

2-1-3 非線形光学ポリマーのシュタルク効果を用いたテラヘルツ波検出

2-1-3 Terahertz Wave Detection by the Stark Effect of Nonlinear Optical Polymers

山田俊樹 梶 貴博 山田千由美 大友 明

YAMADA Toshiki, KAJI Takahiro, YAMADA Chiyumi, and OTOMO Akira

テラヘルツ波技術は、高速無線通信、品質検査、非接触・非侵襲でのセンシング利用などの産業応用や、物質の低振動モードの分光分析や指紋スペクトルの取得などの学術的応用へのニーズが高まっている。テラヘルツ波技術の中で最も重要な技術はテラヘルツ波の発生・検出に関する技術である。我々は、非線形光学ポリマーのシュタルク効果を利用することによって、テラヘルツ波を高精度・広帯域・高感度で検出する新規な方法を開発している。本稿では本手法の検出原理の検証実験について解説するとともに、その広範な応用の可能性について展望する。

Terahertz wave technologies are expected to be promising technologies for various industrial and academic applications, such as high-speed wireless communications, quality inspection, non-contact and non-invasive sensing, spectroscopic analysis of low-frequency vibrational modes, and obtaining of fingerprint spectra for various materials. The most important techniques in the terahertz wave technologies are terahertz wave generation and detection techniques. We have developed a new terahertz wave detection technique with high-accuracy, wideband, and high-efficiency by using the Stark effect of nonlinear optical polymers. In this paper, we perform a verification of the validity of the new technique for terahertz wave detection and prospect for various potential applications.

1 まえがき

近年、ビッグデータ利活用、AI、IoT などの運用により、データ転送の高速大容量化への需要が高まっている。長距離伝送用だけでなく、中短距離伝送用、特にデータセンターでの高性能コンピュータサーバー内外のデータ転送の高速化が必要となってきた。我々は通信波長帯 (1.3 μm 帯や 1.55 μm 帯) において、100 GHz 超の (小型) 超高速変調器の実現に向けて、高性能な電気光学 (EO) ポリマーの材料開発、デバイス作製のためのプロセス技術の開発を進めている。電気光学ポリマーは 100 pm/V 程度の大きな EO 係数を持ち、変調性能指数が高く、低消費電力であり、誘電率が低いこと超高速動作が可能であるためである。更に高い周波数での電気光学ポリマーの応用を考えると、テラヘルツ周波数帯での応用が考えられる。テラヘルツ波技術は、高速無線通信、爆発物や危険物の検知、品質検査、非接触・非侵襲でのセンシング利用などの産業応用や、物質の低振動モードの分光分析や指紋スペクトルの取得などの学術的応用へのニーズが高まっている。特に、テラヘルツ波を用いた無線通信は、広帯域を確保でき、高伝送レートの通信が期待できるた

め、5 G の次の世代の Beyond 5 G / 6 G の ICT インフラの一部となり、Society 5.0 の実現に資することもできる。

テラヘルツ波技術の最も中核となる技術は、テラヘルツ波の発生技術と検出技術である。テラヘルツ周波数帯にアクセスする方法として、エレクトロニクスの側からとフォトリソの側からの双方からのアプローチがあるが、ここで紹介する方法はフォトリソの側からの方法である。電気光学ポリマーは、テラヘルツ波発生・検出のための非線形光学ポリマーとしても優れている。本稿ではテラヘルツ波を高精度・広帯域・高感度で検出する新規な方法 (シュタルク効果を用いた検出方法) について解説する [1]。

2 シュタルク効果を用いたテラヘルツ波検出の原理と検証実験

図 1 はシュタルク効果によるテラヘルツ波の電場検出の原理と、本研究に用いた非線形光学ポリマーの化学構造を示している。シュタルク効果は、電場 E によって物質が吸収する光のエネルギー (波長) が変化する現象である。本研究例では電場 E によって、非線形

光学ポリマーの吸収スペクトルがシュタルク効果によってシフトする。ここでプローブ光を入射すれば電場 E によって吸収の変化が生じ、透過光強度が変化する。電場 E をテラヘルツ波の電場と考えれば透過光強度の変化からテラヘルツ波の電場 (E_{THz}) を計測することができる。非線形光学ポリマーの電場に対する応答は、基本的に束縛電子による応答であり、テラヘルツ周波数帯の電場であっても瞬時に応答することができる。また吸収は瞬間的な電子遷移である。非線形光学的にはシュタルク効果も EO 効果も同じ次数の非線形光学効果である（前者が屈折率 n の変化であるのに対し、後者は消衰係数 k の変化に対応する）。共鳴効果がある分、後者の方が有利であると考えられる。2 次の非線形光学色素などの分子系の場合の 1 次のシュタルク効果は

$$\Delta\mu \cdot E \quad (\Delta\mu = \mu_{\text{nn}} - \mu_{\text{gg}}) \quad (1)$$

で表される。ここで μ_{nn} は分子の励起状態の双極子モーメント、 μ_{gg} は分子の基底状態の双極子モーメントである。よい 2 次の非線形光学色素は一般に $\Delta\mu$ が大きく、シュタルク効果も大きいと考えられる。これは 2 準位モデルにおける非線形光学色素の長波長の極限での超分極率が $\beta_{0,zzz} = \frac{3}{2\hbar^2} \frac{\Delta\mu \cdot \mu_{\text{eg}}^2}{\omega_{\text{eg}}^2}$ として与えられるということからも理解できる。

図 1 中の非線形光学ポリマーの非線形光学色素の超分極率 $\beta_{0,zzz}$ は $314 \times 10^{-30}(\text{esu})$ であった [2][3]。非線形光学ポリマーは他の材料系に比べて広いテラヘルツ周波数帯域で透明であり、非常に薄い薄膜 ($1 \mu\text{m}$ 程度) を通過する瞬間的なテラヘルツ波電場により変調された透過光強度変化を測定するため、テラヘルツ電場の高精度実時間計測及び広帯域検出が期待できる。

非線形光学ポリマーの膜厚は $1 \mu\text{m}$ 程度であり、ポーリング処理を施した試料の電気光学係数は 57 pm/V (@ $1.31 \mu\text{m}$) であった。また以下で述べるとおり、波長 800 nm のプローブ光は、非線形光学ポリマーの吸収ピークの低エネルギー側（長波長側）で吸収

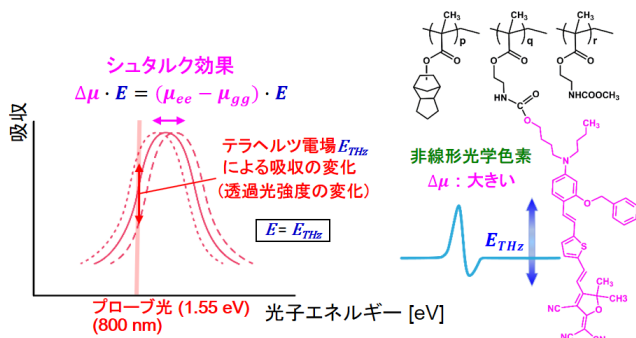


図 1 シュタルク効果によるテラヘルツ波の電場検出の原理と非線形光学ポリマーの化学構造

を受ける。ポーリング処理を施した試料を 1 mm 厚のシクロオレフィンポリマー基板の上に転写したものを試料基板とした [4]。シクロオレフィンポリマー基板は広いテラヘルツ周波数領域にわたって透明である。本研究では $1 \mu\text{m}$ の非線形光学ポリマーを用いたシュタルク効果による新規なテラヘルツ波検出手法と従来方法である $100 \mu\text{m}$ のテルル化亜鉛 (ZnTe) を用いた電気光学 (EO) サンプルング法 [5] との比較を行った。

テラヘルツパルスの発生と検出の組合せによるテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) を用いて新規検出方法の検証を行った。THz-TDS は非接触・非侵襲でのセンシング、物質の分析評価の手法としても注目されている。THz-TDS ではフェムト秒レーザーを光源として用いる。フェムト秒レーザーの波長、繰り返し周波数、パルス幅はそれぞれ 800 nm , 1 kHz , 110 fs であった。その極一部をプローブ光としても用いている。また、フェムト秒レーザーと光パラメトリック増幅器システムにより、波長 $1.5 \mu\text{m}$ 、パワー 10 mW 程度のフェムト秒レーザーパルスを得て、DAST という有機結晶に入射し、テラヘルツ波を発生させた。

図 2 (a) はシュタルク効果によるテラヘルツ波検出の概要図を示している。プローブ光を 2 つに分け一方をそのままバランス検出器に入射する。もう一方のプローブ光はテラヘルツ波と共に非線形光学ポリマーに入射する。テラヘルツ波とプローブ光は共に、試料に対する入射角度は 60° であり P 偏光で入射された。テラヘルツ電場によるシュタルクシフトによって吸収の変化が起こるためプローブ光の透過率が変化する [1]。プローブ光の遅延を変化させながら、図 2(a) の計測系を用いてテラヘルツ電場波形を検出することができる。この検出方法及び検出装置の優位性として $1/4$ 波長板やウォラストンプリズムなどの偏光素子を有さない簡易な計測系となっていることが挙げられる。図 2 (b) は、EO サンプルング法によるテラヘルツ波検出の概

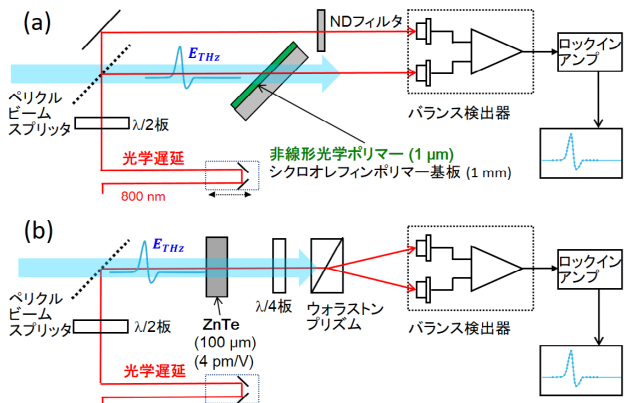


図 2 (a) 非線形光学ポリマーのシュタルク効果によるテラヘルツ波検出系 (b) ZnTe を用いた電気光学 (EO) サンプルングの検出系

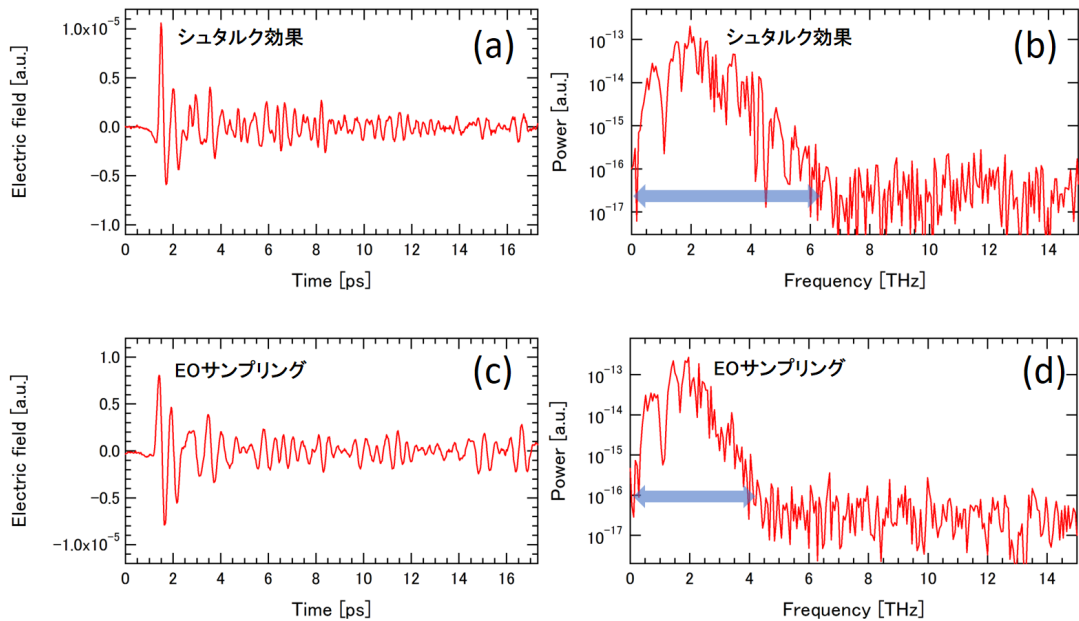


図3 1 μm の非線形光学ポリマーのシュタルク効果を利用して測定された (a) テラヘルツ電場波形と (b) パワースペクトル、100 μm の ZnTe を用いて EO サンプリングにより測定された (c) テラヘルツ電場波形と (d) パワースペクトル

要図を示している。テラヘルツ波の電場によって EO 結晶である ZnTe の屈折率を変化させ、そこにプローブ光である光波を入射し、その偏光状態の変化から、テラヘルツ波の検出を行う手法である。1/4 波長板により光学バイアスをかけ、S 偏光成分と P 偏光成分をウォラストンプリズムにより分離し、それぞれをバランス検出器に入射して、その差分を計測する。プローブ光の遅延を変化させながら、図 2 (b) の計測系を用いてテラヘルツ電場波形を検出することができる [5]。

図 3(a) は 1 μm の非線形光学ポリマーを用いて測定された、DAST から発生したテラヘルツ電場の実時間波形を示している。観測された実時間波形は最初にシャープなピークが観測され、引き続いて微細構造が観測されている。図 3 (b) は図 3 (a) から計算されたパワースペクトルである。現在の実験条件下で 6 THz までの広帯域なパワースペクトルが観測された。パワースペクトルに観測されるディップは、DAST [6][7] または空気中の水 (H_2O) [8] による吸収から生じている。

図 3 (c) は 100 μm の ZnTe 結晶を用いて EO サンプリング法により測定された、テラヘルツ電場の実時間波形を示している。EO サンプリング法により測定されたシグナル強度は 1 μm の非線形光学ポリマーを用いて測定されたシグナル強度と同程度であった。図 3 (a) と図 3 (c) を比較すると全体的に少なまった波形として観測されていることが分かる。図 3 (d) は対応するパワースペクトルである。2.5 THz 以上で急激に減少し、4 THz までのパワースペクトルが観測された。2.5 THz 以上でのパワースペクトルの急激な減少は、検出媒体である ZnTe による吸収損失とコヒー

レンス長 (1c) の周波数分散に起因している。観測された実時間波形は高い THz 周波数成分については検出媒体である ZnTe 自体によって修正を受けている。100 μm の ZnTe 結晶は 4 THz 以上で検出応答関数がほとんど 0 になることが知られている [9]。

一方、非線形光学ポリマーのシュタルク効果を用いた検出では 1 μm という非常に薄い膜で検出を行うことができる。また 0.1 ~ 20.0 THz の広い THz 周波数範囲において 1 m の非線形光学ポリマーに対する吸収損失は 0.08 dB 以下であり、ほとんど無視できる [1]。また光波での屈折率 (n_{opt}) と THz 周波数帯での屈折率 (n_{THz}) とほとんど変わらず、周波数分散もほとんどないため、コヒーレンス長 (1c) は膜厚 1 μm よりもずっと大きくなる。したがって、非線形光学ポリマーのシュタルク効果を用いた検出では検出媒体である非線形光学ポリマー自体によって修正を受けることなく、真の実時間波形が検出されていると考えられる。これはテラヘルツ波検出においては非常に好ましい。非線形光学ポリマーのシュタルク効果を用いたテラヘルツ波の検出では広帯域でギャップのないテラヘルツ波検出が可能である。より短いパルス幅のフェムト秒レーザーを用いた広帯域検出においては、非線形光学ポリマーのシュタルク効果を用いたテラヘルツ波の検出は更に有用であると考えられる。

3 展望

今後、検出効率については多くの改善が期待される。(1) $\Delta\mu$ が大きい非線形光学色素の探索、(2) プローブ光

の波長と色素の非線形光学色素の吸収波長の最適化、(3) 非線形光学色素の構造制御やポリマーマトリックスとの局所相互作用を用いた吸収スペクトルのバンド幅の制御やスロープの制御、(4) ポーリング条件の最適化、(5) ポーリング方向の変更(面内でポーリングを行うことにより、入射角 0° で最も効率の良い成分を使用することができる。さらに、THz 波の焦点でのパワー密度が入射角 0° で大きくなる。)などが考えられる。また、アンテナ構造との組合せ、あるいは、表面プラズモンやフォトリック結晶と組み合わせることにより、検出効率の大幅な改善が期待できる。非線形光学ポリマーは薄膜または表面薄膜として(つまり、面状の検出媒体として)、テラヘルツ波及びプローブ光を受けて検出を行うため、イメージングも含め上で述べたような様々な光学構造との組合せが容易である。この点もバルク状の検出媒体を用いた EO サンプリング法とは異なっている。またここで用いた検出原理は、THz 周波数領域だけでなく、ミリ波や中赤外の電磁波検出への応用や電界センサーとしての応用も可能である。超高速無線通信への応用も見据え、アンテナ構造等と組み合わせ、この検出原理による連続波のミリ波・テラヘルツ波検出についても検討を行っていききたい。非線形光学ポリマーのシュタルク効果の利用は電磁波検出、電界検出、超高速無線通信に多くの可能性を開くと考えられる。

【参考文献】

- 1 T. Yamada, T. Kaji, C. Yamada, and A. Otomo, "Terahertz wave detection by the Stark effect in nonlinear optical polymers," J. J. Appl. Phys., vol.58, 040901, 2019.
- 2 T. Yamada, I. Aoki, H. Miki, C. Yamada, and A. Otomo, "Effect of methoxy or benzyloxy groups bound to an amino-benzene donor unit for various nonlinear optical chromophores as studied by hyper-Rayleigh scattering," Mater. Chem. Phys., vol.139, pp.699-705, 2013.
- 3 T. Yamada, H. Miki, I. Aoki, and A. Otomo, "Effect of two methoxy groups bound to an amino-benzene donor unit for thienyl-di-vinylene bridged EO chromophores," Opt. Mater., vol.35, no.12, pp.2194-2200, 2013.
- 4 T. Kaji, Y. Tominari, T. Yamada, S. Saito, I. Morohashi, and A. Otomo, "Terahertz-wave generation devices using electro-optic polymer slab waveguides and cyclo-olefin polymer clads," Opt. Express, vol.26, no.23, pp.30466-30475, 2018.
- 5 A. Nahata, A. S. Weling, and T. F. Heinz, "A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling," Appl. Phys. Lett., vol.69, no.16, pp.2321-2323, 1996.
- 6 S. Ohno, K. Miyamoto, H. Minamide, and H. Ito, "New method to determine the refractive index and the absorption coefficient of organic nonlinear crystals in the ultra-wideband THz region," Opt. Express, vol.18, no.16, pp.17306-17312, 2010.
- 7 P. D. Cunningham and L. M. Hayden, "Optical properties of DAST in the THz range," Opt. Express, vol.18, no.23, pp.23620-23625, 2010.
- 8 I. Hosako, N. Sekine, M. Patrashin, S. Saito, K. Fukunaga, Y. Kasai, P. Baron, T. Seta, J. Mendrok, S. Ochiai, and H. Yasuda, "At the dawn of a new era in terahertz technology," Proc. IEEE, vol.95, no.8, pp.1611-1623, 2007.
- 9 G. Gallot, Jiangquan Zhang, and R. W. McGowan, "Measurement of the THz absorption and dispersion of ZnTe and their relevance to the electro-optic detection of THz radiation," Appl. Phys. Lett., vol.74, no.23, pp.3450-3452, 1999.



山田俊樹 (やまだ としき)

未来 ICT 研究所
フロンティア創造総合研究室
主任研究員
博士(工学)
有機材料光・電子物性、光・電子デバイス、
テラヘルツデバイス



梶 貴博 (かじ たかひろ)

未来 ICT 研究所
フロンティア創造総合研究室
主任研究員
博士(工学)
有機光デバイス、テラヘルツ計測



山田千由美 (やまだ ちゆみ)

未来 ICT 研究所
フロンティア創造総合研究室
有期研究技術員
分析化学



大友 明 (おおとも あきら)

未来 ICT 研究所
フロンティア創造総合研究室
上席研究員
Ph.D.
非線形光学、集積光学デバイス、有機分子フォ
トニクス