

半導体微粒子分散ガラスの光学非線形性 着色ガラスの新しい展開

名古屋大学工学部 中村 新男

Giant optical nonlinearity in semiconductor-doped glasses New development of colored glasses

Arao Nakamura

Departement of Applied Physics
Nagoya University

1. はじめに

おもに光学フィルターとして使われる着色ガラスは、遷移金属、希土類などの有色イオンや元素、化合物のコロイドによって着色されていることは、古くから知られている。特に、黄色～赤色のシャープカットフィルターでは、II-VI族化合物半導体であるCdSやCdS_xSe_{1-x}混晶(固溶体)がコロイド状でガラス中に埋め込まれている。CdS_xSe_{1-x}混晶の成分比xによってバンドギャップが異なるので、成分比を変えることによって、種々のカットオフ波長のフィルターを作製することが出来る。

最近、このようなCdS_xSe_{1-x}コロイドが、10 nm程度の大さきの微粒子(微結晶)であることから、微粒子分散ガラスにおける電子や励起子の量子力学的なサイズ効果が注目されている。ガラスマトリックスの深いポテンシャルによって、電子や正孔が狭い空間に閉じ込められるために、微粒子はバルク結晶とは異なる物性を示す。特に、光に対する非線形応答性が著しく増大することが期待される。超薄膜多層構造をした多重量子井戸半導体では、一次元的な量子サイズ効果によって、非線形感受率が増大するが、微粒子分散ガラスでは、三次元的な量子閉じ込め効果が起こるために、さらに大きい非線形感受率を示すことが予想される。ガラス中の微粒子が、量子サイズ効果を示す“Dot”であることから、このような材料系は、“Quantum Dot”とも呼ばれる。

2. ガラス中微結晶材料の形態

黄色～赤色の色ガラスフィルターは、次のような2段階からなる過程によって、着色されている。i)ガラス原料とCdS, Seを高温で熔融させた後、急冷する, ii)600～700°Cで再熱処理を行い、ガラス中のCdイオン、Sイオン、Seイオンの拡散と再凝縮によって微結晶を成長させる。半導体であるCdS_xSe_{1-x}の基礎吸収端が、黄色から赤色の領域であるために、ガラスは着色する。市販の色ガラスフィルターの透過電子顕微鏡観察によれば、ガラス中にはほぼ球形をしたCdSやCdS_xSe_{1-x}微結晶が析出している。Fig. 1に、東芝R61フィルター中の微結晶の粒径分布を示す¹⁾。直径3.1～4.8 nmに全体の約80%が分布し、比較的均一な微結晶が生成されている。

微結晶の大きさは、再熱処理の温度と時間に依存する。CdS, Seを含むガラスを過飽和固溶体と見なすならば、結晶成長に対するLifshitz-Slezov

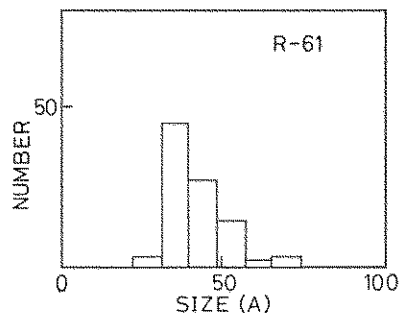


Fig. 1 色ガラスフィルター R 61に含まれる微粒子の粒径分布

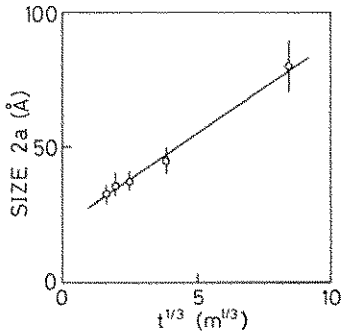


Fig. 2 粒径の熱処理時間依存性(色ガラスフィルターR 69), 微粒子は, 熱処理時間の1/3乗に依存して成長する.

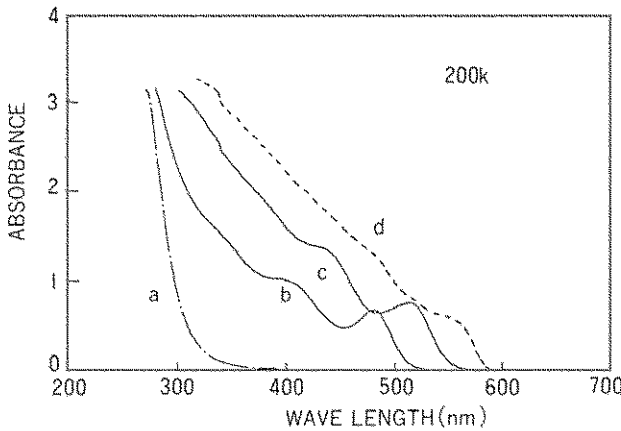


Fig. 3 吸収スペクトルの熱処理時間依存性(色ガラスフィルターR 61), (a)着色のための再熱処理を行わない場合, (b)600°C, 40分間再熱処理を行った場合, (c)600°C, 30分間再熱処理を行った場合(1.9 nm), (d)市販のR 61フィルター(4.0 nm), 量子サイズ効果によって, 吸収ピークが短波長側に移動する.

の式にしたがって, 微粒子が成長することが期待される. 平均粒径 a , 拡散係数 D , 熱処理時間 t との間には, 次の関係式が成り立つ²⁾.

$$a = \left(\frac{4\alpha Dt}{9} \right)^{1/3}$$

R 69 フィルターの再熱処理時間と粒径との関係を Fig. 2 に示す. 処理時間の1/3乗にしたがって, サイズが増大することがわかる³⁾. 直径が45 nm 程度の微粒子まで, この関係式にしたがって成長することが報告されている. このような微結晶の結晶構造は, X線回折によれば, 安定なバル

ク $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 結晶と同様にウルツ鉱型である⁴⁾. また, ガラス中に含まれる微結晶の数密度は, コーニング CS 2-61 の場合, $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である⁴⁾. 従って, 微結晶が全体積中に占める割合は, 平均粒径を10 nm として, 約1.7%になる.

3. 量子サイズ効果と光吸収

可視光領域で透明なガラスに埋め込まれた $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 微粒子中の電子と正孔は, ガラスのつくる深いポテンシャルによって, 三次元的に閉じ込められる. 電子を波動のように考えるならば, 小さい箱の中では, 波動の振動様式は, 特定のものに制限されてしまうので, 量子力学の演習問題としてよく知られているように, 電子状態は離散的になる⁵⁾. 従って, 量子化された電子と正孔の最低エネルギーは, バルク結晶のバンドギャップエネルギーよりも高くなる. Fig. 3 に東芝 R 61 フィルターおよびその微粒子サイズを変えた試料の吸収スペクトルを示す⁶⁾. R 61 の平均微粒径は4.0 nm であるが, その再熱処理によって, それより小さい微粒子をつくるのが出来る. 急冷後の吸収スペクトルはガラスのそれに一致し, ほぼ完全に脱色されていること, 即ち, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ がイオン化したことを示す. 600°C で40分間, 30分間熱処理をすると, 吸収スペクトルに構造が現れ, 長波長側へ吸収端が移動する. これは, 処理時間の増加によって粒子サイズが増加し, 電子-正孔の最低エネルギーが減少することを示す. これらの試料の粒子サイズは4.0 nm 以下である. このような吸収スペクトルは, 電子と正孔が〈ポテンシャルの箱〉の中に閉じ込められ, 離散的になった電子状態間で光学遷移が起こることを示している.

一方, 光励起によってつくられた電子と正孔は, クーロン相互作用により, 励起子を形成する. 励起子というのは, 光を照射した結晶中につくられる水素原子型の電子状態のことであり, その拡がりは, 水素原子のおよそ100倍, 束縛エネルギーは水素原子の1000分の1程度である. $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ の励起子ボーア半径は, 3.0~5.0 nm であるので, 微粒子の直径が10 nm 以上では, 励起子が狭い空間に閉じ込められる効果: 量子サイズ効果が現れ

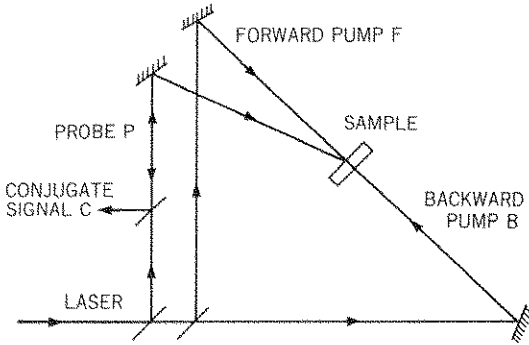


Fig. 4 縮退4光波混合による位相共役光発生の実験配置図.

と思われる。ボーア半径が0.7 nmであるCuCl₂微粒子を埋め込んだガラスで、そのような量子サイズ効果が報告されている^{3,7)}。

4. 色ガラスフィルターの光学非線形性

波面の形が同じで、伝搬方向が反対の光である位相共役光を作る方法の一つに、三次の非線形感受率に関与した縮退4光波混合がある。色ガラスフィルターを用いた縮退4光波混合の実験配置図をFig. 4に示す。3本のパルスビームを同時刻に試料に照射すると、第4の光ビームである位相共役信号が、プローブビームPに対して反対向きに発生する。この位相共役光の強度は、三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の絶対値の2乗に比例する。

光学非線形性に対する量子サイズ効果は、このような縮退4光波混合に基づく位相共役の実験によって、調べられている⁸⁾。コーニングCS 3-68の場合、0.1 MW/cm²のQスイッチYAGレーザー光をポンプ光として用いて、約1.5%の4光波混合反射率が得られる。三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は、バルクCdS結晶の値($\sim 3.4 \times 10^{-9}$ esu)と比べ、約4倍大きい $\chi^{(3)} \sim 1.3 \times 10^{-8}$ esuという値が得られる。しかし、この値は、微結晶を含むガラス全体の $\chi^{(3)}$ であるので、微結晶の占める体積が、CS 2-61と同様に2%程度であるとするならば、微結晶自身の $\chi^{(3)}$ の値は、さらに大きくなる。CS 3-68中の微結晶がその全体積を占めた場合、 $\chi^{(3)}$ はバルクCdSのそれに比べ、約200倍増大することになる。ただし、これは、全体の非線形応答が、各微

Table 1 色ガラスフィルターの非線形感受率 $\chi^{(3)}$

波長 (nm)	色ガラスフィルター	$\chi^{(3)}$ (esu)
532.0	コーニング CS 3-68	$\sim 1.3 \times 10^{-8}$ ⁸⁾
580.0	コーニング CS 2-73	$\sim 5 \times 10^{-9}$ ⁸⁾
694.3	ショット RG 695	$\sim 3 \times 10^{-9}$ ⁸⁾
532.0	ショット OG 530	$\sim 10^{-8}$ ¹⁰⁾
532.0	保谷 Y 52	$\sim 1.2 \times 10^{-9}$ ¹¹⁾

粒子のその和になることを仮定した場合に成り立つことである。非線形現象の場合、個々の現象の単純な和になるかどうかは、注意を要する。各種ガラスフィルターの $\chi^{(3)}$ の値をTable 1に示す。各種フィルターにより、 $\chi^{(3)}$ の値は異なるが、これは、粒径、組成比xの違いなどに起因すると思われる。また、このような非線形感受率の測定では、基礎吸収端近傍の波長を持つポンプ光が使われ、その透過率は約10~50%である。従って、このような非線形感受率には、量子サイズ効果を受けた電子準位の共鳴効果が含まれていることになる。

最近、Acioliらは、コーニング社の各種フィルターの非線形感受率 $\chi^{(3)}$ 、 $\chi^{(5)}$ 、 $\chi^{(7)}$ の測定値を報告している⁹⁾。

位相共役光発生装置では、三次の非線形分極によって生ずる光の強度は、 $\chi^{(3)}$ ばかりではなく、光励起された電子、正孔の拡散の影響も受ける。前方ポンプ光、後方ポンプ光、参照光の3本の光ビームの組合せによって、物質中には、2種類のピッチをもつ回折格子が過渡的に作られる。一般に、ピッチの小さい回折格子は、電子、正孔の拡散のためにぼけやすいので、位相共役光に対するこの項の寄与は、小さい。しかし、微結晶のサイズが、このピッチよりも十分小さい場合には、この拡散効果は、ほとんど問題にならない。したがって、ガラスフィルターで観測された4光波混合反射率の増大には、このような担体拡散が除かれる効果も含まれている。

5. 非線形屈折率とその超高速応答

吸収のある物質では、誘電率が複素数になるので複素屈折率を考慮し、その実部がいわゆる屈折

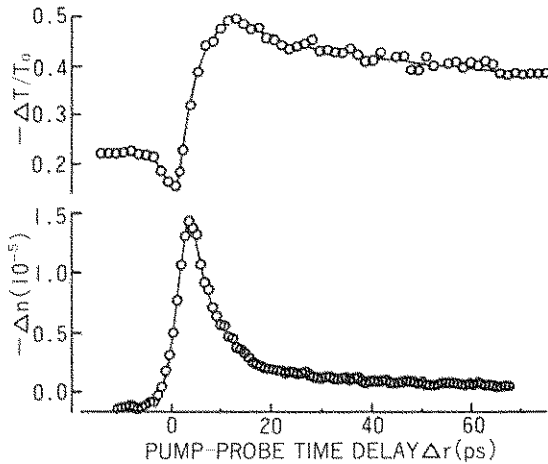


Fig. 5 ピコ秒パルス光による透過率変化 ($\Delta T/T_0$) と屈折率変化 (Δn), 20 ps の応答時間で吸収の飽和と屈折率の変化が起こる。

率を与え、虚部が消衰係数を与える。非線形感受率の場合も同様に、複素数で考えることができる。その虚部は、光強度に依存した吸収変化を示し、その実部は、光強度に依存した屈折率変化を示す。3次の非線形光学効果を考慮した場合、吸収係数および屈折率は、

$$a = a_0 + \frac{\omega \text{Im} \chi^{(3)}}{\epsilon_0 n_0 c} |E(\omega_0)|^2$$

$$n = n_0 + \frac{\text{Re} \chi^{(3)}}{2\epsilon_0 n_0} |E(\omega_0)|^2$$

と書かれる。ここで、 $\chi^{(3)}$ の実部と虚部を $\text{Re} \chi^{(3)}$ 、 $\text{Im} \chi^{(3)}$ で表し、 a_0 、 n_0 は線形の吸収係数と屈折率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c は光速である。このように、吸収係数や屈折率が、光の強度によって変化することを利用して、光で光自身を制御する光スイッチング素子や光双安定素子をつくることができる。

Cotter らは、半導体微粒子分散ガラスから長さ 10 mm のファイバーを作製し、その透過率変化と屈折率変化を測定している¹⁰⁾。Fig. 5 に示されるように、パルス幅 4 ps、パルスエネルギー 40 pJ のレーザー光に対して、 $-\Delta T/T_0$ 、 Δn は、10~20 ps の応答時間で変化した。屈折率変化の最大値は、 -1.5×10^{-5} である。これは、1/12 波長の光路長変化に相当し、光スイッチング素子に必要な光路長変化の 1/6 である。 $\chi^{(3)}$ の値が更に大きくなるならば、更に弱い光によって、スイッチング動作を行

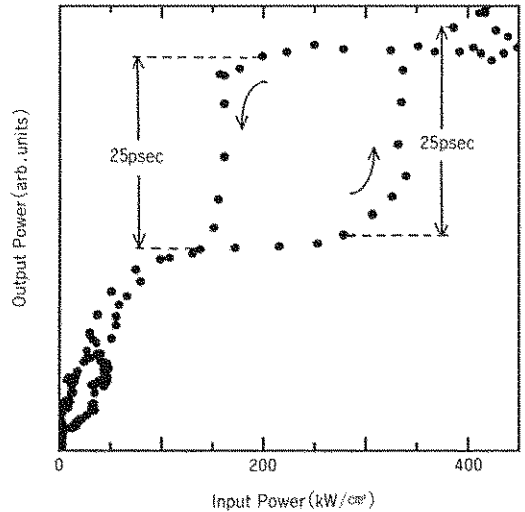


Fig. 6 ファブリーペロー共振器の入力-出力特性, 25 ps のスイッチング時間で光双安定応答を示す。

うことができるはずである。

6. 半導体微粒子分散ガラスの高速フォトニクス素子への応用

非常に速い速度で応答する光論理素子をつくるためには、オン、オフの動作をすべて光で操作することが必要である。大きな $\chi^{(3)}$ の値を示す色ガラスフィルターで光双安定素子を構成するならば、光自身による屈折率の変化によって、双安定応答を示すはずである。

湯本らは、HOYA の色ガラスフィルターを用いて、ファブリーペロー共振器を構成して、光双安定動作の実験を行った¹¹⁾。Fig. 6 に入射光強度と透過光強度の関係を示す。約 350 kW/cm² のパルス光に対して、双安定動作が見られる。このときのスイッチング時間は、およそ 25 ps、スイッチングエネルギーは 10 pJ である。

非線形方向性結合器によるピコ秒の光スイッチング動作の報告も行われている¹²⁾。

Finlayson らは、色ガラスを K^+/Na^+ のイオン交換することによって、導波路を作製し、方向性結合器とした。2 ps のパルス光を用い、0.14 mJ/cm² から 6 mJ/cm² に入力光強度を変えることによって、出力側における 2 つのパルスの強度比が、1.22

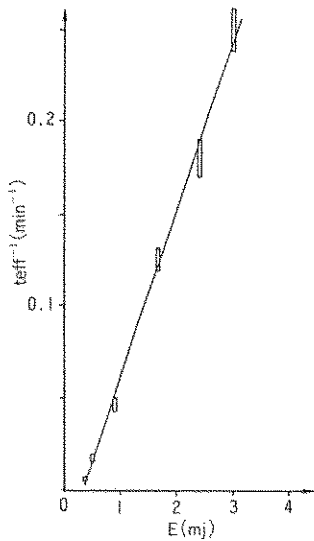


Fig. 7 ホログラフィックグレーティングの消去時間のポンプ光強度依存性, ポンプ光強度が増加するのに従い, 消去に要する時間が短くなる.

から2.0に変化することを観測した.

また, 導波路構造を利用したデバイスのその他の応用例として, 低い入力パワーによって位相共役光を発生させた実験の報告がある¹³⁾. これらの研究は, いずれも, 純光学的な高速フォトニクス素子の基礎実験として注目される.

7. 光黒化現象と

永久ホログラフィックグレーティング

色ガラスフィルターに強いレーザー光を照射すると, 吸収端のシフト, 即ち, 光黒化現象が現れる. Roussignol らは, 4 光波混合の配置で位相共役の実験を行い, 永久ホログラフィックグレーティングの書き込みと消去を行った¹⁴⁾. 2本のポンピングビームでグレーティングを書き込み, プロブ光の強度を変えて, 位相共役信号を観測することにより, 読み出しを行う. ポンプ光強度が強くなるのに従い, 位相共役信号は, 約1/10に減少する. Fig. 7は, 1/10に減少するのに要する時間とプロブ光強度との関係を示したものである. このように, ポンプ光によって書き込まれたホログラフィックグレーティングがプロブレーザービームによって, コントラスト比1/10まで消去で

きることを示された.

8. 半導体微粒子分散ガラスの

現状における問題点

直径が10 nm程度の球形CdS_xSe_{1-x}微結晶を含む色ガラスが示す高い光学非線形性は, 微結晶化に伴った量子サイズ効果に主として起因する. しかし, $\chi^{(3)}$ と微結晶サイズや数密度との関係は, 未だ十分に明らかにされていないのが現状である. また, 縮退4光波混合配置による $\chi^{(3)}$ の測定では, 熱的回折格子の影響が担体の拡散効果の問題とともに存在する. したがって, 純粋に電子的な機構に基づく $\chi^{(3)}$ の増大がどの程度であるかは, 今後の実験的研究に待つ必要がある.

また, 発光スペクトルに観測されるように³⁾, ドナー-アクセプター型の発光を与える不純物中心や欠陥中心が存在する. 原料の純度を高めたり, 結晶性を良くすることによって, このような中心を取り除くことは一つの方法である. しかし, 微粒子では, 結晶のサイズが小さくなり, 表面の割合が増加したことによって表面効果が重要になる. マトリックスの原子, 分子と表面原子との化学結合や欠陥としての表面自身による表面電子状態が重要な問題となるであろう.

9. 今後の課題:

サイズの最適化による $\chi^{(3)}$ の増大

半導体結晶の微結晶化による光学非線形性の増大は, 状態(バンド)充填効果, 励起子が調和振動子からずれることなどに起因する. 花村によって理論的に指摘されたように¹⁵⁾, 励起子の非調和性は, 微結晶サイズに反比例して大きくなる. しかし, ボーア半径よりもサイズが小さくなった場合, 電子, 正孔の閉じ込めエネルギーが, 励起子の結合エネルギーよりも大きくなるためには, 励起子としての性格が失われる. したがって, $\chi^{(3)}$ の増大には, 最適サイズが存在することになる.

これまでに述べてきた $\chi^{(3)}$ の増大効果は, レーザー光の波長が物質の電子準位とほぼ共鳴していることを本質的に利用している. 従って, 利用し得るレーザー光の波長に適合した共鳴準位を持つ物質をガラス中にドーピングすることが必要である.

マトリックス中に埋め込むことのできる物質の多様性、微結晶サイズ、数密度の制御などによって、非常に高い光学非線形性をもつ微結晶材料を創り出すことが可能であろう。

色ガラスの歴史は古く、エジプト時代からよく知られている。このような色ガラスの一種が、新しいフォトンクス時代の非線形光学材料として、今、脚光を浴びようとしている。今後の研究の発展によって、我々は、巨大な非線形応答を示すニューガラス材料を手に入れることが出来るかも知れない。

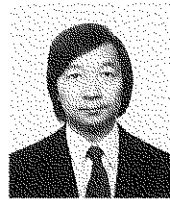
参考文献

- 1) 中村新男, 立道英俊, 田中 信夫: 日本物理学会分科会講演予稿集 (1987) p. 386.
- 2) I. M. Lifshitz and V. V. Slezov: Sov. Phys. JETP 8 (1959) 331.
- 3) 中村新男: 日本物理学会分科会講演予稿集 (1988) p. 218.
- 4) N. F. Borreli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith: J. Appl. Phys. 61 (1987) 5399.
- 5) 例えば, 小出昭一郎: 量子力学 (I) 裳華房.
- 6) 中村新男: 応用物理 57 (1988) 1432.
- 7) A. I. Ekimov, A. L. Efros and A. A. Onushchenko: Solid State Commun. 56 (1985) 921.
- 8) R. K. Jain and R. C. Lind: J. Opt. Soc. Am. 73 (1983) 647.
- 9) L. H. Acioli, A. S. L. Gomes and J. R. Rios Leite: Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1788.
- 10) D. Cotter: 6th International Conference on Ultra Fast Phenomena 1988, p. 272.
- 11) J. Yumoto, S. Fukushima and K. Kubodera: Opt. Lett. 12 (1987) 832.
- 12) N. Finlayson, W. C. Banyai, E. M. Wright, C. T. Seaton and G. I. Stegeman: Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1144.
- 13) A. Gabel, K. W. DeLong, C. T. Seaton and G. I. Stegeman: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1682.
- 14) P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik and C. Flytzanis: J. Opt. Soc. Am. B 4 (1987)

5.

- 15) 花村栄一: 応用物理 56 (1987) 1348.

〔筆者紹介〕



中村新男 (なかもら あらお)

昭和 45 年 3 月

北海道大学工学部応用物理学
学科卒業.

昭和 50 年 3 月

東京大学大学院理学系研究
料物理学専攻修了, 理
学博士.

フランス エコール・ポリ
テクニク 固体物理学
研究室, 東京大学物性
研究所極限レーザー部
門, 東北大学工学部応
用物理学科を経て,

昭和 61 年 4 月より, 名古屋大学工
学部応用物理学教室助
教授, 現在に至る.

Abstract

Colored glasses which are commercially available as sharp-cut color filters consist of 10–100 nm microcrystallites of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ embedded in glass matrix. Such semiconductor-doped glasses have recently much interest owing to the enhanced optical nonlinearity and its fast time response. We review the structure and growth process of microcrystallite, quantum size effects of electrons and excitons and optical nonlinear effects in color filter glasses. Quantum size effects are seen in optical absorption measurements and large values of a third order susceptibility $\chi^{(3)}$ are measured by degenerate fourwave mixing. This large nonlinearity is applied to an optical bistability device and a nonlinear directional coupler. We also discuss problems and possibilities of materials design in order to obtain larger optical nonlinearity in semiconductor-doped glasses.