

## 非線形光学ガラス研究及び開発の現状

三重大学工学部 那須 弘行

## Non-linear optical glass—state of the art

Hiroyuki Nasu

Faculty of Engineering, Mie University

## 1. はじめに

前回<sup>1)</sup>非線形光学材料としてのガラス非晶質の応用の可能性について解説記事を書かせて頂いたが、その後の急速な研究の進歩はアモルファスシリコンの価電子制御や、やや大ききかも知れないが高温超伝導酸化物が見い出された直後のように目を見張るものがあり、前回の解説から2年とは経過しないうちに現在研究がどの程度まで進んでいるのかを、再び解説せねばならぬ状態になっている。詳しい非線形性の原理や応用は、前回の我々の記事や“非線形特集号”<sup>2)</sup>を見て頂くとして早速本題に入っていくとしよう。又、特に二次よりは三次の非線形が注目されているという現実に鑑み、三次の非線形光学効果のみを取り扱うものとする。

## 2. ガラス自体の三次の非線形光学効果

ガラスは一般的に優れた透明性を持ち耐熱、耐候性があり、又、ファイバー等の成形が容易である等の光学材料としてはもともと優れた特性を備えている。従って非線形光学材料として用いる場合には透明性やファイバー化等による長い相互作用長を利用することができる非共鳴型の非線形分極効果が注目される。しかも、非共鳴型の場合は応答速度がフェムト秒と極めて速い点も特筆されるであろう。1988年末から1989年にかけてガラス自体の高い非線形性を得るという目的で、いく

つかの研究が行われ始めた。Hallら<sup>3)</sup>及びVogelら<sup>4,5)</sup>はそれぞれ縮退四光波混合測定によりいくつかの酸化物を中心としたガラス系の非線形光学効果を測定した。縮退四光波混合測定とは、周波数 $\omega$ ,  $\omega$ ,  $-\omega$ の三つの光波と $\omega$ の光波とにおこる光カー効果を測定する方法であり、吸収型、非共鳴型を問わず測定できるという利点はあるが逆にその両型を分離できないという欠点がある。彼らの測定結果をTable 1にまとめる。Table 1から重金属酸化物を含有する珪酸塩系の $\chi^{(3)}$ 値はほぼ $10^{-14}$  (esu)のオーダーであり、ゲルマン酸塩系はそれと同程度の大きさを示していることがわかる。一方ガリウム酸塩系は一桁大きく $10^{-13}$  (esu)のオーダーでカルコゲン化物ガラス $As_2S_3$ ガラスは $10^{-12}$  (esu)のオーダーである。これらの数値からみるとカルコゲン化物ガラスが最も高い $\chi^{(3)}$ を持つことが期待されるが、繰り返すようだが、この実験値からは非共鳴型なのか吸収型なのか判別はつかない。次にTable 2に示すのは、第三高調波測定により我々が得た $\chi^{(3)}$ である<sup>6,7)</sup>。この手法によれば、得られる $\chi^{(3)}$ は非共鳴型の成分のみである。Table 1と2から $As_2S_3$ ガラスは波長の違いから $\chi^{(3)}$ の値に若干の相違はあるものの $7.2 \times 10^{-12}$  (esu)と極めて大きい非共鳴型の非線形光学効果のあることがわかった。更にカルコゲン化物ガラスの詳しい研究からAs-S-Seガラスにおいて $1.4 \times 10^{-11}$  (esu)という、極めて大きな非線形効

果が見い出された。これは珪酸塩系ガラスの $10^3$ 倍に達する値である。これは、半導体レーザーの光シャッター等に充分可動可能な値である。現時点での高 $\chi^{(3)}$ を得る為の、一般的経験則は、質量のなるべく大きな原子を組み合わせさせてガラスを作ることだといえよう。

### 3. 半導体ドーピングガラス

ガラス自体の非線形効果の研究に比較すると、超微粒子つまり0次元の量子ドット状態に半導体があるという物理的興味もあいまって半導体ドーピングガラスの研究は昨年以降特に広汎に行われてい

る。最も早く半導体超微粒子系のセッションを組んだのは、著者の知る限りでは物理学会で(1988年秋)、続いて応用物理学会(1989年春)であった。セラミックス研究者の集まりである日本セラミックス協会ではオプトエレクトロニクス分野のセッションで我々を含めて2件(1989年春)の発表があった。ここでは作成方法毎に熔融法、ゾル・ゲル法、rf-スパッタリング法についての研究の最先端を紹介しよう。

#### 3.1 熔融法

最も早くから高非線形半導体ドーピングガラスとして研究されていたのがフィルターガラスとして用

Table 1 縮退四光波混合(DFWM)で測定された $\chi^{(3)}$ の値<sup>3,4)</sup>

ガラス(コード名, 組成)				屈折率	$\chi^{(3)}$ (esu) (1.06 $\mu$ m)
珪酸塩系	SF-6			1.77 (1.06 $\mu$ m)	$4.4 \times 10^{-14}$
	SF-58			1.88 (1.06 $\mu$ m)	$5.2 \times 10^{-14}$
	SF-59			1.91 (1.06 $\mu$ m)	$7.5 \times 10^{-14}$
	8463			1.94 (1.06 $\mu$ m)	$1.0 \times 10^{-13}$
	QR			2.02 (1.06 $\mu$ m)	$1.1 \times 10^{-13}$
NbO <sub>5/2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> (mol%)					
8	10	20	60	1.64 (0.633 $\mu$ m)	$2.7 \times 10^{-14}$
16	0	20	60	1.62 (0.633 $\mu$ m)	$2.0 \times 10^{-14}$
0	20	20	60	1.68 (0.633 $\mu$ m)	$2.9 \times 10^{-14}$
12	15	20	50	1.74 (0.633 $\mu$ m)	$1.6 \times 10^{-14}$
24	0	20	50	1.70 (0.633 $\mu$ m)	$2.3 \times 10^{-14}$
0	30	20	50	1.72 (0.633 $\mu$ m)	$5.8 \times 10^{-14}$
5	5	20	70	1.56 (0.633 $\mu$ m)	$7.0 \times 10^{-15}$
10	0	20	70	1.56 (0.633 $\mu$ m)	$7.6 \times 10^{-15}$
0	10	20	70	1.54 (0.633 $\mu$ m)	$2.2 \times 10^{-14}$
10	10	20	60	1.70 (0.633 $\mu$ m)	$3.3 \times 10^{-14}$
20	0	20	60	1.66 (0.633 $\mu$ m)	$1.5 \times 10^{-14}$
0	20	20	60	1.68 (0.633 $\mu$ m)	$2.9 \times 10^{-14}$
15	15	20	50	1.83 (0.633 $\mu$ m)	$5.6 \times 10^{-14}$
30	0	20	50	1.75 (0.633 $\mu$ m)	$2.8 \times 10^{-14}$
0	30	20	50	1.72 (0.633 $\mu$ m)	$5.8 \times 10^{-14}$
5	5	20	70	1.56 (0.633 $\mu$ m)	$7.1 \times 10^{-15}$
10	10	20	60	1.70 (0.633 $\mu$ m)	$3.3 \times 10^{-14}$
15	15	20	50	1.83 (0.633 $\mu$ m)	$5.6 \times 10^{-14}$
30	30	20	20	1.95 (0.633 $\mu$ m)	$9.6 \times 10^{-14}$
ゲルマン酸塩系	VIR-3			1.84 (1.06 $\mu$ m)	$4.8 \times 10^{-14}$
	QS			1.94 (1.06 $\mu$ m)	$8.0 \times 10^{-14}$
ガリウム酸塩系	RN			2.30 (1.06 $\mu$ m)	$4.2 \times 10^{-13}$
カルコゲン化物	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			2.48 (1.06 $\mu$ m)	$1.7 \times 10^{-12}$

いられていた CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> ドープガラスである。今までの研究ではこのガラスの緩和時間にピコ秒のバンド励起型のものとなノ秒以上のドナーアクセプター型の二種類が見られることが確認されており、後者は結晶中の不純物あるいは界面準位によるものと考えられてきた。高速応答が必要とされる光情報処理では、後者の除去は重要な問題である。又、一度急冷したものを再び加熱して結晶成長させるために生成した微粒子に著しい分布が見られた。このフィルターガラスに関してはこのような研究の進行に対してガラス作成面からの特性改善のアプローチが今までほとんどなかったが、

最近、近江らは<sup>8)</sup>再加熱することなしに熔融状態から直接一定温度で保持する方法(直冷法)でフィルターガラスを作製した。彼らの研究によれば、再加熱法では一旦できた小さな粒子が溶けて大きな粒子が成長するのに対し、直冷法では直接核生成と核成長が起こると考えられ、実際、蛍光スペクトルで、バンド間遷移と思われるピークが77kで見えた(これは従来のガラスでは観測されていなかった)。従って少なくとも粒径分布は小さくなったと考えることができる(Fig.1)。ガラスマトリックスを GeO<sub>2</sub> に変えた CdSe ドープガラスに関する研究も行われている<sup>9)</sup>。又、励起子半径が小さ

Table 2 第三高調波測定 (THG) で測定された  $x^{(3)}$  の値<sup>(6,7)</sup>

ガラス組成又はコード名	$x^{(3)}$ (esu) (1.9/ $\mu\text{m}$ )
SiO <sub>2</sub>	$2.8 \times 10^{-14}$
GeS <sub>3</sub>	$(2.2 \times 10^{-12})$
90 GeS <sub>2</sub> -10 Tl <sub>2</sub> S	$(7 \times 10^{-10})$
90 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -10 I	$(3 \times 10^{-13})$
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$7.2 \times 10^{-12}$
NOG-1(Ge-S)	$2.0 \times 10^{-12}$
NOG-2(Ge-As-S)	$3.7 \times 10^{-12}$
NOG-3(Ge-As-S)	$4.6 \times 10^{-12}$
NOG-4(Ge-As-S-Se)	$7.0 \times 10^{-12}$
NOG-5(As-S-Se)	$1.4 \times 10^{-11}$

( )内は屈折率補正をしていない値

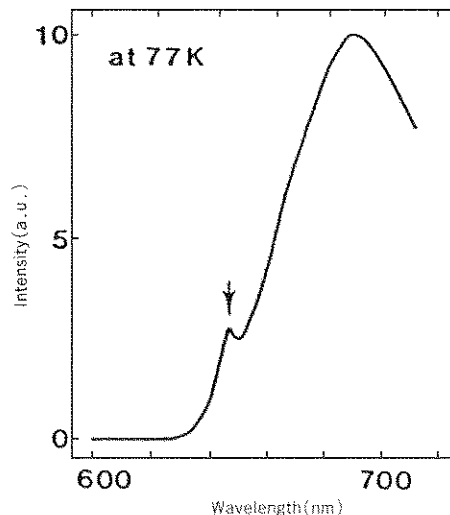


Fig. 1 直冷法で作成した試料の蛍光スペクトル

く、励起子の量子効果の考えられる CuCl, CuBr をガラスにドーブする研究も行われている。これらは当初 Ekimov らにより<sup>10)</sup>液体ヘリウム温度で励起子のピーク分離が確認されているが、名古屋大学の山田らは物理学会の春で CuCl, 秋で CuBr ドープガラスについての励起子発光寿命の測定結果を報告した<sup>11)</sup>。彼らは CuCl ドープガラスでは励起子輻射寿命が半径の $-3$ 乗にほぼ比例し、励起子の重心運動の閉じ込め効果が見られることを示した。しかし、発光の時間応答はやはり長くナノ秒のオーダーで、ドナーアクセプター型の緩和過程が依然として存在していることがわかる。又、長岡技大のグループはカルコパライト化合物である AgGaS<sub>2</sub> のガラス中のドーブを試みているが、実験的には今のところ AgS 結晶のみが生成しているようである<sup>12)</sup>。又、マトリックスでもガラスに限らず、ポリマーやゼオライト等各種の試みが行われている。しかし、 $\chi^{(3)}$  の大きさに関する研究発表はあまり見られず、Jain と Lind の示した  $10^{-8}$  (esu) のオーダー<sup>13)</sup> を超えるようなガラスは未だないようである。光双安定性に関しても新しい発表は今のところ見られない。

### 3.2 ゾル・ゲル法

ゾル・ゲル法は室温の液相からゲル化させ、熔融法のように高温での熔融状態を通らずガラス転移温度以下の熱処理で、ガラス体を得られることから、熔融法では分解や蒸発又はマトリックスと反応してドーブできない半導体や分解温度や沸点の低い有機低分子化合物をドーブする方法として従来から注目されてきた。特に非線形有機低分子化合物と無機ガラスのハイブリッド化合物は有機

色素のゾル・ゲル法によるハイブリッド化合物の作成が Avnir ら<sup>14)</sup>や谷ら<sup>15)</sup>によって報告されて以来、にわかに現実性を帯びてきた<sup>16)</sup>。Che らは MNA を一度熱処理した SiO<sub>2</sub> ゲルのポア中ポリマーと一緒に導入し、その電気光学効果が MNA とかわらず、又、機械的性質が SiO<sub>2</sub> マトリックスを使用することによりポリマーにドーブするより著しく向上することを報告した<sup>17)</sup>。しかし、これは有機低分子を分散状態で SiO<sub>2</sub> ゲル中に分散するという基本的考えからは少々はずれたものといえる。一方我々は最近、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (TEOS) とエタノール、HCl を混合した水溶液中に MNA を直接混合してゲル化し、200°C まで熱処理を行い、MNA ドープの安定な SiO<sub>2</sub> ゲルを MNA 4 wt % まで得ることに成功した<sup>18)</sup>。この成果は近々機会を見て発表する予定である。

一方、半導体超微粒子をドーブする研究は、野上らにより精力的に研究されている<sup>19,20,21)</sup>。Fig.2 に CdS の含有量が増加するに従ってゲルの色調が濃くなり、オレンジ色に着色していることがわかる。又、Fig.3 に示す TEM 像から CdS が SiO<sub>2</sub> ゲル中に超微粒子状態で析出していることがわかる。これらのサンプルの紫外吸収端は Fig.4 に示すように、熱処理時間の増加と共に長波長側にシフトし、ドーブされた半導体が量子サイズ効果をもっていることを示している。さらに粒径と紫外吸収端のエネルギーシフトの大きさは Fig.5 に示すように理論的に予見されている  $\Delta E \propto 1/r^2$  の関係をよく満足している。このように野上らの研究は半導体超微粒子ドーブ SiO<sub>2</sub> ゲルの研究でも最も世界的にも進んでいると言える。

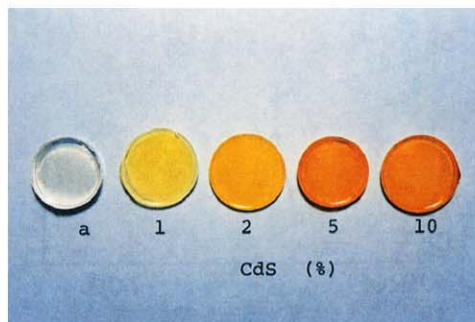


Fig. 2 CdS ドープ SiO<sub>2</sub> ゲル

### 3.3 スパッタリング法

気相法もゾル・ゲル法と同様に、高温での熱処理を必要としない為、多くの半導体超微粒子をガラス中にドーブできる点で有利である。しかも、液相法では作成しづらいIII-V化合物及びIV族単体等もドーブさせることができる点が更に有利であるといえる。気相法でのガラス中への半導体超微粒子ドーブは同時蒸着法によっても試みられているが<sup>22)</sup>、この方法によるとスパッタリング法に比較して熱的に分解しやすいものはドーブできないという欠点があり、スパッタリング法の方が利用範囲が広いといえる。初めてスパッタリング法

を半導体ドーブガラス薄膜の作成に応用しようとしたのは、Warcock らであるが<sup>23)</sup>、坩堝を使用する方法を採っており粒径や量子サイズ効果の現出は議論されていない。我々と広島大学の共同研究グループは、SiO<sub>2</sub> ガラスターゲット上に半導体超微粒子を載せて同時スパッタリングを行うだけで、半導体ドーブシリカガラス薄膜が作成でき、しかも as-depo 状態で、粒径の制御がチップ数や、基板温度で制御できることを見出した。この研究の詳細については多分、又、New Glass 誌上で解説できる機会があると思うので、ここではその概説だけを行う。ドーパントは CdS, CdSe, CdTe,

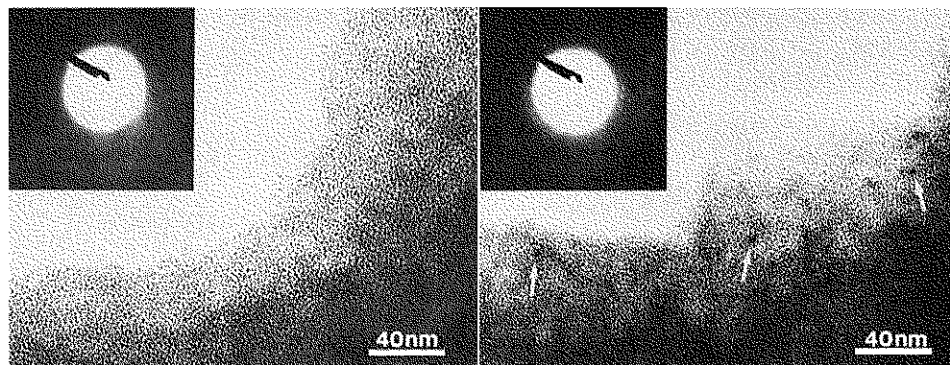


Fig. 3 CdS ドープ SiO<sub>2</sub> ゲルの TEM 像

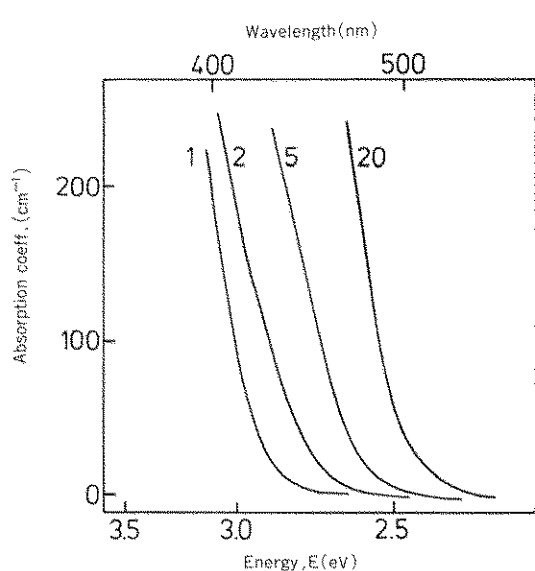


Fig. 4 CdS ドープ SiO<sub>2</sub> ゲルの熱処理時間と紫外吸収端の関係

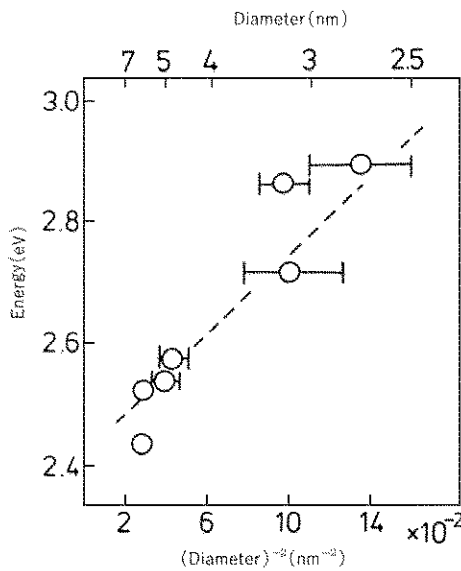


Fig. 5 CdS ドープ SiO<sub>2</sub> ゲルの CdS 平均粒径と紫外吸収端シフトとの関係

GaAs, Ge, ZnS, ZnTe 等その種類を選ばず、様々の半導体をドーピングすることができる。ここでは特に初期に研究を行った CdTe について詳述する<sup>26, 25)</sup>。Fig.6 に SiO<sub>2</sub> 中にスパッタリング法によりドーピングした CdTe の X 線回折図を示す。a, b, c, d はそれぞれチップの数とその置く位置を変えたものであり、X 線ピークの半値幅から CdTe が微粒子化しそのスパッタリング条件によって粒径の変化していることがわかる。Fig.7 はバルク試料と比較した時の紫外吸収端のブルーシフトとその平均粒径の関係を示しており、平均粒径が小さいほどそのブルーシフトの大きいことがわかる。それを理論的に予想される  $\Delta E \propto 1/r^2$  を調べる為に作成したのが Fig.8 であり、実験的に得たブルーシフト ( $\Delta E$ ) が理論とよく一致していることがわかる。Fig.9 にその TEM 写真を示す。アモルファスなマトリックス中に中央付近に結晶格子がみえ

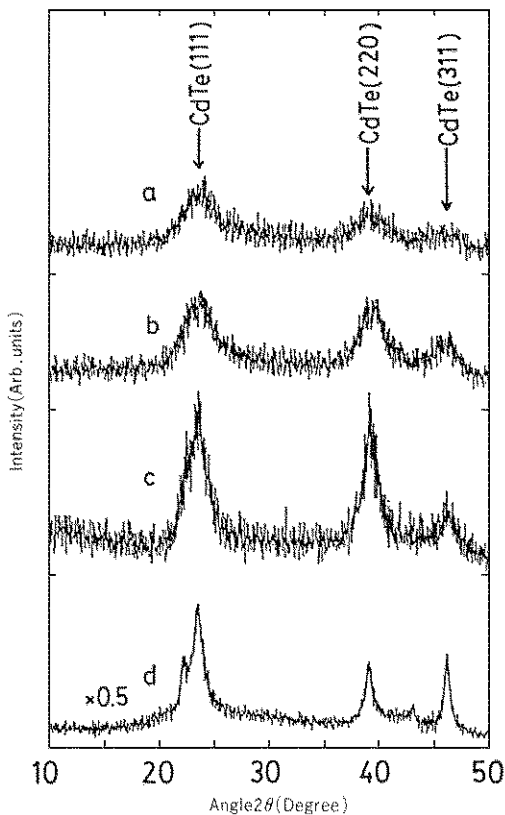


Fig. 6 CdTe ドープ SiO<sub>2</sub> ガラス薄膜の X 線回折図

る。これが CdTe の超微粒子である。更に三次の非線形性については我々は既に CdSe ドープシリカガラス薄膜で  $10^{-7}$  (esu) にも達するバルクより大きい非線形値を得ており、緩和時間も数十ピコ秒と、ドナーアクセプター型緩和がみられない良好な結晶性を得ている<sup>26, 27)</sup>。又、スパッタリング法で CdS や Ge をシリカガラス薄膜中にドーピング

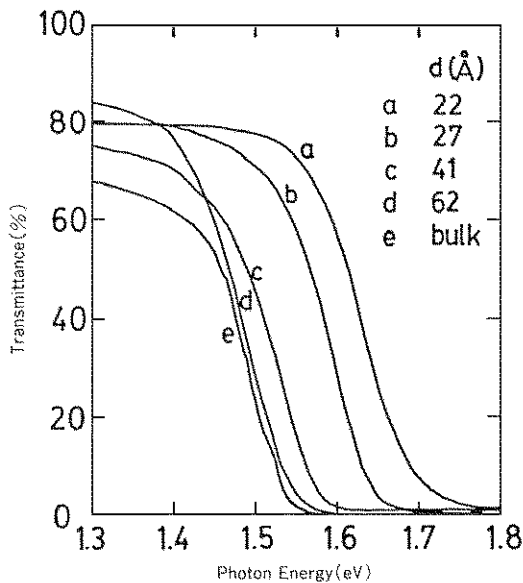


Fig. 7 CdTe ドープ SiO<sub>2</sub> ガラス薄膜の CdTe 平均粒径と紫外吸収端との関係

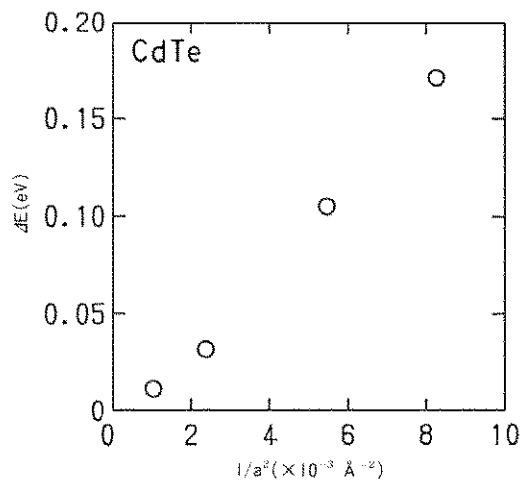
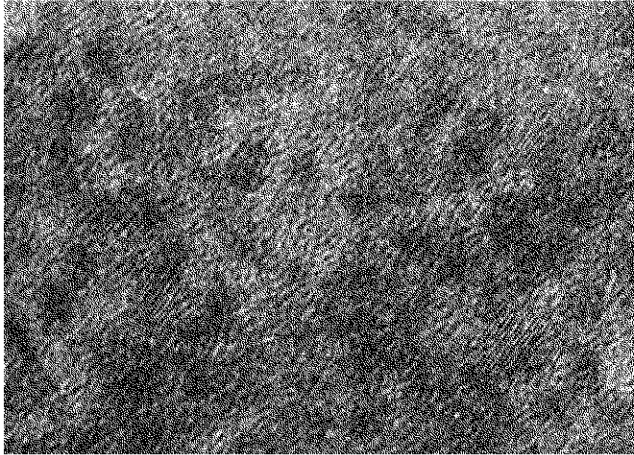


Fig. 8 CdTe ドープ SiO<sub>2</sub> ガラス薄膜の CdTe 平均粒径と紫外吸収端シフトとの関係



100Å

Fig. 9 CdTe ドープ SiO<sub>2</sub> ガラス薄膜の TEM 像

る実験も他にも報告されてきており<sup>28,29)</sup>、この手法の将来性の高さをうかがわせるものである。

#### 4. おわりに

以上述べてきたように最近における非線形光学に関する進歩には著しいものがある。特に、半導体ドープゲル及びガラス薄膜の作成法の研究や理論的、実験的解析で、日本は長足の進歩を短時間に成し遂げ、今や世界をリードする国の一つとなったといえるであろう。今後は粒径制御法やデバイス化等、応用に一步踏み込んだ研究が行われる段階になってきていると言える。

#### 謝辞

この解説をまとめるにあたって資料を提供して頂いた愛知工業大学野上正行助教授、HOYA (株) 近江成明氏に感謝致します。又、お手伝い頂いた三重大学寺村幸子さんにも謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 那須弘行, 大阪之雄, *New Glass* **3**, No.2 (1988) 15
- 2) *New Glass* **3**, No.4 “非線形光学特集” (1989)
- 3) D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borrelli, W. H. Dumbaugh and D. L. Weidman, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1293
- 4) E. M. Vogel, S. G. Kosinski, D. M. Krol, J. L. Jackel, S. R. Friberg, M. K. Olliver and J. D. Powers, *J. Non-Cryst. Solids*, **107** (1989) 244
- 5) E. M. Vogel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 719
- 6) H. Nasu, Y. Ibara and K. Kubodera, *J. Non-Cryst. Solids*, **110** (1989) 229
- 7) H. Nasu, K. Kubodera, M. Kobayashi, M. Nakarura and K. Kamiya, to be published
- 8) 近江成明, 吉田修治, 浅原慶之, 生嶋明, 第30回ガラス討論会予稿集, 京都, 1989年
- 9) 田中章順, 猪熊孝夫, 大成誠之助, 新井敏弘, 物理学会秋の分科会予稿集, 鹿児島, 1989年, 3p-S-7
- 10) A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid St. Commun.*, **56** (1985) 921
- 11) 山田浩司, 伊藤麻生, 片岡拓実, 時崎高志, 中村新男, 物理学会秋の分科会予稿集, 鹿児島, 1989年, 5p-B-5; 杉本直樹, 真鍋恒夫, 伊藤節郎, 中村新男, 第50回応用物理学会学術講演会, 福岡, 1989年, 28p-PA-3
- 12) 安藤隆庸, 小松高行, 松下和正, 打木久雄, 飯田誠之, 第50回応用物理学会学術講演会, 福岡, 1989年, 27a-ZB-10
- 13) R. K. Jain and R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.* **73** (1983) 647

- 14) D. Avnir, V. R. Kaufmann and R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* **74** (1985) 395
- 15) T. Tani, H. Namikawa, K. Arai and A. Makishima, *J. Appl. Phys.* **59** (1985) 3559
- 16) P. R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids*, **100** (1988) 174
- 17) T. M. Che, R. V. Corney, G. Khanarian, R. A. Keosian and M. Boyo, *J. Non-Cryst. Solids*, **102** (1988) 280
- 18) M. Nakamura, H. Nasu and K. Kamiya, to be published
- 19) 野上正行, 小川信一, 日本セラミックス協会 1989 年年会予稿集, 東京, 2 F 20
- 20) 野上正行, 長坂克己, 日本セラミックス協会 第 2 回秋季シンポジウム予稿集, 2-3 C 07
- 21) M. Nogami et al., to be published
- 22) 林真至, 物理学会秋の分科会予稿集, 広島, 1988 年, 5 p-W-2
- 23) J. Warcock and D. D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 425
- 24) H. Nasu, K. Tsunetomo, Y. Tokumitsu and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L862
- 25) K. Tsunetomo, H. Nasu, H. Kitayama, A. Kawabuchi and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press
- 26) 湯本潤司, 篠島弘行, 上杉直, 常友啓司, 那須弘行, 大阪之雄, 物理学会秋の分科会予稿集, 鹿児島, 1989 年, 5 p-B-10
- 27) J. Yumoto, H. Shinojima, S. Uesugi, K. Tsunetomo, H. Nasu and Y. Osaka, to be published
- 28) 柵橋一郎, 三露常男, 水野康男, 池田正樹, 西野敦, 第 50 回応用物理学会学術講演会, 福岡, 1989 年, 27 a-ZB-5
- 29) S. Hayashi, M. Fujii and K. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L1464

〔筆者紹介〕



那須 弘行 (なす ひろゆき)  
 昭和 53 年京都大学工学部卒業  
 昭和 58 年京都大学大学院博士課程修了  
 昭和 58~61 年米国カリフォルニア大学ロサンゼルス校 (UCLA) 博士研究員  
 昭和 61~平成元年広島大学工学部助手  
 平成元年~現在三重大学工学部助教授