

高非線形性，高速応答性を兼ね備えた CuCl 微粒子分散ガラス

旭硝子(株)中央研究所

黒 岩 裕

CuCl microcrystallite-doped glasses with large optical nonlinearity and high speed response

Yutaka Kuroiwa

Asahi Glass Co., Ltd., Research center

はじめに

透明マトリクス中に、ナノメートルサイズの半導体や金属の微粒子を分散させた材料では、光励起により生じる励起子やプラズモンなどの量子が、微粒子中に3次元的に閉じ込められる^{1)~4)}。その結果、量子効果により増大された、非常に大きな非線形光学効果を示すようになり^{5)~7)}、その効果を利用した光制御デバイスへの応用が期待されている。中でも、半導体微粒子の分散したガラスは古くから着色ガラスとして存在しており、1983年に米国 Hughes 研究所の R. K. Jain と R. C. Lind らにより、市販の光学フィルタガラスにおいて、非常に高い3次の非線形光学特性が観測されて以来⁸⁾、世界各国で精力的に研究開発が行われている。

本稿では、筆者らが研究を行ってきた半導体 CuCl 微粒子の分散したガラスの示す、非常に大きな非線形光学特性について紹介する。

CuCl 微粒子分散ガラスにおける励起子閉じ込め効果

半導体微粒子分散材料では半導体微粒子は、周辺の広いバンドギャップの誘電体材料に囲まれている。そのため、励起子のような深くて狭いポテンシャル内に閉じ込められると、量子効果により巨大な非線形性が発現するようになる。ここで、励起子の大きさに比べて微粒子が小さいときには、電子と正孔は独立に閉じ込められる。一方、励起子の大きさに比べて微粒子が大きい場合には、励起子自身が閉じ込められる量子効果を受ける（励起子閉じ込め効果）。CdS や CdSe などの半導体では、励起子の半径（ボア半径）は3~5 nm であり、通常、微粒子よりも大きくなる。そのため電子と正孔は、独立に微粒子中に閉じ込められるために、励起子閉じ込め状態は起こらない。しかし、CuCl の場合には、励起子のボア半径は0.68 nm と小さいため、ナノメートルサイズの超微粒子中では、励起子閉じ込め状態が実現され、非常に巨大な3次非線形光学特性を示すようになる^{2)~4)}。

〒221-8755 横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地
TEL 045-374-8767
FAX 045-374-8867
E-mail: kuro@agc.co.jp

CuCl 微粒子分散ガラスの作製

CuCl 微粒子分散ガラスの作製は、熔融析出法と呼ばれる次のような方法で行なった⁶⁾。まず、 Na_2CO_3 , B_2O_3 , SiO_2 を主成分とするガラス原料に、1 mol% 程度の CuCl 粉末を混合し、1300°C で 1 時間熔融後、プレスしてガラス化する。これを 400~700°C で数分~数時間熱処理を行うことによって、粒径が 1~20 nm の微結晶を成長させることができる。透過型電子顕

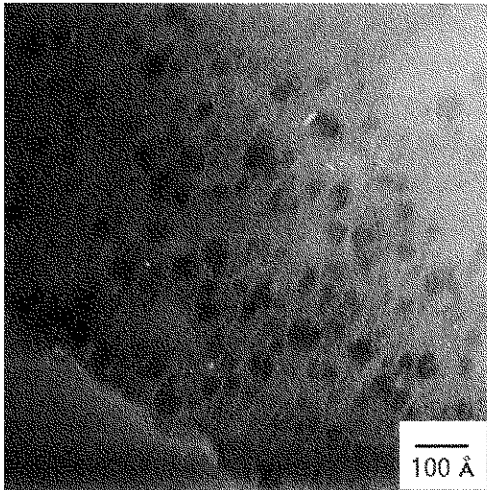


写真1 CuCl 微粒子分散ガラスの透過型電子顕微鏡写真⁶⁾。黒い斑点が CuCl の微粒子

微鏡観察の結果から、写真1に示すように、ほぼ球形の微粒子が析出していることがわかる⁶⁾。

熔融析出法以外の方法でも、CuCl 微粒子分散ガラスの作製は可能で、スパッタなどによる気相法、多孔質ガラスへの半導体原料の含浸による方法、イオン交換法などが知られている^{9),10)}。

CuCl 微粒子分散ガラスの非線形光学特性

図1は、熔融析出法により作製した、粒径約 8 nm の CuCl 微粒子分散ガラスについて、非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の波長依存性を、縮退四光波混合法と呼ばれる方法にて測定したものである⁶⁾。測定波長は起子吸収波長付近にて、77 K にて行なった。384 nm 付近に見られる吸収は励起子によるもので、 $\chi^{(3)}$ はこの吸収に共鳴して2桁以上も大きく変化を見せている。この振る舞いは、閉じ込め効果を受けた励起子に共鳴して、 $\chi^{(3)}$ の絶対値が増大したことを示している。 $\chi^{(3)}$ の最大値は 10^{-6} esu 以上を示し、このときの吸収係数は 300 cm^{-1} 程度である。

図2は、異なる粒径の CuCl 微粒子について、 $\chi^{(3)}$ の最大値を 77 K にて測定した結果を示したものである⁶⁾。粒径が大きくなるにつれて $\chi^{(3)}$ は増大していき、粒径が 8 nm で最大を

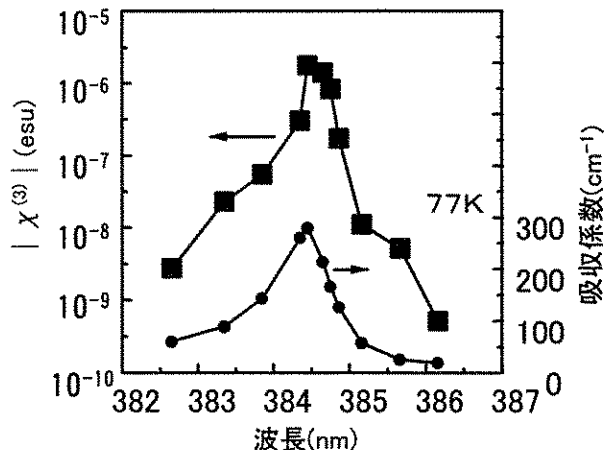
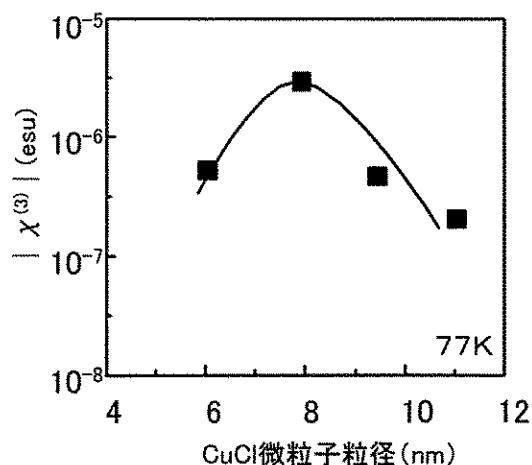


図1 CuCl 微粒子分散ガラスの $\chi^{(3)}$, 吸収係数の波長依存性⁶⁾

図2 $\chi^{(3)}$ の粒径依存性⁶⁾

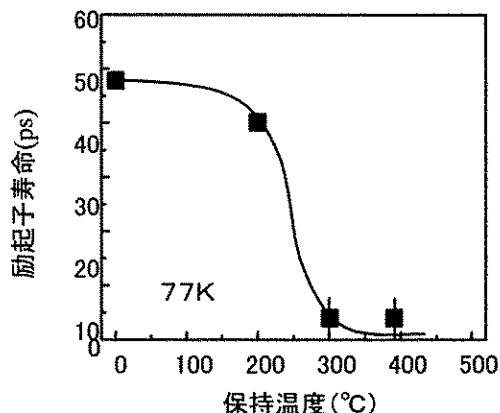
示すのがわかる。この理由としては、次のように考えられている^{2),7)}。粒径が小さいときには、 $\chi^{(3)}$ の値は一微粒子当たり存在する励起子の数に比例する。その結果、粒径の増加とともに、励起子数が微粒子体積に比例して増加し、 $\chi^{(3)}$ の値も増大する。一方で、粒径が8 nmを越えると、粒径の増加により閉じ込めエネルギーが減少し、閉じ込め状態が熱的影響を受けやすくなる。その結果、非線形性の増大効果が弱まり、 $\chi^{(3)}$ の値が減少する。

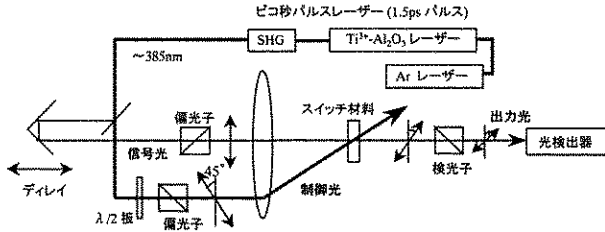
CuCl 微粒子分散ガラスにおいては、巨大な非線形性の起源は励起子であるため、光励起により生成した励起子の寿命を測定することによって、非線形性の応答時間を間接的に評価することが可能である。このようにして測定した励起子の寿命は、粒径8 nmのガラスで約50 psであった¹¹⁾。一方、バルクのCuClにおける励起子の寿命は、およそナノ秒オーダーであるため、微粒子化することによって、寿命が数桁も短くなっていることになる。その理由については、微粒子内に閉じ込められた励起子が、微粒子内でコヒーレントな巨大分極を形成し、そのような分極状態から一気に発光して消滅するためと考えられている（超放射と呼ばれる）^{12)~14)}。しかしながら、応答時間の目標を、電子デバイスより高速である1 p以下を目指す

とすると、さらなる応答特性の向上が必要となる。

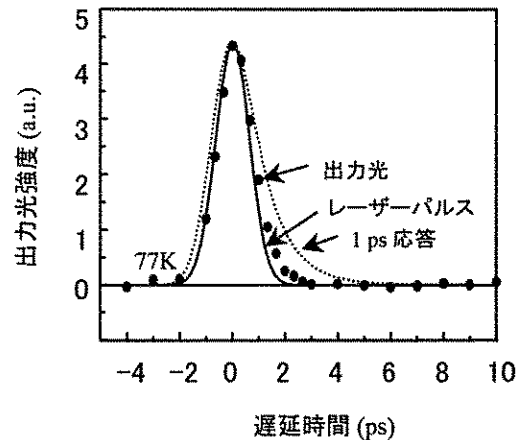
CuCl 微粒子分散ガラスの応答性向上

CuCl 微粒子分散ガラスの場合、応答性を向上させるには、励起子の消滅を早めればよい。その一つの方法として、微粒子中またはその周辺に、欠陥や不純物などの準位を作成することにより、非輻射過程を利用して励起子を高速に消滅させる方法が考えられる。いわばバイパスである。バイパスを引くためには何らかの方法で、微粒子の構造を制御しなければならない。そのための方法としては、高強度の光照射による微粒子の電子的構造の改質、不純物添加、熱処理方法による結晶構造の改質が考えられる。CuCl 微粒子分散ガラスにおいて、これらの方法により励起子の緩和構造の改質を検討したところ、いずれの方法においても、励起子の寿命の短縮化が確かめられた^{11),15)}。一例として、CuCl 微粒子分散ガラスを、ある保持温度まで加熱した後、液体窒素温度まで急冷するという処理を施した結果を図3に示す。300°C以上からの急冷により、励起子の寿命が、装置の測定限界である4 ps以下にまで1桁以上短縮するのが見られた¹¹⁾。そのときの非線形感受率の

図3 急冷時の保持温度と励起子の寿命との関係¹¹⁾

図4 光カースイッチ配置での全光スイッチング実験レイアウト¹⁸⁾

値の減少は、1/2 程度であった。したがって、非線形性を大きく損ねることなく、高速応答性が向上されたことになる¹¹⁾。この原因については詳しくはわかってはいないが、励起子の寿命が急激に変化する保持温度が、CuCl 微粒子の融点にほぼ対応している¹⁶⁾ことを考えると、急冷処理によって、CuCl 微粒子の結晶構造が、融点付近のアモルファス的な構造のまま凍結されたことが大きく影響していると考えられる。このようにして、非線形光学特性と高速応答性を兼ね備えた材料を得ることができた。

図5 出力光強度の遅延時間依存性¹⁸⁾

超高速光スイッチング実験

応答特性を向上させた CuCl 微粒子分散ガラスについて、実際に全光スイッチとして使用したときのスイッチング特性の評価を行った。実験は光カースイッチと呼ばれる、偏光回転型光スイッチの配置にて行なった。光カースイッチ配置では、制御光によって、3 次非線形効果による非等方性を誘起することにより、信号光の偏光面を変化させてスイッチングを行う。非等方性は光カー効果や円偏光 2 色性などである¹⁷⁾。図4は、その実験配置を示したものである¹⁸⁾。直線偏光の制御光と、それに比べて十分に弱い直線偏光の信号光を、それぞれの偏光面を 45°の角度を持たせて、スイッチ材料に入射する。信号光に対して、偏光子と検光子が、材料を挟んでクロスニコルの状態に配置される。これにより信号光は、制御光のない状態で消光している。ここで、制御光が入射する

と、材料中に非等方性が誘起される。その結果、信号光の偏光面の変化が引き起こされ、信号光は検光子を透過できるようになる。このような実験配置により、信号光のオン・オフを、制御光のオン・オフによってコントロールできるような光スイッチを実現することができる。

このような光カースイッチ法により、急冷処理を施した厚さ 0.2 mm の CuCl 微粒子分散ガラスをスイッチング材料として、全光スイッチング実験を行なった。測定は、パルス時間幅 1.5 ps のレーザーを用いて、全光スイッチングにおける応答時間を 77 K にて測定した。制御光が材料に入射する時間に対して、信号光がスイッチ材料に入射する時間を遅延させて、出力光の遅延時間依存性をモニタした。その結果により、制御光により誘起された非等方性の残存時間がわかるので、光スイッチとしての応答時

間を評価することが可能である。図5は、出力光強度の遅延時間依存性を示したものである¹⁸⁾。図中の点が、スイッチングされた信号光の強度で、実線は測定に用いたレーザーパルスを示している。図中点線は、この実験において、1 ps の応答をするときに予想される出力光の時間応答を示す。このように、信号光は明らかに1 ps 以下の応答時間でスイッチングされており、制御光が材料に入射している時間と殆ど同じ時間内でスイッチングされていることがわかった。

おわりに

このように、高非線形性、低吸収、高速応答性をバランス良く備えた CuCl 微粒子分散ガラスを開発し、超高速光スイッチング動作を実証した。現状では、高非線形性を有する波長域が385 nm 付近の狭い波長範囲であり、1.3 μm や1.5 μm といった光通信波長域での使用は難しく、また、高非線形性を示す温度が77 K 付近である等の課題が残されている。一方では、光コンピューティングのような、スイッチング素子の小型化、高集積化が要求される分野では、CuCl 微粒子分散ガラスの持つ短波長動作、高非線形性は、逆にそのような素子の実現に有利な特性となりうるものである。今後はこの材料の持つ、高非線形性、低吸収、高速応答という、3つの特性を生かした光制御方法の提案が必要である。

謝 辞

本研究開発は、産業技術研究開発制度の一環として、当社が勸化学技術戦略推進機構を通じて、新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託を受けて実施したものである。

また、本研究を行うにあたり、研究指導いた

だいた名古屋大学理工科学総合研究センター・中村新男教授を初め、お世話になった方々に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) F. Hache, D. Ricard, C1 Flytzanis and U. Kreibig, Appl. Phys. A47 (1988) 347.
- 2) E. Hanamura, Phys. Rev. B37 (1988) 1273.
- 3) 萱沼洋輔, 固体物理 24 (1989) 551.
- 4) 伊藤 正, 固体物理 23 (1988) 39.
- 5) 浅原慶之, 近江成明, 生嶋 明, 固体物理 24 (1989) 883.
- 6) N. Sugimoto, T. Manabe and S. Ito, Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., 42 (1992) 1.
- 7) T. Tokizaki, T. Kataoka, A. Nakamura, N. Sugimoto and T. Manabe, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L782.
- 8) R. K. Jain and R. C. Lind, J. Opt. Soc. Am., 73 (1983) 647.
- 9) N. Sugimoto, Y. Kondo, T. Manabe and S. Ito, Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., 44 (1994) 1.
- 10) Y. Kondo, N. Sugimoto, T. Manabe, S. Ito, T. Tokizaki and A. Nakamura, Non-linear Opt. 13 (1995) 143.
- 11) Y. Kuroiwa, N. Sugimoto, Y. Kondo, T. Manabe, S. Ito and A. Nakamura, Opt. Commun. 投稿中.
- 12) 花村榮一, 応用物理 59 (1990) 325.
- 13) E. Hanamura, Phys. Rev. B38 (1988) 1228.
- 14) A. Nakamura, H. Yamada and T. Tokizaki, Phys. Rev. B40 (1989) 8585.
- 15) Y. Kondo, Y. Kuroiwa, N. Sugimoto, T. Manabe, S. Ito and A. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 投稿中.
- 16) A. Ekimov, Journal of Luminescence 70 (1996) 1.
- 17) M. D. Levenson, 非線形レーザー分光学 (オーム社) p 103.
- 18) Y. Kuroiwa, N. Sugimoto, Y. Kondo, T. Manabe, S. Ito and A. Nakamura, Opt. Lett. 投稿中.