

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620162

研究課題名(和文) BNA有機単結晶極細ファイバーの作製技術開発とTHz波発生装置への応用

研究課題名(英文) Development of Growth Technology of N-Benzyl-2-Methyl-4-Nitroaniline (BNA) Single Crystal Fiber For Terahertz Generation Applications

研究代表者

鎌田 圭 (Kamada, Kei)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号：60639649

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)： μ -PD法を用いたファイバー単結晶作製技術を応用し、融液成長法によるBNA単結晶ファイバー作製の検討を行った。始めに、材料と坩堝材の濡れ性とBNAとの反応性の観点から検討し、ファイバー状への制御がもっとも容易な坩堝材および形状を設計した。その結果、成長速度0.1mm/minにて、[010]面を選択制御した約0.8mm径のファイバー状結晶の作製に成功した。得られた結晶についてX線ロックアップを測定し、[010]面において20arcsec以下の結晶性を確認した。さらに作製したBNAファイバー単結晶を用いたTHz波発生システムを構築し、テラヘルツ波出力試験を行い、THz波出力信号が観測した。

研究成果の概要(英文)：BNA fiber single crystals were grown by the m-PD method. Crucible materials and shape were designed according to wetness between BNA and the crucible materials. Finally BNA fiber single crystal with about 1-2 mm diameter was successfully grown by using the polystyrene crucible. The grown BNA crystal showed single Orthorhombic phase. The grown BNA crystal showed 19.7 arcsec of line width of rocking curve. This value is superior to that of the reported BNA crystals grown by the solution growth (~30 arcsec) and Bridgeman method (~100 arcsec). THz-wave generation from 4 THz up to 14 THz from the m-PD grown BNA fiber was demonstrated. Positivity of high crystallinity BNA single crystal growth by the m-PD method was evidenced by this study.

研究分野：結晶工学

キーワード：結晶成長 テラヘルツ 非線形光学単結晶

1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ (THz) 波工学は、近年の光・ナノ技術の発展により技術革新がもたらされ、新しい分野を開拓するものとして注目を集めている。THz 波は、電波天文や分析科学の分野において、広く研究・利用されてきたが、その対象は限定的なものであった。その THz 波技術に、今、新しいセンシング機能が付加され、工業・医療・バイオ・農業・セキュリティなどさまざまな分野における応用が期待されている。しかしながら、これら多種多様な THz 波応用に柔軟に対応できる、実用的な光源や検出器などの要素技術は、未だ十分に開発されていないのが現状である。それゆえに、THz 波領域には、未解明の物理現象、いわゆる、学术界の「宝物」や、人類が持てる新しい道具としての実用的な新技術などが、数多く埋蔵されている可能性がある。近い将来、THz 波の標準ともなるべく要素技術の開発においては、特に光源の性能として、高効率発生・高安定・室温動作などが必要とされる。これには、光ファイバー技術がもたらしてきた情報化社会の発展にみられるような技術が、THz 波領域においても必要である。光ファイバーとの直接接続技術による、光波から直接 THz 波に変換し、サブ THz から数十 THz の超広帯域にわたって連続的に動作周波数を同調できる画期的な光波-THz 波変換非線形光学素子の開発が期待されている。

2. 研究の目的

THz 波を用いた、通信・イメージング装置の実現に向け、光ファイバー技術とリンクした直接 THz 波変換が可能で、超広帯域 (サブ THz ~ 数十 THz) かつ連続的動作周波数の同調も可能な、新規光波-THz 波変換非線形光学素子システムを開発する。本課題では、 μ -PD 法による、結晶方位を制御した、 $200\ \mu\text{m}\phi$ 以下の有機非線形 BNA 単結晶極細ファイバー作製技術を確立し、BNA ファイバーと光ファイバーとを直接接続することで、当該変換システムを実現する。本システムにより、THz 波発生効率の最大化と伝播損失の最小化を同時に実現できる。当該要素技術を確立することで、無線通信の高速高容量化や高分解能 2 次元 THz 波イメージングの実現にも繋がる。本研究では、従来の LiNbO_3 等の無機材料を大きく上回る非線形性を有する、有機非線形結晶 BNA (N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline) を THz 波変換素子として用いる。さらに、マイクロ引き下げ法 (μ -PD 法) による、安価かつワンプロセスの THz 波の発生に好適な $\langle 010 \rangle$ 軸に配向した $100\ \mu\text{m}\phi$ 程度の BNA 単結晶ファイバー作製技術を確立し、BNA ファイバーと光ファイバーとの直接接続を可能とする。これまでは不可能であった光波-THz 波

変換システムを実現する。従来、BNA 単結晶の作製には 1. ブリッジマン (BZ) 法によるバルク単結晶作製および 2. 溶液成長法による薄板単結晶作製の 2 通りの方法が用いられてきた。1. の方法では、へき開性を有する BNA を数百 μm のファイバー状に切断研磨することは不可能であり、また、結晶性が悪いという問題があった。2. の方法では数十 arcsec 程度の結晶性の良い単結晶が得られるものの、非線形光学係数の高い $\langle 010 \rangle$ 方位に成長させることは難しく、ファイバー状への切断研磨は不可能であった。また、大量の高価な BNA 原料を含む溶液中からの溶液成長のため、収率が悪く (1-10%) コストが多大となる問題もある。本申請では、このような課題を解決すべく、 μ -PD 法による単結晶作製を検討する。結晶作製における課題として「ファイバー結晶作製に最適な坩堝形状、断熱材配置の設計」「ファイバー結晶の $\langle 010 \rangle$ への方位制御」「THz 波の安定発生に十分な結晶性の確保 (XRC で $\sim 200\text{arcsec}$ 程度)」を達成する。さらに、光ファイバー一体型光波-THz 波変換非線形光学素子の基礎検討として「ファイバー単結晶を用いた THz 波発生試験」「THz 波発生に最適なシステムジオメトリの検討」を行うことで、THz 波発生の確認までを目標とする。

3. 研究の方法

目標とする光ファイバー一体型光波-THz 波変換非線形光学素子を実現する為には、1. μ -PD 法結晶作製装置の低温用への改良、2. 光ファイバーと同程度の細さを有する BNA 単結晶ファイバー作製技術の確立、3. 光ファイバー一体型光波-THz 波変換非線形光学素子の試作と THz 波発生の確認が必須となる。今回 μ -PD 法を用いたファイバー単結晶作製技術を応用し、融液成長法による BNA 単結晶ファイバー作製の検討を行った。始めに、材料と坩堝材の濡れ性と BNA との反応性の観点から検討し、ファイバー状への制御がもっとも容易な坩堝材および形状を設計した。育成結晶の結晶性評価として、X 線ロックンブによる評価を行った。さらに、KTP 結晶を用いた二波長光パラメトリック発振器 (OP0) からの 800-1000 nm の近赤外励起光を用いた THz 波発生システムを用いて、当該 BNA ファイバー単結晶からの THz 波の発生を確認した。

4. 研究成果

μ -PD 法を用いたファイバー単結晶作製では、ルツボ材の選択とルツボ形状設計が重要である。このため、始めに、材料と坩堝材の濡れ性を調査し、ファイバー状への制御がもっとも容易な坩堝材および形状を検討した。

図1に、BNA原料を各ルツボ材からなる板上に溶解させ、各ルツボ材との濡れ角を観察した結果の例を示す。Ir、SUS、Al、Cuといった金属の他、ガラスやナイロンといった材料を検討した結果、ナイロンにて15°の最適な濡れ角を確認した。本結果を基に、図2に示すように、 μ -PD法ルツボの、ダイの部分にナイロンを採用し、円筒部にSUSを用いたルツボを設計した。ルツボのSUS部が高周波誘導加熱によりBNA融点近傍まで昇温される。当該ルツボをのぞき穴の開いたSUS製のアフターヒーターの上に設置し、当該アフターヒーターは、水冷治具の上に設置し、冷却水の温度を恒温槽で調整することで、結晶育成方向の温度勾配を調整可能とした。

図3に、BNA原料のTG-DTA測定結果を示す。2°C/min heating → 30min keep → 0.25°C/min coolingの温度プロファイルにて、融点、凝固点を計測した結果、融点106°C、凝固点62°Cを確認した。当該データを基に、結晶育成方向の温度勾配の検討を行った結果、図4に示すように、側面に[010]配向させた、約0.8mm径のBNAファイバー結晶の作製に成功した。

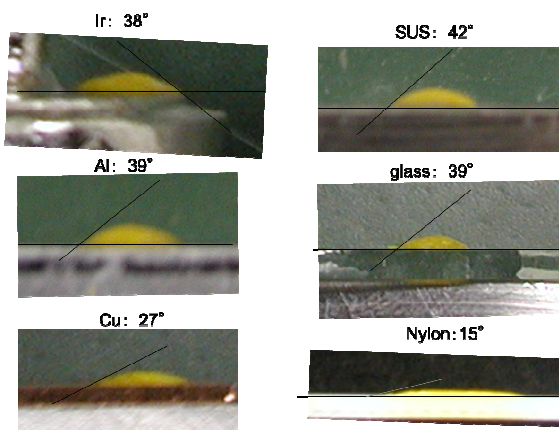


図1 ルツボ材とBNAの濡れ角観察結果

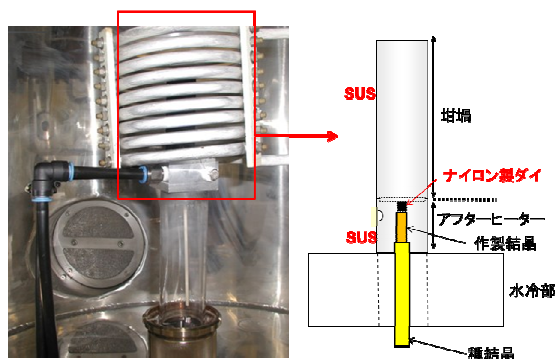


図2 μ -PD法結晶作製時の装置写真と模式図

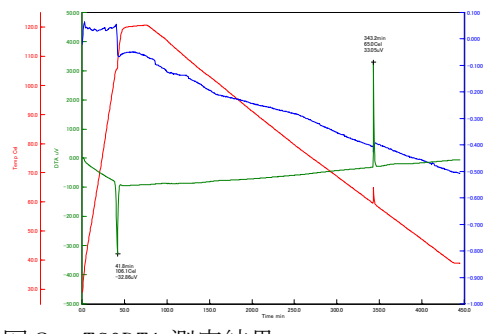


図3 TG-DTA測定結果

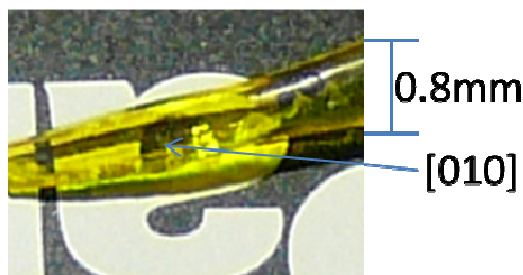


図4 μ -PD法作製BNAファイバー結晶の写真

図5に作製したBNAファイバー結晶の[010]面におけるX線ロックアップカーブ測定結果を示す。RIGAKU AT-Xを用い、40kV-30mA Cu-K α 、スリット0.5mm角、 $\langle 020 \rangle 2\theta = 8.231^\circ$ の測定条件にて測定を行い、19.8arcsecの測定結果が得られた。従来のブリッジマン法による溶液成長法での単結晶の参考値200arcsecより1ケタ良い結晶性が確認され、溶液成長法による単結晶での参考値:約20arcsecに匹敵する結晶性が確認された。

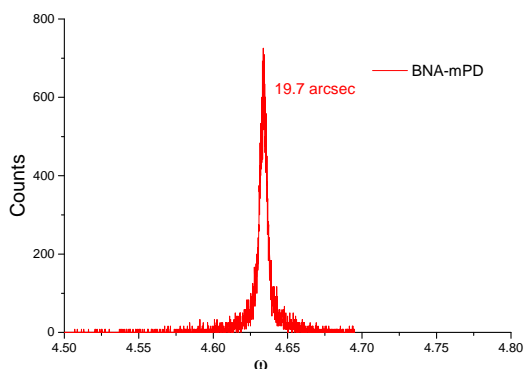


図5 BNA結晶の[010]面におけるX線ロックアップカーブ測定結果

3. 光ファイバー一体型光波-THz波変換非線形光学素子の試作とTHz波発生の確認

図6に、作製したBNAファイバー単結晶を用いたTHz波発生システムの模式図を示す。BNA結晶による差周波THz波発生に必要な800-1000nmの近赤外光には、ナノ秒Nd:YAGレーザーの第二高調波(532nm)で励起されるKTP結晶を用いた二波長光パラメトリック

発振器 (OPO) からの出力光を利用した。図 7 に、Si ボロメータを用いて検出された THz 波 (周波数 11 THz) の出力パルス列を示す。図 7 の右上挿入図に示すように、BNA ファイバー単結晶の [010] 面に直線偏光の励起二波長光を伝搬させた結果、その偏光方向が BNA ファイバー単結晶の短辺方向に平行なときに最も強く THz 波出力が得られた。本実験条件下ではタイプ 0 のコリニア位相整合条件が成立していることが期待されるため、この実験結果からファイバー単結晶の短辺方向が BNA 結晶の c 軸に相当することが示唆される。また、図 8 に、出力された THz 波の周波数スペクトルを示す。励起二波長のうち一波長を固定し、もう一波長のみを連続的に同調させた結果、5 THz、9 THz、11 THz など強い THz 波出力信号が観測された。この実験結果から、 μ -PD 法により作製した BNA ファイバー単結晶においても他の育成方法由来の BNA 結晶と同様に広帯域にわたって周波数同調可能な THz 波発生が可能であり、今後励起条件を最適化することによってさらなる THz 波発生の高効率化が期待できる。

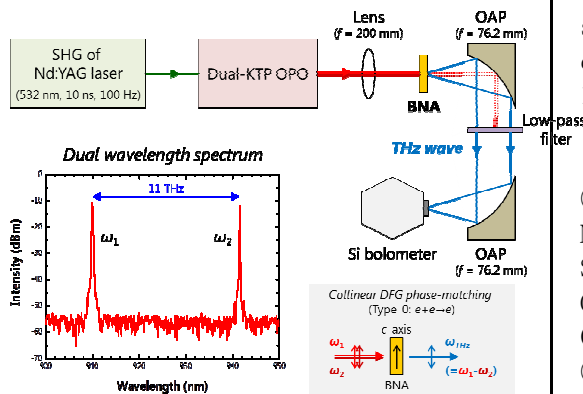


図 6 THz 波発生システムの模式図

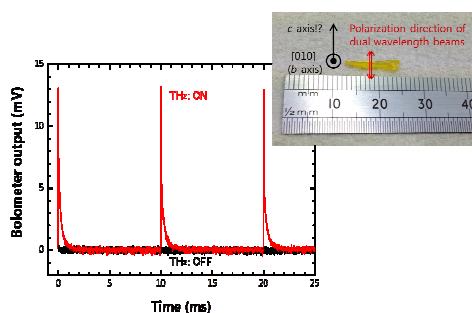


図 7 THz 波 (11 THz) の出力パルス列

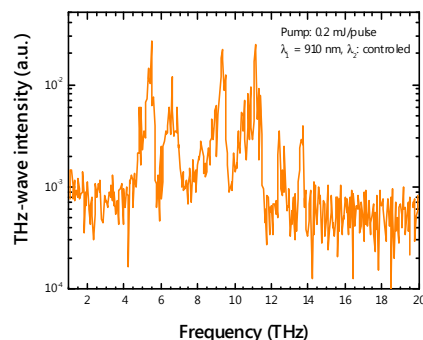


図 8 出力された THz 波の周波数スペクトル

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 1 件)

Kei Kamada, Yuma Takida, Hiroaki Minamide, Yasuhiro Shoji, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Yuji Ohashi, Akira Yoshikawa, “Growth of N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline (BNA) single crystal fibers by micro-pulling down method” Journal of Crystal Growth, 10.1016/j.jcrysgr.2016.04.041 (in press)

[学会発表] (計 4 件)

① Kei Kamada, Growth Of N-Benzyl-2-Methyl-4-Nitroaniline (BNA) Single Crystal Fiber For Terahertz Generation. ACCGE-20 学会、2015 年 08 月 02-07 日、Big Sky 市 (USA)

② Kei Kamada, 有機非線形 BNA 単結晶ファイバーのマイクロ引下げ法による作製と特性評価. 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 2014 年 09 月 17 日、北海道大学(札幌)

③ Kei Kamada, Growth of N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline (BNA) single crystal fibers by micro pulling down method, IWCGT-6 学会、2014 年 06 月 15-19 日、Berlin 市 (ドイツ)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: BNA 結晶、およびその製造方法
 発明者: 鎌田圭、吉川彰、横田有為、黒澤俊介
 権利者: 東北大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2014-121449
 出願年月日: 2014 年 6 月 12 日
 国内外の別: 国内

○取得状況（計0件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鎌田 圭 (KEI KAMADA)
東北大学未来科学技術共同研究センター・
准教授
研究者番号：60639649

(2) 研究分担者

瀧田 佑馬 (YUMA TAKIDA)
理化学研究所・光量子工学研究領域・訪問
研究員
研究者番号：50714820