

均質系ガラス材料における非線形光学特性

京都大学化学研究所

高橋 雅英・横尾 俊信

Optical nonlinearity in homogenous glasses

Masahide Takahashi, Toshinobu Yoko

Institute for Chemical Research, Kyoto University

1. はじめに

レーザーから放射される強力な光による電場は、媒質中の高次の非線形分極を誘起する。そのため、高強度の光波の入射は、媒質の線形光学効果（吸収、反射、散乱、回折、分散など）に加えて、非線形光学効果（多光子吸収、自己収束、自己位相変調、誘導ラマン過程、ブリュアン散乱など）を誘起する。レーザー光源の発明以来、非線形光学現象は基礎科学的見地から広く研究されており、特に、ここ二、三十年の光ファイバーや平面光導波路を用いた光集積回路の発展に大きく寄与している。

ガラス材料は線形光学材料分野では常に中心的な役割を果たしてきた。このことは、実験室の光学部品の大部分はガラス材料で構成されていることから明らかである。言うまでもなく、等方的かつ広い波長域にわたる優れた光透過特性に加えて、光学的特質を失うことなく、レンズなどのバルク製品から光導波路・光ファイバへと加工できる成形性の良さがガラス材料の光学部品としての有用性を決定づけていることは明らかである。これらの受動的応用に加え

て、光通信や光演算などの光波処理分野におけるアクティブなガラス材料としての有用性が高まっている。ガラス材料は一般に非線形光学結晶材料と比べて非線形性は小さい。しかし、ガラスは光導波構造を比較的容易に形成し、長い距離にわたって光を伝搬することができるために、光をコア部に閉じこめて高密度励起すること、相互作用長を長くとることが可能である。よって、バルク材料と比べて低い入射光強度でも非線形光学現象を誘起することができ、デバイス長の制御により相互作用長がコントロールできる。これらのことから、ガラス材料は非線形光学材料分野においても重要な役割を果たすと予想される。しかし、結晶・ガラス材料を含めても、実用可能な非線形性、導波路構造への加工性、耐久性を有する材料はこれまでのところ報告されていない。

ガラスにおける非線形光学特性は大きく二つのカテゴリーに分けることができる。ガラス自体が本来有する非線形光学効果を利用する場合（内因的效果）と、ガラス中に半導体微粒子、有機色素、希土類イオンなどの機能中心を分散し、ガラスは単なるホストとして用いる場合（外因的效果）がある。特殊な場合として、電場などの外部場によりガラス内部に変調構造を誘起し、二次の非線形を発現する手法も研究さ

れている¹⁾。内因的效果を用いる場合、ガラス組成とガラス構造が重要なパラメータとなるが、外因的效果の場合はガラス自体は非線形光学分子（イオン）のホストであり、ガラス自体の特性の重要度は幾分小さくなる。我々が非線形光学材料を設計する場合には、使用目的に応じてガラス組成、ドーパントを適切に選択し、望ましい非線形光学特性を有する材料を設計しなければならない。一般に、内因的效果による非線形性は、光学的吸収端以下の透明領域で用いる場合、非線形性は小さいが速い応答速度が期待できる。それに対し、外因的效果では大きな非線形性が得られるが応答速度は遅いとされている。

本稿では特集の趣旨を踏まえ、内因的效果に起因するガラス材料の非線形光学特性について概説する。

2. 非線形光学特性²⁾

強い入射光の電場により線形分極に加えて、電場の高次の項に比例する非線形分極が誘起される。これらの高次の分極は入射光の強い電場により、イオン、分子、錯体等の電子構造が歪められることにより発現するとされている。外部電場（ E ）により誘起される周波数（ ω ）の分極（ P ）は以下のように表される。

$$\begin{aligned} P(\omega) = & \chi^{(1)}(\omega)E(\omega) \\ & + \chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2) \\ & + \chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)E(\omega_1) \\ & \times E(\omega_2)E(\omega_3) + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $\chi^{(n)}$ は $(n+1)$ 次のテンソルで表される非線形光学感受率であり、媒質の電子的あるいはイオンの微視的構造（特に対称性）に依存する。一般にガラス材料のような等方的媒質中では、偶数次の項は中心対称性により消失するため、内因的に有する最低次の項は三次の非線形分極となり、多くの実験あるいは応用に関する報告がある。

三次の光学的非線形性

この項ではガラス材料の最低次の内因的非線形光学効果である三次光非線形性について簡単に述べる。全分極に対する三次の項の寄与は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha}^{(3)} = & \sum_{\beta\gamma\delta} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)}(-\hat{u}_4; \hat{u}_1, \hat{u}_2, \hat{u}_3)E_{\beta}(\hat{u}_1) \\ & \times E_{\gamma}(\hat{u}_2)E_{\delta}(\hat{u}_3) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega_4 = 0$ である。また、 $E_{\beta,\gamma,\delta}$ はそれぞれ独立な周波数と分極方向を有する3つの入射光による電場である。このように3つの独立した電場の項を含むことから、三次光非線形効果は数多くの過程が存在する。例えば、第三高調波発生（ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ ）、誘導ラマンあるいはブリュアン散乱（ $\chi^{(3)}(-\omega; \omega_2, -\omega_2, \omega_1)$ ）、縮退四波混合（ $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ）などの過程が様々な非線形分光的手段として利用されている。

入射光の光強度が強い場合、光と媒質が強く相互作用する非線形分極のために、屈折率変化あるいは吸収が誘起される。非線形光学感受率は複素数（ $\chi = \chi' + i\chi''$ ）であり、実部（ χ' ）は非線形屈折、虚部（ χ'' ）は正の場合は吸収、負の場合は放出にそれぞれ関連づけられる。屈折率（ n ）の光強度（ I [m²/W]）依存性はSI単位系では次のように表される。

$$n = n_0 + n_2 I \quad (3)$$

n_0 は線形屈折率、 n_2 は非線形屈折率である。このように十分強い光がガラス材料に入射すると、屈折率が入射光強度に依存するようになる。周波数 ω の光波がガラス材料に入射する場合、入射光が線形に偏光されているとすると、非線形屈折と $\chi^{(3)}$ の実部の関係は次のようになる。

$$n_2 = \frac{12\pi}{n_0} \text{Re } \chi_{1111}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \quad (4)$$

このような屈折率の光強度依存性には、いくつかの物理的な過程が寄与し、それぞれ応答速度が異なる。それらは簡単に述べると以下の通りである：（括弧内は応答速度）、電子励起

($10^{-14} \sim 10^{-16}$ s), 原子振動の励起 ($\sim 10^{-12}$ s), 電場により誘起されたひずみ ($10^{-7} \sim 10^{-9}$ s), 熱効果 ($\sim 10^{-1}$ s)³⁾。

次に, ガラス媒質に入射した光波の吸収について簡単に説明する。入射光の周波数領域に媒質の光吸収遷移が存在する場合, 媒質の電子遷移 (バンド間遷移, 欠陥やドーパントの光学遷移, 不純物による弱い吸収など) を励起する共鳴型の非線形性が発現する。共鳴型非線形性は, 光学的吸収端に近い周波数領域や半導体あるいは有機分子含有ガラスで特定の波長で観測される⁴⁾。共鳴型非線形性は大きい, 実遷移を伴うためにレーザ耐性が低いことと, 応答速度が実遷移の緩和時間に依存すること (ナノ秒からミリ秒領域) が問題となる。それに対し, 媒質の実遷移からはずれた周波数の光により発現する非線形性を非共鳴型という。非共鳴型では, 非線形性は上述の電子励起の効果によってのみ発現するために, ピコ秒以下の超高速応答が期待できるが, その非線形性は一般に小さい。

共鳴型の特殊な例は, $\chi^{(3)}$ の虚部に依存する二光子吸収である。二光子吸収が存在する場合, 媒質中を z 方向に伝搬する入射光の減衰は以下のように, 入射光強度に非線形的に依存する。

$$\frac{dI}{dz} = \alpha I - \beta I^2 \quad (5)$$

ここで α は線形吸収係数, β は二光子吸収係数である。非線形屈折と同様に, 二光子吸収係数は $\chi^{(3)}$ の虚部と以下の関係にある。

$$\beta = \frac{96\pi^2\omega}{n^2c^2} \text{Im} \chi_{iiii}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \quad (6)$$

三次非線形性の場合, 二光子吸収が励起されるが, 式(1)中の高次の項はより高次の多光子吸収を誘起することになる。

三次光非線形性を評価するためには, 非線形過程が複雑なために, それぞれの光学過程に対応した数多くの実験的手法がある。主なものは, 強度依存エリプソメトリ⁵⁾, 第三高調波

発生法⁶⁾, 三波・四波混合法^{7), 8)}, 時間分解干渉法⁹⁾, ビーム歪み解析法 (z -スキャン法)¹⁰⁾, 自己位相変調測定¹¹⁾などが報告されている。表1に, 上述の方法で測定された, いくつかのガラス材料における $\chi^{(3)}$ の値を示す¹²⁾。表中の下方には, 半導体微粒子分散ガラス, 有機色素分散ガラス等の外因的效果による非線形光学材料の値も同時に示している。これらの外因的非線形性を有するガラスは, 内因的非線形材料と比べて数桁大きな $\chi^{(3)}$ を有している。しかし, 外因的效果の場合は, 共鳴型の非線形性が多く, 実光遷移を利用するために, レーザ耐性が低いことが実用化の障害となる。また, 応答速度は実吸収の励起状態寿命に依存するために, 非共鳴型と比べて遅い。

3. 非線形光学特性の応用

非線形光学特性の応用には, 二つの方向がある。一つは, より非線形性の小さな材料が必要とされる場合である。例えば, 高強度ガラスレーザ用ロッドには非線形屈折の大きい材料を用いることはできない。ガウシアン形状のビームでは, ビーム中心の電場強度が強く自己収束効果が誘起され, 内部損傷を起こす原因となる¹³⁾。よって $\chi^{(3)}$ の小さなガラス材料が求められるが, 表1の中で最も $\chi^{(3)}$ の小さな BeF_2 ガラスは一般的な使用に向かない。シリカガラスは比較的小さな $\chi^{(3)}$ を持つが, 希土類の溶解度が低いなどの問題点もある。

もう一つの応用はより非線形屈折の大きな材料の利用である。全光スイッチング¹⁴⁾, 光双安定素子¹⁵⁾, 光ソリトン¹⁶⁾などは実用化が期待されている応用である。ここでは, 代表的な例として全光スイッチング (AOS) 素子について述べる。AOS 素子の一例を図1に示す。AOS 素子の詳細については Ref.14 を参照されたい。AOS 材料に求められる性能指標として, 高い非線形屈折, 高い破壊限界, 速い応答速度 (ピコ秒以下), 使用波長での低い吸収, 導波路

表1 いくつかのガラス材料の $\chi^{(3)}$

測定方法 [TRI: Time-resolved interferometry, TWM: Three wave mixing, DFWM: Degenerate four wave mixing, THG: Third harmonics generation, TBC: Two beam coupling]

Type of glass	$\chi^{(3)}$ (esu)	Method of measurement	Wavelength (μm)
Fluoride glasses			
BeF_2	7.8×10^{-16}	TRI	1.06
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-NaF-CaF}_2$	3.1×10^{-15}	TWM	1.06
Oxide glasses			
SiO_2	3.6×10^{-15}	TRI	1.06
PbO-SiO_2	0.8×10^{-13}	DFWM	1.06
$\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$	4.2×10^{-13}	DFWM	1.06
$\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-TeO}_2$	$3.4 - 8.0 \times 10^{-11}$	THG	1.9
$\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$	$1.6 - 1.9 \times 10^{-11}$	THG	1.9
Chalcogenide glasses			
As_2S_3	7.2×10^{-12}	THG	2.0
Ge-S	2.0×10^{-11}	THG	1.9
As-S-Ge	14.1×10^{-12}	THG	1.9
Semiconductor doped glasses			
CdSSe doped silicate	1×10^{-12}	THG	1.9
Corning CS 3-68	$\sim 1.3 \times 10^{-8}$	DFWM	0.53
Schott RG 695	$\sim 3 \times 10^{-9}$	DFWM	0.69
Organic dye doped glasses			
Fluorescein boric acid	1.4 (290K)	DFWM	0.458
Fluorescein boric acid	~ 11 (< 200K)	DFWM	0.458
Acridine orange fluorophosphate	0.39	TBC	0.514
Metal-doped glasses			
Au hydrosol	1.5×10^{-4}	DFWM	0.53
Ag hydrosol	0.24×10^{-4}	DFWM	0.40

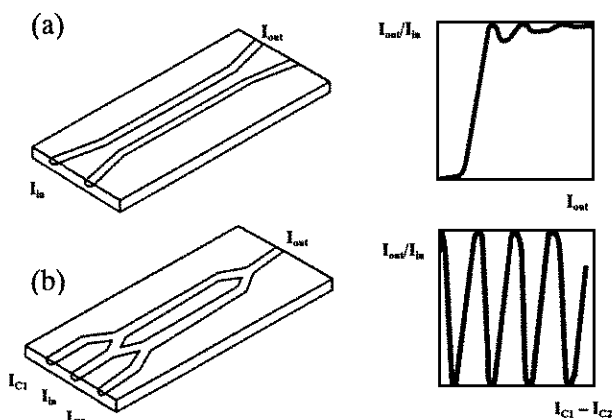


図1 全光スイッチ導波路の例：(a) 信号の強度により出力チャンネルを選択するタイプ，(b) Mach-Zender 干渉計型 (I_{C1} と I_{C2} のコントロール信号により出力を制御)

作製過程の容易さという特性があげられる¹⁷⁾。例えば、光集積回路で用いる平面導波路では、1 W のスイッチングパワーでは、作用長 1 cm に対して、 $n_2 > 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ ($\chi^{(3)}$ では 10^{-11}

esu 以上)，線形吸収係数 $\alpha < 0.2 \text{ cm}^{-1}$ が必要とされている¹⁸⁾。これはシリカガラスの約 10^4 倍の非線形性が必要となることを示している。表 1 から明らかなように、硫化物ガラス系で

あっても $\chi^{(3)}$ が 10^{-12} esu 程度であり、上述の性能指標を満たすガラス材料は実現されていない。応答速度、吸収係数の面からも、より大きな非線形屈折を有する内因的非線形材料（均質系ガラス）の実現が期待されている。

4. 大きな非線形光学特性を有するガラス材料の探索

我々はより大きな三次光非線形性を有するガラス材料の探索を行ってきた。ここでは最近の研究成果の一部を報告したい。非線形光学素子は、高い性能指数を有している場合、数 mm～数 cm オーダーの空間で用いることになる。このことはシリカガラス以外のいわゆるノンコンベンショナルガラスも材料のターゲットにはいることになり、材料探索の範囲はほぼ無制限となる。

三次の非線形性の尺度として、Miller の経験則がある¹⁹⁾。それによれば、非共鳴領域では、 $\chi^{(3)}$ は線形屈折率（すなわち $\chi^{(1)}$ ）に比例するとされている。また、電子分極率の大きなイオンを含有する系は大きな非線形性を示すという報告がなされている²⁰⁾。これらの経験則に基づき、高い屈折率と大きな電子分極率を有する重金属酸化物ガラスを中心に材料探索が行われている。最も大きな非線形性を示す重金属酸化物ガラスの一つであるテルライトガラス系では、 $\chi^{(3)}$ が 10^{-12} esu オーダーである。テルライトガラス系の非線形性については、Ref.21 に詳しい。鉛含有系では、 10^{-13} esu オーダーの非線形性が報告されている²²⁾。Dimitrov らは鉛含有ガラスにおいて、鉛含有量と非線形性との間に相関を報告している²³⁾。しかし、カチオン組成の制御だけでは、 $\chi^{(3)} > 10^{-11}$ esu レベルの材料は実現していない。

図2はいくつかのガラス系における PbO 含有量と $\chi^{(3)}$ の関係を示している。 $\chi^{(3)}$ は 1900 nm の入射光を用いて、第三高調波発生 (THG) 法で測定した。いずれの系においても

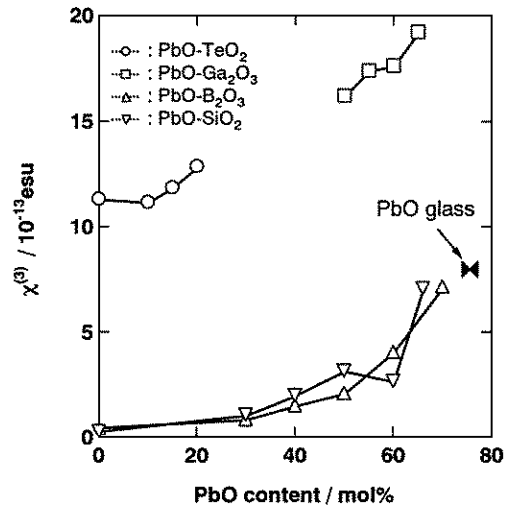


図2 各種鉛含有ガラスの三次非線形光学定数 $\chi^{(3)}$

PbO 含有量の増大に伴い、 $\chi^{(3)}$ が増大している。これらのうち、鉛シリケートガラスは、 $\chi^{(3)}$ はいくつかのガラス系より小さいものの、酸素をハロゲンと高濃度で置換することが可能であることから、電子分極の大きなハロゲンイオンを多量に含有することができる。すなわち、分極能率の大きなハロゲンを導入することにより、媒質の屈折率、分極率をより積極的に制御でき、非線形性の増大が期待できる。さらに、混合アニオン系を用いることは、より大きな非線形性を有するガラス材料設計を可能するだけでなく、より広範囲に渡る組成変化と非線形光学特性のマッピングにより、非線形性の起源に関する基礎科学的な知見を得ることが期待できる。

図3に、THG法により求めた酸化ハロゲン化鉛シリケートガラスの $\chi^{(3)}$ のハロゲン化鉛含有量依存性を示す。測定に供したガラスは、PbO と PbX_2 (X: ハロゲン) の混合物をシリカ坩堝中で熔融し、急冷することにより得た。シリカ坩堝から溶出した Si 含有量は ICP 分析の結果、カチオン分率で約 10% 程度であった。以降、ガラス組成を表記する際には、仕込み組成で、 $\text{PbX}_2\text{-PbO}$ と表記する。重ハロゲン系は

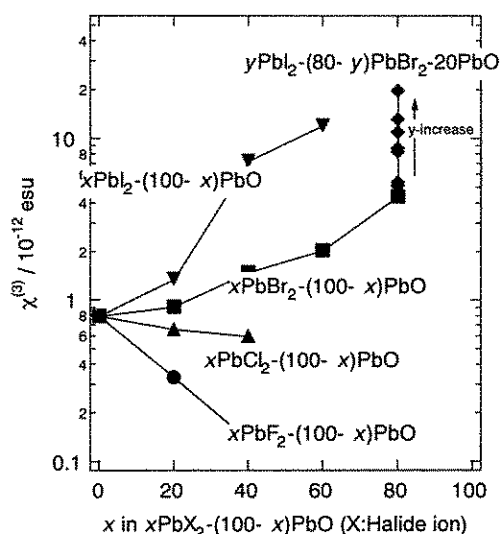


図3 非線形光学定数 $\chi^{(3)}$ のハロゲン化鉛含有量依存性

ど、また $\text{PbBr}_2\text{-PbO}$ 系、 $\text{PbI}_2\text{-PbO}$ 系ではハロゲン含有量が増大するほど $\chi^{(3)}$ が増大している。 $\text{PbBr}_2\text{-PbI}_2\text{-PbO}$ 系は $80\text{PbBr}_2\text{-}20\text{PbO}$ 組成の PbBr_2 を PbI_2 で順次置換した場合の $\chi^{(3)}$ の変化を示す。 $\text{PbI}_2\text{-PbO}$ 系および $\text{PbBr}_2\text{-PbI}_2\text{-PbO}$ 系では $\chi^{(3)}$ が 10^{-11} esu オーダーの大きな値を示している。この値は前節で述べた応用に用いることが可能なレベルである。

図4に、 $\chi^{(3)}$ の(a)線形屈折率依存性、(b)単位体積あたりの分子屈折率依存性を示す。 $\chi^{(3)}$ と線形屈折率および分子屈折率の間に相関が観測され、上述した経験則に基づいて、アニオン置換により線形屈折率、分子屈折率が増大し、 $\chi^{(3)}$ が増大していることが示唆される。特に大きな非線形性を有する $\text{PbI}_2\text{-PbO}$ 系および $\text{PbBr}_2\text{-PbI}_2\text{-PbO}$ 系では、 $\chi^{(3)}$ の線形屈折率依存性、単位体積あたりの分子屈折率依存性が異なる。このことは、ガラス構成イオンに依存した微視的な構造（化学結合性、立体配置など）がガラスの非線形性を支配していることを示している。バンドギャップモデル²⁴⁾による解釈では、 $\text{PbI}_2\text{-PbO}$ 系における $\chi^{(3)}$ の大きな増大は、共鳴型非線形性の寄与が増大しているため

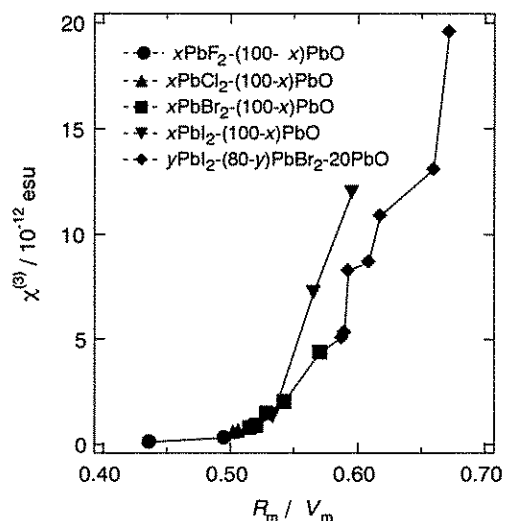
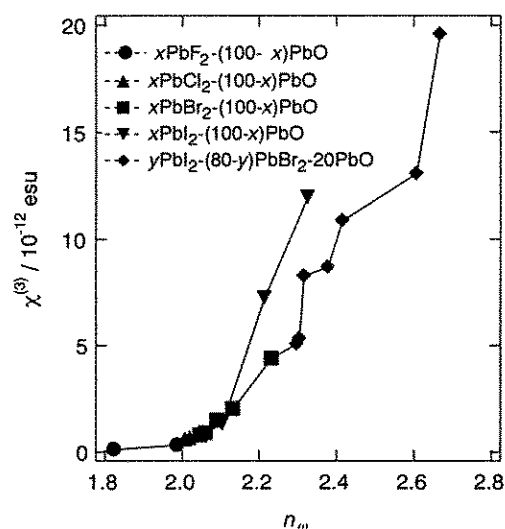


図4 非線形光学定数 $\chi^{(3)}$ の(a)線形屈折率依存性、(b)単位体積あたりの分子屈折率依存性

であると考えられる。それに対して、 $\text{PbBr}_2\text{-PbI}_2\text{-PbO}$ 系は、最大で約 2×10^{-11} esu の $\chi^{(3)}$ を示したが、顕著な共鳴型非線形性の寄与は観測されなかった。 $\text{PbBr}_2\text{-PbI}_2\text{-PbO}$ 系の場合、アニオン混合効果による HOMO の状態密度の変化に伴う屈折率変化が、大きな非線形性の原因と考えられる。これらのことは、微視的視点に基づいた材料設計により、より大きな非線形

性を有するガラス組成が開発できる可能性を示唆している。

5. ま と め

ガラス材料の内因的非線形性および最近の研究成果の一部について概説した。特に、高い非線形光学特性を有し、超高速の応答性を利用する応用分野は、理論的背景が確立し、実用的なガラス材料の実現を待つばかりという状況である。一つのブレークスルーを契機に大いに研究開発が活性化することが期待できる。我々が見いだした、 $\text{PbBr}_2\text{-PbI}_2\text{-PbO}$ 系ガラスは有力な候補材料であろう。しかし、環境問題等を考えた場合、より安全な組成の開発が必要である。今後、加成的な組成開発だけではなく、量子化学計算などに基づいた物性設計による材料開発が強く求められる。

参 考 文 献

- 1) 藤原 巧, 高橋雅英, 生嶋 明, 「光ファイバ・グレーティング —ガラス材料の光誘起屈折率変化と光非線形性—」分光研究, 1996 年 45 巻 292 ページ.
- 2) 非線形光学に関する解説は以下の教科書に詳しい. A. Yariv, "Quantum Electronics", John Wiley & Sons, New York; Y. R. Shen, "The Principles of Nonlinear optics", John Wiley & Sons, New York; M. D. Levenson and S. S. Kano, "Introduction to Nonlinear Spectroscopy", Academic Press, San Diego. (1988).
- 3) E. M. Vogel, M. J. Weber, and D. M. Krol, Phys. Chem. Glasses, 32, 231 (1991).
- 4) A. M. Glass, Science, 235, 1003 (1987).
- 5) A. Owyong, IEEE J. Quant. Electron, OE-9, 1064 (1973).
- 6) R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage, Phys. Rev. Lett. 14, 681 (1965).
- 7) P. D. Maker and R. W. Terhune, phys. Rev. A 801, 137 (1965).
- 8) S. R. Friberg and P. W. Smith, IEEE J. Quant. Electron, OE-23, 2089 (1987).
- 9) M. J. Weber, D. Milam, and W. L. Smith, Opt. Eng. 17, 463 (1987).
- 10) M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. van Stryland, Opt. Lett. 14, 955 (1989).
- 11) R. H. Stolen and C. Lin, Phys. Rev. A 17, 1448 (1978).
- 12) Ref.3 中, Table.2 より抜粋. 我々のデータを追加.
- 13) E. S. Bliss, D. R. Speck, J. F. Holzrichter, J. H. Erkkila, and A. J. Glass, Appl. Phys. Lett. 25, 448 (1974).
- 14) G. I. Stegeman and E. M. Wright, Opt. Quantum. Electron, 22, 95 (1990); G. I. Stegeman and R. H. Stolen, J. opt. Soc. Am. B 6, 652 (1989).
- 15) A. Uhrig, D. oberhauser, C. Dornfeld, C. Klingshirn, and N. Heurogh, Proc SPIE, 1127, 101 (1989).
- 16) L. F. Mollenauer, M. J. Neubelt, S. G. Evangelides, J. P. Gordon, J. R. Simpson, and L. G. Cohen, Opt. Lett. 15, 1203 (1984).
- 17) G. I. Stegman, E. M. Wright, N. Finlayson, R. Zanori, C. T. Seaton, L. Thylen, S. Wabnitz, S. Trillo, and Y. Silberberg, J. Lightwave Technol. 6, 953 (1988).
- 18) V. Mizrahi, K. W. DeLong, G. I. Stegeman, M. A. Saifi, and M. J. Andrejco, Opt. Lett. 14, 1140 (1989).
- 19) R. C. Miller, Appl. Phys. Lett., 5, 17 (1964).
- 20) R. Adair, L. L. Chase, and S. A. Pyne, J. Opt. Soc. Am. B, 4, 875 (1987).
- 21) S. H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka, J. Am. Ceram. Soc., 76, 2486 (1994); S. H. Kim and T. Yoko, J. Am. Ceram. Soc., 78, 1061 (1995).
- 22) 例えば, W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp., J. Am. Ceram. Soc., 75, 2315 (1992).
- 23) V. Dimitrov, S. H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka, J. Ceram. Soc. Jpn, 101, 59 (1993).
- 24) T. Hashimoto and T. Yoko, Appl. Opt. 34, 2941 (1995).