

『Active Glass for Photonic Devices —Photoinduced Structures and Their Application』

K. Hirao, T. Mitsuyu, J. Si, J. Qiu 編

紐ニューガラスフォーラム
ナノガラスプロジェクト ナノガラスつくば研究室

黒岩 裕

Yutaka Kuroiwa

NEW GLASS FORUM, Nanotechnology Glass Project, Tsukuba Research Laboratory

非晶質材料は、いわゆる無機透明酸化物であるガラスだけでなく、高分子、金属など一般に見られる不規則構造を持つ材料であるが、均質で、光に対する透明性、大容量性、易加工性を持つとともに、ほとんどの元素を包含しうるユニークな物質である。一方で、その不規則性、非平衡構造性のため、機能化が困難で、その機能も結晶に劣ると考えられていた。

近年、このような非晶質材料に電磁場などの外部場を加えることにより、特異な機能が発現することがわかってきた。これにより高機能材料としての、非晶質のもつ可能性が飛躍的に高まってきた。本書は、そのような方法で、非晶質のもつ長所を妨げることなく、光制御、光記録、発光などの、いわゆる「Active」な機能を非晶質に誘起させることを可能にした研究成果を、広く内外に発信するために刊行されたものである。本書では、非晶質、光物性物理学、光

デバイスなどに関する最新の興味深い研究成果が、詳細にしかもわかりやすく解説されている。非晶質研究に携わる研究者だけでなく、光に携わる研究者・技術者にはぜひ一読を薦めたい。

本書は、平成6年から平成11年にわたり科学技術庁主管科学技術振興事業団（JST）の創造科学技術推進事業（ERATO）として行われた「平尾誘起構造プロジェクト（HAP）」での成果を中心に編集されている。この創造科学技術推進事業は、技術革新をもたらす新しい科学技術の芽を発掘するために、産・官・学、さらに海外から参加する若手研究者に国家プロジェクトとしての活躍の場を提供することにより、創造性に富んだ探索研究を遂行したものである。平尾誘起構造プロジェクトでは、フェムト秒レーザーなどの超強電磁場の利用や、ガラス中に希土類などの発光材料を添加し、その環境を制御するなどの方法で、ガラス中に新しい物性を誘起させるという研究がなされた。文字通り「Active Glass」の創造が行われ、さらにフォトリソグラフィデバイスへのアプリケーションへの展

開も含めて、詳細な研究が行われた。本書は、平尾誘起構造プロジェクトに貢献した国内外20名の研究者の報告についてまとめたものである。研究者の専門分野もガラスだけに留まらず、物理、化学、光通信、数値計算など多岐にわたり、様々な角度から解説されているため、読者はより多くの知見を得ることができるものと思われる。平尾誘起構造プロジェクトが、「Active Glass」という一つのテーマについて多岐にわたり詳細な研究を行った、実に有意義なプロジェクトであったことが、本書により容易に理解されるであろう。

本書の構成であるが、大きく3部で構成されている。1部は「ガラス中に誘起構造をつくる」で、2部は「ガラス中の誘起構造を調べる」、3部は「誘起構造を用いた機能デバイス」である。つまり、1部で創造された誘起構造を、2部で実験・理論的に解析し、3部でフォトニックデバイスへ応用する、というものであり、理論から実践までが網羅され、プロジェクト自身の完結度の高さが伺われる。各部、理論的背景、豊富な研究例などが記載されており、非常に読みやすく、さらに踏み込んだ研究もしやすくなっている。

恐らく、本書を読まれる方々の関心事は、どのような手法、考え方のもと、どのような「Active Glass」が創造され、検証されたか、ということにあると思われるので、本稿では本書に記載されているできるだけ多くの研究事例とその解説についての概要を紹介する。

第1部「ガラス中に誘起構造をつくる」

第1部は、超短パルスレーザーによるガラス中への電子的、構造的誘起構造の形成、および希土類イオンを用いた誘起構造形成について記述されている。

1章「超短パルスレーザーにより超高速で電子構造を誘起させる」

本章では、フェムト秒レーザーの強電場により、電子構造が誘起されることに起因する、興味深い現象について解説されている。

超短パルスレーザーの利用は、光通信、光情報処理に不可欠である。そのなかで、3次の非線形効果は全光スイッチ、全光双安定素子、光デバイスの実現に重要な特性である。そのため、半導体量子井戸などの共鳴系の3次非線形光学材料が盛んに研究されてきた。しかしながら、共鳴系の材料は光の吸収に伴う実励起を経るため、応答速度が遅く、また動作波長も制限される。非共鳴系の材料としては π 共役電子をもつ有機ポリマーや、無機系のガラスが挙げられる。これらの材料は3次非線形光学定数は小さいものの、1 ps以下の高速応答が期待できる。

そこで编者らはファイバや導波路などの形状にするのが容易で、熱的、化学的耐久性が強く、しかも光ダメージにも強い無機ガラス系に注目し、フェムト秒レーザーの強い光電磁場により、電子構造を誘起し、超高速な非線形効果を得ることに成功した。

Bi_2O_3 ガラス、カルコゲナイドガラスの超高速3次非線形応答、金属微粒子分散ガラスの光誘起屈折率変化、有機溶液での光スイッチの研究例をもとに、縮退四光波混合、光力一効果、3倍波発生、金属プラズモン効果、共役p電子の非線形効果などの、フェムト秒領域での挙動を解説している。また、フェムト秒レーザーでの分光実験により明らかとなった、Geドープ SiO_2 ガラスでの異方的光散乱が紹介されている。

2章「超短パルスレーザーにより誘起構造をつくる」

この章は平尾誘起構造プロジェクトのなかで、最もインパクトのある成果かもしれない。均一で透明なガラスのなかに、フェムト秒レーザーという強力な筆を使い、3次的に配列した誘起構造が描けることを実証したことについて記載されている。

编者らは、ガラスは熱力学的に準安定な状態であることを利用し、ガラス中に超短パルスレーザーを集光照射することにより、屈折率変

化部を誘起させることができること、及びそのメカニズムについて言及するとともに、集光部を走査することにより、ガラス中に3次元的に導波路を書くことも可能であることが記載されている。また、レーザー照射により、ガラス中に銀、フッ化ナトリウム、BBO結晶やLiNbO₃結晶などの光学結晶を析出させられることが記載されている。また、強力なフェムト秒レーザー照射により、均一なガラス中に対称性を産み出し、SHG光を発生させた。さらには、ガラスの易分散性を利用し、有機色素をドープさせたガラスを作製し、光照射によりポーリングさせた。

このように、均一で透明なガラス中に、光導波部や非線形結晶、SHG発生まで誘起して、ガラス中に集積光素子を作製できうることを大きくアピールした。この研究により、今日では集積光回路の研究が各所で行われるようになった。その、最も基本的な概要を解説した本章は、非常に興味深く有益である。

3章「希土類イオンを用いた誘起構造形成」

本章ではガラス中の希土類イオンのもつ特徴、長所がわかりやすく解説されているとともに、希土類含有ガラスのポテンシャルの高さが示されている。今後の研究の進展を多いに期待したい分野である。

希土類元素は発光材料、磁性材料、超伝導材料など、その状態により様々な物性を示すことは周知のことである。ガラスは希土類元素を多く包含することが可能であり、実際にレーザー発振や光増幅ガラスに利用されている。しかしながら、希土類含有ガラスにて、外部場により誘起構造を形成した例はほとんど報告されていなかった。また、材料中の希土類の価数はその物性において非常に重要であり、任意の場所の希土類の価数を制御することができれば、全く新しい光デバイスが実現できる可能性がある。

そこで編者らはガラス中の希土類に注目し、Sm²⁺含有ガラスの室温での永続的ホールバーニング(PSHB)、Eu²⁺、Ce³⁺、Dy³⁺含有輝尽発

光ガラスを例に挙げ、ガラスにおける価数や配位子場の制御の自由度が高く、新しい物性を引き出せる可能性のあることを示した。さらにフェムト秒レーザーの照射により、希土類の価数、配位状態を変化させることを実証し、Ce³⁺、Tb³⁺、Pr³⁺ドープガラスの輝尽発光性を発現させたことや、Sm³⁺をSm²⁺へと価数変化させたことについて解説している。

第2部「ガラス中の誘起構造を調べる」

第2部では、誘起構造における原子状態の変化の解析について解説している。これらの方法は単に誘起構造の解析に留まらず、今後、新機能ガラスの開発において、その原子状態を調べるうえで多いに参考になるものである。2つの章により、誘起構造解析法の開発と、計算機による誘起構造シミュレーションについて解説されている。

4章「誘起構造解析法の開発」

本章では、希土類元素の電子状態に注目し、外部場印加による電子状態の変化、価数変化、配位の変化を直接観測する方法を解説している。具体的には、Tm³⁺の励起準位吸収を新しい観測法により測定した例を紹介するとともに、XAFS、XANESにより、希土類元素の価数及び配位の様子を明らかにした研究について記載されている。また、フェムト秒レーザー照射により誘起されたSiO₂ガラスの屈折率変化領域において、Si-O結合の変化と屈折率変化との関係を、顕微ラマン分光により解析した結果が記載されている。

5章「誘起構造シミュレーション」

SiO₂ガラスへの超短パルスレーザー照射による、各原子の電子状態の変化を、分子動力学計算(MXDORTO法)及び電子構造計算(DV-Xa法)を用いて計算している。この試みは、結晶と比べると数値シミュレーションの難しいガラスについて、その分子構造と電子構造が、強電磁場印加によりどのように変化するかを考察した興味深い例である。

また、フォトリソグラフィ結晶構造についても言及

している。フォトニック結晶は、誘電率が波長の周期で変化する人工結晶であるが、結晶中を進行する光にはエネルギーバンドが形成され、多様な光物性が期待される。フェムト秒レーザー照射による誘起屈折率変化を利用すれば、ガラス中に3次元周期構造を形成することは容易である。本章では金微粒子分散ガラスにおけるフェムト秒レーザー照射により、金微粒子を消失させることを利用した場合、フォトニック結晶の実現が可能かどうかを検討している。その結果、大きな屈折率差と0.5 mm程度の造形分解能が得られれば、近赤外領域でのフォトニックバンド形成が可能であることを明らかにした。このように、実験だけでなく、理論的にも誘起構造のメカニズムを解析した功績は大きく、今後の高機能ガラス研究に多いに役立つものである。

第3部「誘起構造を用いた機能デバイス」

第3部では、これまでに第1部、第2部で紹介されたガラス材料を用いた機能デバイスのデモンストレーションについて解説されている。

6章「機能デバイス用 Active Glass」

本章では、希土類含有ガラスを用いた微小球レーザー、UV・青色アップコンバージョンレーザー、半導体微粒子ドーピング薄膜のエレクト

ロルミネッセンス素子、色素ドーピングポリマーによるSHG発生、希土類ドーピングファラデーガラスによる磁気光学スイッチ、フェムト秒レーザー照射による長周期ファイバグレーティングが紹介されている。いずれも第1部、第2部で解説されたいわゆる“Active Glass”を、微小球、薄膜、バルク、ファイバという形態に加工し機能デバイス化している。このような様々な形態に容易に加工しうるのもガラス材料の長所である。

7章「超高速光スイッチ」

最後に、ビスマス系ガラスを用いた超高速光スイッチング実験が紹介されている。液晶モジュレータにより生成した1.5 THzのフェムト秒光パルスストレインの全光スイッチングに成功したものである。フェムト秒レーザーの非常に強い電磁場を利用することにより、半導体などの共鳴系材料では非常に困難な超高速スイッチングが、共鳴系に比べると非線形性の小さな非共鳴系の無機ガラスを利用して実現されている結果は非常に興味深い。フェムト秒レーザーが手軽な装置で利用できるようなになれば、ガラス材料のもつポテンシャルがさらに高まることになるだろう。そして益々、平尾プロジェクトの成果の生きる機会が広がるものと考えられる。