{\omega}{c}d(\tilde{n} - 1)\right), \quad (\text{A.23})$$

の関係が成り立つ。ここで、 ω は角振動数、 c は真空中の光速、 d は結晶の厚みであり、 $\tilde{n}(= n + i\kappa)$ である。多重反射成分が FFT されないように解析に用いる時間幅を設定した。実験で得られた T と ϕ のスペクトルから、式 (A.23) を数値的に解くことにより、 \tilde{n} を求めた。

A.8 反射スペクトル解析と複素光学スペクトル

図 A.10(a) に、FT-IR 分光器によって測定された 7–60 meV の反射率スペクトルを示す。 $E^\omega \parallel [001]$ (異常光線) は丸点、 $E^\omega \parallel [110]$ (常光線) は四角点である。 R スペクトルをローレンツフィッティングすることにより、テラヘルツ帯の複素光学定数を

表 A.3 α -TeO₂ におけるテラヘルツ帯の反射率スペクトル解析のフィッティングパラメーター。 $E^\omega \parallel [001]$ では $\epsilon_\infty = 5.38$ 、 $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ では $\epsilon_\infty = 5.25$ とした。

Representation	Mode i	Configuration	ω_i (THz)	γ_i (THz)	f_i
A_2	1	$E^\omega \parallel [001]$	2.534	0.150	9.436
	2		7.804	0.375	0.659
	3		9.652	0.306	3.760
	4		18.14	0.685	2.873
E	5	$E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$	3.660	0.111	0.654
	6		5.314	0.155	6.958
	7		6.400	0.361	2.404
	8		9.052	0.310	4.181
	9		9.797	0.495	0.574
	10		11.73	1.064	0.071
	11		18.83	0.561	1.655
	12		22.93	0.498	0.184

求めた。ここで、誘電率 $\epsilon(\omega)$ の実部 $\epsilon_1(\omega)$ 、虚部 $\epsilon_2(\omega)$ はそれぞれ、 N のローレンツ振動子の和によって与えられる：

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^N \left[\frac{f_i \omega_i^2 (\omega_i^2 - \omega^2)}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \right], \quad (\text{A.24})$$

$$\epsilon_2(\omega) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{f_i \omega_i^2 \gamma_i \omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \right], \quad (\text{A.25})$$

ここで、 ϵ_∞ , γ_i , ω_i , f_i はそれぞれ、高周波数極限での誘電率、減衰定数、共鳴周波数、振動子強度である。7–100 meV で測定された R スペクトルは、表 A.3 に示すパラメータによってよく再現された。ここで、 $E^\omega \parallel [001]$ では $N = 4$ 、 $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ では $N = 8$ としている。これらのフィッティングパラメータから、 n 、 α のスペクトルを求めた結果を図 A.10(b),(c) である。それぞれのピーク位置は、先行研究 (参考文献 [207]) とよく一致した。モードの対称性から、 A_2 モードが異常光線偏光 $E^\omega \parallel [001]$ で赤外活性であり、 E が常光線偏光 $E^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ で赤外活性である。すなわち、それぞれの偏光配置で観測されたモードは、 E と A_2 に帰属される。反射率のフィッティング解析から得られた n と α は、図 A.2(c), (d) に示すように、テラヘルツ時間領域分光の結果とよく一致した。つまり、本物質においては上記のローレンツ振動子によるフィッティング解析で十分である。

A.9 実験系の応答関数

光整流効果による理想的なテラヘルツ電磁波が入射した際の光伝導スイッチの応答関数から、本実験配置における装置関数を求めた。本実験では、低温成長 GaAs (LT-GaAs) 光伝導スイッチを検出器として用いている [42]。その応答関数は、アンテナのパ

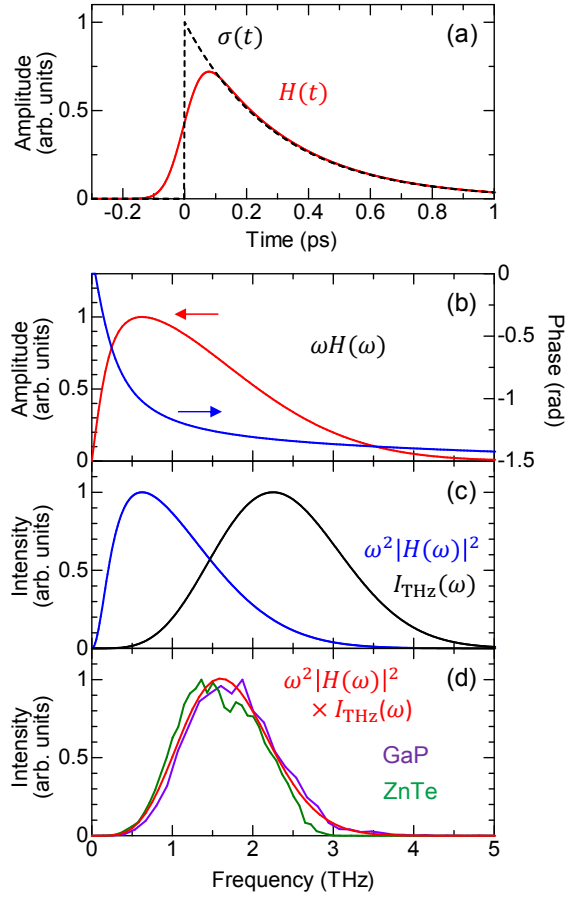


図 A.11 テラヘルツ電磁波発生・検出の実験系における装置関数と ZnTe, GaP から発生させ検出した THz 電場波形のパワースペクトルの比較。(a) 低温成長 GaAs (LT-GaAs) 光伝導スイッチの時間領域での応答関数 (赤線)。 δ 関数励起された際の光学伝導度の時間発展 $\sigma(t)$ を破線で示した [式 (A.27)]。(b) 応答関数 $\omega H(\omega)$ の振幅・位相スペクトル。(c) 光整流効果による理想的なテラヘルツ電磁波のパワースペクトル $I_{\text{THz}}(\omega)$ と強度に換算した応答関数 $I_{\text{res}}(\omega) (\propto \omega^2 |H(\omega)|^2)$ 。(d) 赤線は、理想的な THz スペクトル ($I_{\text{THz}}(\omega) \times \omega^2 |H(\omega)|^2$)。緑線は、0.5 mm 厚 (110) 面 ZnTe から発生させ、検出したテラヘルツ電磁波。紫線は、0.2 mm 厚 (110) 面 GaP から発生させ、検出したテラヘルツ電磁波である。

ターンやキャリア寿命によって決まっている。しかし、LT-GaAs 検出器の応答関数は、アンテナのパターン [44] やアンテナのギャップ長にはよらないことが先行研究から明らかとなっている [43]。したがって、アンテナのパターンの影響は考慮せず、LT-GaAs のキャリア寿命と入射フェムト秒レーザーパルスの時間幅によって LT-GaAs 検出器の応答関数を記述する。入射フェムト秒レーザーの強度は、理想的にはガウシアンで与えられる：

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{2t^2}{\tau^2}\right), \quad (\text{A.26})$$

ここで、 τ は本実験で用いたフェムト秒レーザーパルスの時間幅である ($\tau = 100$ fs)。デルタ関数励起された際の LT-GaAs 検出器の光学伝導度 $\sigma(t)$ は

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) & (t > 0), \\ &= 0 & (t \leq 0), \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

で与えられる。ここで、 τ_c は光キャリア寿命である。ポンプ-プローブ反射分光の先行研究 [45] において $\tau_c = 0.3$ ps と評価されており、この値をシミュレーション計算に用いた。 $\sigma(t)$ を図 A.8(a) に示す。実験系の応答関数 $H(t)$ は、 $\sigma(t)$ と $I(t)$ の畳み込み積分によって与えられる：

$$H(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' I(t') \sigma(t - t'), \quad (\text{A.28})$$

これは、図 A.8(a) に赤線で示した。周波数領域での応答関数 $H(\omega)$ は、 $H(t)$ をフーリエ変換することによってえられる。

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \int_{-\infty}^{\infty} dt' I(t') \sigma(t - t'). \quad (\text{A.29})$$

テラヘルツ電磁波は回折限界程度に集光することができるため、光伝導スイッチの中心位置におけるテラヘルツ電磁波の振幅は、周波数に反比例する。このような検出器の位置でのテラヘルツ電磁波の回折広がり进行を考慮し、 $H(\omega)$ に ω を掛けた $\omega H(\omega)$ を検出器の応答関数とする [図 A.8(b)]。したがって、LT-GaAs 検出器の強度応答関数 I_{res} は、 $\omega^2 |H(\omega)|^2$ に比例する [図 A.8(c)]。 I_{res} は 0.6 THz でピークをとり、 ~ 4 THz 程度まで広がっている。

さらに、光整流効果によって発生する理想的なテラヘルツ電磁波のスペクトルを考える。テラヘルツ電磁波の振幅は、非線形分極 P_{NL} の二次微分に比例する。光整流効果では、 P_{NL} は、フェムト秒レーザーパルスの強度に比例する。そこで、式 (A.26) のガウシアン二次微分をテラヘルツ電磁波の振幅とする。計算で得られた、テラヘルツ電磁波の理想的な強度スペクトル $I_{\text{THz}}(\omega)$ を図 A.8(d) に示す。 ~ 2.3 THz がピークとなる。実験系の応答関数 I_{inst} は、 $I_{\text{res}} \times I_{\text{THz}}$ によって与えられる。図 A.8(d) の赤線が、計算された I_{inst} である。

求められた I_{inst} と、0.5 mm 厚 (110) 面 ZnTe、0.2 mm 厚 (110) 面 GaP から発生させ検出したテラヘルツ電磁波のパワースペクトルを比較した結果を図 A.8(d) に示す。ZnTe や GaP の l_c は 1 mm のオーダーであり [203]、試料の厚みに起因する有効発生長の周波数依存性の効果は少ないと考えられる。実際、ZnTe の $\chi^{(2)}$ スペクトルは 3 THz 以下ではほぼ一定である [43]。ZnTe や GaP から発生させ検出したテラヘルツ電磁波のスペクトルは、 I_{inst} によって決まっているといえる。これらのスペクトルは、 I_{inst} とよく一致している。ZnTe で 3 THz 以上のパワースペクトルが減少しているのは、 ~ 3.7 THz の縦音響フォノンによる吸収 ($\alpha \sim 90 \text{ cm}^{-1}$) [217] によると思われる。

A.10 テラヘルツ電場波形のシミュレーション

本節では、 $E^\omega \parallel Y$ 、 $\theta = 0^\circ$ の光学配置で得られた THz 電場波形 [A.12(a)] の 3.5 ps に見られたセカンドパルスの起源について議論する。周波数 3.71 THz の振動成分を取り除くため、波形の 3.2–5 THz の成分を抜き出してプロットした [A.12(b)]。-0.5 ps より前にみられる振動構造は、スペクトルを 3.2–5 THz で切り出したことで 3.2 THz に振幅の急激な変化が生じたために現れたアーティファクトである。0 ps と 3.5 ps に 2 つ

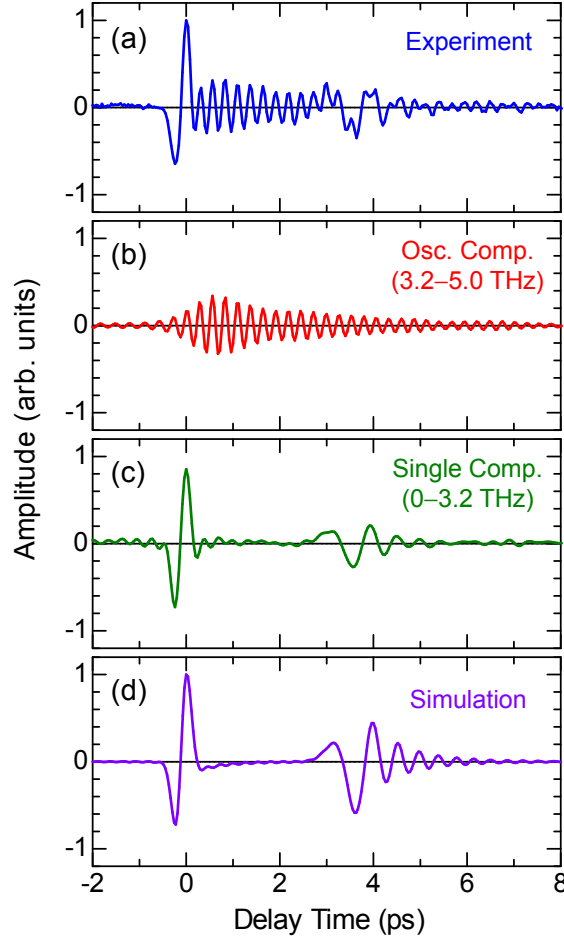


図 A.12 $E^\omega \parallel Y$ 、 $\theta = 0^\circ$ の光学配置で α -TeO₂ から発生・検出されたテラヘルツ電場波形と時間領域シミュレーションの比較。(a) 観測されたテラヘルツ電磁波の電場波形。(b) テラヘルツ電磁波のスペクトルの 3.2–5.0 THz を逆フーリエ変換し、 ~ 3.71 THz の振動成分を抜き出したもの。(c) 0–3.2 THz を逆フーリエ変換して計算したシングルサイクル成分の波形。(d) 周波数領域のシミュレーションによって得られた波形。

のパルスが見られる。この 2 パルスの起源を議論するため、テラヘルツ帯と可視域の光学スペクトルをもとに時間領域・周波数領域で波形をシミュレーションする計算を行った。

A.10.1 周波数領域の計算による波形のシミュレーション

本節では、テラヘルツ電磁波の発生・検出をすべて周波数領域で計算し、波形のシミュレーションを行った結果について述べる。フェムト秒レーザー照射による光整流効果によって生じた非線形分極 P_{NL} は、

$$P_{NL}(\omega) = \frac{\chi^{OR}(\omega, \omega_{opt})}{n(\omega_{opt})c} I_0(\omega), \quad (A.30)$$

と表される [41]。ここで、 ω_{opt} は光パルスの中心周波数、 $\chi^{OR}(\omega, \omega_{opt}) = \chi^{(2)}(\omega; \omega_{opt}, \omega - \omega_{opt})$ は二次の非線形光学係数、 $I_0(\omega)$ はフェムト秒レーザーパルスの強度スペクトル

である。レーザー照射によって生じる $P_{\text{NL}}(\omega)$ は、テラヘルツ電磁波の光源となる。したがって、テラヘルツ電磁波の電場の波動方程式は、平面波近似の下で

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{\text{THz}}(\omega)}{\partial z^2} + \left(\frac{\omega^2 n^2(\omega)}{c^2} - i\omega\mu_0\sigma(\omega) \right) E_{\text{THz}}(\omega) \\ = -\omega^2\mu_0 \frac{\chi^{\text{OR}}(\omega, \omega_{\text{opt}})}{n(\omega_{\text{opt}})c} \exp(-i\frac{\omega n_g}{c}z) \exp(-\alpha_{\text{opt}}z) I_0(\omega), \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

となる [41]。ここで、 μ_0 は真空の透磁率である。 $\sigma(\omega) = \alpha(\omega)n(\omega)/\mu_0 c$ は光学伝導度、 α_{opt} はフェムト秒レーザーの中心周波数における吸収係数、 n_g は群屈折率である。 z は表面からの深さである。式 (A.31) は、 $E(\omega, z=0) = 0$ および $\alpha(\omega) \ll (\omega n_g)/c$ の境界条件の下で解析的に解くことができる [41]。本実験においては、発生したテラヘルツ電磁波の回折広がりを考慮する。結晶外に放出されるテラヘルツ電磁波のスペクトルは、 $E_{\text{THz}}(\omega, z)$ となる。

$$\begin{aligned} E_{\text{THz}}(\omega, z) = \frac{\mu_0 \chi^{\text{OR}}(\omega, \omega_{\text{opt}}) \omega^2 I(\omega)}{n_{\text{opt}} \left(\frac{c}{\omega} \left(\frac{\alpha(\omega)}{2} + \alpha_{\text{opt}} \right) + i(n(\omega) + n_g) \right)} \\ \times \frac{\exp(-i\frac{\omega n(\omega)}{c}z) \exp(-\frac{\alpha(\omega)}{2}z) - \exp(-i\frac{\omega n_g}{c}z) \exp(-\alpha_{\text{opt}}z)}{\frac{\alpha(\omega)}{2} - \alpha_{\text{opt}} + i\frac{\omega}{c}(n(\omega) - n_g)}. \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

$\alpha\text{-TeO}_2$ から発生するテラヘルツ電磁波は、A.5 節で述べたように常光線偏光である。したがって、反射率スペクトルから求められた常光線の光学定数をシミュレーションに用いる。[101] 偏光の 1.55 eV のレーザーパルスに対する光学定数は、 $n_g = 2.52$, $n_{\text{opt}} = 2.34$, $\alpha_{\text{opt}} \cong 0 \text{ cm}^{-1}$ である [図 A.2(g), (h)]。テラヘルツ電磁波の発生において、非共鳴の二次の非線形光学効果が寄与している場合、 $\chi^{\text{OR}}(\omega, \omega_0)$ は周波数に依存しないため、式 (A.32) から $E_{\text{THz}}(\omega, z)$ を逆フーリエ変換することにより、発生するテラヘルツ電磁波波形のシミュレーションを行うことができる。時間原点の位置は任意である。シミュレーションにおいては、応答関数とフレネル回折の効果も計算に入れている (A.9 節)。

図 A.12(d) に示したシミュレーション結果は、0 ps と 3.5 ps にピークを持っており、パルス形状や位相などが実験結果とよく一致した。セカンドパルスの形状はある程度再現できているものの、振幅は実験結果の 1/2 程度であった。これは、反射率スペクトルの測定からテラヘルツ帯の吸収係数スペクトルを高精度に推定することが困難であることに起因すると思われる。

A.10.2 時間領域の計算による波形のシミュレーション

3.5 ps に観測されたセカンドパルスの起源をあきらかにするため、時間領域で波形をシミュレーションした。本計算においては、深さ方向で“ i ”でラベルされた領域から発生するテラヘルツ電磁波をそれぞれ求めた [図 A.13(a)]。各点で発生するテラヘルツ電磁波の理想的な時間波形は、 P_{NL} の二回微分から、

$$E_{\text{THz}}(t) = E_0 \left(1 - \frac{4t^2}{\tau^2} \right) \exp\left(-\frac{2t^2}{\tau^2}\right), \quad (\text{A.33})$$

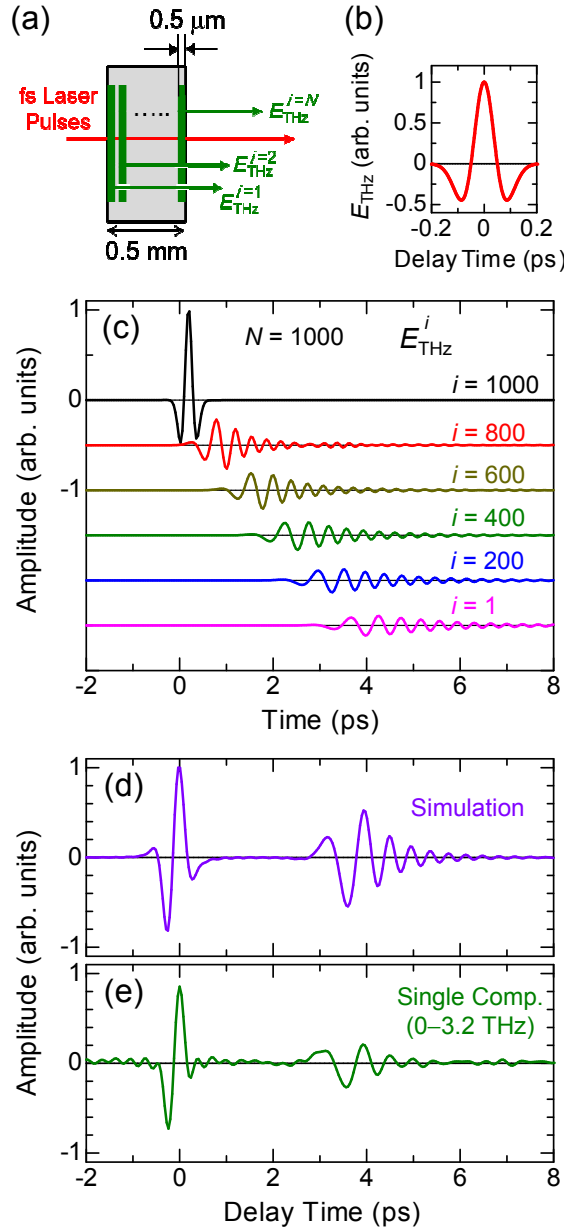


図 A.13 α -TeO₂ において観測されたテラヘルツ電場波形 ($E^\omega \parallel Y$, $\theta = 0^\circ$) と時間領域シミュレーションの比較。(a) 時間領域シミュレーションの模式図。(b) 光整流効果によって発生するテラヘルツ電磁波の電場波形。(c) それぞれの位置から発生するテラヘルツ電磁波の電場波形 (検出器の応答関数も考慮している)。 $i = 1$ は試料表面 ($z = 0$)、 $i = 1000$ は裏面 ($z = 0.5$ mm) に対応する。(d) テラヘルツ電場波形の時間領域の計算によるシミュレーション結果。(e) 観測されたテラヘルツ電場波形の 0–3.2 THz 成分。

で与えられる。ここで、 E_0 は $t = 0$ ps での振幅である [図 A.13(b)]。裏面 ($z = d$) においては、それぞれの深さ z で発生したテラヘルツ電磁波は吸収や屈折率の分散の影響で波形が変化する。深さ z で発生したテラヘルツ電磁波の電場スペクトルは、

$$E_{\text{THz}}(\omega, z) = E_{\text{THz}}(\omega) \exp(-i \frac{\omega n_g}{c} z) \exp(-\alpha_{\text{opt}} z) \exp(-i \frac{\omega n(\omega)}{c} (d-z)) \exp(-\frac{\alpha(\omega)}{2} (d-z)). \quad (\text{A.34})$$

と表される。回折広がり効果を考慮すると、それぞれの深さで発生したテラヘルツ電磁波の電場波形は

$$E_{\text{THz}}(t, z) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp(i\omega t) \omega E_{\text{THz}}(\omega, z). \quad (\text{A.35})$$

となる。図 A.13(c) には、結晶と大気の界面で起きるフレネル反射ロスも考慮したテラヘルツ電場波形を示す。深さ方向での分割数 N は 1000 としているため、 i 番目の領域の深さ z_i は、 $z_i = id/N$ で与えられる。裏面 $z = d$ ($i = N = 1000$) で発生したテラヘルツ電磁波は、理想的な電場波形 [図 A.13(b)] とよく一致した。本物質においてはフェムト秒レーザーパルスの伝播がテラヘルツ電磁波より速いため ($n_o > n_g$)、発生領域が表面に近くなるほど結晶の端面への到達時刻が遅くなる。たとえば、 $z = 0$ ($i = 1$) で発生したテラヘルツ電磁波は、 $z = d$ で発生したものより 4 ps 遅れている。さらに、 $n(\omega)$ の分散やテラヘルツ帯の吸収の分散の影響で波形が変化している。

これらの各点で発生したテラヘルツ電磁波を足し合わせることによって、観測されるテラヘルツ電磁波の電場波形が得られる。すなわち、各点で発生した N 個の波形の和をとる。 $E_{\text{THz}}^{\text{total}}(t) = \sum_{i=1}^N E_{\text{THz}}^i(t) = \sum_{i=1}^N E_{\text{THz}}(t, \frac{z_i}{N})$ 。 $E_{\text{THz}}^{\text{total}}(t)$ のシミュレーション結果を図 A.13(d) に示す。これは、実験で観測された THz 電場波形から 3.2 THz 以下の成分を抽出した波形をよく再現している。結晶の裏面や表面で発生したテラヘルツ電磁波以外は、他の深さから発生したものと干渉して振幅への寄与が非常に小さくなる。したがって、0 ps 近傍に観測されたテラヘルツ電磁波は裏面で発生したものであり、3.5 ps 近傍のセカンドパルスは表面で発生したものであるとみなせる。その概念図を図 A.5(a) に示した。

今後の展望 α -TeO₂ からのテラヘルツ電磁波発生に関する今後の展望を述べる。第一に、コヒーレントフォノンからのテラヘルツ電磁波発生は、無機絶縁体においては未開拓の領域である。将来、テラヘルツ電磁波発生がコヒーレントフォノンを研究する有力な手法となると期待される。

第二に、 α -TeO₂ がもつ大きな音響光学効果を利用し、発生するテラヘルツ電磁波の偏光を制御できる可能性がある。結晶内のポンプ光の伝搬を音響光学効果で制御することで、テラヘルツ電磁波の射出方向を制御することやその強度を高周波数で変調することを実現できると考えられる。また、旋光性を利用すれば、様々な偏光のテラヘルツ電磁波を自在に制御し発生させることができることが期待される。

第三に、テラヘルツ電磁波発生を用いて、強弾性相におけるドメイン構造を可視化できる可能性がある。本物質の強弾性転移圧力 8.86 kbar = 0.886 GPa は容易に到達可能な圧力である。これまで α -TeO₂ の強弾性相における強弾性ドメインを可視化の成功例はないが、本手法が極めて有効であると考えられる。実際、著者はダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力下におけるテラヘルツ電磁波発生イメージング技術確立しており [218]、強弾性ドメインやその圧力に対するダイナミクスを観測できれば、本物質の圧力下の物性に関する重要な知見となると期待される。

付 録 B THz 時間領域分光における多重反射補正

本付録では、DCMBI の THz 時間領域分光の解析でもちいた多重反射補正の方法と DCMBI における結果について述べる。本付録の計算方法は、文献 [219] に基づく。

B.1 計算方法

THz 時間領域分光では、試料を光路上に置く場合と置かない場合で THz 電場波形を測定する。解析ではまず、試料を置いた配置でのテラヘルツ電磁波の時間波形 $E_s(t)$ と置かない配置での波形 $E_r(t)$ をフーリエ変換する。さらに、複素透過率 $\tilde{t}(\omega)$ を、

$$\tilde{t}(\omega) = \frac{E_s(t)}{E_r(t)} \quad (\text{B.1})$$

より計算する。試料と大気界面での反射や試料内での伝播を考慮すると、

$$\tilde{t}(\omega) = \tilde{t}_{a \rightarrow s} \tilde{t}_{s \rightarrow a} \exp \left[\frac{i(\tilde{n} - 1)\omega d}{c} \right] = \frac{2}{\tilde{n} + 1} \frac{2\tilde{n}}{\tilde{n} + 1} \exp \left[\frac{i(\tilde{n} - 1)\omega d}{c} \right] \quad (\text{B.2})$$

となる。ここで、 $\tilde{t}_{a \rightarrow s}$ が大気 試料の複素透過率、 $\tilde{t}_{s \rightarrow a}$ が試料 大気の複素透過率である。試料の厚みは d である。これは、実部・虚部の連立方程式であり、数値計算的に解くことにより $\tilde{n} = n + i\kappa$ を求めることができる。しかし、実験データ上で試料内でテラヘルツ電磁波が多重反射した成分も測定される場合、式 (B.2) による解析では十分ではない。本研究で測定した DCMBI 結晶 (厚み $d = 397 \mu\text{m}$) の場合、THz 帯の屈折率は $n \sim 1.8$ であるので、試料内で 1 往復したテラヘルツ電磁波のディレイ時間 Δt は、 $\Delta t = 2dn/c = 4.8 \text{ ps}$ となる。

この場合、多重反射が入らない範囲の時間波形で解析を行うことも可能であるが、周波数分解能が低下するという問題が生じる。周波数分解能 δf は、解析に用いる時間幅 T と $\delta f = 1/2T$ の関係にある。 $E_r(t)$ と $E_s(t)$ のディレイも考慮すると、多重反射が入らないのは $T \sim 10 \text{ ps}$ までである。このとき、 $\delta f = 0.05 \text{ THz} = 1.67 \text{ cm}^{-1}$ となる。これは、様々な物質におけるテラヘルツ電磁波発生で観測されたピーク周波数とフォノンの関連を議論するためには十分ではない。つまり、テラヘルツ電磁波の発生機構とフォノンピークの関係性を調べるためにはより高周波数分解能のスペクトルが必要である。

そこで、文献 [219] に基づき、試料内での多重反射成分の寄与も考慮した時間領域分光解析を行うプログラムを製作した。これにより、より長い時間幅のデータから光学定数スペクトルを求めることができ、周波数分解能を改善することができる。

この方法では、まず試料内での多重反射成分を考慮し式 (B.2) を

$$\tilde{t}(\omega) = \tilde{t}_{a \rightarrow s} \tilde{t}_{s \rightarrow a} \exp \left[\frac{i(\tilde{n} - 1)\omega d}{c} \right] = \frac{2}{\tilde{n} + 1} \frac{2\tilde{n}}{\tilde{n} + 1} \exp \left[\frac{i(\tilde{n} - 1)\omega d}{c} \right] \times \text{FP}(\omega) \quad (\text{B.3})$$

と補正する。ここで、 $\text{FP}(\omega)$ はファブリー・ペロー関数であり、

$$\text{FP}(\omega) = \frac{1}{1 - \left(\frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1} \right) \left(\frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1} \right) \exp \left[\frac{2i\tilde{n}\omega d}{c} \right]} \quad (\text{B.4})$$

である。これを数值的に直接解くことは困難であるため、図 B.1(b) に示す逐次近似法を用いる。この計算法では、第一にその周波数での複素屈折率の初期値を推定する。本研究では、 $\tilde{t}(\omega)$ の SN 比が十分である範囲の最小周波数 (0.5 THz) においては $E_s(t)$ と $E_r(t)$ のディレイから n を推定し、 $\kappa = 0$ とした。それより高周波数側では、1 点前の周波数での $\tilde{n}(\omega)$ の収束値を用いた。第二に、 $\tilde{n}(\omega)$ から $\text{FP}(\omega)$ を計算する。透過率の測定値 $\tilde{t}(\omega)$ を $\text{FP}(\omega)$ で除算することにより、 $\tilde{t}(\omega)$ を更新する。これを式 (B.3) によって時間領域分光の計算をすることにより、 $\tilde{n}(\omega)$ を求める。この計算ループを値が収束するまで行い、自己無撞着な解を求める。これをその周波数での解とする。

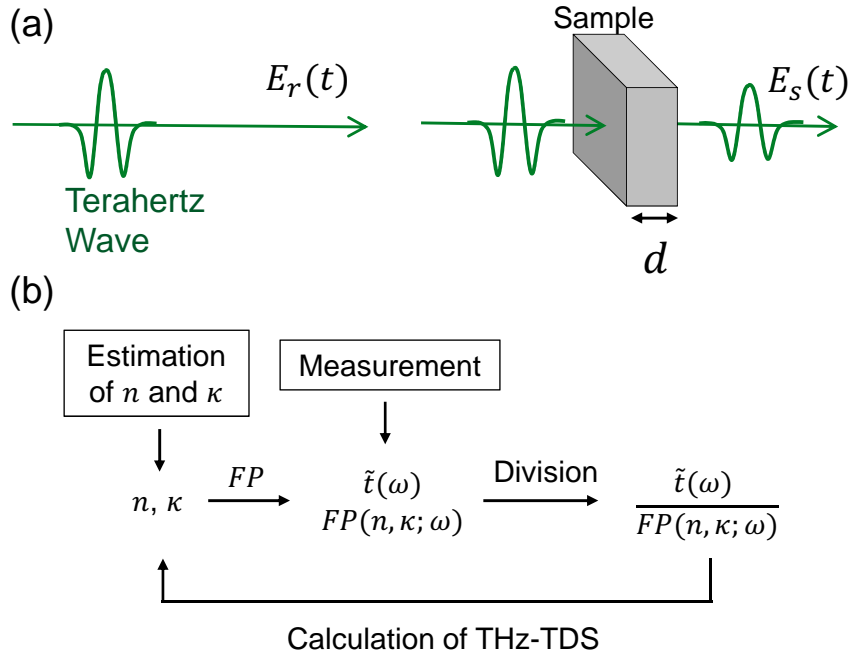


図 B.1 THz 時間領域分光における多重反射補正。(a) THz 時間領域分光の概念図。(b) 多重反射補正の計算プロセス [219]。

B.1.1 DCMBI における結果

DCMBI における時間領域分光の実験結果の解析結果を図 B.2 に示す。結晶の厚みは $397 \mu\text{m}$ であり、用いたアパーチャー径は b 軸方向 $550 \mu\text{m}$, c 軸方向 $770 \mu\text{m}$ である。

テラヘルツ電磁波の発生には厚み 2 mm の (110) 面 ZnTe を用いており、時間波形 [図 4.24(a), (c)] の 46 ps に観測されたピークは、ポンプ光またはテラヘルツ電磁波の ZnTe 結晶内での多重反射による。そこで、THz 時間領域分光の解析には 44 ps までを用いた。周波数分解能は 0.4 cm^{-1} である。

多重反射成分を入れない解析法では、透明領域の $40 - 60 \text{ cm}^{-1}$ 屈折率・消衰係数ともにフリンジパターンが現れた。一方、多重反射補正をかけた解析ではこのような構造は解析結果にはみられなかった。 25 cm^{-1} 以下では多重反射補正の有無に関係なくフリンジパターンが見られるが、これは、アパーチャー径の小ささによると考えられる。

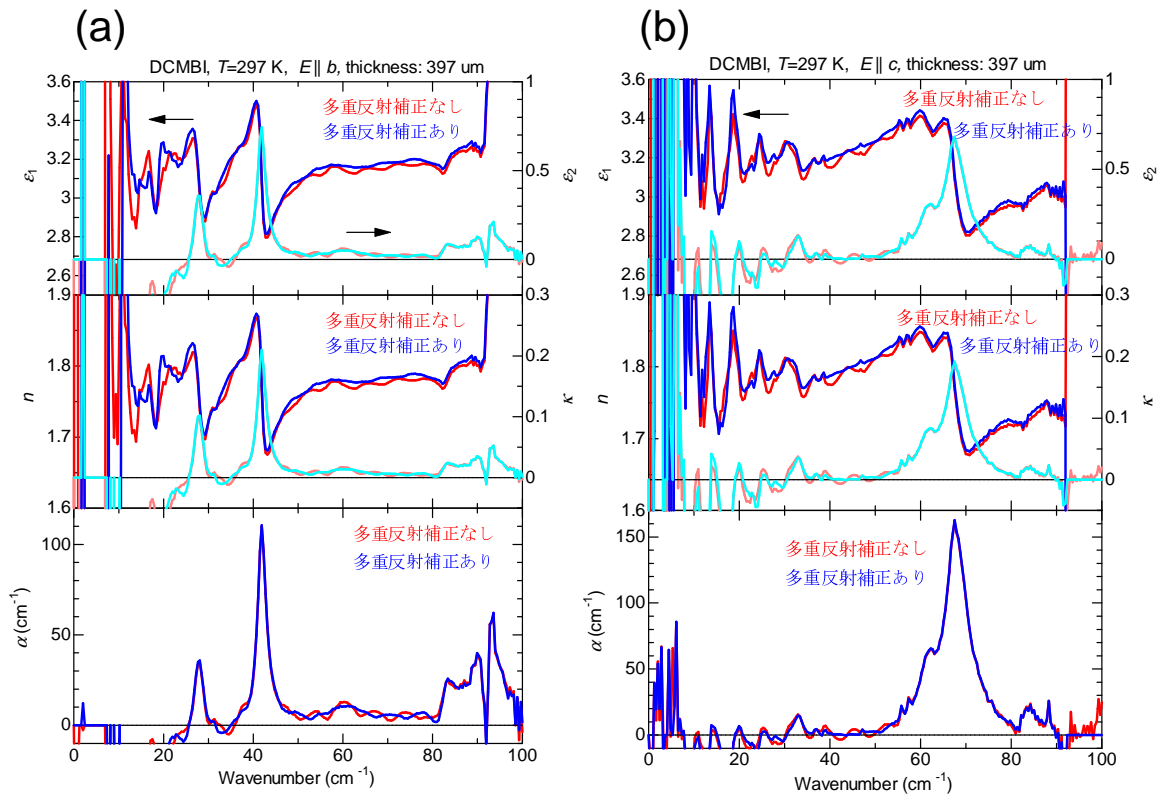


図 B.2 厚み $397 \mu\text{m}$ の bc 面 DCMBl 試料における、THz 時間領域分光の結果。 $E \parallel b$ の結果。 $E \parallel c$ の結果。多重反射補正なしでの解析結果も示した。

参考文献

- [1] M. Tonouchi, “Cutting-edge terahertz technology,” *Nature Photonics* **1**(2), 97–105 (2007).
- [2] K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe, and H. Inoue, “Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints,” *Opt. Express* **11**(20), 2549–2554 (2003).
- [3] Y.-S. Lee, *Principles of Terahertz Science and Technology* (Springer, 2009).
- [4] P. R. Smith, D. H. Auston, and M. C. Nuss, “Subpicosecond photoconducting dipole antennas,” *IEEE Journal of Quantum Electronics* **24**(2), 255–260 (1988).
- [5] A. P. DeFonzo, M. Jarwala, and C. Lutz, “Transient response of planar integrated optoelectronic antennas,” *Applied Physics Letters* **50**(17), 1155 (1987).
- [6] C. Fattinger and D. Grischkowsky, “Point source terahertz optics,” *Applied Physics Letters* **53**(16), 1480 (1988).
- [7] T. J. Carrig, G. Rodriguez, T. S. Clement, A. J. Taylor, and K. R. Stewart, “Scaling of terahertz radiation via optical rectification in electro-optic crystals,” *Applied Physics Letters* **66**(2), 121–123 (1995).
- [8] S. Horiuchi and Y. Tokura, “Organic ferroelectrics,” *Nature Mater.* **7**, 357–366 (2008).
- [9] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Nature Publishing Group, 1977).
- [10] J. Valasek, “Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt,” *Phys. Rev.* **17**, 475–481 (1921).
- [11] A. L. Solomon, “Thiourea, a new ferroelectric,” *Phys. Rev.* **104**, 1191– (1956).
- [12] G. J. Goldsmith and J. G. White, “Ferroelectric behavior of thiourea,” *The Journal of Chemical Physics* **31**(5), 1175 (1959).
- [13] H. Okamoto, “Anomalous dielectric response in tetrathiafulvalene-p-chloranil as observed in temperature- and pressure-induced neutral-to-ionic phase transition,” *Physical Review B* **43**, 8224–8232 (1991).

-
- [14] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, "Electronic Ferroelectricity in a Molecular Crystal with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement," *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237601 (2012).
- [15] S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, and Y. Tokura, "Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal," *Nature* **463**(7282), 789–792 (2010).
- [16] D. Semmingsen and J. Feder, "A structural phase transition in squaric acid," *Solid State Commun.* **15**, 1369–1372 (1974).
- [17] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, "Room-temperature ferroelectricity and gigantic dielectric susceptibility on a supramolecular architecture of phenazine and deuterated chloranilic acid," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5010–5011 (2005).
- [18] T. Asaji, "Phase transition and temperature dependent electronic state of an organic ferroelectric, phenazine-chloranilic acid (1:1)," *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 226203 (2007).
- [19] K. Saito, M. Amano, Y. Yamamura, T. Tojo, and T. Atake, "Low-temperature phase transitions of an organic ferroelectrics, phenazine-chloranilic acid," *J. Phys. Soc. Jpn* **75**, 033601 (2006).
- [20] K. Gotoh, T. Asaji, and H. Ishida, "Hydrogen bonding in two solid phases of phenazine-chloranilic acid (1/1) determined at 170 and 93 K," *Acta Cryst. C* **63**, o17–o20 (2007).
- [21] R. K. S. Horiuchi and Y. Tokura, "A supramolecular ferroelectric realized by collective proton transfer," *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3497–3501 (2007).
- [22] A. Stroppa, D. Di Sante, S. Horiuchi, Y. Tokura, D. Vanderbilt, and S. Picozzi, "Polar distortions in hydrogen-bonded organic ferroelectrics," *Physical Review B* **84**(1), 014101 (2011).
- [23] D. Di Sante, A. Stroppa, and S. Picozzi, "Structural, electronic and ferroelectric properties of croconic acid crystal: a DFT study," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 14673–14681 (2012).
- [24] K. Lee, B. Kolb, T. Thonhauser, D. Vanderbilt, and D. C. Langreth, "Structure and energetics of a ferroelectric organic crystal of phenazine and chloranilic acid," *Physical Review B* **86**, 104102 (2012).
- [25] D. Di Sante, A. Stroppa, and S. Picozzi, "Structural, electronic and ferroelectric properties of croconic acid crystal: a DFT study," *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**(42), 14673–14681 (2012).

-
- [26] C. Bosshard, K. Sutter, R. Schlessner, and P. Gunter, “Electrooptic effects in molecular-crystals,” *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **10**(5), 867–885 (1993).
- [27] X. C. Zhang, Y. Jin, K. Yang, and L. J. Schowalter, “Resonant nonlinear susceptibility near the GaAs band-gap,” *Physical Review Letters* **69**(15), 2303–2306 (1992).
- [28] A. M. Sinyukov, M. R. Leahy, L. M. Hayden, M. Haller, J. D. Luo, A. K. Y. Jen, and L. R. Dalton, “Resonance enhanced THz generation in electro-optic polymers near the absorption maximum,” *Applied Physics Letters* **85**(24), 5827–5829 (2004).
- [29] R. Sawada, H. Uemura, M. Sotome, H. Yada, N. Kida, K. Iwano, Y. Shimoi, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Large second-order optical nonlinearity in a ferroelectric molecular crystal of croconic acid with strong intermolecular hydrogen bonds,” *Applied Physics Letters* **102**(16), 162901 (2013).
- [30] C. Bosshard, R. Spreiter, L. Degiorgi, and P. Gunter, “Infrared and Raman spectroscopy of the organic crystal DAST: Polarization dependence and contribution of molecular vibrations to the linear electro-optic effect,” *Physical Review B* **66**(20), 205107 (2002).
- [31] F. Pan, G. Knopfle, C. Bosshard, S. Follonier, R. Spreiter, M. S. Wong, and P. Gunter, “Electro-optic properties of the organic salt 4-*N,N*-dimethylamino-4'-*N'*-methyl-stilbazolium tosylate,” *Applied Physics Letters* **69**(1), 13–15 (1996).
- [32] S. R. Marder and J. W. Perry, “Molecular materials for second-order nonlinear optical applications,” *Advanced Materials* **5**(11), 804–815 (1993).
- [33] U. Meier, M. Bosch, C. Bosshard, F. Pan, and P. Gunter, “Parametric interactions in the organic salt 4-*N,N*-dimethylamino-4'-*N'*-methyl-stilbazolium tosylate at telecommunication wavelengths,” *Journal of Applied Physics* **83**(7), 3486–3489 (1998).
- [34] T. Dekorsy, H. Auer, C. Waschke, H. Bakker, H. Roskos, H. Kurz, V. Wagner, and P. Grosse, “Emission of submillimeter electromagnetic waves by coherent phonons,” *Physical Review Letters* **74**(5), 738–741 (1995).
- [35] T. Dekorsy, H. Auer, H. J. Bakker, H. G. Roskos, and H. Kurz, “THz electromagnetic emission by coherent infrared-active phonons,” *Physical Review B* **53**(7), 4005–4014 (1996).

-
- [36] M. Sotome, N. Kida, R. Takeda, and H. Okamoto, “Terahertz radiation induced by coherent phonon generation via impulsive stimulated Raman scattering in paratellurite,” *Physical Review A* **90**(3), 033842 (2014).
- [37] K. Takeya, Y. Takemoto, I. Kawayama, H. Murakami, T. Matsukawa, M. Yoshimura, Y. Mori, and M. Tonouchi, “Terahertz emission from coherent phonons in lithium ternary chalcopyrite crystals illuminated by 1560 nm femtosecond laser pulses,” *Europhysics Letters* **91**(2) (2010).
- [38] M. P. Hasselbeck, L. A. Schlie, and D. Stalnaker, “Emission of electromagnetic radiation by coherent vibrational waves in stimulated Raman scattering,” *Applied Physics Letters* **85**(2), 173–175 (2004).
- [39] T. P. Dougherty, G. P. Wiederrecht, and K. A. Nelson, “Impulsive stimulated Raman-scattering experiments in the polariton regime,” *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **9**(12), 2179–2189 (1992).
- [40] M. Grimsditch and M. Cardona, “Absolute cross-section for Raman-scattering by phonons in silicon,” *Physica Status Solidi B-Basic Research* **102**(1), 155–161 (1980).
- [41] A. Schneider, M. Neis, M. Stillhart, B. Ruiz, R. U. A. Khan, and P. Guenter, “Generation of terahertz pulses through optical rectification in organic DAST crystals: theory and experiment,” *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **23**(9), 1822–1835 (2006).
- [42] S. G. Park, M. R. Melloch, and A. M. Weiner, “Comparison of terahertz waveforms measured by electro-optic and photoconductive sampling,” *Applied Physics Letters* **73**(22), 3184–3186 (1998).
- [43] S. Matsuura, M. Tani, and K. Sakai, “Generation of coherent terahertz radiation by photomixing in dipole photoconductive antennas,” *Applied Physics Letters* **70**(5), 559–561 (1997).
- [44] S. Kono, M. Tani, and K. Sakai, “Ultrabroadband photoconductive detection: Comparison with free-space electro-optic sampling,” *Applied Physics Letters* **79**(7), 898–900 (2001).
- [45] M. Tani, K. Sakai, H. Abe, S. Nakashima, H. Harima, M. Hangyo, Y. Tokuda, K. Kanamoto, Y. J. Abe, and N. Tsukada, “Spectroscopic characterization of low-temperature grown GaAs epitaxial-films,” *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes and Review Papers* **33**(9), 4807 (1994).
- [46] V. Lucarini, J. Saarinen, K.-E. Peiponen, and E. Vartiainen, *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research* (Springer, 2005).

- [47] 内田隆介, 『ドナー・アクセプター結合型分子からなる擬一次元有機結晶の光物性』(東京大学工学部物理工学科 卒業論文, 2011).
- [48] M. van Exter, C. Fattinger, and D. Grischkowsky, “Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor,” *Opt. Lett.* **14**(20), 1128–1130 (1989).
- [49] 小野円佳, 『低次元モット絶縁体の光励起状態と非線形光学応答に関する研究』(東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻 博士論文, 2003).
- [50] Q. Wu, T. D. Hewitt, and X.-C. Zhang, “Two-dimensional electro-optic imaging of THz beams,” *Applied Physics Letters* **69**(8), 1026–1028 (1996).
- [51] C. Fattinger and D. Grischkowsky, “Point-source terahertz optics,” *Applied Physics Letters* **53**(16), 1480–1482 (1988).
- [52] M. Bass, P. Franken, J. Ward, and G. Weinreich, “Optical Rectification,” *Physical Review Letters* **9**(11), 446–448 (1962).
- [53] A. Rice, Y. Jin, X. F. Ma, X.-C. Zhang, D. Bliss, J. Larkin, and M. Alexander, “Terahertz optical rectification from $< 110 >$ zinc-blende crystals,” *Applied Physics Letters* **64**(11), 1324–1326 (1994).
- [54] A. Nahata, A. S. Weling, and T. F. Heinz, “A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling,” *Applied Physics Letters* **69**(16), 2321–2323 (1996).
- [55] R. Huber, A. Brodschelm, F. Tauser, and A. Leitenstorfer, “Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz,” *Applied Physics Letters* **76**(22), 3191–3193 (2000).
- [56] T. Sugawara, T. Mochida, A. Miyazawa, A. Izuoka, N. Sato, Y. Sugawara, K. Deguchi, Y. Morimoto, and Y. Tokura, “Organic paraelectrics resulting from tautomerization coupled with proton-transfer,” *Solid State Communications* **83**(9), 665–668 (1992).
- [57] T. Sugawara and I. Takasu, “Tautomerism in the solid state,” *Adv. Phys. Org. Chem.* **32**, 219–265 (1999).
- [58] G. Seitz and P. Imming, “Oxocarbons and pseudooxocarbons,” *Chem. Rev.* **92**, 1227–1260 (1992).
- [59] S. R. Marder, J. W. Perry, and C. P. Yakymyshyn, “Organic salts with large second-order optical nonlinearities,” *Chemistry of Materials* **6**(8), 1137–1147 (1994).
- [60] H. Umezawa, K. Tsuji, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi, “Molecular design on substituted DAST derivatives for second-order nonlinear optics,” *Optical Materials* **21**, 75 – 78 (2003).

- [61] P. Y. Han, M. Tani, F. Pan, and X.-C. Zhang, “Use of the organic crystal DAST for terahertz beam applications,” *Opt. Lett.* **25**(9), 675–677 (2000).
- [62] W. Guan, N. Kida, M. Sotome, Y. Kinoshita, R. Takeda, A. Inoue, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Terahertz radiation by optical rectification in a hydrogen-bonded organic molecular ferroelectric crystal, 2-phenylmalondialdehyde,” *Japanese Journal of Applied Physics* **53**(9) (2014).
- [63] 管文広, 『室温強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生と強誘電ドメインの可視化』(東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻 修士論文, 2013).
- [64] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, “Hydrogen-bonding molecular chains for high-temperature ferroelectricity,” *Advanced Materials* **23**(18), 2098–103 (2011).
- [65] S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, “Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles,” *Nature Communications* **3** (2012).
- [66] M. Grimsditch, M. Cardona, J. M. Calleja, and F. Meseguer, “Resonance in the Raman-scattering of CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , and diamond,” *Journal of Raman Spectroscopy* **10**(1), 77–81 (1981).
- [67] M. Cardona, F. Cerdeira, and T. A. Fjeldly, “Sign of Raman tensor of diamond and zincblende-type semiconductors,” *Physical Review B* **10**(8), 3433–3435 (1974).
- [68] M. H. Grimsditch and A. K. Ramdas, “Brillouin-scattering in diamond,” *Physical Review B* **11**(8), 3139–3148 (1975).
- [69] J. M. Calleja, J. Kuhl, and M. Cardona, “Resonant Raman-scattering in diamond,” *Physical Review B* **17**(2), 876–883 (1978).
- [70] G. Gallot, J. Zhang, R. W. McGowan, T.-I. Jeon, and D. Grischkowsky, “Measurements of the THz absorption and dispersion of ZnTe and their relevance to the electro-optic detection of THz radiation,” *Applied Physics Letters* **74**(23), 3450–3452 (1999).
- [71] R. Takeda, N. Kida, M. Sotome, Y. Matsui, and H. Okamoto, “Circularly polarized narrowband terahertz radiation from a eulytite oxide by a pair of femtosecond laser pulses,” *Physical Review A* **89**(3), 033832 (2014).
- [72] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, “Hydrogen-bonded donor-acceptor compounds for organic ferroelectric materials,” *Chemical Communications* **23**, 2321 (2007).

- [73] J. Fujioka, S. Horiuchi, N. Kida, R. Shimano, and Y. Tokura, “Anisotropic polarization pi-molecular skeleton coupled dynamics in proton-displacive organic ferroelectrics,” *Physical Review B* **80**(12), 125134 (2009).
- [74] M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Visualization of ferroelectric domains in a hydrogen-bonded molecular crystal using emission of terahertz radiation,” *Applied Physics Letters* **105**(4), 041101 (2014).
- [75] Tagantsev, A. K., Cross, L. Eric, Fousek, and Jan, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films* (Springer, 2010).
- [76] Y.-X. Yan and K. A. Nelson, “Impulsive stimulated light scattering. I. General theory,” *The Journal of Chemical Physics* **87**(11), 6240 (1987).
- [77] Y.-X. Yan and K. A. Nelson, “Impulsive stimulated light scattering. II. Comparison to frequency-domain light-scattering spectroscopy,” *The Journal of Chemical Physics* **87**(11), 6257 (1987).
- [78] K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, and K. Yakushi, “Strong optical nonlinearity and its ultrafast response associated with electron ferroelectricity in an organic conductor,” *Journal of the Physical Society of Japan* **77**(7), 074709 (2008).
- [79] H. Itoh, K. Itoh, K. Goto, K. Yamamoto, K. Yakushi, and S. Iwai, “Efficient terahertz-wave generation and its ultrafast optical modulation in charge ordered organic ferroelectrics,” *Applied Physics Letters* **104**(17), 173302 (2014).
- [80] T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, and T. Nakamura, “Charge ordering in α -(BEDT – TTF)₂I₃ by synchrotron X-ray diffraction,” *Journal of the Physical Society of Japan* **76**(11), 113702 (2007).
- [81] M. Meneghetti, R. Bozio, and C. Pecile, “Electron-molecular vibration coupling in 2-D organic conductors : high and low temperature phases of α -(BEDT – TTF)₂I₃,” *Journal de Physique* **47**(8), 1377–1387 (1986).
- [82] M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro, G. Saito, H. Kobayashi, R. Kato, and A. Kobayashi, “Electrical and magnetic properties of organic semiconductors, (BEDT – TTF)₂X (X = IBr₂, IBrCl, and ICl₂),” *Synthetic Metals* **19**, 215 – 220 (1987).
- [83] J. M. Williams, H. H. Wang, M. A. Beno, T. J. Emge, L. M. Sowa, P. T. Copps, F. Behroozi, L. N. Hall, K. D. Carlson, and G. W. Crabtree, “Ambient-pressure superconductivity at 2.7 K and higher temperatures in derivatives of (BEDT – TTF)₂IBr₂: synthesis, structure, and detection of superconductivity,” *Inorganic Chemistry* **23**(24), 3839–3841 (1984).

- [84] K. Yamamoto, A. A. Kowalska, and K. Yakushi, “Second-harmonic generation microscopy of ferroelectric organic conductor using hydrostatic pressure apparatus with Ar as a heat sink,” *physica status solidi (c)* **9**(5), 1189–1192 (2012).
- [85] K. Yamamoto, A. A. Kowalska, C. Nakano, and K. Yakushi, “Inhomogeneous ferroelectric polarization in α' -(BEDT – TTF)₂IBr₂ revealed by second-harmonic generation microscopy,” *Physica B: Condensed Matter* **405**(11), S363–S364 (2010).
- [86] Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, and A. Kawamoto, “Charge-ordering phase transition in α' -(BEDT – TTF)₂IBr₂,” *Journal of Physics: Conference Series* **132**, 012007 (2008).
- [87] K. Takahashi, N. Kida, and M. Tonouchi, “Terahertz radiation by an ultrafast spontaneous polarization modulation of multiferroic BiFeO₃ thin films,” *Physical Review Letters* **96**(11), 117402 (2006).
- [88] B. Zwicker and P. Scherrer, “Elektrooptische eigenschaften der seignetteelektrischen kristalle KH₂PO₄ und KD₂PO₄,” *Helvetica Physica Acta* **17**, 346 (1944).
- [89] B. Matthias and A. von Hippel, “Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystals,” *Phys. Rev.* **73**(11), 1378–1384 (1948).
- [90] A. Sawada and R. Abe, “The formation mechanism of domain etch patterns in triglycine sulfate crystals,” *Japanese Journal of Applied Physics* **6**(6), 699–707 (1967).
- [91] V. Y. Shur, E. L. Rumyantsev, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin, D. V. Fursov, R. G. Batchko, L. A. Eyres, M. M. Fejer, and R. L. Byer, “Nanoscale back-switched domain patterning in lithium niobate,” *Applied Physics Letters* **76**(2), 143 (2000).
- [92] S. Fregatov and A. Sherman, “Local polarization reversal in LiNbO₃ crystals,” *Technical Physics Letters* **23**(6), 438–439 (1997).
- [93] L. M. Eng, H. J. Guntherodt, G. Rosenman, A. Skliar, M. Oron, M. Katz, and D. Eger, “Nondestructive imaging and characterization of ferroelectric domains in periodically poled crystals,” *Journal of Applied Physics* **83**(11), 5973 (1998).
- [94] C. Gao, F. Duewer, Y. Lu, and X.-D. Xiang, “Quantitative nonlinear dielectric microscopy of periodically polarized ferroelectric domains,” *Applied Physics Letters* **73**(8), 1146–1148 (1998).
- [95] A. Gruverman, O. Auciello, and H. Tokumoto, “Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films,” *Journal of Vacuum*

- Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **14**(2), 602–605 (1996).
- [96] Z. Hu, P. Thomas, and W. Risk, “Studies of periodic ferroelectric domains in KTiOPO_4 using high-resolution X-ray scattering and diffraction imaging,” *Physical Review B* **59**(22), 14259–14264 (1999).
- [97] P. Rejmankova-Pernot, P. Cloetens, J. Baruchel, J. Guigay, and P. Moretti, “Phase retrieval by combined Bragg and fresnel X-ray diffraction imaging,” *Physical Review Letters* **81**(16), 3435–3438 (1998).
- [98] S. I. Bozhevolnyi, J. M. Hvam, K. Pedersen, F. Laurell, H. Karlsson, T. Skettrup, and M. Belmonte, “Second-harmonic imaging of ferroelectric domain walls,” *Applied Physics Letters* **73**(13), 1814–1816 (1998).
- [99] S. Kurimura and Y. Uesu, “Application of the second harmonic generation microscope to nondestructive observation of periodically poled ferroelectric domains in quasi-phase-matched wavelength converters,” *Journal of Applied Physics* **81**(1), 369 (1997).
- [100] Y. Uesu, S. Kurimura, and Y. Yamamoto, “Optical second harmonic images of 90° domain structure in BaTiO_3 and periodically inverted antiparallel domains in LiTaO_3 ,” *Applied Physics Letters* **66**(17), 2165–2167 (1995).
- [101] V. Gopalan and T. E. Mitchell, “In situ video observation of 180 degrees domain switching in LiTaO_3 by electro-optic imaging microscopy,” *Journal of Applied Physics* **85**(4), 2304–2311 (1999).
- [102] R. Stolle, G. Marowsky, E. Schwarzberg, and G. Berkovic, “Phase measurements in nonlinear optics,” *Applied Physics B: Lasers and Optics* **63**, 491–498 (1996).
- [103] H. Murakami and M. Tonouchi, “Laser terahertz emission microscopy,” *Comptes Rendus Physique* **9**(2), 169–183 (2008).
- [104] S. Shikii, T. Kondo, M. Yamashita, M. Tonouchi, M. Hangyo, M. Tani, and K. Sakai, “Observation of supercurrent distribution in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films using THz radiation excited with femtosecond laser pulses,” *Applied Physics Letters* **74**(9), 1317–1319 (1999).
- [105] T. Kiwa, M. Tonouchi, M. Yamashita, and K. Kawase, “Laser terahertz-emission microscope for inspecting electrical faults in integrated circuits,” *Opt. Lett.* **28**(21), 2058–2060 (2003).
- [106] K. Takahashi, N. Kida, and M. Tonouchi, “Terahertz radiation by an ultrafast spontaneous polarization modulation of multiferroic BiFeO_3 thin films,” *Phys. Rev. Lett.* **96**(11), 117402 (2006).

-
- [107] O. Morikawa, M. Yamashita, H. Saijo, M. Morimoto, M. Tonouchi, and M. Hangyo, “Vector imaging of supercurrent flow in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films using terahertz radiation,” *Applied Physics Letters* **75**(21), 3387–3389 (1999).
- [108] M. Hangyo, S. Tomozawa, Y. Murakami, M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, and S. Nakashima, “Terahertz radiation from superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films excited by femtosecond optical pulses,” *Applied Physics Letters* **69**(14), 2122–2124 (1996).
- [109] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* (Oxford University Press, 1977).
- [110] J. F. Scott, *Ferroelectric Memories* (Springer Verlag, Heidelberg, 2000).
- [111] G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh, and J. F. Scott, “Domain wall nanoelectronics,” *Reviews of Modern Physics* **84**(1), 119–156 (2012).
- [112] J. Fousek and V. Janovec, “Orientation of domain walls in twinned ferroelectric crystals,” *Journal of Applied Physics* **40**(1), 135 (1969).
- [113] V. Dvorak and V. Janovec, “Angular energy dependence of a 180 degrees domain wall in BaTiO_3 ,” *Japanese Journal of Applied Physics* **4**(6), 400 (1965).
- [114] Y. G. Wang, W. L. Zhong, and P. L. Zhang, “Surgace and surface and size effects on ferroelectric-films with domain-structures,” *Physical Review B* **51**(8), 5311–5314 (1995).
- [115] S. Prosandeev and L. Bellaiche, “Asymmetric screening of the depolarizing field in a ferroelectric thin film,” *Physical Review B* **75**(17), 172109 (2007).
- [116] G. Catalan, A. Schilling, J. F. Scott, and J. M. Gregg, “Domains in three-dimensional ferroelectric nanostructures: theory and experiment,” *Journal of Physics-Condensed Matter* **19**(13) (2007).
- [117] J. M. Gregg, “Exotic Domain States in Ferroelectrics: Searching for Vortices and Skyrmions,” *Ferroelectrics* **433**, 74–87 (2012).
- [118] I. Lukyanchuk, P. Sharma, T. Nakajima, S. Okamura, J. F. Scott, and A. Gruverman, “High-symmetry polarization domains in low-symmetry ferroelectrics,” *Nano Letters* **14**(12), 6931–6935 (2014).
- [119] M. Y. Gureev, A. K. Tagantsev, and N. Setter, “Head-to-head and tail-to-tail 180 degrees domain walls in an isolated ferroelectric,” *Physical Review B* **83**(18), 184104 (2011).

- [120] V. Y. Shur, P. S. Zelenovskiy, M. S. Nebogatikov, D. O. Alikin, M. F. Sarmanova, A. V. Ievlev, E. A. Mingaliev, and D. K. Kuznetsov, “Investigation of the nanodomain structure formation by piezoelectric force microscopy and Raman confocal microscopy in LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals,” *Journal of Applied Physics* **110**(5), 052013 (2011).
- [121] V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa, and K. Kitamura, “The role of non-stoichiometry in 180 degrees domain switching of LiNbO_3 crystals,” *Applied Physics Letters* **72**(16), 1981–1983 (1998).
- [122] K. Kitamura, Y. Furukawa, K. Niwa, V. Gopalan, and T. E. Mitchell, “Crystal growth and low coercive field 180 degrees domain switching characteristics of stoichiometric LiTaO_3 ,” *Applied Physics Letters* **73**(21), 3073–3075 (1998).
- [123] M. Schroeder, A. Haussmann, A. Thiessen, E. Soergel, T. Woike, and L. M. Eng, “Conducting Domain Walls in Lithium Niobate Single Crystals,” *Advanced Functional Materials* **22**(18), 3936–3944 (2012).
- [124] C.-L. Jia, S.-B. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe, and D. Hesse, “Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films,” *Nature Materials* **7**(1), 57–61 (2008).
- [125] J. Seidel, L. W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y. H. Chu, A. Rother, M. E. Hawkridge, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S. V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J. F. Scott, N. A. Spaldin, J. Orenstein, and R. Ramesh, “Conduction at domain walls in oxide multiferroics,” *Nature Materials* **8**(3), 229–234 (2009).
- [126] J. Guyonnet, I. Gaponenko, S. Gariglio, and P. Paruch, “Conduction at domain walls in insulating $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films,” *Advanced Materials* **23**(45), 5377– (2011).
- [127] E. Soergel, “Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals,” *Applied Physics B-Lasers and Optics* **81**(6), 729–751 (2005).
- [128] M. Canut and R. Hosemann, “X-ray analysis of ferroelectric domains in paraelectric phase of NaNO_2 ,” *Acta Crystallographica* **17**(8), 973– (1964).
- [129] R. Lebihan, “Study of ferroelectric and ferroelastic domain-structures by scanning electron-microscopy,” *Ferroelectrics* **97**, 19–46 (1989).
- [130] G. A. E. Kalinin, S. V., *Scanning Probe Microscopy of Functional Materials* (Springer-Verlag, New York, 2011).
- [131] M. Florsheimer, R. Paschotta, U. Kubitscheck, C. Brillert, D. Hofmann, L. Heuer, G. Schreiber, C. Verbeek, W. Sohler, and H. Fuchs, “Second-harmonic

- imaging of ferroelectric domains in LiNbO_3 with micron resolution in lateral and axial directions,” *Applied Physics B-Lasers and Optics* **67**(5), 593–599 (1998).
- [132] Y. L. Lu, T. Wei, F. Duewer, Y. Q. Lu, N. B. Ming, P. G. Schultz, and X. D. Xiang, “Nondestructive imaging of dielectric-constant profiles and ferroelectric domains with a scanning-tip microwave near-field microscope,” *Science* **276**(5321), 2004–2006 (1997).
- [133] Y. Kinoshita, N. Kida, M. Sotome, R. Takeda, N. Abe, M. Saito, T.-h. Arima, and H. Okamoto, “Visualization of ferroelectric domains in boracite using emission of terahertz radiation,” *Japanese Journal of Applied Physics* **53**(9), 09PD08 (2014).
- [134] S. Horiuchi and Y. Tokura, “Organic ferroelectrics,” *Nature Materials* **7**(5), 357–366 (2008).
- [135] F. Kagawa, S. Horiuchi, N. Minami, S. Ishibashi, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, “Polarization Switching Ability Dependent on Multidomain Topology in a Uniaxial Organic Ferroelectric,” *Nano Letters* **14**(1), 239–243 (2014).
- [136] B. B. Van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, “Anisotropy of Antiferromagnetic 180 degrees Domains in LiCoPO_4 and LiNiPO_4 ,” *Physical Review Letters* **101**(15), 157202 (2008).
- [137] M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Terahertz Radiation Imaging of Ferroelectric Domain Topography in Room-Temperature Hydrogen-Bonded Supramolecular Ferroelectrics,” *Acs Photonics* **2**(9), 1373–1383 (2015).
- [138] H. Barkhausen, “Two with help of new repeating rediscovered appearances by H Barkhausen - The silence during unmagnetising of iron,” *Physikalische Zeitschrift* **20**, 401–403 (1919).
- [139] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, “A supramolecular ferroelectric realized by collective proton transfer,” *Angewandte Chemie-International Edition* **46**(19), 3497–3501 (2007).
- [140] Y.-S. Lee, T. Meade, M. DeCamp, T. B. Norris, and A. Galvanauskas, “Temperature dependence of narrow-band terahertz generation from periodically poled lithium niobate,” *Applied Physics Letters* **77**(9), 1244–1246 (2000).
- [141] Y.-S. Lee, T. Meade, V. Perlin, H. Winful, T. B. Norris, and A. Galvanauskas, “Generation of narrow-band terahertz radiation via optical rectification of femtosecond pulses in periodically poled lithium niobate,” *Applied Physics Letters* **76**(18), 2505–2507 (2000).

-
- [142] H. Aoki, N. Tsuji, M. Eckstein, M. Kollar, T. Oka, and P. Werner, “Nonequilibrium dynamical mean-field theory and its applications,” *Reviews of Modern Physics* **86**(2), 779–837 (2014).
 - [143] R. Waser and M. Aono, “Nanoionics-based resistive switching memories,” *Nature Materials* **6**(11), 833–840 (2007).
 - [144] A. Sawa, “Resistive switching in transition metal oxides,” *Materials Today* **11**(6), 28–36 (2008).
 - [145] G. Grüner, “The dynamics of charge-density waves,” *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129–1181 (1988).
 - [146] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, “Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites,” *Nature* **388**(6637), 50–52 (1997).
 - [147] Y. Taguchi, T. Matsumoto, and Y. Tokura, “Dielectric breakdown of one-dimensional Mott insulators Sr_2CuO_3 and Sr_2CuO_2 ,” *Physical Review B* **62**(11), 7015–7018 (2000).
 - [148] S. Yamanouchi, Y. Taguchi, and Y. Tokura, “Dielectric breakdown of the insulating charge-ordered state in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$,” *Physical Review Letters* **83**(26), 5555–5558 (1999).
 - [149] R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, “Current-induced insulator-metal transition and pattern formation in an organic charge-transfer complex,” *Science* **284**(5420), 1645–1647 (1999).
 - [150] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, and Y. Noda, “An organic thyristor,” *Nature* **437**(7058), 522–524 (2005).
 - [151] K. Inagaki, I. Terasaki, H. Mori, and T. Mori, “Large Dielectric Constant and Giant Nonlinear Conduction in the Organic Conductor θ -(BEDT – TTF) $_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$,” *Journal of the Physical Society of Japan* **73**(12), 3364–3369 (2004).
 - [152] T. Inada, I. Terasaki, H. Mori, and T. Mori, “Giant nonlinear conduction from inhomogeneous charge order in rapidly cooled θ -(BEDT-TTF) $2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$,” *Physical Review B* **79**(16), 165102 (2009).
 - [153] T. Ozawa, K. Tamura, Y. Bando, T. Kawamoto, T. Mori, and I. Terasaki, “Giant nonlinear conductivity in an organic conductor with a sharp metal-insulator transition: β'' – (BEDT – TTF) $_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$,” *Physical Review B* **80**(15), 155106 (2009).

- [154] M. Dressel, G. Gruner, J. P. Pouget, A. Breining, and D. Schweitzer, “Field and frequency dependent transport in the 2-dimensional organic conductor α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$,” *Journal De Physique I* **4**(4), 579–594 (1994).
- [155] K. Tamura, T. Ozawa, Y. Bando, T. Kawamoto, and T. Mori, “Voltage oscillation associated with nonlinear conductivity in the organic conductor α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$,” *Journal of Applied Physics* **107**(10), 103716 (2010).
- [156] T. Ivek, I. Kovacevic, M. Pinteric, B. Korin-Hamzic, S. Tomic, T. Knoblauch, D. Schweitzer, and M. Dressel, “Cooperative dynamics in charge-ordered state of α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$,” *Physical Review B* **86**(24), 245125 (2012).
- [157] K. Kodama, M. Kimata, Y. Takahide, N. Kurita, A. Harada, H. Satsukawa, T. Terashima, S. Uji, K. Yamamoto, and K. Yakushi, “Charge Transport in Charge-Ordered States of Two-Dimensional Organic Conductors, α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ and α' -(BEDT – TTF) $_2$ IBr $_2$,” *Journal of the Physical Society of Japan* **81**(4), 044703 (2012).
- [158] A. Ito, Y. Nakamura, A. Nakamura, and H. Kishida, “Measurement of the Nonlinear Conducting States of α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ Using Electronic Raman Scattering,” *Physical Review Letters* **111**(19), 197801 (2013).
- [159] K. Bender, I. Henning, D. Schweizer, K. Dietz, H. Endres, and H. Keller, “Synthesis, structure and physical-properties of a two-dimensional organic metal, di[bis(ethylene-dithiole)tetrathiofulvalene] (BEDT – TTF) $_2$ +I $_3$,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **108**(3-4), 359–371 (1984).
- [160] Y. Nogami, S. Nagashima, T. Sugano, and G. Saito, “X-ray evidence for structural-changes in the organic conductors, α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$, α -(BEDT – TTF) $_2$ IBr $_2$ and β -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$,” *Synthetic Metals* **16**(3), 367–377 (1986).
- [161] H. Seo, C. Hotta, and H. Fukuyama, “Toward Systematic Understanding of Diversity of Electronic Properties in Low-Dimensional Molecular Solids,” *Chemical Reviews* **104**(11), 5005–5036 (2004).
- [162] K. Yamamoto, A. A. Kowalska, and K. Yakushi, “Direct observation of ferroelectric domains created by Wigner crystallization of electrons in α -bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (2)I $_3$,” *Applied Physics Letters* **96**(12), 122901 (2010).
- [163] M. Dressel, G. Gruner, J. P. Pouget, A. Breining, and D. Schweitzer, “Nonlinear transport in α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$,” *Synthetic Metals* **70**(1-3), 929–930 (1995).

-
- [164] F. Itose, T. Kawamoto, and T. Mori, “Collective response to alternating current in the organic conductor α -bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (2)I₃,” *Journal of Applied Physics* **113**(21), 213702 (2013).
 - [165] T. Ivek, B. Korin-Hamzic, O. Milat, S. Tomic, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, and M. Dressel, “Collective excitations in the charge-ordered phase of α -(BEDT – TTF)₂I₃,” *Physical Review Letters* **104**(20), 206406 (2010).
 - [166] T. Ivek, B. Korin-Hamzic, O. Milat, S. Tomic, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, and M. Dressel, “Electrodynamic response of the charge ordering phase: Dielectric and optical studies of α -(BEDT – TTF)₂I₃,” *Physical Review B* **83**(16), 165128 (2011).
 - [167] T. Mitsui and J. Furuichi, “Domain structure of rochelle salt and KH₂PO₄,” *Physical Review* **90**(2), 193–202 (1953).
 - [168] S. Mercone, R. Frésard, V. Caignaert, C. Martin, D. Saurel, C. Simon, G. André, P. Monod, and F. Fauth, “Nonlinear effects and Joule heating in I-V curves in manganites,” *Journal of Applied Physics* **98**(2), 023911 (2005).
 - [169] E. Gmelin, M. Asen-Palmer, M. Reuther, and R. Villar, “Thermal boundary resistance of mechanical contacts between solids at sub-ambient temperatures,” *Journal of Physics D-Applied Physics* **32**(6), R19–R43 (1999).
 - [170] G. K. White, “The thermal conductivity of gold at low temperatures,” *Proceedings of the Physical Society of London Section a* **66**(402), 559–564 (1953).
 - [171] C. Kittel, “Interpretation of the thermal conductivity of glasses,” *Physical Review* **75**(6), 972–974 (1949).
 - [172] T. Takahashi, Y. Nogami, and K. Yakushi, “Charge ordering in organic conductors,” *Journal of the Physical Society of Japan* **75**(5), 051008 (2006).
 - [173] Y. Takahide, M. Kimata, K. Hazama, T. Terashima, S. Uji, T. Konoike, and H. M. Yamamoto, “Charge transport in charge-ordered layered crystals θ -(BEDT – TTF)₂MZn(SCN)₄ M = Cs, Rb: Effects of long-range Coulomb interaction and the Pauli exclusion principle,” *Physical Review B* **81**(23) (2010).
 - [174] Y. Takahide, M. Kimata, K. Kodama, T. Terashima, S. Uji, M. Kobayashi, and H. M. Yamamoto, “Highly nonlinear current-voltage characteristics of the organic Mott insulator κ -(BEDT – TTF)₂CuN(CN)₂Cl,” *Physical Review B* **84**(3), 035129 (2011).
 - [175] T. Mori, T. Ozawa, Y. Bando, T. Kawamoto, S. Niizeki, H. Mori, and I. Terasaki, “Nonlinear dynamics of conduction electrons in organic conductors,” *Physical Review B* **79**(11), 115108 (2009).

- [176] D. Kroll, “Theory of electrical instabilities of mixed electronic and thermal origin,” *Physical Review B* **9**(4), 1669–1706 (1974).
- [177] S. R. Ovshinsky, “Reversible electrical switching phenomena in disordered structures,” *Physical Review Letters* **21**, 1450–1453 (1968).
- [178] S. Hudgens, “Progress in understanding the Ovshinsky Effect: Threshold switching in chalcogenide amorphous semiconductors,” *physica status solidi (b)* **249**(10), 1951–1955 (2012).
- [179] M. Cardona, in *Light Scattering in Solids: Basic Concepts and Instrumentation*, vol. 50 of *Springer Topics in Applied Physics* (Springer, Berlin, 1982).
- [180] T. Dekorsy, G. C. Cho, and H. Kurz, *Coherent phonons in condensed media*, vol. 76 of *Topics in Applied Physics*, pp. 169–209 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000).
- [181] R. Merlin, “Generating coherent THz phonons with light pulses,” *Solid State Communications* **102**(2-3), 207–220 (1997).
- [182] T. Dekorsy, W. Kutt, T. Pfeifer, and H. Kurz, “Coherent control of LO-phonon dynamics in opaque semiconductors by femtosecond laser-pulses,” *Europhysics Letters* **23**(3), 223–228 (1993).
- [183] P. C. M. Planken, I. Brener, M. C. Nuss, M. S. C. Luo, and S. L. Chuang, “Coherent control of terahertz charge oscillations in a coupled-quantum-well using phase-locked optical pulses,” *Physical Review B* **48**(7), 4903–4906 (1993).
- [184] A. Gambetta, C. Manzoni, E. Menna, M. Meneghetti, G. Cerullo, G. Lanzani, S. Tretiak, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop, “Real-time observation of nonlinear coherent phonon dynamics in single-walled carbon nanotubes,” *Nature Physics* **2**(8), 515–520 (2006).
- [185] M. Hase, M. Katsuragawa, A. M. Constantinescu, and H. Petek, “Frequency comb generation at terahertz frequencies by coherent phonon excitation in silicon,” *Nature Photonics* **6**(4), 243–247 (2012).
- [186] A. Kuznetsov and C. Stanton, “Coherent phonon oscillations in GaAs,” *Physical Review B* **51**(12), 7555–7565 (1995).
- [187] M. Nakayama, S. Ito, K. Mizoguchi, S. Sait, and K. Sakai, “Generation of intense and monochromatic terahertz radiation from coherent longitudinal optical phonons in GaAs/AlAs multiple quantum wells at room temperature,” *Applied Physics Express* **1**(1), 012004 (2008).

-
- [188] M. Tani, R. Fukasawa, H. Abe, S. Matsuura, K. Sakai, and S. Nakashima, “Terahertz radiation from coherent phonons excited in semiconductors,” *Journal of Applied Physics* **83**(5), 2473–2477 (1998).
- [189] P. Gu, M. Tani, K. Sakai, and T. R. Yang, “Detection of terahertz radiation from longitudinal optical phonon-plasmon coupling modes in InSb film using an ultrabroadband photoconductive antenna,” *Applied Physics Letters* **77**(12), 1798–1800 (2000).
- [190] P. Gu, M. Tani, S. Kono, K. Sakai, and X. C. Zhang, “Study of terahertz radiation from InAs and InSb,” *Journal of Applied Physics* **91**(9), 5533–5537 (2002).
- [191] A. Kuznetsov and C. Stanton, “Theory of coherent phonon oscillations in semiconductors,” *Physical Review Letters* **73**(24), 3243–3246 (1994).
- [192] Y.-X. Yan, E. B. Gamble, and K. A. Nelson, “Impulsive stimulated scattering: General importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications,” *The Journal of Chemical Physics* **83**(11), 5391 (1985).
- [193] J. Liebertz, “Einkristallzuchtung von Paratellurit (TeO_2),” *Kristall und Technik* **4**(2), 221–225 (1969).
- [194] N. Uchida, “Optical properties of single-crystal paratellurite TeO_2 ,” *Physical Review B* **4**(10), 3736 (1971).
- [195] P. A. Thomas, “The crystal-structure and absolute optical chirality of paratellurite, $\alpha\text{-TeO}_2$,” *Journal of Physics C-Solid State Physics* **21**(25), 4611–4627 (1988).
- [196] S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. Claude Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, “Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the TeO_2 -rich part of the $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system,” *J. Mater. Chem.* **9**, 1785–1788 (1999).
- [197] J. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. M.-M. Jean, and B. Frit, “Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: $\alpha\text{-TeO}_2$,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**(9), 1499 – 1507 (2000).
- [198] G. Arlt and H. Schweppe, “Paratellurite, a new piezoelectric material,” *Solid State Communications* **6**(11), 783 (1968).
- [199] N. Uchida and Y. Ohmachi, “Elastic and photoelastic properties of TeO_2 single crystal,” *Journal of Applied Physics* **40**(12), 4692 (1969).

- [200] D. S. Chemla and J. Jerphagn, “Optical second-harmonic generation in paratellurite and Kleinman’s symmetry relations,” *Applied Physics Letters* **20**(6), 222 (1972).
- [201] S. Singh, L. Vanuiter, and W. Bonner, “Violation of Kleinmans symmetry condition in paratellurite,” *Physics Letters a* **A 38**(6), 407 (1972).
- [202] M. Tonouchi, “Cutting-edge terahertz technology,” *Nature Photonics* **1**(2), 97–105 (2007).
- [203] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, England, 1976).
- [204] Y. Shen, *The principles of nonlinear optics*, Wiley classics library (Wiley-Interscience, 2003).
- [205] T. Takizawa, “Optical-absorption and reflection spectra of paratellurite TeO_2 ,” *Journal of the Physical Society of Japan* **48**(2), 505–510 (1980).
- [206] J. Robertson, “Electronic-structure of SnO_2 , GeO_2 , PbO_2 , TeO_2 , and MgF_2 ,” *Journal of Physics C-Solid State Physics* **12**(22), 4767–4776 (1979).
- [207] D. Korn, A. Pine, G. Dresselhaus, and T. Reed, “Infrared reflectivity of paratellurite, TeO_2 ,” *Physical Review B* **8**(2), 768–772 (1973).
- [208] A. S. Pine and G. Dresselhaus, “Raman Scattering in Paratellurite, TeO_2 ,” *Physical Review B* **5**, 4087–4093 (1972).
- [209] M. Krauzman and J. P. Mathieu, “Directional dispersion of polar phonons in paratellurite TeO_2 ,” *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B* **273**(9), 342 (1971).
- [210] B. Ayrault, F. Abba, M. Durand, E. A. Decamps, and Marqueto.Y, “Lattice-dynamics of paratellurite TeO_2 ,” *Solid State Communications* **11**(5), 639 (1972).
- [211] V. Rodriguez, M. Couzi, F. Adamietz, M. Dussauze, G. Guery, T. Cardinal, P. Veber, K. Richardson, and P. Thomas, “Hyper-Raman and Raman scattering in paratellurite TeO_2 ,” *Journal of Raman Spectroscopy* **44**(5), 739–745 (2013).
- [212] R. K. Chang, J. Ducuing, and Bloember.N, “Dispersion of optical nonlinearity in semiconductors,” *Physical Review Letters* **15**(9), 415 (1965).
- [213] H. P. Wagner, M. Kuhnelt, W. Langbein, and J. M. Hvam, “Dispersion of the second-order nonlinear susceptibility in ZnTe , ZnSe , and ZnS ,” *Physical Review B* **58**(16), 10494–10501 (1998).

-
- [214] C. M. Tu, S. A. Ku, W. C. Chu, C. W. Luo, J. C. Chen, and C. C. Chi, “Pulsed terahertz radiation due to coherent phonon-polariton excitation in $\langle 110 \rangle$ ZnTe crystal,” *Journal of Applied Physics* **112**(9) (2012).
- [215] Y. Liu, A. Frenkel, G. A. Garrett, J. F. Whitaker, S. Fahy, C. Uher, and R. Merlin, “Impulsive light-scattering by coherent phonons in LaAlO_3 – disorder and boundary effects,” *Physical Review Letters* **75**(2), 334–337 (1995).
- [216] K. J. Yee, Y. S. Lim, T. Dekorsy, and D. S. Kim, “Mechanisms for the generation of coherent longitudinal-optical phonons in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells,” *Physical Review Letters* **86**(8), 1630–1633 (2001).
- [217] G. Gallot, J. Q. Zhang, R. W. McGowan, T. I. Jeon, and D. Grischkowsky, “Measurements of the THz absorption and dispersion of ZnTe and their relevance to the electro-optic detection of THz radiation,” *Applied Physics Letters* **74**(23), 3450–3452 (1999).
- [218] 五月女真人, 『有機強誘電体のテラヘルツ電磁波発生を用いた三次元強誘電ドメインの可視化と光による分極制御』(東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻 修士論文, 2013).
- [219] L. Duvillaret, F. Garet, and J.-L. Coutaz, “A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy,” *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **2**(3), 739–746 (1996).

謝辞

私がここまで歩んでこられたことは、沢山のご支援を頂けたためであると考えています。まず、経済面での謝辞を申し上げます。私は、修士課程2年半ばより統合物質科学リーダー養成プログラム (MERIT) 1期生として、経済的な支援を頂きました。貧しい母子家庭の出身であり、修士卒での就職を考えていた私に博士課程進学のチャンスを与えていただきました。貴重な機会を与えていただいた MERIT プログラムの先生方に心より感謝申し上げます。学術振興会には、特別研究員 (DC1) として、研究資金の援助をいただきました。これにより、研究を円滑に進めることができたと考えています。奨学金の給付を含め、学術振興会に感謝申し上げます。また、学部2年生から MERIT コース生となるまで、竹中育英会に奨学金を給付して頂きました。実家からの長時間通学を慮り、練馬の竹中育英会学生寮に入寮させていただいたことにも心より感謝申し上げます。学部2年後半から修士中盤まで、寮生の方々と交流する中で、他では得がたい素晴らしい経験をさせていただいたと考えています。

次に、研究面での謝辞を申し上げます。また、この研究は、研究室の方々をはじめ、多くの方々の支えのおかげで進めることができました。この場をかりて感謝の意を表したいと思います。指導教員の岡本博教授には、非常に良い研究の場を整えて頂いただけでなく、実験手法や結果についてミーティングなどで貴重な助言をしていただきました。私が学部時代から行ってきたすべての研究において、実験計画を綿密に議論させていただきました。輪講・学会などの発表練習では改善点を懇切丁寧に指導いただきました。また、本論文執筆にさいしてもご指導いただきました。指導教員の貴田徳明准教授には、学部4年生の時から、「有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生と強誘電ドメインの可視化」という先進的で興味深いテーマを与えていただきました。これまで、実験装置の立ち上げや運用等についてもご指導いただきました。私が思いつくあまり結果の出ない研究についても自由にさせて頂きました。実験の方針・実験結果の解釈や研究の方向性についても、たびたびディスカッションをさせて頂き、数多くのご助言も頂きました。本論文作成にさいしては、貴重な時間を割いて懇切丁寧にご指導いただきました。産業技術総合研究所の堀内佐智雄博士には、作製が難しい有機強誘電体結晶の試料を提供していただきました。試料がなくなりかけた時には、迅速に試料を作製して頂き、本研究を大いに進めることができました。物性研究所の森初果教授には α -(BEDT-TTF)₂I₃ や α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の試料をご提供頂いただけでなく、実験装置をお貸しいただき、研究内容についても貴重なご助言を数多く頂きました。また、MERIT プログラムでは、授業や自発融合研究プログラムなどの経験から、「物事を一段高い視点から俯瞰する」ことを学ばせていただいたと思っております。とくに、METIT 副指導教員の近藤高志教授には、3ヶ月に一度お会いさせていただき、様々なアドバイスを頂きました。

岡本・貴田研究室の方々には、研究面や日ごろの生活面で大いにお世話になりました。学部時代に助教としてご指導いただきました松崎弘幸様には、様々なご指導を頂きました。修士1年から博士3年の半ばまで助教としてご指導いただきました矢田祐之様には、分光装置の使い方など、実験方法を教えて頂きました。また、テラヘルツ関係の研究について貴重なディスカッションをさせて頂きました。先輩の石井一さんには、レーザーの使い方のコツなど教えていただいたのをはじめ、実験装置の使用法などについて親身に教えて頂き、大変お世話になりました。また、ミーティングで貴重で鋭いご指摘をいただきました。学部時代から一年先輩であった澤田亮人さんには、クロコン酸の分光データや、試料ヘキ開・電極付け・電場印加のノウハウを教えていただきました。クロコン酸の光学スペクトルなど、数多くのデータを引き継がせていただきました。研究室でお見せになる澤田さんのユーモアには非常に感銘を受けてまいりました。また、実験結果の解釈について頻繁にディスカッションをさせて頂きました。一年先輩であった松井裕太さんにはポンププローブ分光の光学系について説明していただいたことをはじめ、普段の研究内容についてもときおりディスカッションをさせて頂き、研究についての理解を深めることができました。6年間お世話になりました秘書の豊井弘美さんには、様々な事務手続きでお世話になりました。また、豆まきや運動会やもちつき大会などの研究室のイベントを積極的にリードしてくださいました。精神的に落ち込んだ時期には、お忙しいにもかかわらず、相談に乗っていただきました。同学年の内田隆介君、野中裕紀君、宮本辰也君（現助教）からは、研究に対する姿勢から大きな刺激を受けました。また、よく実験装置の使い方やコツなどについて教えて頂きました。また、よく研究室で雑談をさせて頂き、楽しい思い出となりました。この6年間、THz放射関係の研究をしてきた管文広君、武田遼太郎君、木下雄斗君、舘野瑞樹君には、普段の研究で話し合う機会もおおく、研究のことや実験装置の改善方法についてよく議論させて頂きました。2年後輩の山川大路君には、電荷移動錯体に関する研究で様々な協力を頂きました。また、後輩の秦大樹君、増田亮二君、直接お世話になる機会は多くありませんでしたが、卒論や修論に向けてがんばっている姿から私も大きな刺激を受けました。

最後に、個人的な謝辞を申し上げます。母の五月女幸枝には、一人親として苦労しながらここまで育てていただいたことに感謝しています。姉の南美、兄の裕輔にも感謝しています。神奈川県立横須賀高校59期5組の皆さんとは、高校卒業後も様々な交流をしました。

紙面の都合で、すべての方へ謝辞を申し上げることはできませんでしたが、多くの方に支えていただいたことで、充実した大学生活を送ることができたと考えています。皆様に、重ねて深く感謝申し上げます。

2016年2月
五月女 真人

有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生とそれを利用した強誘電ドメインの可視化 五月女真人