

ニューガラスに期待するもの

HOYA (株)材料研究所 生嶋 明

Expectation for new glass

Akira Ikushima

Materials Research Laboratory, HOYA Corporation

1. はじめに

ニューガラスの「ニュー」とは、これまで長い間用いられてきたガラスという材料に、様々な意味で「新しい機能」を付け加えたもの、およびそれを付け加えようという願いを表すのであろう。

この「新しい機能」を創り出していくための思考には、

物性から来るもの：

新ガラスの創成による物質本来の新しさ

ガラスと他の材料との複合化による新しさ
形状から来るもの：

ガラスの特殊な形状から出て来る新しさ

見方から来るもの：既存のガラスを別の見方を
して出てくる新しさ

などいくつかの重要なポイントがあって、そこから多くの可能性が生まれるわけである。そしてその楽しみもこれからますます増すものと思われる。

ここでは、ニューガラスについて当研究所で進めている研究の一部とその考え方をご紹介します。

2. 複合材料

ガラスと他の物質との複合化による新機能創成の良い例は、昨今その研究が盛んになった半導体ドープガラスであろう。

これは、よく知られているように、ガラス中に十分に小さなサイズをもつ半導体微粒子を析出させ、その中で電子と正孔、あるいは励起子が、空

間的に制限された状態にあるための量子効果から期待される光学的な非線形性を明らかにしようというものである。ガラス中に金属あるいは半金属の微粒子を複合させた系でも、また、ガラス中に有機物質の微粒子を含む系でも、物理的な機構は様々ではあるが、同様な非線形性が期待される。この分野の研究が熱心にしかもかなり系統的に行われている所以である。

なお、ガラスに CdS や CdSe の微粒子を分散させた材料は、シャープカット・フィルターとしてこれまで広く用いられてきた。したがって、この材料は、見方を変えて従来のガラス材料のもつ新しい機能を引き出そうとしている一つの好例といってもよからう。

ここで期待しているのは3次の光学非線形性である。すなわち、電場をかけたときの物質の偏極 P を、電場 E で

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

と展開したときの E^3 の項の係数 $\chi^{(3)}$ が上記のような系ではかなり大きくなることが期待される。そして、この3次の非線形性から、我々は光双安定性の出現と、これを用いる高速の光スイッチを期待するのである。すなわち、いま Fig.1 のように、ファブリ・ペロ干渉計に非線形材料を挟んでこれに光を通すと、この材料の屈折率が光の強度を I として

$$n = n_0 + n_2 I$$

と書けるならば、簡単な計算から光の透過強度が、Fig. 2 のように、 I のある範囲で2つの安定な状態を取ることを示すことができる¹⁾。これが光双安定性であって、したがって、もし同図のように I_h の光であらかじめバイアスを掛けておいて、これにさらに光を入射すれば透過率の大きな上の状態 (1 の状態) に移すことができる。これは基本的な光スイッチ動作に他ならない。なお、念の為、 n_2 は $\chi^{(3)}$ と

$$n_2(\text{cm}^2/\text{kW}) = \frac{1}{3} \left(\frac{4\pi}{n_0} \right)^2 \cdot \chi^{(3)}(\text{esu})$$

という関係がある。

問題のポイントは、この $\chi^{(3)}$ あるいは n_2 をどのように理解するか、また、光学的応答時間 (スイッチング・タイム) をどう理解するかということである。また材料開発の立場から言えば、それらの大きさをどうコントロール出来るのかということが重要である。

まず非線形性の大きさ $\chi^{(3)}$ については、電子と正孔とが形成する系のボーア半径を a_B 、半導体微粒子の半径を R として²⁾

$$\chi^{(3)} \propto \frac{v|P|^4 R^3}{\hbar^3(\omega - \omega_0)^3} \quad (2)$$

となる。ここで v は微粒子が試料の中に占める体積占有率、 P は双極子の遷移要素、 ω_0 は励起子のエネルギーである。

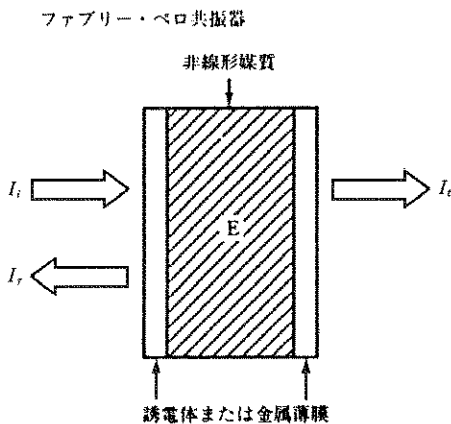


Fig. 1 光学的非線形媒質を含むファブリー・ペロ共振器 (干渉計)。

(2) $R \leq 2a_B$ の場合は、電子と正孔とが(ごく雑にいうと)それぞれ個別に粒子内に閉じ込められて、 $\chi^{(3)}$ の大きさは

$$\chi^{(3)} \propto \frac{v|P|^4}{R^3 \hbar^3 (\omega - \omega_0)^3} \quad (3)$$

となる。ここで ω_0 は電子・正孔系の最低状態のエネルギーである。

ガラス中の半導体では CuCl が (1) に、また CdS や CdSe が (2) に対応する。

実験的立場からいうなら、この問題の理解はかなり進んだとは言うものの、まだいろいろと分からない問題を残している。たとえば、上記の (1) の場合ならば励起子のエネルギー、(2) の場合ならば電子・正孔系のエネルギーに対応する光吸収のピークの位置は、粒子半径に対してほぼ理論的予測どおりの依存性を示しているから³⁾、この問題を電子・正孔系の量子閉じ込め効果から理解しようとする考え方が間違っていないとして良からう。しかも、 $\chi^{(3)}$ の大きさが光吸収のピークの位置でやはり極大を示すという事実 (Fig. 3)⁴⁾ も、上の式 (2), (3) を満足していると見ることができる。

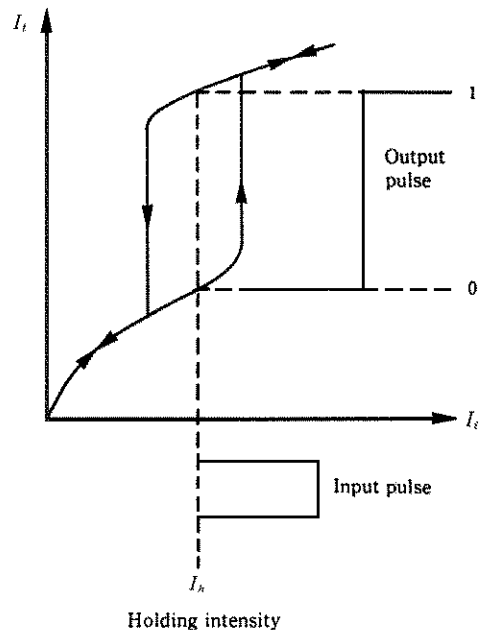


Fig. 2 光双安定性と光スイッチ。ホールディング光 I_h でバイアスを掛け、入力光パルスで 0 状態から 1 状態に転移させる。

しかし $\chi^{(3)}$ の大きさと粒子半径との関係は必ずしも上記の式を満足しておらず (Fig. 4), それについてまだ様々な説明 (あるいは釈明) が考えられているところである。

一方, 光スイッチへの応用でもっとも重要な応答時間についての理解はどうか。

まず, 蛍光強度の変化をみると (Fig. 5)⁹⁾, ここには複数の緩和時間が存在している。また Fig. 6 の蛍光スペクトル⁹⁾ もこの発光過程に複数のエネルギー・レベルが関わっていることを示している。この遅い過程を決めていると見られるレベルは, 蛍光スペクトルで長波長側に見られる大きな複合

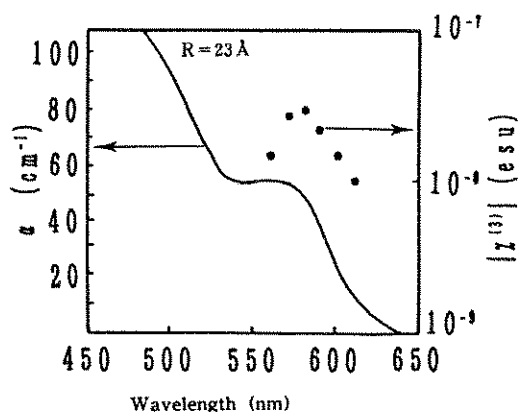


Fig. 3 CdSSe を含むシャープカットフィルターでの $|\chi^{(3)}|$ の波長依存性²⁾, 入力光強度は 10 kW/cm².

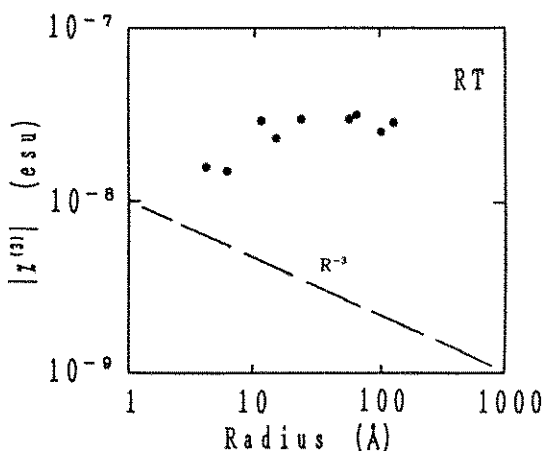


Fig. 4 CdSe をドープしたガラスでの $|\chi^{(3)}|$ と微粒子径との関係²⁾.

ピークと関係があると考えられており, その原因はこれまで少しく不注意に「複合欠陥」のためと呼ばれてきた。そして, これらが半導体微粒子の表面に関係するものであると言われていた。しかし, このいわゆる複合欠陥が粒子の表面特有のものであるとする直接的な証拠は, まだないように思われる。ごく最近になって CdSSe 微粒子を含むリン酸ガラスを湿度の高い雰囲気では処理すると, Fig. 6 のいわゆる複合欠陥のピークが消失すること, しかしそれでも発光過程はけっして速くはならないことを見出した⁹⁾。なおついでに言えば, CdTe の微粒子の場合には, この複合欠陥が少なくとも光学的には見られない。

応答時間に関しては, データーがまだ不足していることもあって, 本質的な理解はこれからであろう。粒子表面の効果をどう分離してみていくか, あるいはそれがある意味で本質的なことを決めているのか, まだ問題山積である。

なお, このような物理あるいはそれに準じた研究が完了したとしても, 材料開発のほうはまだまだ

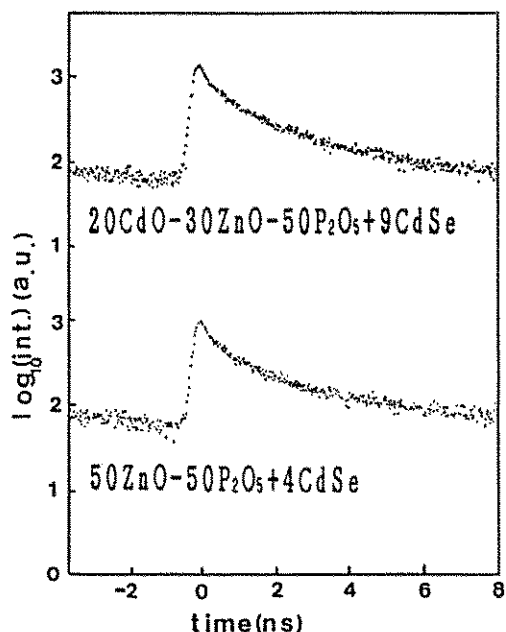


Fig. 5 CdSe をドープしたガラスでの蛍光の減衰²⁾. 平均の微粒子径はいずれも 13 Å, 励起波長は 385 nm, 励起光パルス幅は 5 ps, 繰返しは 82 MHz である。縦軸が対数目盛であることに注意。

だ前途は多難であろう。微粒子の量をどのように増すか、微粒子サイズをどう制御し、どう揃えるのか、レーザー光に対する耐性はどうか等々、越えて行かねばならない技術的な課題が多い、しかし、それでも、この半導体ドーパガラスは、たとえば賦形性といったガラスのすぐれた性質を持つ、しかもピコ秒オーダーの光応答性をもつ極めてすぐれた素材である。近い将来、この材料による光・光スイッチが実現することを期待したい。

3. 形状から来る新機能

形状からくる新しい機能の代表例はファイバーであろう。我々はこのファイバーのもつ様々な特徴と可能性のうちで、

- (1) 赤外線エネルギー伝送のための非酸化物ガラス・ファイバー（一部は NSG と共同研究）
 - (2) センサーとしてのファイバー
 - (3) 光増幅
- に興味を持っている。

(1)のエネルギー伝送用としては、より広い波長域を意識して、フッ化物とカルコゲン・ガラスファイバーの開発を行ってきた。後者は基盤技術研究促進センターの多大なご援助を頂いて、非酸化物ガラス研究開発㈱（通称 NOG）で NSG ㈱の方々との共同研究を5年間続けてきたものである。

Fig. 7 はフッ化物の透過特性を示すものであ

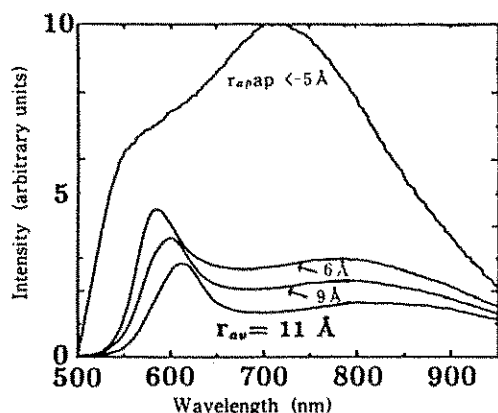


Fig. 6 CdSe をドーパしたガラスでの蛍光強度の波長依存性⁹⁾。ポンプ光の波長は 488 nm、強度は 100 mW/cm² である。

る⁹⁾。また、Fig. 8 にカルコゲンガラス・ファイバーの透過特性を示す。ご覧のように、この NOG のファイバーは最低損失が 5~6 dB/km と、1 km あたりのロスとしては 1 桁台に入ってきており、また As₂S₃ を主成分とするものでは、すでに 200 W をこえるエネルギーの伝送に成功して、なお性能の向上に努めているところである。

(2)のセンサーとしてのファイバーというのは、現在のところはファラデー回転効果をもちいた磁場（電流）センサーである。当社ではすでに FR-5、あるいは FR-6 といったファラデー回転効果の大きなガラスを開発し、バルクな形ではいくつかのグループで試用されている。我々はこれをファイバーにして電力線の回りに巻きつけ、ファラデー回転角で電流を測定しようと考えている。

ポイントの一つは、たとえばファイバーが揺れたときに雑音が生じることをないように、歪みを与えられたときの屈折率変化（光弾性効果）を出来るだけ減らさねばならぬことである。現在、我々のファイバーでの屈折率変化は、使用予定波長でシリカの約 300 分の 1 程度になっているが、研究員がなお熱心に改善の努力をしている。

(3)の光増幅は、ご承知のように世界中が重大な関心を持って研究を進めているトピックスである。我々は 1.3 ミクロン帯での増幅にまず力を集中することとし、とりあえず当社の LHG-5 を用

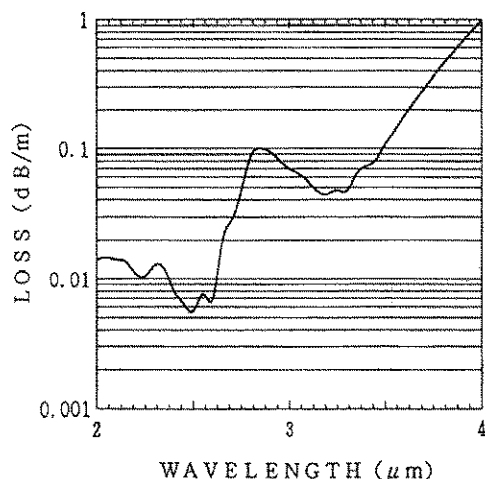


Fig. 7 HOYA フッ化物ガラスファイバーにおける損失の波長依存性⁹⁾。

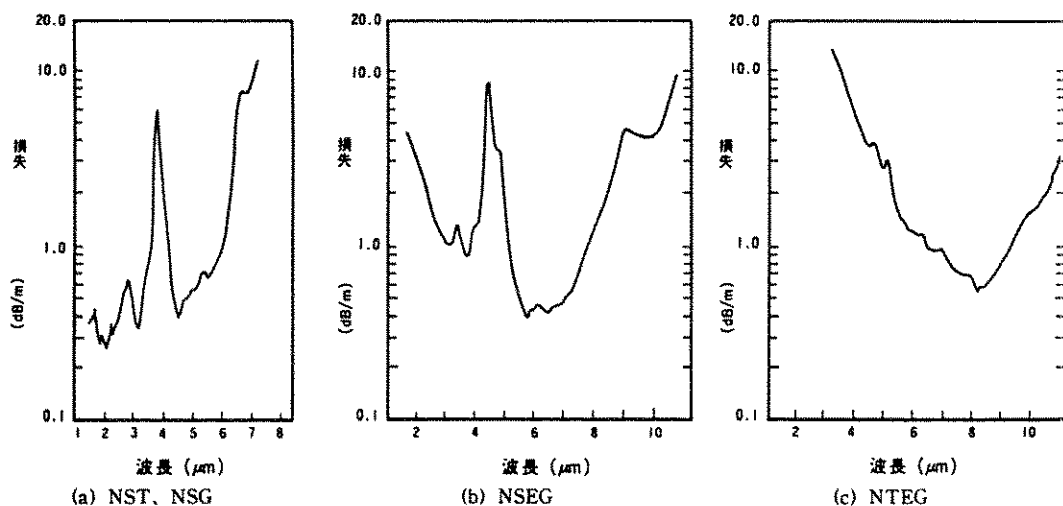


Fig. 8 カルコゲン系ガラスファイバーにおける損失の波長依存性。成分によって(a), (b), (c) 3種類のファイバーが開発されている(N. O. G. 株式会社カタログより)。NST, NSG 等の名称についてはカタログを参照されたい。

いた導波路での増幅に成功した(Fig. 9)⁹⁾。ファイバーでの開発も並行して進めており、近い将来の結果に大いに期待をかけている。増幅度を上げるためには、なおガラスの開発を主軸とする研究が必要である。

4. ガラス基板

これもガラスの形状に関わる話と考えて頂いても良い。ガラス板のもつ平坦度を利用して、これまでもいくつもの製品が生まれてきた。ここで話すのは、ガラスが磁気ディスクの基板として最近特に注目されつつあることについてである。

磁気ディスクに限らず、およそメモリーと呼ばれるものは、すべてビット密度をいかに高めるかが生命である。磁気メモリーの場合は、現在のビット密度は約 100 Mb/(インチ)² のレベルに達しており、いわゆるチャンピオンデーターとしてはたとえば IBM の発表した 1 Gb/(インチ)² という数字がある⁹⁾。そしてこのような成果は、ただ磁気材料が良くなっただけではなく、データーを読み取るヘッドが向上し、しかもヘッドの飛行高度がきわめて低くなっていることと切り離せない。この飛行高度はいま 1000 Å を切りつつあり、いずれ近い将来には擬接触状態でデーターの書き込

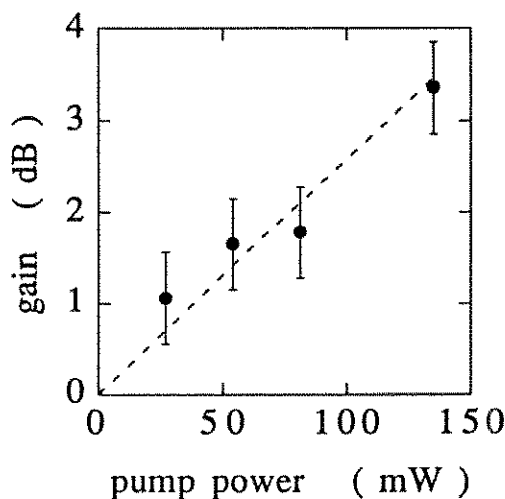


Fig. 9 LHG-5 ガラス (Nd³⁺ 含有) を用いた導波路タイプの光増幅器⁹⁾。

み・読み取りが行われるのではないかと議論がある。ここで重要なのがディスクの平坦度である事は疑いない。これからのハイエンドの磁気ディスクを支えるのはガラス基板である。

当社では、このビジネスのために、強度の点で充分な上にも充分な安全係数をもつガラス基板を開発した。今後の磁気メモリー業界の動きとその発展に注目していきたい。

5. おわりに

ニューガラスに期待するところは多いが、ここでは現在すでに研究に着手し、あるいはある程度の見通しが立っているものの一部について、そのごく概略を述べさせて頂いた。終わりに当たって、日頃様々な議論を通して私を刺激してくれるすべての皆さんにお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) たとえば, H. M. Gibbs, "Optical Bistability: Controlling Light with Light" (Academic Press, 1985)
- 2) 花村栄一, 応用物理 **59**, 325 (1990) A. I. Ekimov & A. A. Onushchenko, J. E. T. P. Lett. **34**, 345 (1981)
- 3) H. Shinojima, J. Yumoto, N. Uesugi, S. Omi and Y. Asahara, Appl. Phys. Lett. **55**, 1519 (1989) 平賀仁, 畑智恵美, 内田勝昭, 近江成明, 浅原慶之, 生嶋明, 時崎高志, 中村新男, 第 51 回応用物理学学会学術講演会, p. 1080 (1990)
- 4) ・シャープカットフィルターガラス材料 平賀仁, 畑智恵美, 内田勝昭, 近江成明, 浅原慶之, 生嶋明, 時崎高志, 中村新男, 第 38 回応用物理学関係連合講演予稿集, p. 1220 (1991)
・高濃度 CdSe 微粒子分散ガラス 平賀仁他, 上記文献 3) S. Omi, H. Hiraga, K. Uchida, C. Hata, Y. Asahara, A. J. Ikushima, T. Tokizaki and A. Nakamura, Proc. CLEO'91, Baltimore, p. 88 (1991)
- 5) 平賀仁他, 上記文献 2)
- 6) 畑智恵美, 平賀仁, 内田勝昭, 近江成明, 浅原慶之, 生嶋明, 時崎高志, 中村新男, 第 38 回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 1220 (1991)
- 7) K. Ito, K. Miura, I. Masuda, M. Iwakura & T. Yamashita: Proc. "7th Int'l Symp. on Halide Glasses" (Lorne, Australia 1991) = J. Non-Crystalline Solids, to be published.
- 8) H. Aoki, O. Maruyama and Y. Asahara,

IEEE Photon. Technol. Lett., **2**, 459 (1990)

H. Aoki, O. Maruyama and Y. Asahara, Electronics. Lett., **26**, 1910, (1990)

- 9) T. Yogi, C. Tsang, T. A. Nguyen, K. Ju, G. L. Gorman & G. Castillo, IEEE Trans. Magnetics **26**, 2271 (1990)

〔筆者紹介〕



生嶋 明 (いくしま あきら)
1956 年 東京大学理学部物理学科卒業, 同大学大学院数物系研究科博士課程 2 年より同大学物性研究所助手。
1965 年 大阪大学基礎工学部助教授
米国イリノイ大学客員助教授を経て,
1969 年 東京大学物性研究所助教授, 同教授を経て,
1987 年 HOYA (株)材料研究所長
現在 同研究所取締役所長

〔連絡先〕

〒196 東京都昭島市武蔵野 3-3-1
HOYA 株式会社 材料研究所
TEL 0425-46-2705

Abstract

A description is given on new glass research projects and intensions in Materials Research Laboratory of HOYA Corporation: Semiconductor-doped glasses are being studied intending ultra-fast optical switches and related devices, and recent experimental results agreeing and not agreeing with theories are shown. Fibers are also being developed for infrared applications, current sensors and light amplifiers. Finally, glass substrate for magnetic memory discs are explained.