資 料

有機非線形光学材料†

東京農工大学 宮 田 清 蔵*

1. はじめに

非線形光学効果は1960年にレーザが発明されてから見出された新現象である。この効果は材料中の電子と強い光電場との相互作用によって発現する。一口に非線形光学効果といっても相互作用によって2次及び3次効果に分類される。2次効果は入射光の波長を1/2に変換する Second Harmonic Generation (SHG) 及び印加電圧に応じて屈折率が変化するポッケルス効果を示す。3次効果は入射光の波長を1/3に変換する Third Harmonic Generation (THG) 及び光強度に応じて屈折率が変化するカー効果などを示す。これらの効果を用いると半導体レーザの可視化、レーザプリンタ光源、コンパクトディスクやビデオディスクの高密度化、高速波光変調及びスイッチング、更には位相共役鏡などの機能を有しており、いろいろな応用が考えられている。これらの応用は21世紀に到来する光産業を支える中核的な働きをすると考えられ、電気、情報、化学企業などが精力的に研究・開発を行っている。本稿ではこのような現状を踏まえてその基礎及び最近の研究開発動向について述べる。

2. 非線形光学の原理

光電場 E によって発現する分極を P とするとき P は一般に次式のように展開形式で表現される。

$$P_i = \chi^{(1)}_{ij} E_j + \chi^{(2)}_{ijk} E_j \cdot E_k + \chi^{(3)}_{ijkl} E_j \cdot E_k \cdot E_l + \dots \quad (1)$$

ここで $\chi^{(n)}$ は $(n+1)$ 次のテンソル量となる。(1)式は第2及び第3項が存在するので分極 P と光電場 E は直線関係とはならない。従って非線形な関係となる。これが非線形光学効果の由来である。2次及び3次効果はそれぞれ $\chi^{(2)}$ 及び $\chi^{(3)}$ から発現する。LiNbO₃, KTP などの無機材料の p_i は(1)式の巨視的な関係で示される。しかし、有機材料は分子から構成されているので分子にどのように光電場が印加され、それが巨視的な(1)式とどのような関連があるかを明らかにしなければならない。巨視的光電場 E によって分子中に引き起こされる分極 p_i は次式によって表される。

$$p_i = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (2)$$

巨視的量である $\chi^{(2)}$ と β 及び $\chi^{(3)}$ と γ との関係は次式で示される。

$$\chi^{(2)}_{ijk} = N f^\omega f^\omega f^{2\omega} \beta_{ijk} \quad (3)$$

$$\chi^{(3)}_{ijkl} = N f^\omega f^\omega f^\omega f^{3\omega} \gamma_{ijkl} \quad (4)$$

ここで N は単位体積中の分子数、 f^ω はローレンツの極所場因子で周波数 ω における屈折率 $n(\omega)$ によって次式で示される。

$$f^\omega = \frac{n(\omega)^2 + 2}{3} \quad (5)$$

以上のような理論式から大きな $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ を材料が示すためには、まず β 及び γ が大きくなってはならない。大きな N のためには分子の大きさがあまり大きくない方がよい。また(5)式から屈折率が大きい方が良いなどの要因が挙げられる。

β に関しては分子構造との関連が既によく解析されており、分子構造を考えれば β の大きさがどの位になるかコンピュータで計算することができる。一方 γ に関してはポリジアセチレンが比較的大きな値を示すが、分子構造との関係に関してはまだ十分な解析が行われていない。従って研究者それぞれ独自に有機分子を合成した後、巨視的量 $\chi^{(3)}$ を測定し、(4)式を用いて γ を計算している状態である。2次効果の場合は分子設計だけでなく分子集合状態まで設計する必要がある。すなわち分子1個としては大きな β を有していても分子集合体の構造が中心対称を有していると巨視的な $\chi^{(2)}$ は0となる。従ってこのような場合2次効果は発現しない。このように2次非線形光学材料の開発には分子構造と共に分子集合状態の構造の両方を制御することが必要であり、研究としての面白味もこの点にある。

分子の集合状態の制御法としてはいくつかの手法が報告されているがどの方法にも一長一短があり、これといった方法はまだ確立されていない。表1に今まで経験的に非中心対称構造を形成し易い化学構造又は物理的プロセスによる非中心対称構造構築法を示す。

近い将来の応用を考えるとまず2次材料が先に我々の生活に寄与すると考えられる。3次材料は21世紀も中頃まで待たねばならないと言われている。それ故以降は2次材料に関して述べる。

3. なぜ有機材料か

無機材料における2次の非線形性は光電場によって生じる格子振動と電子変位がカップリングして発現する。一方有機物質の場合は主として共役分子中電子の変位による

† Organic Nonlinear Optical Materials

* 東京農工大学 工学部教授 Seizo Miyata

表1 非中心対称構造の構築法

●化学構造による制御	例
1. 立体障害をもつ置換基の導入	MNA
2. 双極子モーメントの制御	POM
3. キラリティーの導入	MAP, MBA-NP
4. 水素結合の導入	NPP, UREA
5. 分子塩	メロシアン：CH ₃ SO ₄ ⁻
6. Λ タイプコンフォメーション	NMDA
●LB膜法による制御	
1. 単分子膜	長鎖ニトロアゾベンゼン
2. 交互累積	ODAB：アラキジン酸
3. ポリマー・色素系のZ累積	
4. 側鎖型ポリマーのZ累積	
5. 面内配向累積	DOCANP
●ホストゲスト法による制御	
1. 電界・磁界による配向制御	
無定形高分子・色素系	PMMA (PS): DANS
液晶性高分子・色素系	サーモトロピック液晶：DANS
強誘電性高分子・色素系	P (VDF-TrFE)：アゾ色素
高分子側鎖導入系	PSの色素置換
2. 自発的非中心対称構造	
極性高分子・色素系	PCL: p-NA
共晶けあ	p-NA: p-NA誘導体
包接化合物系	β -シクロデキストリン：p-NA

ものである。例えばA $\sim\sim\sim$ Dのようにオリゴアセチレンの両端にNO₂のようなアクセプタ(A)とNH₂のようなドナー(D)を導入した物質に電界を印加すると大きな非線形分極が生じる。これは先に述べたようにオリゴアセチレン中の π 電子が光電場に応答して共役二重結合に沿って大きく変位するからである。このような分子が同一方向に並ぶと β 値がそれぞれ加算されて大きな $\chi^{(2)}$ となるのである。しかしA $\sim\sim\sim$ Dの方向がそれぞれ逆方向、つまり異なる分子のAとDが対になるように配列すると、分子集合体の双極子モーメントは0となり2次の非線形光学効果は0となる。

入射光及び2次光強度をそれぞれ P_w 及び P_{2w} とすると2次光強度は次式で示される。

$$P_{2w} = \{512\pi^2 d^2 I^2 P_w^2 / (n_{2w} n_w^2 \lambda^2 c)\} \cdot (\sin \Delta k l / 2) / (\Delta k l / 2) \quad (6)$$

ここで l は導波長、 d は2次非線形光学定数で感受率 $\chi^{(2)}$ との関係は次の通りである。 $2d = \chi^{(2)}$ である。 λ は波長、 c は光速、 $\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$ 、 k は波数ベクトル。 $\Delta k = 0$ の時すなわち入射光と2次光との位相差が0の場合

$(\sin \Delta k l / 2) / (\Delta k l / 2)$ は1となる。このような状態では P_{2w} は d 、1、 P_w 、それぞれの2乗によって出力パワーが大きくなる。入射光及び導波長が一定の場合出力光は d^2/n^3 に依存する。この値は材料によって変化する。これを性能指数と呼ぶ。

有機材料の特徴はこの性能指数が無機材料より桁違いに大きいことである。すなわち d が大きくて n が小さいからである。また分子設計に多様性があり、新しい概念による分子構造によって思いがけない程大きな非線形性が期待される。特に高分子の場合は溶液からのスピンコーティング法などが使えるので極めて加工性が容易である。また発現機構が π 電子に由来するので、格子振動が誘起され難い。従って光照射によって生じる熱発生が少なくなるので耐光損傷が極めて大きい。実際に数+GWのNd-YAGレーザの入力光にも十分耐える有機物質が合成されている。一方水晶などは数百MWのNd-YAGレーザで破壊が起こる。

一方弱点は光純度がまだ低い。長波長域では赤外振動、短波長では π 電子遷移の影響を受けるために透明領域が狭いなどである。しかし、材料を選べば可視域で十分透明な材料を合成することができる。

4. 低分子材料

表2に今まで報告された主な低分子系有機物質の分子構造、略称、カットオフ波長(紫外可視吸収スペクトルの呼称)、2次非線形光学定数が示されている。これらの物質の吸収端と d 定数の値をプロットしたのが図1である。ここには無機材料のLiNbO₃、KTPも示した。有機材料の中には無機材料中で最も大きな値を示すLiNbO₃より2桁大きな値を示す有機材料がある一方吸収端が長波長側に移動している。現状における大きな話題はブルーの光を吸収しない400nm以下の吸収端を有し、LiNbO₃より大きな d 定数を有する物質の探索である。大きな β を持ちかつ吸収端が短波長の物質の分子設計指針として(1)スチルベンタイプ分子に代えて、ジフェニルアセチレンタイプにする。すなわち共役系中に2重結合ではなく3重結合を導入す

図1 主な有機材料の d 定数とCut-off波長

表2 主な有機材料の化学構造とd定数及びCut-off波長

Crystal	Structure	Cut-off (nm)	d_{ij} (pm/V)
MNA		500	$d_{11}=251$
MAP		550	$d_{21}=16.7$ $d_{22}=18.4$
POM		420	$d_{14}=9.4$
DAN		500	$d_{eff}=27$
DIVA		420	$d_{eff}=20$
NPP		570	$d_{21}=82.6$ $d_{eff}=102$
COANP		480	$d_{22}=32.7$ $d_{33}=137$
MNBA		505	$d_{11}=454$
MMONS		550	$d_{33}=184$ $d_{24}=71$
MBANP		450	$d_{22}=63$
TC-28		430	$d_{eff}=7.1$
DNBB		500	$d_{11}=83$ $d_{31}=126$
DMNP		450	$d_{32}=90$ $d_{33}=29$
MNP		460	$d_{33}=85$
MMNA		450	$d_{14}=12$ $d_{eff}=10$
PCNB		430	$d_{15}=21$ $d_{33}=50$
ECNB		430	$d_{22}=25$
ECPMDA		355	$d_{31}=11$ $d_{33}=4.7$
p-NMDA		510	$d_{31}=19$ $d_{33}=4.3$
MNPMDA		530	$d_{22}=8.9$ $d_{23}=11.5$

る。(2)アクセプターとしてトリシアノビニル基の導入。この原子団は NO_2 に匹敵する電子吸引性基であるが、吸引端波長は相対的に短くなる。(3)ベンゼン環の代わりにピリジン環やピロール環、チオフェン環などのヘテロ環を導入する。(4)弱いドナーやアクセプタ基を導入すると β が小さくなるが結晶中の分子配置を工夫して巨視的な値 $\chi^{(2)}$ を大き

くする。などの分子設計が行われている。

5. 高分子材料

低分子物質は合成した後、大きな単結晶化を行い、更にこれらを適当な方向に切り出したのち、初めて光学用試料とすることができる。従って大きな単結晶になるか、単結晶を任意の方向に切れるか、表面を研磨できるか、などの問題がある。これらの問題を解決するのはなかなか難しい。従がって作製した素子は光散乱などを起すので、理論的な値より実験値はかなり低くなる傾向がある。

そこで(1)高分子混合系、高分子中に低分子を物質を混合する、(2)高分子側鎖系、高分子の側鎖中に大きな β を有する原子団を導入する、(3)高分子架橋系、 β の大きな分子をお互いに架橋させて高分子を合成する方法などの方法による高分子2次材料の探索が精力的に行われるようになった。いずれの方法においても合成しただけでは非中心対称構造を有していないので2次効果を示さない。非中心対称構造の付与法は次のようにして行う。高分子を分子運動が活発化するガラス転移温度以上に昇温し直流高電界を印加して、双極子を配向させ、次に常温まで降温した後電界を取り去り非中心対称構造を付与する。このような処理をポーリングと呼ぶ。

高分子系の2次非線形光学材料研究の初期段階では高分子混合系が探索された。しかし配向された低分子が時間と共に脱配向して徐々に非線形性を失ってゆく。そこで(2)の側鎖系に研究が移って行った。その結果混合系より大幅に緩和時間を向上させることができた。しかし1年位のスケールではやはり緩和が問題となる。次に提案されたのが(3)架橋系である。この系では緩和は殆どしない。しかし架橋を試料全体均一にすることが困難である。架橋の不均一性は屈折率の変化を招来し、その結果光が散乱される。この系も実用化には難しいことが明らかとなった。最近では再び混合系に戻りつつある。但しマトリックス材料としてDuPont社がエンジニアリングプラスチックとして開発したウルテムのような高いガラス転移温度を有する材料が使われている。また高分子中に混入する低分子材料の分子量を大きくして、常温における分子運動性を押さえている。このような系では透明で安定性の高い2次非線形材料となることが報告され注目を集めている。

6. 非線形光学材料の応用

6.1 波長変換素子

2次非線形光学材料の最大の応用は、赤外領域のレーザを短波長化して可視化することである。特に出力光は弱いコンパクトな半導体レーザの可視化が可能になると様々な応用が考えられる。

実際に効率よく波長変換を行うためには素子中を伝播する入射光と発生した2次光の伝播速度が一致することすなわち位相整合が必要になる。位相整合方法はバルク結晶、薄膜など材料の形態によって異なる。以下に位相整合方法

に関して述べる。

6.1.1 バルク位相整合

物質中を波長の異なる光が伝播する時、一般に伝播速度は異なる。これは屈折率の波長分散による。通常波長が短くなると屈折率は大きくなる。従って非線形光学媒質に入射された光によってある点で発生した2次光と入射光が進んで次の場所で発生した2次光の位相は異なる。それ故お互いに干渉し合うことによって強い2次光は得られない。この問題を解決するためには結晶の複屈折を使わなければならない。すなわち図2のように結晶に複屈折が存在する

図2 負の一軸性結晶の位相整合
臨界位相整合

と周波数 ω の正常光の屈折率と 2ω の異常光の屈折率が同じ値の場所が存在する。従ってこの点から入射すれば、入射光と2次光の位相が揃って結晶中を進行する。しかし図2において波面の進行方向とエネルギーの伝播方向が異なる。この異なる角度 θ を Walk off 角度という。この時光の伝播長 l は光束のサイズによって決定される。すなわち光束を d とすると $d = l \tan \theta$ となり相互作用長 l を大

図3 非臨界位相整合

きくするためには光束の幅を大きくしなければならない。そうすると入射光強度 P_{ω} が小さくなってしまい、出力強度 $P_{2\omega}$ が低下するという trade off の関係が生じる。この問題を解決するためには図3に示す複屈折を有する結晶を探索する必要がある。入射光波面とエネルギー伝播方向とが全く同一なので(6)式に従って結晶長 l を大きくすれば変換効率を向上させることができる。この場合図から明らかに結晶軸に対して 90° 方向から入射するので 90° 位相整合ともいう。 90° 位相整合する代表的な物質は波長 1.06μ に対する KTP である。従って NdYAG を入射光源に用いる場合、KTP 結晶を厚くすればその長さの2乗に比例して2次光強度は大きくなる。

位相整合に関して入射光の偏光面に対して2次光の偏光面が 90° 異なっている場合これをタイプIの位相整合という。一方、入射光の偏光面がお互いに直交するように結晶中に導入し位相整合する場合これをタイプIIの位相整合という。KTP はタイプIIの位相整合によって2次光が得られる。KTP 結晶に対して、 45° の偏波面を有するレーザ光を入射すれば2次光が得られる。このような単純な one pass だけではどうしても変換効率が低くなる。効率を向上させるために共振器を用いる方法があり、内部共振器型と外部共振器型に分類される。

6.1.2 導波路 SHG デバイス

導波路型 SHG デバイスの利点は、導波部分を狭くしてチャンネル型などにすると、入射光密度を大幅に大きくできることである。導波路のタイプとしては平面的なチャンネル型と光ファイバー型に分類できる。以下に導波路型位相整合デバイスに関して述べる。

6.1.3 モード分散法

屈折率(n)の定義は、物質中を光が伝播するときの速さ(v)と真空中の伝播速度(v_0)の比、すなわち $n = v_0/v$ である。媒質中では光は電子と相互作用を起こしながら伝播するので真空中より遅くなる。従って屈折率は必ず1より大きくなる。次に屈折率の低い膜(クラッド層)にサンドイッチされた薄膜(コア層)中を光が伝播する場合、膜界面で全反射しながら進行するようになる。この時光電場の方向が膜厚方向に平行な場合を TM モード、磁場方向が膜厚方向に平行な場合を TE モードという。膜厚 L がだんだん薄くなるとクラッド層の影響が大きくなり、導波路の見か

図4 モード分散による位相整合 (LiNbO₃)。○ 位相整合膜厚。

けの屈折率 N （実効屈折率）はクラッドの屈折率 n_0 に近づいていく。一方 L が十分大きい場合のコアの屈折率は n_f である。従って実効屈折率 N は $N=n_f\sin\theta$ で表され、 $n_0 < N < n_f$ の範囲に存在することになる。このような導波路における入射光 ω と2次光 2ω の厚み L による N の変化は図4のようにモード分散として示される。TM n ($n=0, 1, 2, \dots$)の n はモードの次数である。 n_c , n_f もそれぞれ ω の依存性があるばかりでなく、光の周波数 ω によってもクラッド層からの影響が異なるので、それぞれ異なったモードの分散曲線が示される。ここで入射光 ω と2次光 2ω の交点が位相整合点である。この場合図から明らかなように、導波路の厚みの制御を極めて厳密(0.1nm オーダー以内)に行う必要がある。これは非常に困難である。佐々木らはMNAをPMMAに混入し、導波長2.4mmの導波路において、43.4Wの入射光に対して3.2mWの2次光を得た。従ってその効率は $7.4 \times 10^{-3}\%$ となる。

6.1.4 チェレンコフ放射法

この方法は図5に示すように、非線形光学媒質と透明媒質の組み合わせからなる。この場合非線形光学媒質はクラッドでもコア層でもどちらでもよい。

図5 チェレンコフ放射方式位相整合の概念

ここでは導波部分が非線形光学媒質であるとする。今A点で2次光がクラッド層に放射されたとする。位相整合するためには入射波がB点まで進行したときに、B点で放射された2次光とA点で放射された2次光の位相が揃うことが必要である。この条件はA点から放射された2次光へBから降ろした垂線をCとすると、ACが波面法線となっていることが必要である。従ってコア層の入射分極波(ω)の伝播速度を $V_f(\omega)$ 、クラッド層の2次光の伝播速度は $V_c(2\omega)$ とすると次式が成立する。

$$V_f(\omega)\cos\theta = V_c(2\omega) \quad (7)$$

この式から明らかなような分極波の方がそこから生じる2次光の速度より速いため、チェレンコフ放射と呼ばれる。上式が成立するには導波層の実効屈折率を N とすると、 $n_f(\omega) < N < n_c(2\omega)$ であれば良い。従って位相整合の条件はモード分散法と比較すると容易に達成される。従来は主として低分子のDMNPやDANなどのファイバー化によって割合高い変換効率が得られている。佐々木らはPMMAの一部にDR1を導入した高分子を用いてチェレンコフタイプの導波路を構成した。812nmの光1kWの入射に対して約1%の2次光を得た。ここで興味深いのはDR1の吸収端は500nmを越えている。しかし放射された406nmの2次

光はクラッド層を伝播するのでコアに吸収されずに2次光として取り出せることである。他のシステムでは2次光は入射光と同じ媒質を伝播するので、常に2次光が材料に吸収されないように分子設計上考慮しなければならなかったからである。これにより分子設計の幅がかなり広がると考えられる。

6.1.5 分極反転、周期分極法（準位相整合法）

準位相整合の原理は非線形光学分野でノーベル賞を受賞したブレンベルゲンによって、既に1960年代に報告されている。しかし最近、その作製技術が進歩したことにより急に注目されるようになった。その構造は図6 aおよびbに示される。aは分極反転構造といい、双極子の方向が周期的に逆向きになっている。bは周期分極構造である。これは分極した部分としない部分が周期的になっている。

図6 周期構造のモデル図。矢印は双極子の配向方向を示す。
(a)分極反転構造、(b)周期分極構造。

今、非対称物質中に入射した光によって、物質は2次光を放射する。この場合、一般には $\Delta k \neq 0$ なので(6)式において $(\sin\chi/\chi)^2$ は $\chi = (\pi/2) + n\pi$ ($n=0, 1, 2, \dots$)で極大となり、 $n\pi$ で0となる関数である。(但し、 $\chi = (\Delta k \cdot l_c)/2$ 従って、 $(\Delta k \cdot l_c) = \pi$ すなわち $l_c = \pi/\Delta k$ だけ入射光が進行すると2次光は最大となる。 l_c をコヒーレント長という。この現象は次のように理解される。2次光を生成した入射光が媒質を進行して次の位置に来たときも、媒質は前と同様に2次光を放射する。しかし、この時媒質は屈折率の分散を示す。すなわち屈折率は波長の長い光に対して低く、波長が短くなると高くなる。従って入射光の方が2次光より媒質中の伝播速度が速いので、入射光が媒質中を伝播するにしたがって放出する2次光の位相は少しずつずれてゆく。それ故入射光が伝播するにつれて放出された2次光は最初のうちは重なり合って強度が増加する。しかしあるポイントからは逆にお互いに干渉して強度が低下しはじめる。コヒーレント長 l_c は最初強め合い、そして2次光どうしが干渉して強度が最大となる点までの入射光の伝播距離である。

もし2次光強度が最大となる伝播距離 l_c において2次光の位相を180度変化させることができれば最初の状態に戻るにより、ふたたび2次光はお互いに干渉の結果強め合うようになる。このような結果を具体化する構造が図6 aである。すなわち分極方向が反転していると、その部

分から発現する分極波 P は位相が180度異なる。従ってこの分極波から発生する 2 次高調波の位相も、180度変化するのである。または同様に 1_c の所から急にダイポールの配向度を 0 にすると、入射光は媒質中を伝播していても 2 次光は放出されない。従って、2 次光は一定強度のままで無配向媒質中を伝播する。この無配向の部分の長さを適当に取れば 2 次光と入射光の位相を揃えさせることができる。この状態になった点から再び双極子配向した部分を導波させれば以前から存在していた 2 次光と新しく発生した 2 次光はお互いにその強度を強めあう。図 6 b がこの場合の構造に相当する。

図 7 に上述した方法で類似位相整合したときの 2 次光強度と周期長の関係を示す。この時のコヒーレント長 1_c は次式で示される。

$$1_c = \lambda / \{4(N(2\omega) - N(\omega))\} \tag{8}$$

ここで N は ω および 2ω における実効屈折率である。この場合、 1_c は極めて厳密に制御する必要がある。例えば有機材料では 1_c は $2 \sim 8 \mu$ 位である。この時 10% の誤差があるとすると、 $10 \times 1_c$ の距離を導波すると 2 次光強度は 0 となる。

図 7 位相整合法による 2 次光強度の伝播長による変化。
(a) 結晶の位相整合、(b) 分極反転構造、(c) 周期分極構造、(d) 位相整合しない場合。

カナリアンらは PMMA にニトロスチルベンを導入した系のフィルム上に周期電極を構成し周期分極を行なった。 6μ 幅の電極を 6μ 隔てて作製した。ピーク値の変換効率は導波長 5 mm で $0.01\%/w$ であった。変換効率が低いのはスラブ型導波路のために光電場の強度が小さいことによる。チャンネル型導波路にすれば、入射光の閉じこめがより大きくなり変換効率の向上が期待される。

6.2 電気光学デバイス

電気光学効果 (EO 効果) はポッケルス効果とも言われ、電界により物質の屈折率が変化する現象である。屈折率が変化すると光の伝播速度や光の全反射角が変化する。また光は屈折の大きい媒質を選んで伝播する性質があるので電界を加える場所を変化させて光の出射面を変えることができる。これは画像形成のための走査装置などに用いること

ができる。有機材料の特徴は無機材料に比して誘電率が桁違いに小さいことである。このために高速応答性がある。従って光速光信号制御や光計測の応用に大いに期待されている。

EO 効果は入射光と印加電圧が関与する 2 次非線形光学現象であり電気光学係数 γ と 2 次非線形光学定数 ($\chi^{(2)}$) は次式で示される。

$$\gamma = -2 \chi^{(2)} / n^4 \tag{9}$$

ここで n は屈折率である。一般に有機材料は大きな $\chi^{(2)}$ を有しており、しかも比較的 n が小さいので大きな γ 定数が期待されている。また有機材料の光電場や印加電圧応答は π 電子の遷移に由来する。従って、これらの材料の EO 効果は 10^{-14} s (10 f sec) オーダー応答することができる。一方 LiNbO_3 などに代表される無機材料は格子振動と電子振動の両方が関与しているのでその応答性は有機材料と比較してずっと遅くなる。

高分子は加工性が良いので容易に薄膜化し、チャンネル型デバイスが構成できる。このため低電圧でも大きな電界強度を与えることができる。この効果も超高速光通信をする場合に非常に大きくなる。

高分子系 EO 材料としては高分子に低分子機能材料を混合する系、高分子主鎖中に双極子モーメントの大きな機能原子団を導入した系、及び側鎖にこの機能原子団を導入し系の 3 種である。いずれの場合にも単純にフィルム化しただけでは等方性である。それ故 2 次効果である EO 効果は発現しない。従って先に述べたようにポーリングをする必要がある。

戒能らは図 8 に示す機能原子団を PMMA 系の R 基に

EO 高分子の骨格構造の R の部分に光非線形成分が結合している
図 8 検討した EO 高分子材料の化学構造と略称

導入した高分子を合成した。これらの光損失の値は波長 $1.32 \mu\text{m}$ において $1 \sim 2 \text{ dB/cm}$ であった。しかし LiNbO_3 の値は $0.1 \sim 0.3 \text{ dB/cm}$ であるので、この高分子の透明性の改善をする必要がある。EO 光導波路の構造を図 9 に示す。コア層には 3RDCVXY をクラッド層には赤外線硬化樹脂が用いられている。コア層はスピンコートによって作製された後に酸素プラズマエッチングにより幅 $5 \mu\text{m}$ のチャンネル型導波路に加工されている。分極処理は平行平板電極

図9 EO光変調素子用導波路の構造

3RDCVXY (5 × 2 μm)

を用い導波路上下間に電界印加して行った。電極はコプラナー導波路 (CPW) 型電極であり幅 $7\text{ }\mu\text{m}$ の中央電極と、これと $7.5\text{ }\mu\text{m}$ 離れて平行な2本の接地電極からなる。変調電界と光電界の有効な相互作用を考慮して決定される。さらに素子の特性インピーダンスと伝送線インピーダンス (50Ω) とのマッチングがはかられている。

光変調の効率は半波長電圧によって ($V\pi$) で評価される。 $V\pi$ は入射光の位相を半波長分すなわち π だけ変化するのに必要な印加電圧である。3RDCVXY の場合半波長電圧は 5.0V であった。

電気光学定数 γ_{33} は次式によって示される。

$$\gamma_{33} = \frac{3\lambda V_0}{2N_0^3 L V_x \Gamma} \quad (10)$$

ここで V_0 は単位電圧, λ は入射光波長, N_0 は導波路の有効屈折率, L は導波路長, Γ は信号電界と光波の重なり積分である。同式より3RDCVXY の γ_{33} 値は 40pm/V と求められた。この値は LiNbO_3 の γ_{33} の1.3倍である。

7. おわりに

本稿では有機2次非線形光学材料に関してその材料の特性とデバイスの構成及び機能に関して述べた。文中にも触れているが有機材料としての潜在ポテンシャルが非常に大きい。しかし、それを実用化すべきデバイスの現状はまだ無機材料に比べて遠く及ばないのが現状である。無機で培われた技術を基にして有機材料独自の新デバイスを発展させる必要があるであろう。有機材料光デバイスを用いた光システムが構築されるものもう間もなくであろう。