

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6333676号
(P6333676)

(45) 発行日 平成30年5月30日 (2018. 5. 30)

(24) 登録日 平成30年5月11日 (2018. 5. 11)

(51) Int. Cl.

G 0 2 F 1/361 (2006.01)

F I

G O 2 F 1/361

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2014-178042 (P2014-178042)
 (22) 出願日 平成26年9月2日 (2014. 9. 2)
 (65) 公開番号 特開2016-51148 (P2016-51148A)
 (43) 公開日 平成28年4月11日 (2016. 4. 11)
 審査請求日 平成29年6月1日 (2017. 6. 1)

(73) 特許権者 000236436
 浜松ホトニクス株式会社
 静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100113435
 弁理士 黒木 義樹
 (74) 代理人 100140442
 弁理士 柴山 健一
 (74) 代理人 100140578
 弁理士 沖田 英樹
 (72) 発明者 秋山 高一郎
 静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1
 浜松ホトニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非線形光学結晶及びその製造方法、テラヘルツ波発生装置並びにテラヘルツ波測定装置。

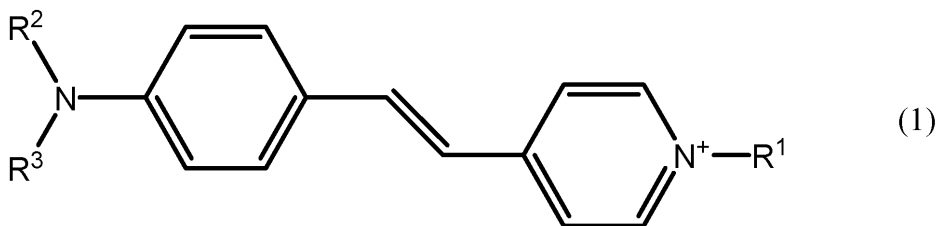
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

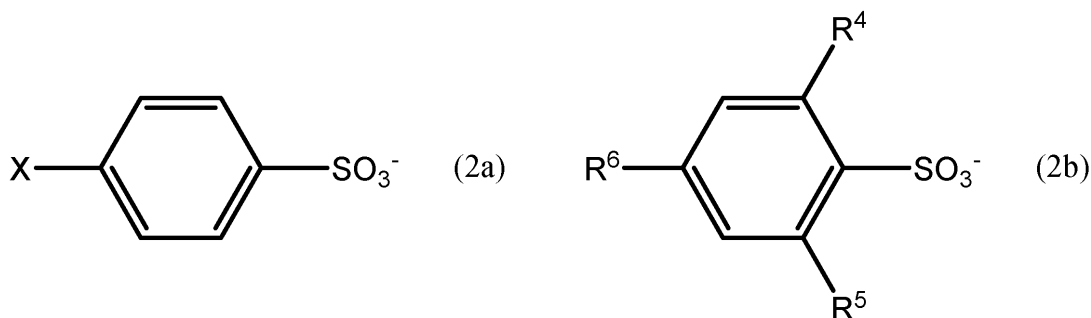
下記式 (1) で表されるピリジニウムと、

下記式 (2 a) で表される 4 - 置換フェニルスルホナート及び下記式 (2 b) で表される 2 , 4 , 6 - 置換フェニルスルホナートと、
 を含む、非線形光学結晶。

【化 1】

[式 (1) 中、R¹、R² 及び R³ はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を示す。]

【化 2】



10

[式 (2 a) 中、X はハロゲン原子を示し、式 (2 b) 中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を示す。]

【請求項 2】

式 (1) 中の R^1 、 R^2 及び R^3 がメチル基で、式 (2 a) 中の X が塩素原子で、式 (2 b) 中の R^4 、 R^5 及び R^6 がメチル基である、請求項 1 に記載の非線形光学結晶。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の非線形光学結晶を製造する方法であって、

前記ピリジニウム、前記 4 - 置換フェニルスルホナート及び前記 2 , 4 , 6 - 置換フェニルスルホナートと、これらが溶解している溶媒とを含む溶液から当該非線形光学結晶を析出させる工程を備える、方法。

20

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の非線形光学結晶を含むテラヘルツ波発生素子を備える、テラヘルツ波発生装置。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の非線形光学結晶を含むテラヘルツ波発生素子を備える、テラヘルツ波測定装置。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の非線形光学結晶を含むテラヘルツ波検出素子を備える、テラヘルツ波測定装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非線形光学結晶及びその製造方法、テラヘルツ波発生素子、並びにテラヘルツ波発生装置及び測定装置に関する。

【背景技術】

【0002】

非線形光学効果を有する有機結晶を、テラヘルツ波発生素子又はテラヘルツ波検出素子として用いることが検討されている。

【0003】

40

一般に、非線形光学結晶から発生するテラヘルツ波の強度は周波数に依存して変化するが、強度が低下する周波数帯域は、非線形光学結晶を構成する化合物の種類によって異なる。そこで、ピリニジウムと置換フェニルスルホナートとの塩を含む非線形光学結晶に関して、出力が低下する帯域の異なる結晶を与える複数種の置換フェニルスルホナートを組み合わせることで、広い帯域で十分な出力強度のテラヘルツ波を発生させることが提案されている (例えば、特許文献 1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2007 - 328145 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1のように複数種の塩を組み合わせた場合であっても、テラヘルツ波の出力強度が特定の周波数帯域で局所的に低下することがあった。具体的には、ピリジニウムと置換フェニルスルホナートとの塩に関しては、1 THz 付近のテラヘルツ波の出力強度の低下が大きく、特にこの点で改善の余地があった。

【0006】

そこで、本発明の主な目的は、有機材料から形成される非線形光学結晶に関して、1 THz 付近の周波数帯域における局所的な出力低下を十分に抑制し、広い帯域で安定した出力強度を維持することにある。

10

【課題を解決するための手段】

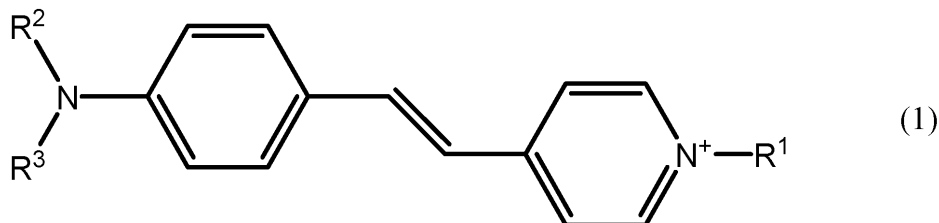
【0007】

本発明は、下記式(1)で表されるピリジニウムと、下記式(2a)で表される4-置換フェニルスルホナート及び下記式(2b)で表される2,4,6-置換フェニルスルホナートとを含む、非線形光学結晶に関する。式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を示す。式(2a)中、X はハロゲン原子を示し、式(2b)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を示す。

【0008】

【化1】

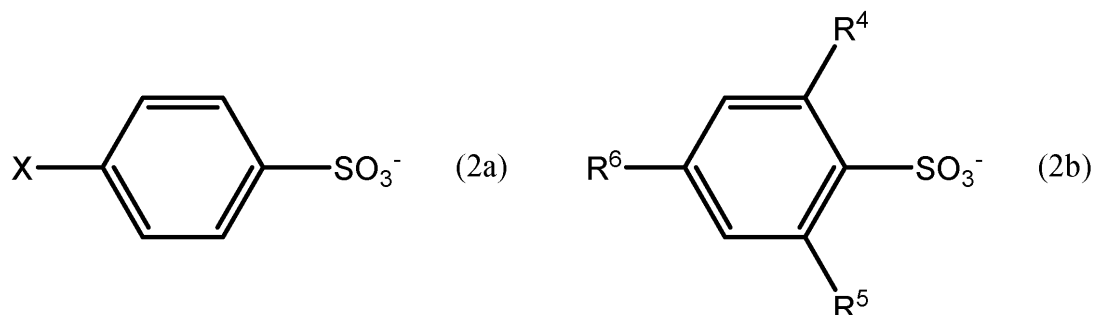
20



【0009】

【化2】

30



【0010】

前記非線形光学結晶によれば、カチオンとして式(1)のピリジニウムを用いた上で、これにアニオンとしてフェニル基の置換基が異なる式(2a)及び式(2b)の2種の置換フェニルスルホナートを組み合わせることにより、1 THz 付近の周波数帯域における局所的な出力低下を十分に抑制し、広い帯域で安定した出力強度を維持することができる。式(1)のピリジニウムと式(2a)の4-置換フェニルスルホナートとから形成される結晶、及び式(1)のピリジニウムと4-メチルフェニルスルホナートとから形成される結晶のそれぞれに関しては、1 THz 付近における出力強度の局所的な低下が認められる。ところが、本発明者の知見によれば、アニオンとして式(2a)及び式(2b)でそれぞれ表される2種の置換フェニルスルホナートを組み合わせた非線形光学結晶では、1 THz 付近の出力強度の低下が特異的に抑制される。

40

【0011】

式(1)中の R^1 、 R^2 及び R^3 がメチル基で、式(2a)中の X が塩素原子で、式(

50

2 b) 中の R^4 、 R^5 及び R^6 がメチル基であってもよい。これにより、局所的な出力低下を抑制する効果が、特に顕著に奏される。

【0012】

別の側面において、本発明は、前記非線形光学結晶を製造する方法に関する。当該方法は、前記ピリジニウム、前記 4 - 置換フェニルスルホナート及び前記 2, 4, 6 - 置換フェニルスルホナートと、これらが溶解している溶媒とを含む溶液から当該非線形光学結晶を析出させる工程を備える。

【0013】

別の側面において、本発明は、前記非線形光学結晶を含むテラヘルツ波発生素子を備える、テラヘルツ波発生装置及びテラヘルツ波測定装置を提供する。本発明に係るテラヘルツ波発生装置は、局所的な出力強度の低下が抑制された安定性の高いテラヘルツ波を発生することができる。本発明に係るテラヘルツ波測定装置によれば、テラヘルツ波を利用して広い帯域で安定した分光分析等を行うことができる。

10

【0014】

また、本発明は、前記非線形光学結晶を含むテラヘルツ波検出素子を備える、テラヘルツ波検出装置を提供することもできる。係るテラヘルツ波検出素子によっても、テラヘルツ波を利用して広い帯域で安定した分光分析等を行うことができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、有機材料から形成される非線形光学結晶に関して、1 THz 付近の周波数帯域における局所的な出力低下を十分に抑制し、広い帯域で安定した出力強度を維持することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】テラヘルツ波測定装置の一実施形態を示す図である。

【図2】テラヘルツ波測定装置の一実施形態を示す図である。

【図3】テラヘルツ波測定装置の一実施形態を示す図である。

【図4】テラヘルツ波測定装置の一実施形態を示す図である。

【図5】テラヘルツ波測定装置の一実施形態を示す図である。

【図6】非線形光学結晶の出射光強度と周波数との関係を示すグラフである。

30

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。図面の説明において同一または同等の要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略されることがある。

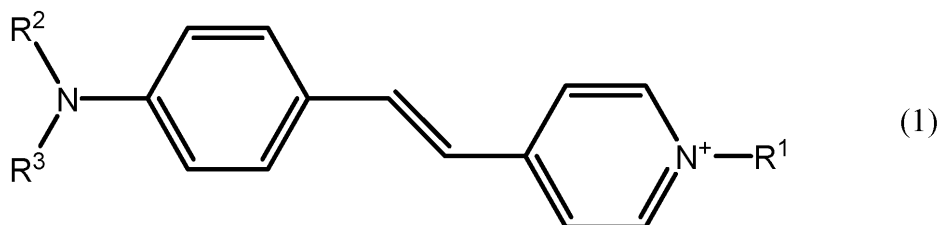
【0018】

一実施形態に係る結晶は、下記式(1)で表されるピリジニウムと、下記式(2a)で表される 4 - 置換フェニルスルホナート及び下記式(2b)で表される 2, 4, 6 - 置換フェニルスルホナートとから構成される。当該結晶は、式(1)で表されるピリジニウムと式(2a)で表される 4 - 置換フェニルスルホナートとの塩、及び式(1)で表されるピリジニウムと式(2b)で表される 2, 4, 6 - 置換フェニルスルホナートとの塩の、2種の塩から構成される混晶であり得る。この結晶は、入射光に対して非線形な応答を示す非線形光学結晶であり、特に、テラヘルツ波帯域の光を発生させることができる。

40

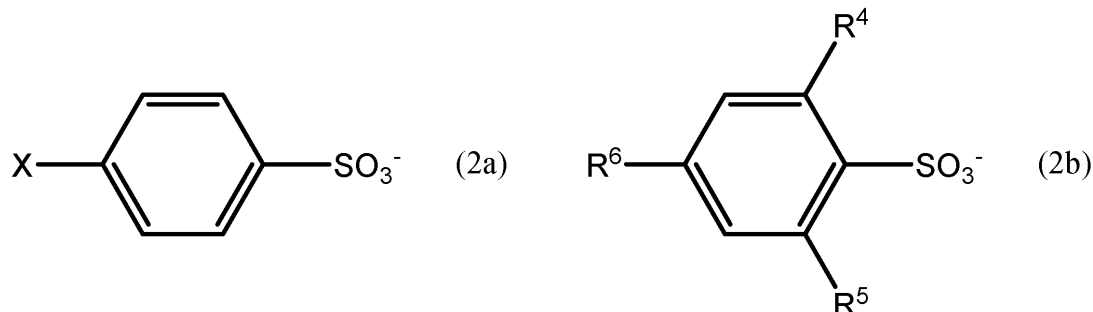
【0019】

【化 3】



【 0 0 2 0 】

【化 4】



10

【 0 0 2 1 】

式 (1) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を示す。式 (2 a) 中、 X はハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子) を示し、式 (2 b) 中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を示す。

20

【 0 0 2 2 】

各式中の置換基 $R^1 \sim R^3$ 及び X は、各化合物を含む非線形光学結晶が形成されるような組み合わせとなるように、適宜選択することができる。例えば、式 (1) 中の R^1 、 R^2 及び R^3 がメチル基で、式 (2 a) 中の X が塩素原子で、式 (2 b) 中の R^4 、 R^5 及び R^6 がメチル基であってもよい。

【 0 0 2 3 】

結晶中における式 (2 a) の 4 - 置換フェニルスルホナートと、式 (2 b) の 2 , 4 , 6 - 置換フェニルスルホナートとの比率は、所望の非線形光学応答が得られる範囲で、適宜調整することができる。例えば、式 (2 a) の 4 - 置換フェニルスルホナートと、式 (2 b) の 2 , 4 , 6 - 置換フェニルスルホナートとのモル比が、両者の合計を 1 0 0 として、1 : 9 9 ~ 9 9 : 1 であってもよい。

30

【 0 0 2 4 】

上記実施形態に係る結晶は、例えば、式 (1) のピリジニウム、式 (2 a) の 4 - 置換フェニルスルホナート及び式 (2 b) の 2 , 4 , 6 - 置換フェニルスルホナートと、これらが溶解している溶媒とを含む溶液を調製する工程と、この溶液から結晶を析出させる工程とを含む方法により、得ることができる。

【 0 0 2 5 】

結晶を析出させるための溶液は、式 (1) のピリジニウムと式 (2 a) の 4 - 置換フェニルスルホナートとの塩、式 (1) のピリジニウムと式 (2 b) の 2 , 4 , 6 - 置換フェニルスルホナートとの塩をそれぞれ準備し、これらを溶媒に溶解させることにより、調製することができる。それぞれの塩は、当業者であれば通常の合成法にしたがって合成が可能であり、いくつかの塩は商業的にも入手可能である。例えば、式 (1) のピリジニウムをカチオンとして含む塩を出発原料として用い、塩のアニオンを式 (2 a) 又は式 (2 b) のスルホナートに交換する方法により、それぞれの塩を合成することができる。

40

【 0 0 2 6 】

溶液を調製する際、必要により溶液を所定の温度 (例えば、4 5) に加熱してもよい。結晶の効率的な析出のためには、それぞれの塩を飽和濃度となるように溶媒に溶解させてもよい。

50

【 0 0 2 7 】

溶液を調製するための溶媒は、塩の結晶化（再結晶）が可能なものであれば特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、アセトニトリル、酢酸エチル、クロロホルム、アセトン又はこれらの組み合わせであってもよい。これら溶媒を用いることで、本実勢形態に係る結晶を効率的に生成させることができる。

【 0 0 2 8 】

溶液から結晶を析出させるために、溶液の温度を連続的又は断続的に低下させることができる。例えば、 $0.1 \sim 1$ / 日の冷却速度で溶液の温度を低下させてもよい。

【 0 0 2 9 】

溶液中に析出し、成長した結晶が、溶液から取り出される。取り出された結晶は、必要により所望の形状及びサイズに加工される。結晶の最大厚みは、例えば $0.1 \sim 2$ mm であってもよい。

【 0 0 3 0 】

以上説明した実施形態に係る結晶（非線形光学結晶）は、以下に例示するように、テラヘルツ波発生素子又はテラヘルツ波検出素子として使用することができる。

【 0 0 3 1 】

図 1 は、テラヘルツ波測定装置の一実施形態を示す図である。図 1 に示されるテラヘルツ波測定装置 2 は、テラヘルツ波を用いて透過測定法により測定対象物 S の情報を取得するものである。テラヘルツ波測定装置 2 は、光源 1 1、分岐部 1 2、チョッパ 1 3、光路長差調整部 1 4、偏光子 1 5、合波部 1 6、テラヘルツ波発生素子 2 0、テラヘルツ波検出素子 4 0、 $1/4$ 波長板 5 1、偏光分離素子 5 2、光検出器 5 3 a、光検出器 5 3 b、差動増幅器 5 4 及びロックイン増幅器 5 5 を備える。テラヘルツ波発生素子 2 0 及び / 又はテラヘルツ波検出素子 4 0 として、本実施形態に係る結晶を用いることができる。

【 0 0 3 2 】

光源 1 1 は、一定の繰返し周期でパルス光を出力するものであり、例えばパルス幅がフェムト秒程度であるパルスレーザ光を出力するフェムト秒パルスレーザ光源であってもよい。光源 1 1 から出力される光の波長は、例えば $700 \sim 1600$ nm であってもよい。

【 0 0 3 3 】

分岐部 1 2 は、例えばビームスプリッタであり、光源 1 1 から出力されたパルス光を 2 分岐して、その 2 分岐したパルス光のうち一方をポンプ光としてミラー M 1 へ出力し、他方をプローブ光としてミラー M 4 へ出力する。分岐部 1 2 は、例えばビームスプリッタであってもよい。

【 0 0 3 4 】

チョッパ 1 3 は、分岐部 1 2 とミラー M 1 との間のポンプ光の光路上に設けられ、一定の周期でポンプ光の通過および遮断を交互に繰り返す。分岐部 1 2 から出力されチョッパ 1 3 を通過したポンプ光は、ミラー M 1 ~ M 3 により順次に反射されて、テラヘルツ波発生素子 2 0 に入力される。分岐部 1 2 からテラヘルツ波発生素子 2 0 に到るまでのポンプ光の光学系を、以下では「ポンプ光学系」という。

【 0 0 3 5 】

ポンプ光学系における光源 1 1、分岐部 1 2、チョッパ 1 3、ミラー M 1、ミラー M 2、ミラー M 3、及びテラヘルツ波発生素子 2 0 により、テラヘルツ波発生装置 1 が構成されている。テラヘルツ波発生装置は、光源及びテラヘルツ波発生素子を有し、光源から出力されたパルス光がテラヘルツ波発生素子に入力されるように構成されていればよく、テラヘルツ波発生装置のその他の構成は任意である。

【 0 0 3 6 】

テラヘルツ波発生素子 2 0 は、ポンプ光を入力することでパルステラヘルツ波を発生し出力する。パルステラヘルツ波は、一定の繰返し周期で発生し、パルス幅が数ピコ秒程度である。テラヘルツ波発生素子 2 0 から出力されたテラヘルツ波は、測定対象物 S を透過することで測定対象物 S の情報（例えば、吸収係数、屈折率）を取得し、その後、合波部 1 6 に入力される。テラヘルツ波発生素子 2 0 から合波部 1 6 に到るまでのテラヘルツ波

10

20

30

40

50

の光学系を、以下では「テラヘルツ波光学系」という。本明細書において、テラヘルツ波として、主として0.01THz～100THz程度の範囲内の周波数を有する電磁波が想定される。

【0037】

一方、分岐部12から出力されたプローブ光は、ミラーM4～M8により順次に反射され、偏光子15を通過して、合波部16に入力される。分岐部12から合波部16に到るまでのプローブ光の光学系を、以下では「プローブ光学系」という。4個のミラーM4～M7は光路長差調整部14を構成している。

【0038】

合波部16は、テラヘルツ波発生素子20から出力され測定対象物Sを透過したテラヘルツ波と、分岐部12から出力されて到達したプローブ光とを入力し、これらテラヘルツ波及びプローブ光を互いに同軸となるように合波してテラヘルツ波検出素子40へ出力する。合波部16は、開口を形成する支持枠と、該支持枠に接着されたフィルム状のミラーとを有するペリクルであってもよい。

10

【0039】

テラヘルツ波検出素子40により、テラヘルツ波とプローブ光との間の相関が検出される。テラヘルツ波検出素子40は、上述の実施形態に係る非線形光学結晶を含んでいてもよいし、他の電気光学結晶を含んでいてもよい。

【0040】

偏光分離素子52は、テラヘルツ波検出素子40から出力され1/4波長板51を経たプローブ光を入力し、入力したプローブ光を互いに直交する2つの偏光成分に分離して出力する。偏光分離素子52は、例えばウォラストンプリズムであってもよい。光検出器53a, 53bは、例えばフォトダイオードを含み、偏光分離素子52により偏光分離されたプローブ光の2つの偏光成分のパワーを検出して、その検出したパワーに応じた値の電気信号を差動増幅器54へ出力する。

20

【0041】

差動増幅器54は、光検出器53a, 53bそれぞれから出力された電気信号を入力し、両電気信号の値の差に応じた値を有する電気信号をロックイン増幅器55へ出力する。ロックイン増幅器55は、チョッパ13におけるポンプ光の通過および遮断の繰返し周波数で、差動増幅器54から出力される電気信号を同期検出する。このロックイン増幅器55から出力される信号は、テラヘルツ波の電場強度に依存する値を有する。このようにして、測定対象物Sを透過したテラヘルツ波とプローブ光との間の相関を検出し、テラヘルツ波の電場振幅を検出して、測定対象物Sの情報を得ることができる。

30

【0042】

図2に示されるテラヘルツ波測定装置2のように、テラヘルツ波発生素子20と合波部16との間のテラヘルツ波光学系上に、入射面30a、出射面30b及び反射面30cを有するプリズム30が設けられ、測定対象物Sが反射面30c上に設けられていてもよい。テラヘルツ波発生素子20から出力されたテラヘルツ波は入射面30aに入力し、入力したテラヘルツ波がプリズム30の内部で伝播するとともに反射面30cで全反射し、全反射した後のテラヘルツ波が出射面30bから合波部16へ向けて出力する。テラヘルツ波が反射面30cで全反射する際に、測定対象物Sのうち反射面30cの近傍にある部分の情報が取得される。すなわち、図2のテラヘルツ波測定装置2は、全反射テラヘルツ波測定装置である。

40

【0043】

図3に示されるテラヘルツ波測定装置2も、図2と同じく全反射テラヘルツ波測定装置であり、プリズム30に替えて内部全反射プリズム31が設けられている。内部全反射プリズム31に対してテラヘルツ波発生素子20、フィルタ25及びテラヘルツ波検出素子40が一体に設けられている。また、合波部16に替えてビームスプリッタ17が設けられている。ビームスプリッタ17はペリクルであってもよい。

【0044】

50

図4も、テラヘルツ波測定装置の一実施形態を示す図である。図4に示すテラヘルツ波測定装置2は、光源11、光アイソレータ60、1/2波長板61、分岐部12、ミラーM20、2波長パラメトリック発振器70、テラヘルツ波発生素子20、及び凹面ミラーMP1から構成されるテラヘルツ波発生装置1と、テラヘルツ波検出装置3とを備える。テラヘルツ波発生素子20として、上述の実施形態に係る結晶を用いることができる。

【0045】

2波長パラメトリック発振器70は、光路上で対向するミラーM21及びM22と、これらの間の光路上に順に設けられた2つのバルクKTP結晶71, 72とを有する。

【0046】

テラヘルツ波検出装置3は、ミラーM30、光パラメトリック発振器80、レンズL1、凹面ミラーMP2、テラヘルツ波検出素子40、ミラーM33、レンズL2及び光検出器62を有する。光パラメトリック発振器80は、光路上で対向するミラーM31及びM32と、これらの間の光路上に設けられたバルクKTP結晶81とを有する。テラヘルツ波検出素子40は、上述の実施形態に係る結晶を含んでいてもよいし、他の電気光学結晶を含んでいてもよい。

【0047】

光源11から出力されたパルス光100は、光アイソレータ60及び1/2波長板61を透過してから、分岐部12において2分岐し、一方がポンプ光101としてミラーM20へ出力され、他方がプローブ光102としてミラーM23へ出力される。ポンプ光101はミラーM20を透過して2波長パラメトリック発振器70に入力し、2波長のポンプ光101a, 101bが2波長パラメトリック発振器70から出力される。ポンプ光101a, 101bは、ミラーM20で反射してから、テラヘルツ波発生素子20に入力される。テラヘルツ波発生素子20はテラヘルツ波を出力し、このテラヘルツ波は、凹面ミラーMP1で、テラヘルツ波検出装置3の凹面ミラーMP2へ向かう方向に反射される。

【0048】

分岐部12から出力されたプローブ光102は、ミラーM23で反射してから、ミラーM30を透過し、テラヘルツ波検出装置3の光パラメトリック発振器80に入力する。パラメトリック発振器から出力したプローブ光102は、ミラーM30で反射してから、レンズL1及び凹面ミラーMP2を透過し、テラヘルツ波とともにテラヘルツ波検出素子40に入力される。

【0049】

テラヘルツ波検出素子40から出力した光は、ミラーM33で反射し、レンズL2を透過してから、光検出器62に入力される。光検出器62は、例えばInGaAs光検出器であってもよい。

【0050】

図5も、テラヘルツ波測定装置の一実施形態を示す図である。図5に示すテラヘルツ波測定装置2は、光源11、レンズL3、ミラーM40及びテラヘルツ波発生素子20から構成されるテラヘルツ波発生装置1と、中空伝送管110と、凹面ミラーMP3と、ローパスフィルタ63と、凹面ミラーMP4と、テラヘルツ波検出装置3とを備える。テラヘルツ波発生素子20として、上述の実施形態に係る結晶を用いることができる。

【0051】

光源11は、2波長のプローブ光(パルス光)102a, 102bを出力する。プローブ光102a, 102bは、ミラーM40で反射し、テラヘルツ波発生素子20に入力される。テラヘルツ波発生素子20から出力されたテラヘルツ波は、中空伝送管110によって伝送され、凹面ミラーMP3へ出力される。凹面ミラーMP3で反射したテラヘルツ波は、ローパスフィルタ63を透過してから、測定対象物Sに入力される。測定対象物Sを透過し、凹面ミラーMP4で反射した光は、テラヘルツ波検出装置3に入力される。

【実施例】

【0052】

以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれ

10

20

30

40

50

ら実施例に限定されるものではない。

【0053】

1. 原料

常法に従って、以下の粉末状のDASC、DSTMS及びDASTを合成した。

・DASC：

式(1)で表され、 R^1 、 R^2 及び R^3 がメチル基であるピリジニウムと、式(2a)で表され、Xが塩素原子である4-クロロフェニルスルホナートとの塩

・DSTMS：

式(1)で表され、 R^1 、 R^2 及び R^3 がメチル基であるピリジニウムと、式(2b)で表され、 R^4 、 R^5 及び R^6 がメチル基である2,4,6-トリメチルフェニルスルホナートとの塩

10

・DAST：

式(1)で表され、 R^1 、 R^2 及び R^3 がメチル基であるピリジニウムと、4-メチルフェニルスルホナートとの塩

【0054】

2. 結晶の作成

DASC/DSTMS結晶(混晶)

1.7gのDASCと、1.7gのDSTMSとを150mLのメタノール中に投入した。45の恒温槽中での24時間の加熱により、DASC及びDSTMSをメタノールに溶解させた。次いで、溶け残りの固形分をろ過により取り除き、45の飽和溶液を得た。45の飽和溶液を、0.5/日の速さで徐々に冷却し、DASC及びDSTMを含む混晶を析出させた。

20

【0055】

DAST結晶，DSTMS結晶

上記混晶と同様の手順により、DAST結晶及びDSTMS結晶を作成した。

【0056】

3. 評価

DASC/DSTMS結晶、DAST結晶、及びDSTMS結晶のそれぞれに対して、波長1550nm、繰返し80MHz)のパルスレーザー光を照射した。パルスレーザー光の照射により結晶から発生したテラヘルツ波を、THz波検出素子であるPCアンテナを用いて測定した。

30

【0057】

図6は、各結晶の出射光の強度(振幅)と、その周波数との関係を示すグラフである。図6において、(a)はDAST結晶、(b)はDSTMS結晶、(c)はDASC/DSTMS結晶の評価結果である。DAST結晶、DSTMS結晶の場合に1THz付近に局所的な出力強度の低下が認められるのに対して、DASCとDSTMSとの混晶であるDASC/DSTMS結晶の場合、1THz付近での出力強度の低下が実質的に認められなかった。

【符号の説明】

【0058】

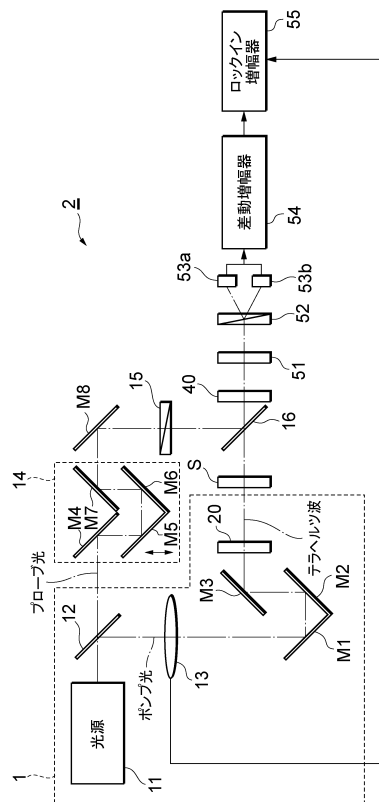
1...テラヘルツ波発生装置、2...テラヘルツ波測定装置、3...テラヘルツ波検出装置、11...光源、12...分岐部、13...チョッパ、14...光路長差調整部、15...偏光子、16...合波部、17...ビームスプリッタ、20...テラヘルツ波発生素子、25...フィルタ、30...プリズム、30a...入射面、30b...出射面、30c...反射面、31...内部全反射プリズム、40...テラヘルツ波検出素子、51...1/4波長板、52...偏光分離素子、53a、53b...光検出器、54...差動増幅器、55...ロックイン増幅器、60...光アイソレータ、61...1/2波長板、62...光検出器、63...ローパスフィルタ、70...2波長パラメトリック発振器、71、72...バルクKTP結晶、80...光パラメトリック発振器、81...バルクKTP結晶、100...パルス光、101、101a、101b...ポンプ光、102、102a、102b...プローブ光、110...中空伝送管、L1、L2、L

40

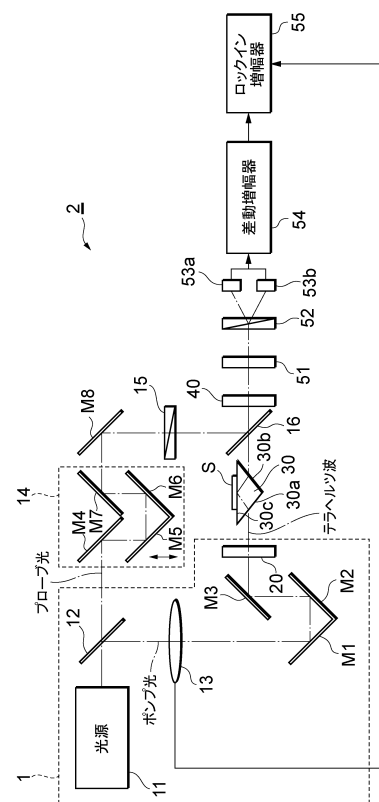
50

3 ... レンズ、M P 1 , M P 2 , M P 3 , M P 4 ... 凹面ミラー、S ... 測定対象物。

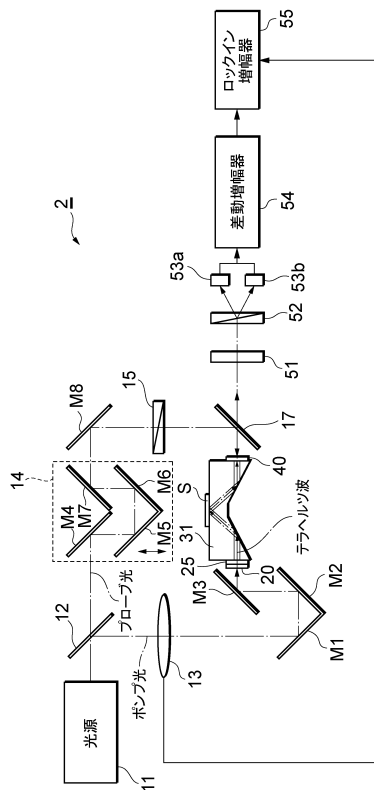
【図 1】



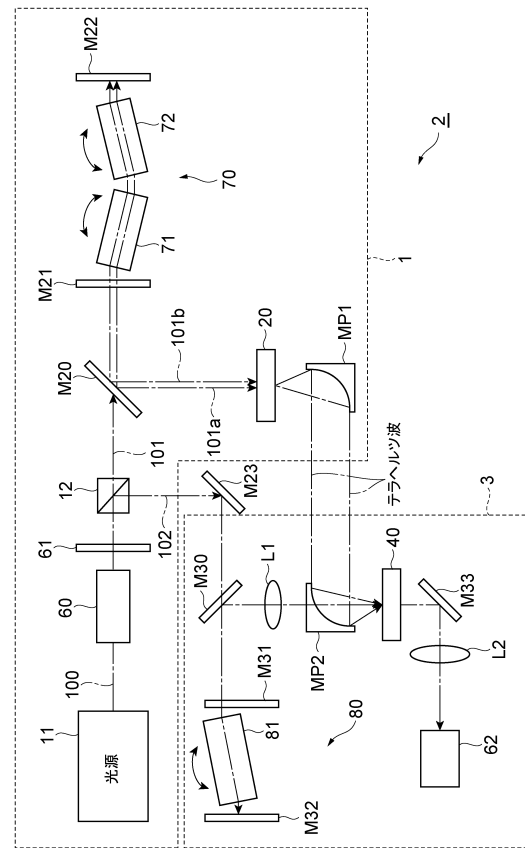
【図 2】



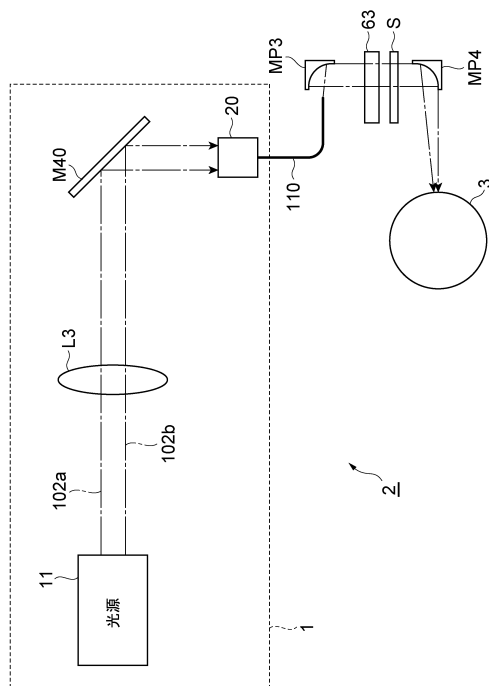
【図 3】



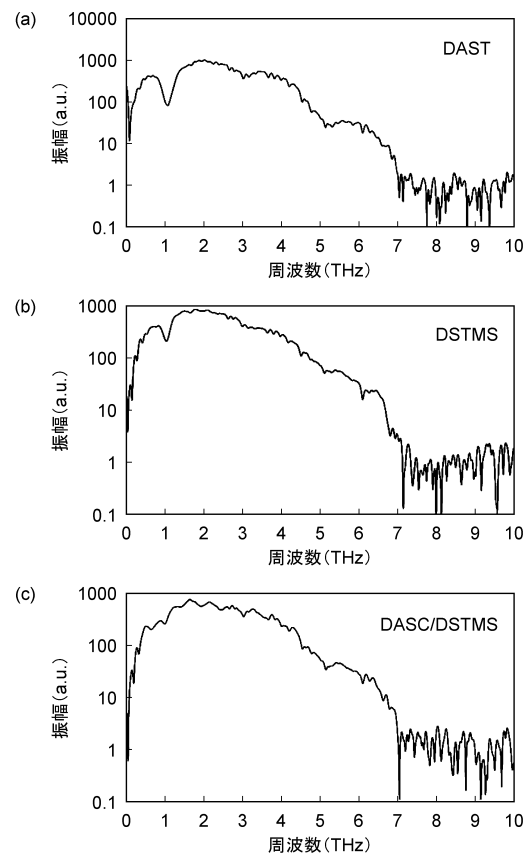
【図 4】



【図 5】



【図 6】



 フロントページの続き

- (72)発明者 河田 陽一
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- (72)発明者 安田 敬史
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- (72)発明者 中西 篤司
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- (72)発明者 高橋 宏典
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内

審査官 林 祥恵

- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 8 4 2 3 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 8 / 0 3 4 2 7 2 (W O , A 1)
T. Matsukawa, et al., "Bulk Crystal Growth of Stilbazolium Derivatives for Terahertz W
aves Generation", Japanese Journal of Applied Physics, 2 0 1 0 年 7 月 2 0 日, Vol.49,
No.7R, p.075502-1 - 075502-6
S. Brahadeeswaran, et.al., "Growth of Ultrathin and Highly Efficient Organic Nonlinear
Optical Crystal 4 -Dimethylamino-N-meth, Crystal Growth and Design, 2 0 1 3 年 1 月
1 0 日, Vol.13, No.2, pp.415-421
B. Monoszlai, et al., "High-energy terahertz pulses from organic crystals: DAST and DS
TMS pumped at Ti:sapphire wavelength, Optics Letters, 2 0 1 3 年 1 2 月 1 日, Vol.38,
No.23, p.5106-5109
岡崎 彰夫、外 5 名, "正面顔の自動履歴機能をもったアクセス管理システムとその顔トラッキ
ング能力について", 映像情報メディア学会誌, 日本, (社)映像情報メディア学会, 2 0 0 3
年 9 月 1 日, Vol.57, No.9, p.1168-1176
谷内 哲夫 T. Taniuchi, 新有機 D A S T / D A S C 混晶における波長可変テラヘルツ波発生
特性 Tunable THz-wave generation from a, 2 0 0 6 年 (平成 1 8 年) 春季 第 5 3 回応用物
理学関係連合講演会講演予稿集 第 3 分冊 Extended Abstrac, (社)応用物理学会, 2 0 0 6
年 3 月, 第 3 巻, p.1177
平塚 真弘 M. Hiratsuka, D A S C 結晶による広帯域テラヘルツ電磁波の発生 Broadband T
Hz generation from DASC crystal, 2 0 0 6 年 (平成 1 8 年) 春季 第 5 3 回応用物理学関係
連合講演会講演予稿集 第 3 分冊 Extended Abstrac, (社)応用物理学会, 2 0 0 7 年 3 月
, 第 3 巻, p.1178

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 2 F 1 / 3 5 - 1 / 3 9
C 0 7 D 2 1 3 / 3 8
C 0 7 D 2 1 3 / 8 4
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
I E E E X p l o r e