

非線形光学材料としてのガラス・非晶質

広島大学工学部 那須弘行・大坂之雄

1. 緒言

物質の電気的分極が、入射光強度と比例関係を保ち、屈折率は入射光強度に依存しないという近似は、従来の弱い光源の場合は充分成立していた。しかし、最近の高出力レーザーの開発やその応用技術の進歩は、その近似で無視されていた非線形項の重要性を引き出すことになった。ガラス・非晶質は旧来、その優れた可視光付近の透過性によって、重要な光学材料としての地位を保ってきた。そして又、将来応用が期待される高出力レーザーの出力波長が近紫外から10 μ m程度の範囲に存在することから、その重要性が変わらないと期待される。それは、従来の光源に対してのような光の導波路等としての応用に限らず、この解説のテーマである非線形光学材料として新しい応用も含めてである。

物質の電気的分極の入射光強度に対する非線形性の大きさは、物質に依存する。従って、非線形性はある目的に即した材料を選択する場合の重要な因子の一つになる。例えば、ガラスレーザーのマトリックス等、光強度に対して光路長の変化の少ないことの要求される材料には、非線形の小さい材料が好ましいと考えられ開発が行われてきた。一方、非線形の大きい材料の研究は、一部の高い二次の非線形性を持つ結晶や有機分子を除いて始まったばかりであり、特に今回取り上げる三次の非線形性についての研究は端緒についたばかりと言える。それでは一体そのような材料は何に利用できるのだろうか。今後の可能性を含めた詳しい議論は、本文に述べるが、近い将来に应用が可能なのは、屈折率の瞬間的な変化を利用する選択的光シャッターや光変調等であると考えられる。

2. 非線形光学の基礎理論

物質を電界中に置くと、物質の内部に電気分極が起こる。電気の変位ベクトルD、電界Eと電気分極Pには次の関係がある。

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1)$$

ここで ϵ_0 は真空の誘電率である。このPは非線形性を考慮に入れると、次のように表現される。

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (2)$$

ここで非線形項は E^2 以上の高次の項である。通常の光強度では、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ 等の高次項の係数が、 $\chi^{(1)}$ に比較して充分小さい為、(2)式は近似的に線形になる。しかしEが非常に大きくなると、その近似式からのずれは無視できないことになる。ここでEの2乗に比例する $\chi^{(2)}E^2$ の項は二次の非線形項、Eの3乗に比例する $\chi^{(3)}E^3$ の項は、三次の非線形項と呼ばれる。

まず、二次の非線形効果を考えてみよう。周波数 ω_1 と ω_2 の入射光があると、非線形分極は

$$P(\omega_3) = \chi(\omega_3 = 2\omega_1)E(\omega_1)E(\omega_1) \quad (3)$$

$$P(\omega_3) = \chi(\omega_3 = 2\omega_2)E(\omega_2)E(\omega_2) \quad (4)$$

$$P(\omega_3) = \chi(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2) \quad (5)$$

$$P(\omega_3) = \chi(\omega_3 = \omega_1 - \omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2) \quad (6)$$

$$P(\omega_3) = \chi(\omega_3 = 0)E(\omega_1)E(\omega_1) \quad (7)$$

$$P(\omega_3) = \chi(\omega_3 = 0)E(\omega_2)E(\omega_2) \quad (8)$$

と表すことができる^{1,2)}。つまり、二次の非線形分極により、周波数 $2\omega_1$ 、 $2\omega_2$ (第二高調波)、 $\omega_1 + \omega_2$ (和周波数)、 $\omega_1 - \omega_2$ (差周波数)、0 (光整流³⁾)の成分が発生することになる。ついでながら、ここで $\omega_2 = 0$ の場合(5)、(6)式は一次の電気光学効果に相当する²⁾。従ってこの二次の非線形分極

表1 2次の非線形定数 $\chi^{(2)}$ の測定値^{1,2)}

非線形物質	波長 (μm)	$\chi^{(2)}$ ($\times 10^{-8}\text{esu}$)
KH ₂ PO ₃ (KDP)	1.06	$\chi_{123}=0.3, \chi_{321}=0.3$
NH ₄ H ₂ PO ₄	1.06	$\chi_{123}=0.29\pm 0.02, \chi_{321}=0.30\pm 0.01$
LiNbO ₃	1.06	$\chi_{111}=25, \chi_{311}=3.6, \chi_{222}=1.9$
Ba ₂ NaNbO ₁₅ (BNN)	1.06	$\chi_{333}=10.5\pm 0.7, \chi_{311}=8.8\pm 1.6, \chi_{322}=10.3\pm 1.0$
NaIO ₃	1.06	$\chi_{311}=3.9\pm 0.2, \chi_{333}=4.0\pm 0.25$
BaTiO ₃	1.06	$\chi_{333}=4.2\pm 0.3$
ZnS	1.06, 10.6	$\chi_{123}=15.8\pm 4, 14.6\pm 4$
ZnTe	1.06, 10.6	$\chi_{123}=62\pm 14, 44\pm 16$
CdTe	10.6	$\chi_{123}=80\pm 30$
GaP	1.06, 10.6	$\chi_{123}=52.5, 46\pm 10$
GaSb	10.6	$\chi_{233}=750\pm (100\%)$
InAs	0.69, 10.6	$\chi_{123}=240\pm 20, 200\pm 30$
Ag ₃ AsS ₃	1.15	$\chi_{311}=8.2, \chi_{222}=13.6$

は、第二次高調波発生や光混合、光整流への応用が可能である。しかし、実際にこれらのいわゆる異常光線を出力として取り出すには、更に位相整合技術が必要である。なぜなら、例えば第二高調波の場合周波数 ω_1 に対する波数ベクトル $k(\omega_1)$ に対し、その第二高調波の波数ベクトルは $2k(\omega_1)$ となるが、一方入射光に対する物質の分散により、 $2\omega_1$ に対する波数ベクトル $k(2\omega_1)$ は、これに等しくないため、第二高調波の出力は通常得られない。位相整合技術では、この問題を解決するために、光学的異方性のある結晶を用いる。それは、常光線がそれらの物質の中では、等方的であるのに対し、異常光線は、異方性を持っており、結晶の角度を制御することにより常光線の $2k(\omega_1)$ が異常光線の $k(2\omega_1)$ と一致するからである。表1に主な結晶の2次の非線形定数の測定値を示す。表中のBNN結晶は、YAGレーザーの共振器に入れると効率よく第2高調波を発生することが知られているし、CO₂レーザーにはCdTe等が用いられている。ガラス・非晶質は光学的に等方的である。又、構造が点対称な物質の2次の非線形定数は0である¹⁾。以上の点から、第二次の非線形効果を利用する材料としてガラス・非晶質自体が適当であるとは言えない。

一方、三次の非線形効果は、液体も含めて全ての物質で生ずる。二次の非線形分極の場合と同様な計算を行うと、三次の非線形分極に対して発生する周波数を知ることができる。ここでは話を簡

単にする為に入射光は単一の周波数 ω_1 とする。この条件では発生する周波数成分は $3\omega_1$ と ω_1 である¹⁾。このうち $3\omega_1$ を三次の高調波と呼ぶ。しかし、実際にこの三次の高調波を出力として取り出すには、二次の高調波と同様の位相整合技術が必要である。従って、光学的に等方的と考えられるガラス及び非晶質自体を、三次の高調波を得る為に用いることは難しいと思われる。

さて、そこでもう一つの周波数成分である ω_1 を考えよう。

線形成分とあわせて書くと、電気分極Pは次のように示される。

$$P(\omega_1) = \chi^{(1)}E(\omega_1) + \chi^{(3)}|E|^2E(\omega_1) \quad (9)$$

これを(1)式に入れると、

$$D(\omega_1) = (\epsilon_0 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)}|E|^2)E(\omega_1) \quad (10)$$

又、物質の屈折率は

$$n = \sqrt{(\epsilon/\epsilon_0)} \quad (11)$$

で与えられる。(10)式より

$$\epsilon = (\epsilon_0 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)}|E|^2) \quad (12)$$

よって

$$n = \sqrt{(\epsilon_0 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)}|E|^2)/\epsilon_0} \quad (13)$$

ここで線形の屈折率 $\sqrt{\epsilon_0 + \chi^{(1)}}/\epsilon_0 = n_0$ とおけば

$$n = n_0 + n_2|E|^2 \quad (14)$$

ここで、

表2 屈折率の強度依存性^{1,4)}

物理的原因	緩和時間 τ (sec)	大きさ n_2 (esu)
光Kerr効果	$10^{-11} \sim 10^{-12}$	$10^{-11} \sim 10^{-12}$
分子の再配列	$10^{-13} \sim 10^{-14}$	$10^{-12} \sim 10^{-14}$
三次の非線形分極	$10^{-14} \sim 10^{-15}$	$10^{-8} \sim 10^{-14}$
電歪効果	$10^{-6} \sim 10^{-9}$	$10^{-11} \sim 10^{-12}$
熱効果	$10^{-1} \sim 1$	$10^{-4} \sim 10^{-5}$

$$n_2 = \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_0(\epsilon_0 + \chi^{(1)})}} \chi^{(3)} \quad (15)$$

である。

つまり、(14)式から明らかなように、この成分は入射光強度の絶対値の二乗に比例して屈折率を変化させる。尚、この式の展開では $\chi^{(3)}$ の実部のみについて考えているのに注意して頂きたい。

(14)式で示される屈折率の強度変化が、現在のところ三次の非線形効果の応用として、特に注目されているところである。一方、屈折率が入射光に依存して見られる現象は、三次の非線形分極ばかりではない。ここで、他の屈折率が入射光に対して変化する要因とその大きさについて比較してみよう。

(1) 光Kerr効果：これは分子が、入射光の為に分子全体が回転を行って、一定方向に配向する効果と呼ぶ。(2) 分子の再配列：入射光の為に分子の電子状態が変化し、それによってエネルギーの最も低い配置が変化する。(1)と類似しているが、

(1)が光学的異方性を持った分子が、一定方向に配向する効果であり、(2)はそのような限定はない。(3)三次の非線形分極：入射光の為に電子状態の三次の非線形分極であり、一般に原子配置の変化を伴わない。(4)電歪効果：入射光により物質が応力を受け、密度が変わり、屈折率が変わる現象をいう。(5)熱効果：入射光を受けた部分の温度が吸収等により上昇し、屈折率が変化する。以上の効果の緩和時間とその大きさを比較したものを、表2に示す。さて、この表から示されるように非線形分極の大きさは熱効果が最も大きい。しかし、今後の発展が期待される高出力レーザー関連技術としては、その緩和時間は、あまりに遅いと考えられる。従って、緩和時間が $10^{-14} \sim 10^{-15}$

sとfsのorderで、 n_2 も 10^{-8} orderの可能性のある三次の非線形分極が最も優れていると考えることができる。

先の(14)式のあとで述べたが、ここで注意して頂きたいのは以上述べた議論は $\chi^{(3)}$ の実部を対象としている。実部が屈折率の変化に対応するのに対して、虚部は光の吸収やあるいは増幅の光強度の依存性に関係している。当然のことながら、この虚部の効果が顕著になるのは共鳴効果が必要である。仮に、共鳴周波数に近い周波数の高強度の光を物質に入射した場合、この光が物質中を進むうちにその一部が吸収され、共鳴吸収の電子のエネルギー準位に影響を与えその準位の分布状態を変化させる。それによって吸収周波数付近の光学特性、例えば屈折率が変化することになる⁴⁾。この共鳴吸収周波数付近の光学特性の光強度による変化の詳しい理論的検討は複雑であるので他の文献を参考にして頂きたいが^{4,5)}、最終的に、屈折率の強度依存性を示す項の係数 n_2 は次式で与えられる^{4,6)}。

$$n_2 = \frac{n_2 c \lambda_0}{16\pi} \cdot \frac{(\omega - \omega_0) T_2}{1 + (\omega - \omega_0) T_2} \cdot \frac{(\alpha_0 L)}{I_{s0} L} \quad (16)$$

ここで、

$$\alpha_0 = \alpha (1 + I/I_s) \quad (17)$$

$$I_{s0} = I_s / [1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2] \quad (18)$$

であり、 ω_0 、 ω はそれぞれ共鳴周波数と入射光の周波数であり、 T_2 は2つの準位間の遷移エネルギーの線幅($\Delta\omega$)に関係する位相時間で $\Delta\omega = 2/T_2$ の関係がある。更に L は物質の長さ、 λ_0 は入射光の波長、 α は吸収係数、 I は入射光の強度で I_s は飽和強度を示す。但、先に述べたように、この $\chi^{(3)}$ の虚部の効果が顕著になるのは共鳴周波数付近のみであり適当な入射光の周波数は限定される。

表3 近似式 (19) 及び (20) から計算した n_2 と実測の n_2 比較
(1.06 μm の入射光に対する値)

物質	計算値 n_2 (esu)		実測値 n_2 (esu)
	(19) 式	(20) 式	
(結晶)			
NaF	3.5×10^{-14}	1.0×10^{-13}	9.5×10^{-14}
NaCl	3.2×10^{-13}	7.8×10^{-13}	2.2×10^{-13}
NaBr	6.5×10^{-13}	1.4×10^{-12}	9.6×10^{-13}
KCl	2.0×10^{-13}	4.3×10^{-13}	3.3×10^{-13}
KBr	3.6×10^{-13}	1.1×10^{-12}	1.4×10^{-12}
CaF ₂	1.2×10^{-13}	2.2×10^{-13}	3.3×10^{-13}
(ガラス)			
SF-6	1.8×10^{-12}	9.4×10^{-13}	9×10^{-13}
ED-2	4.1×10^{-13}	1.5×10^{-13}	1.5×10^{-13}
BK-7	2.7×10^{-13}	1.2×10^{-13}	1.2×10^{-13}
LHG-5	3.5×10^{-13}	1.2×10^{-13}	1.2×10^{-13}

3. 非線形光学材料としてのガラス・非晶質材料の可能性

さて以上述べてきたように、ガラス・非晶質自身を非線形光学材料として考える場合、最も有望なのは三次の非線形効果の起因する屈折率の強度変化と思われる。又、ドープ以外に励起子等のシャープな吸収も考えづらく、この場合 $\chi^{(3)}$ の実部による屈折率の変化を考えるのが合理的である。ガラス及び非晶質の非線形特性は測定装置に多額の資金が必要となると、従来、主にレーザーガラスマトリックスに適切な組織を選ぶための低い非線形性をもつ材料の研究が中心であった為、特に高い非線形性を持つ可能性を持つ材料のデータは極めて少ない。そこで、ここでは、その非線形の大きさを線形屈折率から計算する近似式を用いる。ここでは、二種類の計算式について述べる。その一つはミラーの法則と呼ばれるもので、 $\chi^{(3)}$ の実部(以後 $\chi^{(3)}$ は特にことわらない限り $\chi^{(3)}$ の実部とする。)は $\chi^{(1)}$ と次の関係式が近似的に成立する⁷⁾。

$$\chi^{(3)} = (\chi^{(1)})^4 \times 10^{-10} \quad (19)$$

一方、GlassとWeberらはガラスの587.6nmの屈折率(n_d)とアッペ数(ν)と n_2 の関係を調べ、次の式をえている^{8,9)}。

$$n_2 = \frac{cn_d}{40\pi} \times \gamma \quad (20)$$

ここで、

$$\gamma = \frac{K''(n_d - 1)(n_d^2 + 2)}{n_d \nu \sqrt{1.5 + (n_d^2 + 2)(n_d + 1)} \nu / 6n_d}$$

$K'' = 2.8 \times 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{W)}$ で c は光速である。さて、この両式から計算した n_2 の値と実測の n_2 を比較してみよう。

表3を見ると、共によい近似値を与えるが、特にガラスに対しては(20)式の近似がいかに適切かは明瞭である。しかしながら(20)式を利用するためには、 n_d と ν が既知でなければならず、又、 n_2 は1.06 μm の入射光に対してのみ有効である。

言うまでもないことであるが、 $\chi^{(3)}$ の非線形効果を有効に得るためには、ブロードで強い吸収があってはならない。従って、適切な非線形材料は、使用する高出力レーザーの波長領域に依存する。中赤外線領域では、 $n\text{-InSb}$ 等の半導体の n_2 が 10^{-9} esu程度と他材料と比較して桁違いに大きい^{4,6)}。一方、非晶質半導体に対しての測定値は我々の知るかぎりでは報告されていないが、結晶のバンド構造が高い n_2 値に寄与している半導体の非晶質に高い n_2 を期待するのは難しいと思われる¹⁰⁾。一方、Ge、Si等結合電子に関係した非線形分極の場合は、非晶質状態でも、結晶よりは係数 n_2 は小さいにしろある程度の n_2 値が存在すると思われる。非晶質の場合は、 $a\text{-Si:Ge}$ のように組成やバンドギャップが可変であり¹¹⁾、使用する入射光波長により適合する材料が

表 4 近赤外領域の n_2 値^{4,6)}

物質	n_2 (10^{-11} esu)	波長
(実測値)		
CS ₂	1.10	1.06 μ m
SF-6 Glass	0.090	1.06 μ m
PbF ₂	0.0494	1.06 μ m
Lucite	0.0274	1.06 μ m
ED-2 Glass	0.0152	1.06 μ m
LHG-5 Glass	0.0116	1.06 μ m
Al ₂ O ₃	0.0106	1.06 μ m
(計算値)		
Ge ₃₃ Se ₂₅ Te ₃₀ As ₁₂ Glass	200	~2 μ m
PTS polydiacetylene	80	1 μ m
As ₂ S ₃ Glass	40	1 μ m
Ge ₇ Se ₁₂ As ₂ I Glass	30	1.5 μ m
TCDU polydiacetylene	19.5	

表 5 可視、近紫外領域の n_2 値^{4,6)}

物質	n_2 (10^{-11} esu)	波長
(実測値)		
CS ₂	1.20	694.3nm
Nitrobenzene	0.86	694.3nm
α -Chloronaphtalene	0.86	694.3nm
Toluene	0.30	694.3nm
Acetone	0.043	694.3nm
(計算値)		
42Bi ₂ O ₃ -12Ga ₂ O ₃ -46PbO (wt%) Glass	4.0	588nm
83Bi ₂ O ₃ -7.2Ga ₂ O ₃ -9.8CdO (wt%) Glass	3.6	588nm
90Ta ₂ O ₅ -10CaO (wt%) Glass	1.4	588nm
	1.6	350nm

得られる可能性もある。

表 4、表 5 に近赤外線領域から近紫外線領域におけるガラスの n_2 の値を、他の高速の n_2 値を持つ材料と比較して示す。尚、計算値は近似式の (19) 式を用いて、計算したものである。従来、高い n_2 を持つ材料とされたCS₂と比較して、近赤外線領域ではカルコゲナイドガラス、可視、紫外線領域では重金属酸化物ガラスで高い n_2 が予測される。但し、 2×10^{-9} esuの値が計算結果として得られるGe₃₃Se₂₅Te₃₀As₁₂ Glassは、光記録材料に用いられるTeを多量に含んでいることから高出力レーザーの入射光に対する安定性の検討が必要であると思われる¹²⁾。有機高分子などの競合材料の多い近赤外部

と比較すると可視、近紫外領域でのガラス材料の重要性は高いといえる。特にBi₂O₃-Ga₂O₃-PbO又、Bi₂O₃-Ga₂O₃-CdOガラスは、ガラス形成も容易で安定性の高いガラスを得ることができる。表 5 には示していないが、TeO₂をガラス形成とするガラスも高い n_2 を示すことが期待される。表 4 および表 5 に示した数値から計算すると、nd含有ガラスレーザーの典型的な出力 $\sim 10^{14}$ W/m²に対して、カルコゲナイドガラスでは、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ orderの屈折率変化が考えられる。

4. マトリックス材料としてのガラス・非晶質

ガラスは旧来、成形のし易さ、組成の可変性、

優れた耐候性、粒界がないことからしばしば、光フィルターなどのマトリックス材料として広く用いられてきた。更に、近年のゾル-ゲル法等の液相からの低温合成技術の進歩によりガラスばかりでなく非晶質も多種の材料のマトリックスとしての応用の可能性が広がってきている¹³⁾。更に、ガラスや非晶質はマトリックスとして用いる場合には、ドーピング材料により、三次の非線形分極の実部ばかりでなく、その虚部や二次の非線形分極に対する応用も可能である。

JainとLind¹⁴⁾は、いくつかのフィルターガラスについての三次の非線形分極を調べた。彼らの、実測値とそれから計算される n_2 値を表6に示す。それぞれの波長は、その吸収端に近い値であることに注意して頂きたい。計算される n_2 値は 10^{-8} esuで CS_2 の値の 10^3 倍に相当する。これらのフィルターガラスは言うまでもなくCdS等の半導体ドーピングガラスであり、ガラス・非晶質のマトリックスとしての有用性を示すものである。フィルターガラスは光フィルターの為に開発されたものであるが、非線形光学材料を開発する場合は、更に様々の組合

せを考えることができる。電子の大きな非局在性による大きな二次の非線形係数を持つと思われるMNA (methylnitroaniline)やp-NA (p-nitroaniline)^{15,16)}、又、 $1.06\mu m$ で 5.7×10^{-11} esuの n_2 を示すと考えられるRhodaminB(エタノール中 1.7×10^{-5} モル濃度)⁴⁾等レンズや窓材、光変調に用いるだけ充分な大きさ(cm 程度)が得られない又は液体状態の有機分子の一つの適切な保持体としてゾル-ゲル法による非晶質 SiO_2 が挙げられる。ゾル-ゲル法は溶液から低温で合成できる為、有機分子粉末又は液体と混合するのが容易である。既に有機色素とゾル-ゲル法による非晶質 SiO_2 の複合体の先駆者的研究がAvnirら¹⁷⁾や谷ら^{18,19)}によって行われた。図1に、出発溶液と非晶質 SiO_2 中のキノザリンの光吸収を示す¹⁹⁾。ゲル中のキノザリンの光吸収スペクトルはやや広がり大きいものの出発溶液のそれとよく一致しており、有機分子が電子状態に大きな変化をおこすことなしにトラップされていることを示している^{17,18,20)}。

一方、ボラスガラスも複合材料のマトリックスとして有望な材料である。既に、Mackenzieは¹³⁾、

表6 半導体ドーピングガラスの n_2 値⁶⁾

ガラス	波長 (nm)	実測値 $\chi^{(3)}$ ($\times 10^{-9}$ esu)	計算値 n_2 ($\times 10^{-8}$ esu)
Corning #3484 (CS3-68)	532.0	~ 13	~ 7
Corning #2484 (CS2-73)	580.0	~ 5	~ 3
Schott RG695	694.3	~ 3	~ 2

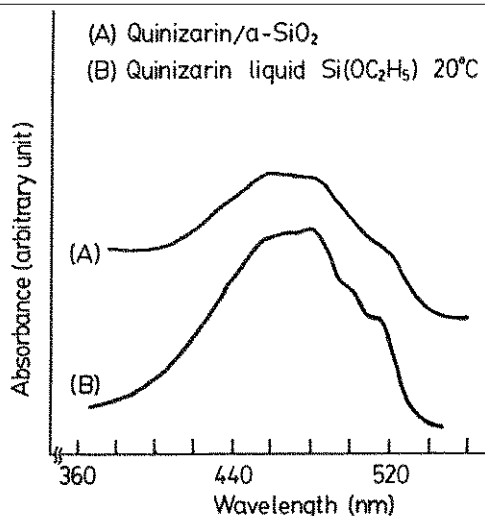


Fig.1 Optical absorbance of (a) quinizarin in a- SiO_2 and (b) quinizarin in $Si(OC_2H_5)_4$ Liquid at $20^\circ C$.^{6,19)}

PMMA等のポリマーとポーラスガラスの複合化を報告しているが、よく孔径分布の制御されたポーラスガラスは、有機材料ばかりでなく、半導体、金属等との複合化の可能性を有している⁶⁾。

5. 非線形効果を利用した光デバイス

ここで、非線形効果を用いた光デバイスの可能性について考えてみよう。バルク材料としての応用としては、光変調、光シャッター、光スイッチ等が考えられる。光変調は、単一入射光を用いる場合は、二次や三次の高調波発生、又、複数の入射光を用いる場合は光混合効果を利用した変調等を意味する。しかし、セクション2で詳述したように変調波長を出力として取り出す為には位相整合技術が不可欠であり、光学的異方性のある結晶が必要である。ガラスや非晶質を応用するとすれば一定方向に配向した結晶を成長させる必要がある。一方、光シャッターや光スイッチとしての応用は屈折率の強度変化を利用して透過率や反射率を制御するため、位相整合が必要でなく、ガラス・非晶質複合体や高い n_2 をもつガラス・非晶質自体の有力な応用領域であるといえる。例えば、前のセクションで紹介した半導体ドーパのフィルターガラスは可視領域では実用性のある材料と見なすことができる。更にドーパする半導体の組成を制御することにより、近赤外領域の入射光にも高い n_2 を示すガラスが、作成可能であると思われる。

三次の非線形分極が生み出す現象に自己束縛効果と自己集束効果と呼ばれるものがある。自己束縛効果とは、高強度の入射光によって入射光が侵入した部分の屈折率が上昇し、ちょうどコアとクラッドからなる光ファイバーのように光が広がることなくフィラメント状の部分を進む現象である。一方、自己集束効果とは、強度分布をもった光束が強度依存性のある屈折率のため自然に集束する現象である。例えば、単純なGauss型の強度分布をもつ、TEM₀₀モードの光束が非線形物質に入射したとすると、中心部の強度が高いため、その部分の屈折率は上がり、光束は遅くなる。ところが周辺部の光束の速度変化はそれほど大きくない為、光は自然に集束する。そして集束後は自己束縛効果のためにフィラメント状に光は進む¹⁾。この現象

は既に実験でも確認されている。直径数mm、出力1 MWのレーザー光が数cmのCS₂溶液を通過した場合、4 μm程度のフィラメントの存在が示された²¹⁾。しばしば、複数のフィラメントが生成する為、強度比は単純ではないが、概ね100倍程度の増幅が考えられる。このフィラメントはしかしながら安定ではない。物質の誘導散乱によるレーザー光の減衰や熱効果が原因となりフィラメントは消滅する。従来は、この不安定さからこれらの興味ある

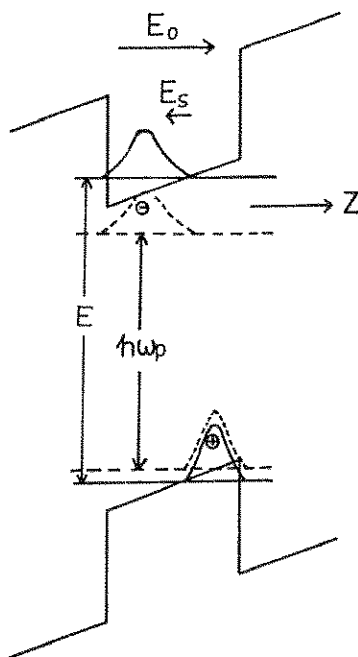


Fig.2 Quantum-well structure biased by a dc field E_0 , and pumped by an off-resonant light, $\hbar\omega < E$

効果は、応用の対象とはならなかった。しかし、自己集束効果による周波数拡がりから見積もられるフィラメントの持続時間は数psであり²²⁾、ピコ秒パルスレーザーと、三次の非線形分極を利用した非線形材料を組み合わせることにより、自己束縛効果を利用した高強度レーザー光の一層の増幅、集光更には単距離の導波路を形成することが今後可能になるのではないかと期待される。

次に光素子としての非線形材料の可能性について考えよう。最近、山西により²³⁾、半導体の量子井戸構造による非線形性を利用した超高速電圧発生素子の提案がなされた。詳しい議論は文献を参

照して頂きたいが、ここでは簡略にその機構を述べる(図2)。超格子構造に垂直に直流電圧 E_0 をかける。この状態で高強度の入射光($\hbar\omega_0$)をあてる。このエネルギー $\hbar\omega_0$ は、電子-正孔吸収が生ずるエネルギーギャップ以下である。この入射光による量子力学的現象により量子井戸中にスクリーン電場 E_s が生じ、量子井戸中の内部電界が変化する。この変化する時間は100fsにもなり得る。このような高速性は現象が量子力学的なため緩和機構により高速性が制限されないためである。この原理を用いれば高速光電圧発生素子や高速光センサー素子としての超格子構造は極めて有用である。山西は $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{AlAs}$ と GaAs/AlAs の超格子に対して計算を行ってその有効性を確認しているが、我々がここで考えたいのは、ガラス・非晶質がこの素子の一部として応用可能かという問題である。我々は同様な原理は量子井戸を持つ複合体(超構造という言葉が適当かもしれない)には拡大できると考えている。具体的には SiO_2 をマトリックスとした場合、マトリックス中の半導体には同様の現象が期待される為、我々は現在ポーラスガラスがマトリックスとして有用ではないかと考えて検討をしている。一方、a-Siも超格子構造を作成することが可能である²⁴⁾。中赤外領域ではこれら非晶質半導体超格子の利用も、検討される必要があると思われる。

6. おわりに

以上、非線形材料としてのガラス・非晶質の応用の可能性を述べてきた。はじめに書いたように、この研究は端緒についたばかりであり非線形係数や応用でも近似計算や期待をこめた展望の部分がかかなり含まれている点は御容赦願いたい。我々は、これらの非線形材料の今後の発展を期待し、新しいホットな学問、応用分野となることを確信している。そして、この拙文を読んで少しでも非線形光学的特性に興味をもっていただける科学研究者が増えることを切に望んでいる。最後に特に強調したい点は、この非線形測定には高出力レーザーをはじめ高価な光学部品が多く必要である。我々も多くのアイデアを持ちながら机上の議論を積み重ねているばかりである。是非、今後はこの分野

に興味をもたれている方々と力を併せて材料の作成や測定を基に新しい非線形材料の開発を試みたいと思っている次第である。

謝辞

この解説の為に有意義な議論をして頂いた広島大学工学部井村健助教授に深く感謝致します。又、資料の収集に協力して頂いた宇都宮大学工学部那須伝夫教授に感謝致します。最後に、この解説をまとめるのに協力して頂いた当研究室蒔田聖吾君、石川隆敏君、宮本愛子さんに感謝します。

参考文献

- 1) 宅間宏, 量子エレクトロニクス入門, 培風館, 1972, pp.146-162
- 2) 矢島達夫編, "レーザーハンドブック", 朝倉書店, pp.393-464
- 3) M. Bass, P. A. Franken and J. F. Ward, Phys. Rev. **138**, A534 (1965).
- 4) T.Y.Chang, Opt. Eng. **20**, 220 (1981).
- 5) A.Javan and P.L.Kelly, IEEE J.Quantum. Electron. QE-2, 470 (1966).
- 6) H. Nasu and J. D. Mackenzie, Opt. Eng. **26**, 102 (1987).
- 7) C.C.Wang, Phys. Rev. B2, 2045 (1970).
- 8) A.J.Glass, Laser Program Annual Report, Lawrence Livermore Laboratory Report VCRL-50021-74, p.259 (1975)
- 9) M. J. Webon, D. Milam and W. L. Smith, Opt. Eng. **17**, 463 (1978).
- 10) C.K.N.Potel, R.E.Slusher and P.A.Fleury, Phys. Rev. Lett. **17**, 1011 (1966).
- 11) K.Nozaoka, Y.Yamaguchi, J.Hanna and I.Shimizu, J.Non-Cryst. Solids. **59 & 60**, 533 (1983).
- 12) H.Fukumoto, K.Tsunetomo, T.Imura and Y.Osaka, J. Phy. Soc. Jpn. **56**, 158 (1987).
- 13) J.D.Mackenzie, presented at Intl. Conf. on Ultrastructure in Organic and Inorganic Polymers, Oct. 1985, University of Massachusetts, Anherst.
- 14) R. K. Jain and R. C. Lind, J. Opt. Soc.

Amer. 73,647(1983).

- 15) D.J.Williams ed., "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymer Materials", ACS Symposium 233
- 16) 梅垣真祐, 応用物理 54, 137(1986).
- 17) D.Avnir, D.Levy and R.Reisfeld, J.Phys. Chem. 88, 5956(1984).
- 18) T.Tani, H.Namikawa, K.Arai and A.Makishima, J.Appl Phys. 58,3559(1985).
- 19) 谷俊郎, セラミックス 21, 111(1986).
A.Makishima and T.Tani, J.Amer, Ceram. Soc. 69, C-72(1986).
- 20) J.D.Mackenzie, A.Osaka and H.Nasu, unpublished work.
- 21) C.H.Townes, "Comtemporany Physics", Vol.1(Trieste Symposium), 1968, p.295
- 22) T.K.Gustafson, J.P.Toran, H.A.Hous, J.R.Lifsitz and P.L.Kelly, Phys. Rev. 177, 306(1969).
- 23) M.Yamanishi, Phys. Rev. Lett. 59, 1014 (1987).
- 24) 宮崎誠一, 博士論文(広島大学), 1986

筆者紹介



那須弘行(なす ひろゆき)
昭和53年 京都大学工学部工業化学科卒業
同 58年 同大学大学院博士課程修了(工学博士)
同 58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
同 61年 広島大学工学部電子物性大講座助手
現在にいたる。



大阪 之雄(おおさか ゆきお)
昭和25年 東北大学理学部物理学教室卒業
同 36年 東北大学電気通信研究所助教授
同 47年 広島大学工学部電気工学科教授
広島大学工学部改組により
同 57年 広島大学工学部電子物性大講座教授
現在にいたる