

非線形材料における 非線形光学ガラスの将来展望

名古屋大学工学部 中村 新男

Prospect of Nonlinear Optical Glasses for Nonlinear Device Materials

Arao Nakamura

Department of Applied Physics, Nagoya University

1. はじめに

光は電場と磁場から成る電磁波であるが、この光電場に対する物質の応答性を利用したさまざまな光学デバイスがつくられている。光電場が弱い場合には、屈折率は光の強度に依存しないが、電場が強くなると電場の2乗や3乗に依存した非線形応答が現れるようになる。1961年、米国のフランケンらは、ルビーレーザーの赤色の光を水晶に照射して、波長が半分の紫外線が発生するのを初めて観測した。レーザー光の強い電場によって、2次以上の高い非線形応答を示す材料は、非線形光学材料と呼ばれる。このような材料は、光の波長変換、増幅、スイッチング、メモリーなど、光で光自身を制御する数多くの素子機能をもたらす。これらの素子は、光の特徴である高速性、並列性を十分に生かすことが可能であるので、現在使われているエレクトロニクスデバイスと比較して、より高速の光通信や、より高速でしかも大容量の光コンピュータなどの実現が期待されている。

今回のセミナーでは、最近注目されている高い非線形性を示す半導体微粒子分散ガラス、いわゆる着色ガラスにおける量子サイズ効果と非線形光学効果についてお話した。本誌の非線形光学ガラス特集号(1989年No.4)で、「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」というタイトルの解説を行っているので¹⁾、本報告では、その記事と相補的な話題を中心に、解説したい。非線形光学ガラス特集号も合わせてお読み頂きたい。

2. 半導体微粒子の形態と成長過程

半導体や金属を分散させた着色ガラスは、ガラス原料の熔融と着色過程の2段階から成ることは、古くからよく知られている。この微結晶析出過程は、熱処理時間とその温度に依存し、それらを適当にコントロールすることによって、1 nm ~ 10 nm のサイズの微結晶を成長させることができる。半導体工業では、超薄膜構造をした量子井戸半導体をリソグラフィによって、数10 nmの微結晶に切り刻むことが試みられているが、着色ガラスでは、熱処理条件のコントロールによって、そのような“量子箱”を容易につくることができる特徴がある。ガラス中微粒子の形態と成長機構の詳細は、前述の解説を参照されたい。

3. 半導体微結晶の電子状態と量子サイズ効果

3.1 結晶の電子状態

原子が周期的に並んだ結晶中の電子は、孤立した原子や分子の電子とは異なった状態にある。孤立原子中の電子エネルギー準位はとびとびの値しかとれないが、 1 cm^3 当りおよそ 10^{22} 個の原子から成る結晶では、エネルギー準位が多数集まったバンドが形成される。このようなエネルギーバンドには、全ての準位に電子が充された充満帯または価電子帯と一部の準位に電子が存在する伝導帯とがある。Fig. 1 に半導体のバンド構造を模式的に示す。伝導帯と価電子帯の間には、電子が存在できないエネルギー領域、すなわちエネルギーギ

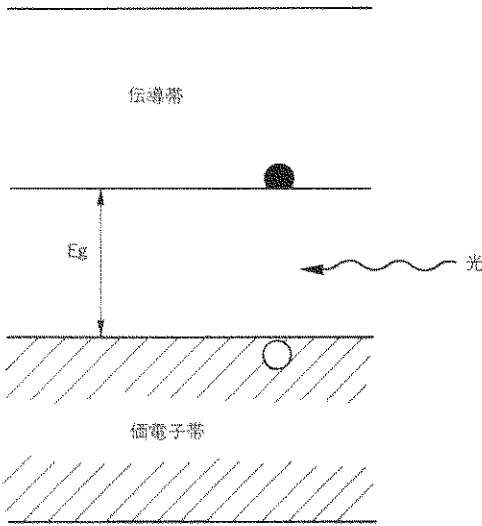


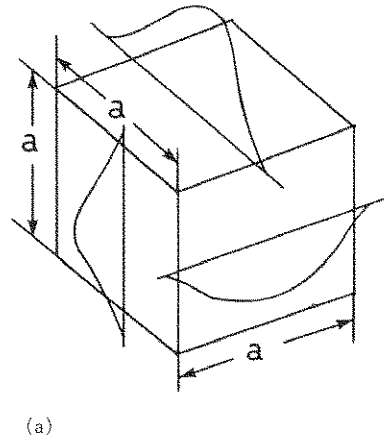
Fig.1 半導体のバンド構造と光励起による電子と正孔の生成

ギャップが存在する、伝導帯の電子は、結晶中の原子から原子へ自由に移動することができ、電場を印加するならば、電気伝導に寄与することができる。このようなバンド構造をもつ半導体や絶縁体に光を照射すると、価電子帯の電子の一部は光のエネルギーをもらって、伝導帯へ励起される。電子の抜けた価電子帯には、電子のぬけがらである正孔が生じ、その電荷は+eになる。電子と正孔とともに、結晶中で実体のある粒子のように振舞う。

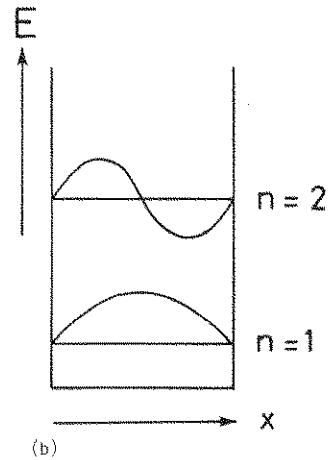
3.2 電子と正孔の量子閉じ込め効果

次に、結晶のサイズが数 10 nm 以下になった場合、電子と正孔のエネルギー状態はどのようになるかを考察したい。真空やエネルギーギャップの大きいマトリックスの中に埋め込まれた半導体微結晶中の電子、正孔はマトリックスの高いポテンシャル障壁を感じる。すなわち、電子や正孔は小さな箱の中に閉じ込められることになる。電子を波動のように考えるならば、このような小さい箱の中では、波動の振動様式は、特定のものに制限されることになる。

Fig. 2 は、立方体中に閉じ込められた電子の波動関数を示す。z 方向の波動関数とエネルギー準位を描いたのが、Fig. 2(b) である。このときの全エネルギー ΔE_z は、



(a)



(b)

Fig. 2 「量子箱」に閉じ込められた電子の波動関数とエネルギー準位

$$\Delta E_z = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} n^2 \quad (1)$$

となる。ここで、 \hbar はプランク定数、 m_e は結晶中の電子の有効質量、 a は一辺の長さ、 n は量子数である (1, 2, 3, ...)。 ΔE_z は、 a^{-2} に比例し、箱の大きさが増すのに従って、0 に近づく。即ち、これは、サイズが数 10 nm という大きさになったときに重要となるエネルギーで、閉じ込めのエネルギーと呼ばれる。各量子数の波動関数は、 $n=1$ では、基本波の振動様式(モード)、 $n=2$ では、第 2 高調波の振動様式に相当する。このように、波動関数の振動様式は、両端が固定された弦の振動様式、即ち、ヴァイオリンやギターの弦の振動に

よく似ていることがわかる。また、閉じ込め効果を受けた電子の周波数（エネルギー）の振舞いは、厳密に言えば弦の振動のそれとは異なるが、弦の長さが短くなるのにしたがって、周波数が高くなるという事情と同様に理解することができる。三次元的な井戸型ポテンシャルや球形ポテンシャル中の電子状態の計算については、量子力学の教科書を参照されたい。

種々の半導体で計算された電子、正孔の最低エネルギー（バンドギャップ）のサイズ依存性を、Fig. 3に示す。量子サイズ効果が現れるサイズは、半導体の種類によって異なるが、これは、電子、正孔の有効質量の相違に基づく。

3.3 励起子の量子閉じ込め効果

光励起された半導体では、電子と正孔が生成されるが、この電子と正孔の対は、クーロン力で引き合っ、束縛状態を形成する。正孔の質量が大きい場合には、水素原子と類似の状態になる。このような複合粒子は励起子と呼ばれ、“固体中の水素原子”と見なすことができる。結合エネルギー E_B と有効ボーア半径 a_B は、

$$E_B = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \kappa_0^2}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (2)$$

$$a_B = \frac{\hbar \kappa_0}{\mu e^2} \quad (3)$$

となる。ここで、 κ_0 は静的誘電定数、 μ は電子と正孔の還元質量である。

固体中では、クーロン力は、誘電定数で遮蔽されること、および電子、正孔の有効質量が真空のそれに比べ、軽くなるために、結合エネルギーは5~100 meV、有効ボーア半径は1~20 nmになる。

このような励起子が形成される結晶のサイズが、励起子のサイズと同程度になった場合、励起子の並進運動が閉じ込め効果を受けることになる。このとき、励起子の最低状態のエネルギーは、

$$E = E_g - E_B + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (4)$$

となる。ここで、 R は微結晶の半径、 $M = m_e + m_h$ である。

ガラス中の半導体微結晶に、そのバンドギャップよりも大きいエネルギーを持つ光を照射した場合、電子と正孔がつくられ、それらは、独立に閉

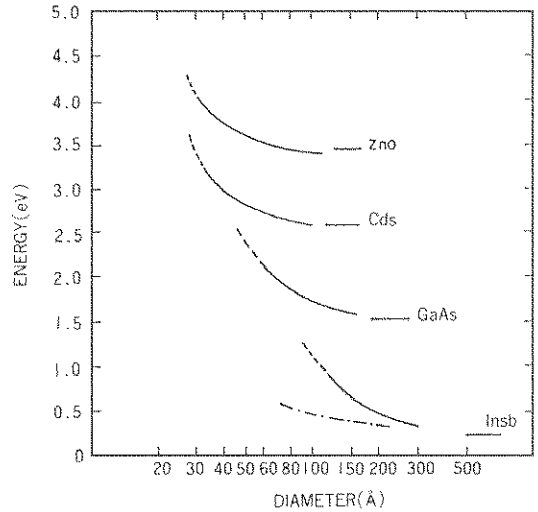


Fig. 3 各種半導体における電子の最低エネルギーの粒子サイズ依存性

じ込め効果を受けるか、または、励起子を形成して励起子閉じ込め効果を受けることになる。前者は、励起子サイズよりも微結晶サイズが小さい ($R/a_B < 1$) 場合、後者は、励起子サイズよりも大きい ($R/a_B > 4$) 場合に現れることが期待される。

4. 吸収と発光にみられる量子閉じ込め効果

4.1 吸収スペクトル

前節で述べた2種類の閉じ込め効果が、どのような物質で、どのように現れるかを調べてみよう。CdS_xSe_{1-x} ($x \sim 0.06$) を分散させたガラスの200 Kにおける吸収スペクトルをFig. 4に示す。バルク結晶のバンドギャップよりも短波長側で、吸収が現れ、微結晶の電子状態の最低エネルギーがバルクの場合よりも高くなっていることがわかる。この半導体の有効ボーア半径は4.5 nmで、この実験での微粒子半径は、1.6~2.2 nmであるので、 $R/a_B < 0.5$ となる。従って、電子と正孔が独立に閉じ込め効果を受ける場合に相当する。即ち、吸収ピークは、閉じ込め効果を受けた電子と正孔の光学遷移に起因する。このような閉じ込め効果は、励起子半径の大きいCdSやCdS_xSe_{1-x}、CdSeなどで観測されている。

一方、励起子の閉じ込め効果は、励起子半径の小さいCuCl ($a_B = 0.68$ nm)、CuBr ($a_B = 1.0$ nm)

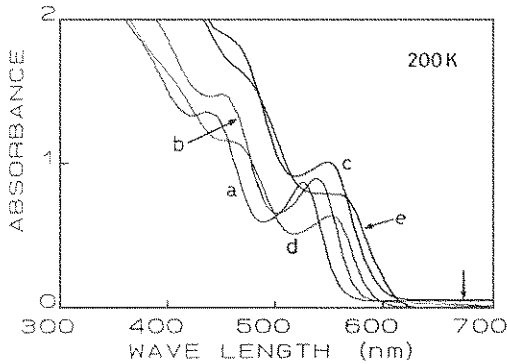


Fig. 4 CdS_xSe_{1-x} ($x \sim 0.06$) 微粒子の吸収スペクトル. 平均直径は, (a) 3.2 nm, (b) 3.6 nm, (c) 3.7 nm, (d) 4.2 nm, (e) 4.4 nm である. ↓印はバルク結晶の吸収端を示す.

で観測されている. Fig. 5 は, CuCl 微結晶が埋め込まれたガラスの 77 K における吸収スペクトルである⁴⁾. Z_3 , Z_{12} で示されたエネルギーはバルク結晶での励起子エネルギー ($E_g - E_B$) である. この結晶では, 価電子帯が 2 つあるので, それぞれの価電子帯に属する 2 種類の励起子が存在する. 微粒子半径が 7.7 nm から 3.3 nm に減少するのに従い, 励起子エネルギーは高エネルギー側に移動する. この振舞いは, (4) 式に従っている.

4.2 発光スペクトル

半導体結晶が微粒子になった場合, フォトルミネセンスはどのような振舞いをするかを調べよう. CdSe 微粒子分散ガラスの発光スペクトルと吸収スペクトルの関係を Fig. 6 に示す⁵⁾. 吸収スペクトルの長波長側に発光が現れ, 吸収と発光のピーク波長は一致しない. これらの発光の起源は, まだ定まっていないが, 短波長側の発光帯は, ドナーアクセプター対型の発光中心, 長波長側のそれは微粒子とガラスの界面に関連した発光であると思われる.

これらの発光の積分強度を微粒子半径でプロットしたのが, Fig. 7 である. 半径が, 10 nm から 1 nm に減少することによって, 発光強度は約 2 桁増大することがわかる. この結果は, 1) 電子と正孔とを同じ位置に見いだす確率, 即ち振動子強度の増大, 2) サイズの減少によって, 表面積と体積の比が増大するために, 界面に関連した発光が増大することを示していると思われる. この両者の

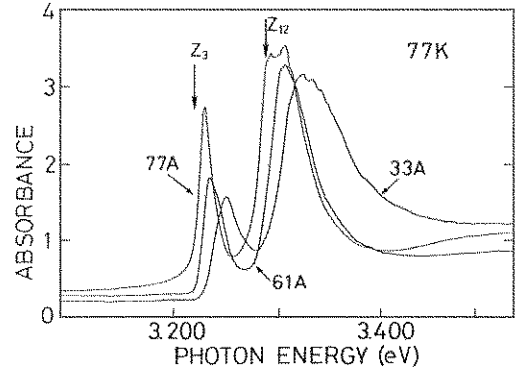


Fig. 5 ガラス中の CuCl 微粒子の吸収スペクトル. Z_3 , Z_{12} は, バルク励起子の励起子エネルギーを示す.

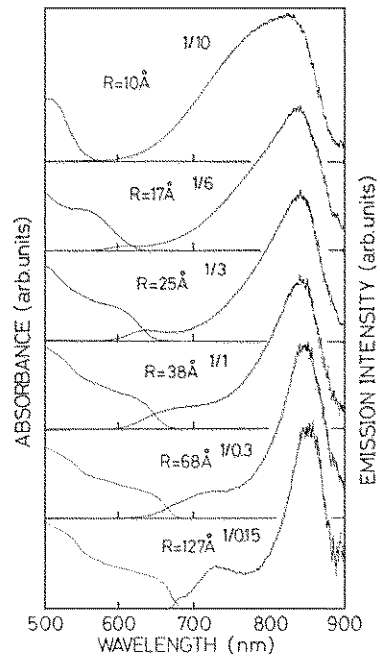


Fig. 6 ガラス中 CdSe 微粒子の吸収, 発光スペクトル (77 K).

どちらが主たる原因であるかは, 現在のところ不明であり, 今後の研究課題として残されている.

5. 光学非線形性

5.1 非線形性とは

一般に, 非線形性とは何かを考えるために, 力学系における非線形から話を始めたい. Fig. 8

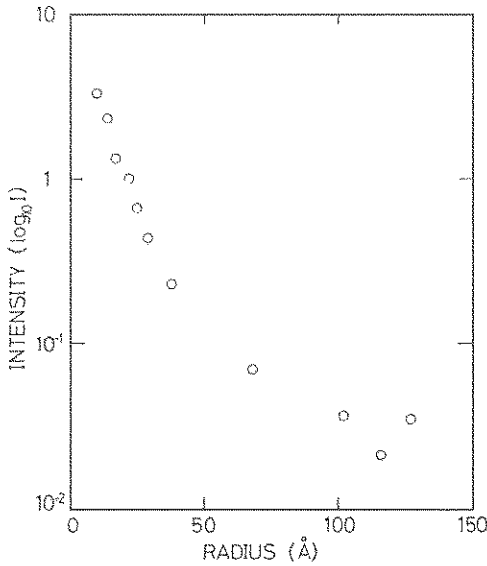


Fig. 7 ガラス中 CdSe 微粒子の発光強度の粒子サイズ依存性

(a) に示されるように、長さが 1、バネ定数が k であるバネに質量 m のおもりをつけ、平衡の位置から距離 x だけ引っ張った後、おもりを離すとおもりは振動を始める。このとき、変位 x に比例した復元力 F

$$F = -kx \quad (5)$$

が働くならば、おもりの運動方程式は、

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad (6)$$

と書ける。この運動方程式を解くと、おもりは、 $\cos \omega_0 t$ に従って振動することがわかる。ただし、 $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ である。これは、よく知られたバネの単振動、即ち線形振動を表す。しかし、おもりに働く復元力は、一般には、変位に比例した力ばかりではなく、変位の高次項に依存した力も存在する。即ち、

$$F = -kx - 1x^2 - mx^3 \dots \quad (7)$$

と書け、 $x^2, x^3 \dots$ の項を非線形項と呼ぶ。変位が大きい場合、このような項が重要になり、力学的な非線形性が現れ、おもりの振動は $\cos \omega_0 t$ で表されなくなる。

光と物質における非線形性とは、電場に対する物質の応答である電気分極の非線形性である。Fig. 8(b) に示されるように、半導体などの物質

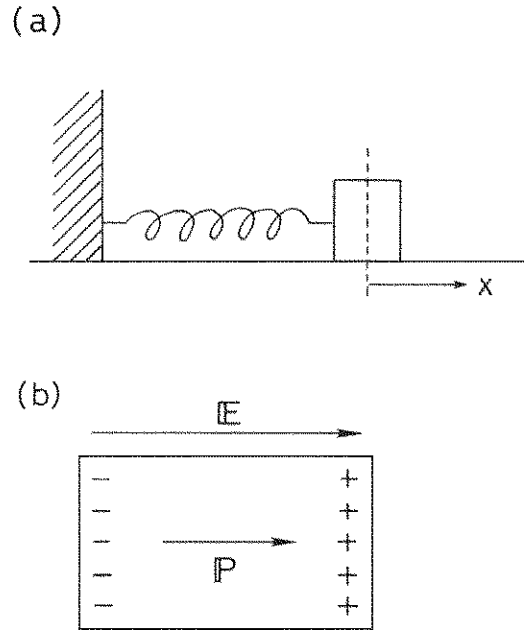


Fig. 8 バネの振動(a)と電気分極(b)における非線形現象。

に電場を印加すると、+ 電荷は - 電極側に、- 電荷は + 電極側に移動し、分極 P が生ずる。このとき、電場に比例した分極は、その比例係数を分極率 α として、

$$P = \alpha E \quad (8)$$

と書かれる。これが、電場に対する物質の線形応答であるが、電場が大きい場合には、力学系の場合と同様に、電場の高次項が重要になる。

従って、分極は、

$$P = \alpha E + x^{(2)} E^2 + x^{(3)} E^3 + \dots \quad (9)$$

と書かれ、 $x^{(2)} E^2$ 以下の項を非線形分極の項と呼ぶ。また、 $x^{(2)}, x^{(3)} \dots$ は、2 次、3 次、… の非線形感受率と呼ばれる。分極率や非線形感受率は振動数の関数であることは、よく知られている通りである。

2 次の非線形光学現象では、基本波の波長の半分の波長を持つ光が発生する第 2 高調波発生や 2 つの波長の異なる光を混合して、新しい波長の光が発生する光混合などがある。また、3 次の非線形性には、第 3 高調波発生や屈折率が光強度に依存する光カー効果や吸収係数が光強度に依存する吸収飽和などがある。非線形効果が、光論理素子

などへの応用として注目されているのは、この3次の非線形性である。

3次の非線形分極を $\chi^{(3)}|E|^2E$ と書いて、線形分極 aE と比較するならば、線形分極率に相当する係数が電場の2乗に依存していることが理解できる。これが、屈折率や吸収係数が光強度に依存する理由である。即ち、

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\omega \operatorname{Im} \chi^{(3)}}{\epsilon_0 n_0 c} |E(\omega_0)|^2 \quad (10)$$

$$n = n_0 + \frac{\operatorname{Re} \chi^{(3)}}{2\epsilon_0 n_0} |E(\omega_0)|^2 \quad (11)$$

と書かれる。ここで、 $\chi^{(3)}$ の実部と虚部を $\operatorname{Re} \chi^{(3)}$ 、 $\operatorname{Im} \chi^{(3)}$ で表し、 α_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。

5.2 半導体微粒子分散ガラスの3次非線形感受率

3次の非線形感受率の実部と虚部は、(10)、(11)式で表されるように、屈折率と吸収係数の電場依存性から求めることができる。また、 $\chi^{(3)}$ の絶対値は、3本の光ビームを用いた位相共役光発生装置で測定できる。着色ガラスの $\chi^{(3)}$ は、主として、この方法で測定されている。各種色ガラスフィルターの $\chi^{(3)}$ 値など、詳細は、前述の解説を参照して頂きたい。CdS_xSe_{1-x} 微粒子を含むコーニングCS 3-68 フィルタの場合、 $\chi^{(3)}$ は 1.3×10^{-8} esu となり、バルク CdS 結晶のそれと比べ、約4倍に増大している⁶⁾。また、ガラス全体の中で、微粒子の占める体積が約2%とするならば、微粒子自身の $\chi^{(3)}$ は、バルクの場合に比べ、約200倍に増大していることになる。このように大きな $\chi^{(3)}$ 値が観測されたことによって、この着色ガラスが注目されるようになったのである。

ここで、量子サイズ効果の現れる微粒子で、 $\chi^{(3)}$ が増大する理由を、理論的に考察してみたい。花村の最近の理論計算によれば⁷⁾、励起子閉じ込め効果の場合には、 $\chi^{(3)}$ は次のように書かれる。

$$\chi^{(3)} = [2\sqrt{2}/\pi]^4 \frac{|P_{cv}|^4 |\phi(0)|^4}{\hbar^3 (\omega - \omega_0)^3} R^3 \quad (12)$$

ここで、 P_{cv} は遷移の行列要素、 $\phi(0)$ は原点にお

ける励起子波動関数、 ω_0 は、励起子エネルギーである。従って、 $\chi^{(3)}$ は微粒子半径 R の3乗に比例して増大する。これは、量子サイズ効果が現れるような小さい微粒子では、半径が大きいほど、非線形感受率が増大することを意味する。

一方、電子、正孔の独立な閉じ込めの場合には、

$$\chi^{(3)} = [2\sqrt{2}/\pi]^4 \frac{|P_{cv}|^4 |\phi(0)|^4}{\hbar^3 (\omega - \omega_0)^3} R^3 \quad (12)$$

と書かれ、サイズに依存した $\chi^{(3)}$ の増大効果は現れない。ここで、 r は全体積中に微粒子が占める割合、 u は単位胞の長さを表す。

コーニングCS 3-68 は、後者の場合に相当し、この理論の範囲内では、大きな $\chi^{(3)}$ が期待できない場合に相当する。しかし、実測された $\chi^{(3)}$ は大きな値を示すことから、我々がまだ理解できていない $\chi^{(3)}$ の増大効果が存在すると思われ、今後に残された課題である。

6. 非線形光学デバイスへの応用

光論理素子や光スイッチングなどの応用として、最も注目されているのは、光カー効果である。電気光学効果として知られたカー効果やポッケルス効果では、電気的なパルス電場によって、屈折率が変化する。このような電気光学効果を利用した光スイッチの模型を Fig. 9 に示す。これは、LiNbO₃ などの電気光学効果を利用して光の経路を変えることができる。光は、2種類の物質の屈折率差によって、導波路の中に閉じ込められている。電気パルスがオフのときには、光は左側の導波路を通るが、オンにすると、右側の経路に光は移る。現在広く使われている電子デバイスでは、光の代わりに電子の流れが、電気パルスによってスイッチされると考えればよい。この電気光学スイッチで、電気パルスの代わりに光自身の電場を利用するならば、同様のスイッチング動作ができ、かつ、その速度は、はるかに高速になるであろう。これが、光で光自身を制御する純光学デバイス(全光学デバイス)あるいは、フォトリクスデバイスと呼ばれるものである。このようなデバイスを実現するためには、低い光強度で、高速に応答する非線形材料の開発が必要不可欠であるのが現状である。

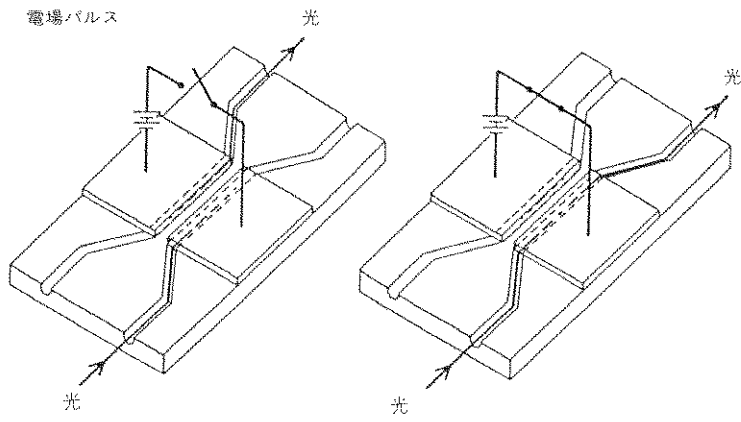


Fig. 9 電気光学スイッチと非線形光学スイッチ.

微粒子分散ガラスを用いた簡単なデバイス模型が、既にいくつかつくり、その応用例が報告されている。これらの文献については、前述の解説で述べられているので、ここでは、省略したい。

7. まとめ—現状と今後の課題—

半導体微粒子を分散した着色ガラスでは、電子、正孔や励起子の量子サイズ効果が現れることが理論的、実験的に明らかになりつつある。このような量子サイズ効果によって、従来のバルク結晶に比べ、振動子強度や非線形感受率が增大することがわかってきた。しかし、 $x^{(2)}$ と微結晶サイズや数密度との関係は、まだ十分に明らかにされていないのが現状である。量子サイズ効果に伴った非線形感受率の増大は、電子準位の離散化と状態充填効果、励起子の非調和性などに起因すると思われる。非線形性発現の機構を解明するためには、微粒子サイズ、分散材料、光の波長に対する $x^{(2)}$ の依存性を明らかにすることが不可欠であろう。その結果、さらに新しい非線形材料の創製も可能になると思われる。マトリックスとしてのガラスとドーブする物質の多様性によって、さらに大きい非線形性を示すニューガラスが生まれることを期待したい。

参考文献

1) 中村新男：NEW GLASS, Vol. 3, No. 4 (1989) 41.

2) E. Brus: J. Chem. Phys. 89 (1984) 4003.
 3) 中村新男：豊田研究報告, No.42 (1989) p.111.
 4) 立道英俊, 幸村圭一, 山田浩司, 中村新男：日本物理学会年会講演予稿集 (1988) p.255.
 5) 立道英俊, 中村新男：日本物理学会年会講演予稿集 (1989) p.273.
 6) R. K. Jain and R. C. Lind: J. Opt. Soc. Am. 73 (1983) 647.
 7) E. Hanamura: Phys. Rev. B37 (1988) 1273.

〔筆者紹介〕



中村 新男 (なかむら あらお)
 昭和 45 年 3 月 北海道大学工学部応用物理学科卒業。
 昭和 50 年 3 月 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修了, 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 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 colored glasses. Quantum size effects are seen in optical absorption and photoluminescence measurements.

Large values of a third order susceptibility $\chi^{(3)}$ are observed in color filter glasses. This large nonlinearity can be applied to pure optical devices, i. e "photonics devices" which permit the ultrafast operation. We also discuss theoretical situations for the materials design in order to obtain larger optical non-linearity in semiconductor-doped glasses.