

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：82636

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600033

研究課題名(和文)有機ナノ材料のテラヘルツ分光

研究課題名(英文)Terahertz spectroscopy of organic nanomaterials

研究代表者

梶 貴博(KAJI, Takahiro)

独立行政法人情報通信研究機構・未来ICT研究所 ナノICT研究室・研究員

研究者番号：40573134

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、材料の格子振動や高次構造に由来する情報を取得できるテラヘルツ分光法や励起子の挙動に関する情報を取得できる蛍光分光法を有機材料や有機ナノ材料へ適用することで、これら有機材料の特徴的な物性を解明するとともに、新規な高感度テラヘルツ分光法の開発を目指した。電気光学定数の値が大きく、テラヘルツ波の発生材料として有望である有機電気光学ポリマーのテラヘルツ領域での物性を明らかにするとともに、有機電気光学ポリマー薄膜からの高効率なテラヘルツ波の発生を確認した。

研究成果の概要(英文)：Terahertz spectroscopy provides information on lattice vibration or higher-order structure of organic materials and organic nanomaterials. In this study, we aimed to elucidate specific properties of these organic materials by using terahertz spectroscopy and fluorescence spectroscopy which provides information on behavior of excitons. We also aimed to develop a new technique for highly sensitive terahertz spectroscopy. Organic electro-optic polymers have large electro-optic coefficients and are expected as the promising materials to generate terahertz waves. We elucidated properties of the organic electro-optic polymers in terahertz region. We confirmed highly efficient generation of terahertz waves from the organic electro-optic polymer films.

研究分野：有機光デバイス

キーワード：テラヘルツ分光 有機材料

1. 研究開始当初の背景

有機材料や有機ナノ材料、有機ナノ結晶は、有機光・電子デバイスの材料として注目を集めている（＜引用文献＞①-⑤、〔雑誌論文〕①）。本研究では、格子振動や分子の高次構造、分子内・分子間相互作用に由来する情報を取得できるテラヘルツ分光法や、励起子の挙動についての情報を取得できる蛍光分光法を用いることで、これら光・電子機能性の有機材料や有機ナノ材料の特徴的な物性の解明を行うとともに、新規な高感度テラヘルツ分光法の開発を目指している。本研究の達成により、有機材料や有機ナノ材料を用いたデバイスの動作原理の解明、材料の機能向上や材料開発、材料の微量分析への展開が期待できる。

2. 研究の目的

有機電気光学 (EO) ポリマーは、有機非線形光学色素とポリマーからなる非線形光学材料あり、無機非線形光学材料であるニオブ酸リチウム (LiNbO_3 , $r_{33} = 34 \text{ pm/V}$) やテルル化亜鉛 (ZnTe , $r_{33} = 4 \text{ pm/V}$) と比較して大きな電気光学定数 ($r_{33} > 100 \text{ pm/V}$) を有することから、超小型の高速光変調器や光スイッチ、高効率なテラヘルツ波の発生・検出を実現する材料として期待されている（＜引用文献＞①-⑤）。

本研究では、独自に開発を進めている有機電気光学ポリマー（＜引用文献＞②-④）のテラヘルツ領域での物性評価を行い、テラヘルツ波の発生・検出に従来用いられる結晶性の無機非線形光学材料と比較することで、有機電気光学ポリマー材料の特徴的な物性の解明を目指した（〔学会発表〕②）。さらに、有機電気光学ポリマーを用いた新規な高感度テラヘルツ分光を実現するため、有機電気光学ポリマー薄膜をテラヘルツ波のエミッターとして使用し、有機電気光学ポリマー薄膜と従来の無機非線形光学材料から発生するテラヘルツ波強度を比較することで、有機電気光学ポリマー材料のテラヘルツ波発生効率の評価を目指した（〔学会発表〕①）。

3. 研究の方法

有機電気光学ポリマーとして、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の側鎖に有機非線形光学色素を結合した側鎖型ポリマーを合成した（＜引用文献＞②-④）。テラヘルツ領域における吸光係数と屈折率の評価のため、フーリエ変換遠赤外分光装置 (FT-FIR) と時間領域テラヘルツ分光装置 (THz-TDS) を用いた。テラヘルツ波の発生実験のための試料として、 $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ の電圧印加によりポーリングを行った有機電気光学ポリマー薄膜を使用した。再生増幅フェムト秒チタンサファイアレーザー (800 nm , $\sim 100 \text{ fs}$, 1 kHz) を 2 mm のビーム径で 45 度の入射角度で有機電気光学ポリマー薄膜に照射することでテラヘルツ波を発生させ、 0.5 mm のテルル化亜鉛結晶

を用いた電気光学サンプリングによりテラヘルツ波を検出した。

4. 研究成果

図 1 にフーリエ変換遠赤外分光装置で測定した有機電気光学ポリマーの吸光係数を示している（〔学会発表〕②）。PMMA のみを測定して得られた吸光係数との比較から、 11 THz 付近に見られる吸収ピークは PMMA 骨格の振動に由来することが分かった。一方、 5 THz 付近と 15 THz 以上の周波数領域で見られる吸収成分は、PMMA のみの測定結果では見られなかったことから、有機非線形光学色素の分子内振動もしくは有機非線形光学色素と PMMA との間の分子間相互作用等に由来するものと考えられた。テラヘルツ波の発生・検出に従来用いられるニオブ酸リチウムは、結晶格子振動の影響により 2 THz 以上で吸光係数が急激に増大するため、 2 THz 以上のテラヘルツ波の発生・検出に用いることは容易でない。一方、本実験の結果、我々が開発を進めている有機電気光学ポリマーには、PMMA 骨格に由来する吸収ピークや有機電気光学色素に由来する吸収が観測されたものの、非結晶性のアモルファス材料であるため、結晶性のニオブ酸リチウムに見られるような格子振動に由来する吸光係数の急激な増大が存在しないことが明らかになった。この結果は、有機電気光学ポリマーを用いることで、 2 THz 以上の広帯域での高効率なテラヘルツ波の発生・検出が可能であることを示すものである。

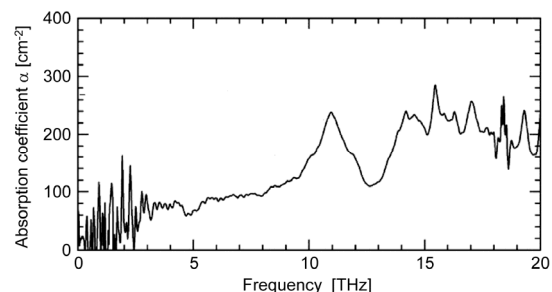


図 1 フーリエ変換遠赤外分光装置 (FT-FIR) で測定した有機電気光学 (EO) ポリマーの吸光係数

図 2 に、時間領域テラヘルツ分光装置により測定した有機電気光学ポリマーの屈折率を示している（〔学会発表〕②）。有機電気光学ポリマーのテラヘルツ領域での屈折率は、本実験の測定範囲である 2 THz までおおそ一定 (~ 1.7) であった。また、この屈折率値は、テラヘルツ波発生ためのポンプ光の波長として想定される $1.5 \mu\text{m}$ における屈折率値 (~ 1.7) とほぼ同じであった。一方、ニオブ酸リチウムのテラヘルツ領域での屈折率は、 2 THz 付近から増大するとともに、ポンプ光の波長である $1.5 \mu\text{m}$ や 800 nm における屈折率と大きく異なる。この結果は、有機電気光学ポリマーを用いることで、ポンプ光

とテラヘルツ波の間の位相整合が容易となり、広帯域での高効率なテラヘルツ波の発生・検出が可能になることを示している。

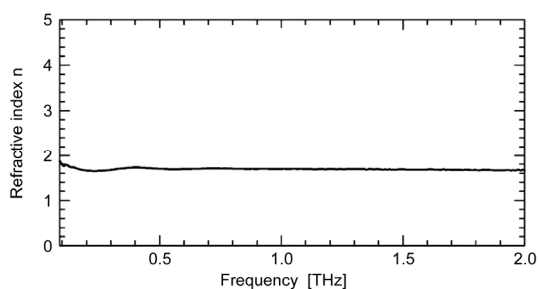


図 2 時間領域テラヘルツ分光装置 (THz-TDS) で測定した有機電気光学ポリマーの屈折率

有機電気光学ポリマーから発生するテラヘルツ波の電場強度を評価するため、波長 800 nm のポンプ光により位相整合を容易にすることができるテルル化亜鉛エミッターを比較のために使用した。図 3 に有機電気光学ポリマー薄膜から発生したテラヘルツ波の時間波形を示している ([学会発表] ①)。図 4 に 2.6 μm の有機電気光学ポリマーと 0.1 mm の $\langle 110 \rangle$ テルル化亜鉛結晶から発生したテラヘルツ波電場のピーク強度のポンプ光強度依存性を示している ([学会発表] ①)。テ

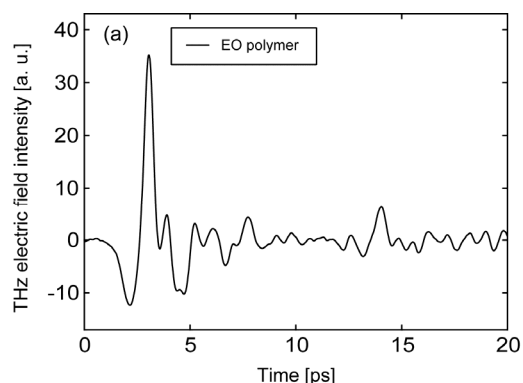


図 3 有機電気光学ポリマー薄膜から発生したテラヘルツ波の時間波形

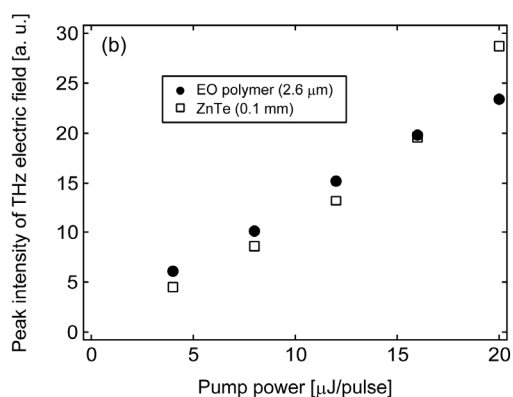


図 4 有機電気光学ポリマー薄膜とテルル化亜鉛 (ZnTe) から発生したテラヘルツ波電場ピーク強度の比較

ラヘルツ波電場のピーク強度は両サンプルでほぼ同等であった。テラヘルツ波電場ピーク強度は、非線形光学材料の厚さに対して線形であると仮定できることから、同じ厚さに換算した有機電気光学ポリマー材料から発生するテラヘルツ波電場ピーク強度は、テルル化亜鉛の 27 倍以上であると見積もられた。この結果は、有機電気光学ポリマーを用いることで、テルル化亜鉛などの従来無機非線形光学材料よりも高効率なテラヘルツ波の発生が可能であることを示している。

本研究では、高性能な非線形光学材料として期待される有機電気光学ポリマーのテラヘルツ領域での特徴的な物性の解明を目指した。有機電気光学ポリマーは、テラヘルツ波の発生・検出の妨げとなるテラヘルツ領域における吸収が少ないとともに、ポンプ光の波長とテラヘルツ領域での屈折率差がほとんどないことを明らかにし、広帯域でのテラヘルツ波の発生・検出の材料として有望であることを示した。また、新規な高感度テラヘルツ分光法の開発を目指し、有機電気光学ポリマーのテラヘルツ波エミッターとしての性能を評価した。有機電気光学ポリマー材料からのテラヘルツ波電場ピーク強度は、テルル化亜鉛の 27 倍以上であると見積もられ、有機電気光学ポリマーが従来無機非線形光学材料よりも高効率なテラヘルツ波の発生を実現する材料として有望であることを示した。有機電気光学ポリマーの材料開発、有機電気光学ポリマーを用いたデバイス開発を進めることで、材料の微量分析や物性の解明を可能にする新規な高感度テラヘルツ分光法が実現すると期待できる。

<引用文献>

- ① Larry R. Dalton, Philip A. Sullivan, and Denise H. Bale, Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects, *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 25-55, 2010.
- 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, pp. 2194-2200, 2013.
- ④ T. Yamada, I. Aoki, H. Miki, C. Yamada, and A. Otomo, Usefulness of transmission ellipsometric method for evaluation of electro-optic materials,

IEICE Trans. Electron., vol. E98-C, pp. 143-146, 2015.

- ⑤ X. Zheng, C. V. McLaughlin, P. Cunningham, and L. M. Hayden, Organic broadband terahertz sources and sensors, J. Nanoelectron. Optoelectron., vol. 2, pp. 1-19, 2007.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Takahiro Kaji, Katsuyuki Kasai, Yoshihiro Haruyama, Toshiki Yamada, Shin-ichiro Inoue, Yukihiro Tominari, Rieko Ueda, Toshifumi Terui, Shukichi Tanaka, and Akira Otomo, Enhanced photocurrent generation from bacteriorhodopsin photocells using grating-structured transparent conductive oxide electrodes, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 査読有, in press

[学会発表] (計 2 件)

- ① Takahiro Kaji, Toshiki Yamada, Yukihiro Tominari, Isao Aoki, Rieko Ueda, Shukichi Tanaka, and Akira Otomo, Terahertz generation from electric-optic side-chain polymer films, 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2015), The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong (August 23-28, 2015)
- ② Toshiki Yamada, Takahiro Kaji, Maya Mizuno, Isao Aoki, Yukihiro Tominari, Shukichi Tanaka, Kaori Fukunaga, Akira Otomo, “THz and Far-Infrared Spectroscopy of Electro-optic Polymers,” Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan (June 22-24, 2015)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶 貴博 (KAJI, Takahiro)

独立研究法人 情報通信研究機構・未来 ICT 研究所 ナノ ICT 研究室・研究員

研究者番号：4 0 5 7 3 1 3 4