

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560535

研究課題名(和文)有機非線形結晶を用いた電気光学効果による超高速電界計測

研究課題名(英文)Ultra-fast electric field measurement by E-O effect in organic nonlinear optical crystal

研究代表者

南出 泰亜 (Minamide, Hiroaki)

独立行政法人理化学研究所・光量子工学研究領域・チームリーダー

研究者番号：10322687

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：従来の無機材料と比較して、電子に起因する極めて大きな非線形性と超高速応答性を併せ持つ有機非線形光学結晶DASTを用いて、超短パルス電子ビームバンチングの電気光学(E-O)効果計測に取り組んだ。溶液法による結晶成長の最適化による結晶品質の向上や、ダイヤモンド切削による超精密形状加工技術の開発、オフラインE-O計測評価システムを用いたDAST結晶のE-O特性詳細評価などを行った。その結果、他の非線形光学素子と比較して、DAST結晶が最も優れたE-O特性を有していることを実証し、実際に加速器において、DAST結晶を用いて世界で初めてフェムト秒スケールの電子ビームバンチングの計測に成功した。

研究成果の概要(英文)：Organic DAST crystal has much larger nonlinearity and faster response time compared to those of conventional inorganic materials. We aim to measure ultra-short pulse electron beam bunching by using electric-optical effect in DAST. Quality of DAST crystals was improved by optimizing solution growth method. Moreover, we have developed special process method for fragile DAST crystals using diamond edge to optimize shape of DAST crystals. Besides, off-line measurement system was developed to evaluate E-O effect capability in DAST in detail. Consequently, we have demonstrated E-O measurement and successfully measured electron beam bunching with femto-time scale using DAST.

研究分野：テラヘルツ光科学

キーワード：非線形光学 有機非線形光学結晶 電気光学効果

1. 研究開始当初の背景

ニオブ酸リチウム結晶等の従来の無機材料と比較して、極めて大きな非線形性と高速応答性を有する有機非線形光学結晶 DAST (4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate) が近年注目され、テラヘルツ (THz) 光科学を中心とした様々な応用研究が進展している。

我々のグループはこれまで、溶液中からの独自の種結晶成長技術を用いて DAST の単結晶育成に成功している [S. Sohma, et al., Chem. Phys. 245 (1999) 359]。さらにその DAST 単結晶を用いて、2 次非線形光学効果である差周波光混合により広帯域テラヘルツ波 (1.5-40 THz) の発生も世界で初めて達成している [H. Ito, et al., Jpn. Appl. Phys. 46 (2007) 7321.]。

一方、電気光学結晶を用いた電気光学サンプリング (EOS) による電界計測技術がこれまで報告されている。EOS では外部電場による結晶の複屈折率変化の応答をプローブ光にて検出し、信号の時間分解能は光のパルス幅と光が結晶内で電場領域中を通過する時間とで決定される。特に、DAST 結晶をベースとした EOS 計測を行い、高い時間分解能 (5.4 ps) 及び高 S/N を確認した報告がある事である [X. Zheng, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2383.]。理論的にも DAST のような π 共役系有機材料の場合、原子核に束縛されない π 電子が電場応答に寄与するため、フェムト秒スケールの超高速応答が期待できる。それゆえ、センサーとなる大結晶面積において、従来よりも高速に計測する事が期待できる。加えて、結晶の大型化と品質向上を達成する事により、高時間分解能 (高速応答性)、レーザー光散乱の抑制、同一結晶内における電気光学感度の面内均一性の実現等も期待できる。

2. 研究の目的

申請者はこの DAST 結晶の優れた EOS 特性に着目し、本研究において、これまで培ってきた DAST 結晶成長技術を基盤とした、高品質かつ大型な DAST 単結晶成長を実現し、それを用いて超高速 EOS 計測の実現を目指す。

具体的な応用として、Spring8 や XFEL 等の加速器実験において、従来の ZnTe 等の無機結晶では計測不可能なフェムト秒スケールの電子ビームバンチングを、有機 DAST 結晶を用いて EOS 計測する事に挑戦する。この目的達成の為に、強電場印加及び高強度レーザー光入射にも耐えられる高品質な大型単結晶を育成する必要がある。また、高効率・高感度に EOS を行うためには、脆弱な有機 DAST 結晶を最適な形状に精密加工する技術の開発も必要であり、これらにも取り組む。

3. 研究の方法

本研究で実施する研究項目は、(1) DAST 単結晶の成長最適化による大型化・高品質化、(2) DAST 単結晶の励起レーザー光による損傷

機構の解明、(3) オフライン EOS 計測システムの開発と DAST の E-O 性能評価、(4) XFEL における DAST 結晶を用いたフェムト秒スケール電子ビームバンチング EOS 計測、(5) ダイヤモンド切削による DAST 結晶の加工・研磨に大別される。

(1) 溶液法による高品質大型 DAST 結晶の種結晶成長

単結晶で X 線ロックアップ半値幅が 50 arcsec 程度の高品質大型 DAST 単結晶成長を目指す。申請者が有している知見より、DAST 結晶の種結晶育成では、典型的な結晶サイズは 1 cm×1 cm×厚み 3 mm である。高 EO 感度を実現するため本申請では厚み 10mm の単結晶育成を目指す。連携研究者 (松川) は以前、自然核成長において育成溶媒にプロトン性極性溶媒と非プロトン性極性溶媒を混合した溶媒系を用いることにより、図 1 のように DAST 結晶の c 軸方向 (厚み方向) へのバルク化を達成している [T. Matsukawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 075502.]。



図 1. 混合溶媒を用いてバルク成長した DAST 結晶: (a) 混合溶媒、(b) メタノール溶媒

この知見を基に、種結晶成長技術を組み合わせ、高品質な大型単結晶成長条件の最適化を行う。また、溶液を攪拌することで欠陥の無い DAST 結晶作製の報告がある [Y. Takahashi, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 324.]。この技術も取り入れながら、最終的に高品質大型 DAST 結晶育成に取り組む。結晶品質の評価は、励起レーザー光に対する耐久性や X 線回折等により評価する。

(2) DAST 単結晶の励起レーザー光による損傷機構の解明

一般に DAST 等の有機材料は、無機材料に比べて分子間結合が弱い為、レーザー光に対する損傷閾値が極めて低い。EOS 計測を最適化するためには、波長やパルス幅等プローブレーザー光の様々なパラメータも最適化する必要があり、DAST 結晶のレーザー光に対する損傷機構を明らかにしておく事は重要である。

(3) オフライン EOS 計測システムの開発

ファイバレーザー (波長: 1064 nm) の連続光をプローブ光として、電場変調された DAST 結晶の EOS 計測を行うオフラインシステムの開発を行う。加速器等の大型施設を用いた EOS 計測は様々な制約があり、頻繁に実験を行う事はできない。従ってオフラインでの EOS 計測システムを開発し、EO 結晶の種類や結晶品質と EO 感度の関係等を実験的に調査し、DAST の優位性を明らかにする。また、加速器内に非線形光学結晶を設置した際

の放射線損傷と EO 感度低下との因果関係等も本システムにおいて明らかにする。

(4) 加速器における超高速 EO 計測

短パルス fs レーザーをプローブ光として、極短パルス(30 fs 以下)の電荷バンチ輻射による DAST 結晶の複屈折率変化を検出する。基礎試験はフォトカソード RF 電子銃試験施設で、既存のレーザー光源を EO プローブ光源として用いて実施する。この電子銃は Ti:Sa レーザーの 3 倍高調波 (263 nm) をフォトカソード光源として用いる。実際に得られた時間パルス波形から広帯域 THz 波特性を実際に評価することで、超短パルス EOS 計測における高品質有機 DAST 単結晶の優位性を明らかにする。

(5) ダイヤモンド切削による DAST 精密加工

DAST のような有機材料は一般に融点が高く、軟質で脆弱であるため従来の加工法が適用できない。そこで、軟質金属の鏡面加工に有効使用されている超精密ダイヤモンド切削を DAST 結晶へ適用し、As-grown DAST 結晶を加速器内で EOS 計測を行うために最適な形状に加工する事にも挑戦する。

4. 研究成果

(1) 高品質な大型 DAST 単結晶成長

従来よりも低徐冷速度(0.5 /day 程度)で溶液の温度降下を試みた。また、溶液濃度の最適化等にも取り組んだ結果、大型単結晶を約 3 週間で成長させる事に成功した。X 線ロックアップカーブにより品質評価を行ったところ、従来の結晶では半値幅 150 arcsec 以上であったのに対し、図 2 に示す様に本研究で育成した結晶の線幅は 40 ~ 100 arcsec であり、従来に比べて高品質化に成功した。

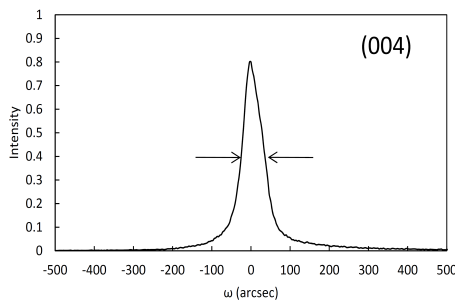


図 2. 高品質 DAST 単結晶のロックアップカーブ

(2) DAST 結晶の損傷機構説明

レーザー光による結晶の損傷機構説明を行ったところ、損傷は結晶内の熱蓄積が主要因である事を明らかにした。熱的破壊に着目して光損傷時損傷過程の繰り返し周波数及びパルス幅の相関を調査した。図 3 に示すように、高繰り返し周波数では結晶内の熱蓄積により結晶が損傷するのに対して、低繰り返し周波数では結晶内の熱の拡散により高光損傷閾値を示した。また、レーザー損傷に対する結晶品質依存性も調査した。ピコ秒レー

ザー(波長:1064 nm、パルス幅:600 ps、繰り返し:30 Hz、ビームサイズ:0.12 mm)を DAST 結晶に 90,000 パルス照射して、損傷と結晶品質の相関を調査した。従来の結晶では 36 mJ/cm² 照射時すぐさま損傷したのに対し、本研究で高品質化に成功した結晶では耐性を示し、損傷閾値が向上している事を確認した。

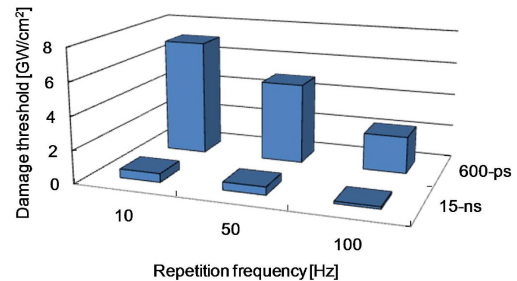


図 3. DAST 結晶損傷閾値のレーザー光パルス幅と繰り返し周波数に対する依存性

(3) オフライン EOS 計測システムの開発

波長 1μm の連続光ファイバレーザーと高電圧交流電源を用いて、オフラインで評価可能な EOS システムを構築した。そのシステムを用いて DAST 結晶のみでなく新規 BNA 結晶や、従来 EOS 計測に広く使用されていた ZnTe 結晶についても EOS 計測を行い、これらの特性を比較した。この結果、図 4 に示すように、DAST 結晶が EO 感度及び高速応答性において最も優れた性能を有している事を確認した。現在は、加速器内に設置する前後での DAST 結晶の EOS 特性を本システムで評価する事で、放射線照射等による EO 活性低下の原因究明に取り組んでいる。更に今後、結晶品質向上に対するアニールの効果等も本システムを用いて検証する予定である。

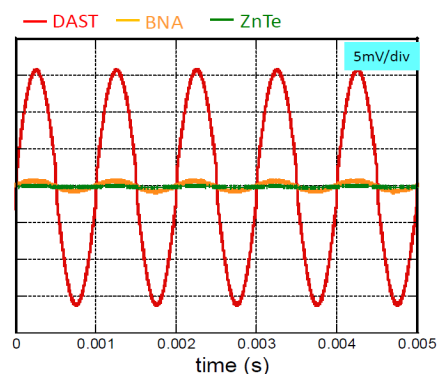


図 4. 様々な結晶に対する EO 信号強度の比較

(4) DAST 結晶によるフェムト秒電子ビームバンチングの EOS 計測

実際に DAST 結晶を用いて、フェムト秒スケールの電子ビームバンチングの EOS 計測を初めて試みた。その結果、SCSS 試験加速器において、図 5 に示すように DAST 結晶を用いた電子ビームバンチングの EOS 計測に世界で初めて成功した。

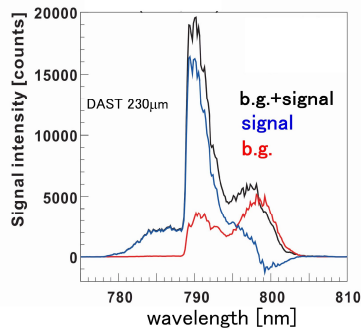


図 5. DAST 結晶を用いて計測した電子ビームポンチングのスペクトル

(5)ダイヤモンド切削による有機 DAST 結晶の精密加工

DAST 結晶を加速器内の限られたスペース内に設置し、偏光方向や光軸方向なども考慮して効率良く EOS 計測を実現するためには、As-grown DAST 結晶のサイズや形状、厚みなどを精密に加工する必要がある。このため我々は、超精密ダイヤモンド切削による DAST 結晶の加工に取り組んだ。DAST 結晶を旋盤にワックスで固定し、フロリナートを噴霧しながらダイヤモンド切削を行うことで、切削時の発熱による分子昇華や層剥離、また、切削屑の埋込や研磨傷を防ぐ事が可能となり、図 6 に示すような極めて良好な鏡面研磨と切断が可能となった。

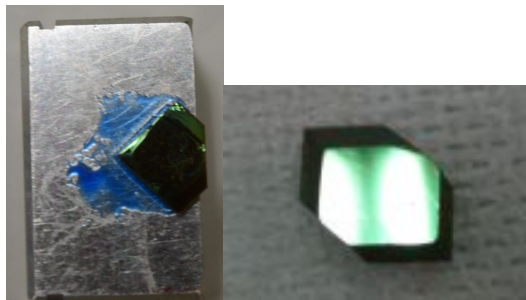


図 6. ダイヤモンド切削により加工・研磨した DAST 結晶

以上の成果により、今後 DAST 結晶を用いたフェムト秒スケールの電子ビームポンチング EOS 計測が加速器において標準的なモニターとして使用され、加速器の動作状況のモニターや安定した運転に貢献する事が大いに期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

[1]. Shuzhen Fan, Feng Qi, Takashi Notake, Kouji Nawata, Yuma Takida, Takeshi

Matsukawa, and Hiroaki Minamide, “Diffraction-limited real-time terahertz imaging by optical frequency up-conversion in a DAST crystal”, Optics Express, 23, 7611-7618 (2015). 10.1364/OE.23.007611 査読有

[2]. Feng Qi, Shuzhen Fan, Takashi Notake, Kouji Nawata, Takeshi Matsukawa, Yuma Takida and Hiroaki Minamide, “An ultra-broadband frequency-domain terahertz measurement system based on frequency conversion via DAST crystal with an optimized phase-matching condition” Laser Phys. Lett., 11, 085403-1-7 (2014). 10.1088/1612-2011/11/8/085403 査読有

[3]. Takeshi Matsukawa, Takashi Notake, Kouji Nawata, Shunsuke Inada, Shuji Okada, and Hiroaki Minamide, “Terahertz-wave generation from 4-dimethylamino-N'-methyl-4'-stilbazolium p-bromobenzenesulfonate crystal: Effect of halogen substitution in a counter benzenesulfonate of stilbazolium derivatives”, Opt. Mater. 36,1995-1996(2014). 査読有

[4]. 南出泰壘, 高出力テラヘルツ波光源の最先端と広がる応用電子情報通信学会誌 97, 924-930(2014)査読有

[5]. Shuzhen Fan, Feng Qi, Takashi Notake, Kouji Nawata, Takeshi Matsukawa, Yuma Takida, and Hiroaki Minamide, “Real-time terahertz wave imaging by nonlinear optical frequency up-conversion in a 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate crystal”, Applied Physics Letters, 104, 101106-1-4, (2014) 査読有 10.1063/1.4868134

[6]. Takeshi Matsukawa, Takashi Notake, Kouji Nawata, Shunsuke Inada, Shuji Okada, Hiroaki Minamide, “Terahertz-wave generation from 4-dimethylamino-N'-methyl-4'-stilbazolium p-bromobenzenesulfonate crystal: Effect of halogen substitution in a counter benzenesulfonate of stilbazolium derivatives”, Optical Materials, 36, 1995-1999. (2014). 査読有

[7]. Takeshi Matsukawa, Kouji Nawata, Takashi Notake, Feng Qi, Hiroshi Kawamata, and Hiroaki Minamide, “Pump-beam-induced optical damage depended on repetition frequency and pulse width in 4-dimethylamino-N'-methyl-4'-stilbazolium tosylate crystal” Appl. Phys. Lett. 103, 023302-1-4(2013) 査読有 10.1063/1.4813602

[8]. Hiroaki Minamide, Shin'ichiro Hayashi, Kouji Nawata, Takunori Taira, Jun-ichi, Shikata, and Kodo Kawase, “Kilowatt-peak Terahertz-wave Generation and Sub-femtojoule Terahertz-wave Pulse Detection Based on Nonlinear Optical

Wavelength-conversion at Room Temperature” Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves,35,25-37 (2013).査読有 10.1007/s10762-013-0041-0

- [9]. Feng Qi, Shuzhen Fan, Takashi Notake, Koji Nawata, Takeshi Matsukawa, Yuma Takida, and Hiroaki Minamide,” 10 aJ-level detection of ns pulse below 10 THz by frequency upconversion detection via DAST crystal:more than a 4 K bolometer” Optics Letters,39, 1294-1297(2013) 10.1364/OL.39.001294 査読有り

〔学会発表〕(計 7件)

- [1]. Hiroaki Minamide,” High-peak-power Terahertz-wave generation and sensitive detection using second nonlinear optical effect” Photonics Europe (招待講演) Brussels, Belgium, Apr.14-17(2014).
- [2]. 富澤宏光, 富樫格, 松原伸一, 伊達伸, 出羽英紀, 谷内努, 鈴木伸介, 岡安雄一, 下崎義人, 柳田謙一, 深見健司, 増田剛正, 清道明男, 黒田隆之助, 平義隆, 大和田成起, 小川奏, 南出泰亜, 野竹孝志,” バンチ内 6D 位相空間電荷密度分布の実時間計測可能な非破壊モニター開発” 第 11 回日本加速器学会年会 2014 年 08 月 12 日~2014 年 08 月 12 日リンクステーションホール青森(青森) 日本
- [3]. 岡安雄一, 小川奏, 松原伸一, 富澤宏光, 南出泰亜, 野竹孝志, 松川健” 有機ポッケルス EO 結晶を用いた電子バンチ電荷分布測定” 第 11 回日本加速器学会年会 2014 年 08 月 12 日~2014 年 08 月 12 日リンクステーションホール青森(青森) 日本
- [4]. Hiroaki Minamide,” Intense Terahertz-wave Generation and Sensitive Detection Using Nonlinear Optical Effect” The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (招待講演), June 30-July4(2013), Kyoto, Japan
- [5]. Takeshi Matsukawa, Shunsuke Inada, Shuji Okada, and Hiroaki Minamide,” Development of a single-crystalline stilbazolium derivative with halogenated benzenesulfonate for terahertz-wave generation” The 6th International Symposium on Lasers, Scintillators and Non-Linear Optical Materials (ISLOM-6) Oct.20-23 (2013) Shanghai, China.
- [6]. 松川健, “高出力テラヘルツ波発生に向けたスチルバゾリウム誘導体単結晶の開発” 電子情報通信学会 POC 研究会 2013 年 11 月 18 日東北(宮城県仙台市) 日本
- [7]. H. Tomizawa, T. Hara, T. Ishikawa, K. Ogawa, H. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, M. Yabashi, M. Aoyama, K. Yamakawa, A. Iwasaki, S. Owada, T. Sato,

K. Yamanouchi, S. Matsubara, Y. Okayasu, T. Watanabe, E. J. Takahashi, M. Aoyama, A. Iwasaki, S. Owada, H. Minamide, T. Matsukawa, “Stable Operation of HHG-Seeded EUV-FEL at the SCSS Test Accelerator” the 35th International Free Electron Laser Conference, Aug.26-30 (2013) Manhattan, USA

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

- (1)研究代表者
南出 泰亜 (Minamide, Hiroaki)
理化学研究所・光量子工学研究領域・チームリーダー
研究者番号: 10322687
- (2)研究分担者
富澤 宏光 (Tomizawa, Hiromitsu)
公益財団法人高輝度光科学研究センター・加速器部門・副主幹研究員
研究者番号: 40344395
- (3)連携研究者
松川 健 (Matsukawa, Takeshi)
茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・助教
研究者番号: 60580876