非線形光学素子と その材料

梅垣 真祐

Shinsuke Umegaki, 東京工科大学工学部

図 1

1. はじめに

レーザー光の強電場によって物質中に誘起される非線形光学応答を利用すると、波長の異なるコヒーレント光を新たに発生させることができる。外部印加電場によって、光波の位相や強度を調製する電気光学効果もまた非線形光学応答の一つである。ここでは、1次の電気光学効果を含む2次の非線形光学効果を中心に非線形光学素子およびその材料、特に、数年来研究が活発に行なわれている有機材料の開発現況を紹介する。

2. 非線形光学効果とその応用素子

物質の非線形光学応答とは、主に光電場に対して物質の巨視的な電子分極 P の各要素 $P_i (i=x,y,z)$ が次式で表わされるような非線形性を示すことである¹⁾。

$$P_i = \epsilon_0 (\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad (1)$$

ϵ_0 : 真空中の誘電率, $\chi_{ij}^{(1)}, \chi_{ijk}^{(2)}, \chi_{ijkl}^{(3)}$: 2, 3, 4 階のテンソルで表わされる電気感受率。第1項は線形光学応答, 第2項以下が非線形光学応答を表わすが, 3次の非線形分極があらゆる物質に現われるのに対し, 2次のそれは反転対称性を欠く物質にのみ現われる。

2-1. 2次の非線形光学効果

2-1-1. 光第二高調波発生 (SHG)²⁾

角周波数 ω , 波数 k_ω の入射基本光波 $E_{j,k}(\omega) \propto \exp i(\omega t - k_\omega z)$ に対して, 角周波数 2ω , 波数 $2k_\omega$ の非線形分極波 $P_i^{(2)}(2\omega) \propto \exp 2i(\omega t - k_\omega z)$ が誘起され, これより角周波数 2ω , 波数 $k_{2\omega}$ の光第二高調波 (SH 波) が生じる。生じた SH 波の位相速度と非線形分極波の位相速度が一致すると, 伝播する非線形分極波から生じ続ける SH 波が干渉に重ね合わせられて効率のよい SHG が達せられる。一般に, 非線形分極波とそれから生じる光波の位相速度を一致させることを位

相整合という。上述の SHG における位相整合条件 $2k_\omega = k_{2\omega}$ は, 基本波, SH 波の波長における屈折率 $n_\omega, n_{2\omega}$ を用いて

$$2k_\omega = k_{2\omega} \Leftrightarrow 2 \cdot \frac{n_\omega \omega}{c} = \frac{n_{2\omega} \cdot 2\omega}{c} \quad (c: \text{光速}) \Leftrightarrow n_\omega = n_{2\omega} \quad (2)$$

と書き直せるが, これは屈折率の波長分散のため等方性媒質では実現不可能な条件である。異方性結晶においては $n_\omega, n_{2\omega}$ を例えば常, 異常光線の屈折率にとることによって2つを一致させることが可能である。

SHG は, レーザー光の波長変換として最も頻繁に利用されており, 用いられる非線形光学結晶の種類も多い。Nd レーザー (波長 $1.06 \mu\text{m}$) を基本波として緑色の SH 波 ($0.532 \mu\text{m}$) を得る結晶としては, 最も古くから知られていて, 最近ではレーザー核融合用として巨大結晶の育成も行なわれている KDP を初めとして, CDA, LiIO_3 , LiNbO_3 , KNbO_3 などがあり, SH 波の SH 波など高次高調波によって紫外コヒーレント光を得るための結晶としては KB5, 有機結晶の尿素³⁾, 最近中国で開発された $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ などがある⁴⁾。Nd:YAG レーザーの SHG はまた, しばしば R6G などの色素レーザーのポンピングにも用いられる⁵⁾, 色素レーザーの SHG⁶⁾ は, 紫外域での波長可

図 1 位相同期半導体レーザー励起 Nd:YAG レーザーの共振器内光第二高調波発生素子

梅垣真祐 東京工科大学工学部
電子工学系 (192 八王子市片倉
町 1404-1) 助教授・工博
昭和 43 年東大工学部卒, 61 年
より東京工科大助教授, 専門は
非線形光学, 光導波路工学, 光
双安定, 位相共役光学。現在の
研究は有機材料を用いた非線形
光学デバイスの開発。
<趣味> スキー, 野球, 囲碁。

変コヒーレント光源として有用である。

2-1-2. 和・差周波発生

角周波数 ω_1, ω_2 , 波数 $k(\omega_1), k(\omega_2)$ の2つの入射光波 $E_{j,k}(\omega_1, \omega_2) \propto \exp i(\omega_{1,2}t - k(\omega_{1,2})z)$ に対して, 角周波数 $\omega_1 \pm \omega_2$, 波数 $k(\omega_1) \pm k(\omega_2)$ の非線形分極波が生じ, これより角周波数 $\omega_1 \pm \omega_2$, 波数 $k(\omega_1 \pm \omega_2)$ の光波が生じることを和・差周波発生という。効率のよい発生には, 位相整合条件 $k(\omega_1 \pm \omega_2) = k(\omega_1) \pm k(\omega_2)$ を満足させることが必要である。SHG は, $\omega_1 = \omega_2$ の場合の和周波発生に対応する。奇数次の高次高調波は, 偶数次の高調波と基本波の和周波発生によって得られ, 紫外域のコヒーレント光源となる⁷⁾。一方, 差周波発生は赤外域でのコヒーレント光発生に利用できる⁸⁾。

2-1-3. 光パラメトリック発振

角周波数 ω_p , 波数 k_p のポンプ光波から角周波数 ω_s, ω_l , 波数 k_s, k_l の2つの光波, シグナル光とアイドラー光を発生させることができる。ただし, $\omega_p = \omega_s + \omega_l$ で和周波発生の逆過程あるいは一種の差周波発生とみなすことができる。角周波数 ω_s, ω_l は上式を満たす限り可変で, 周波数同調性は位相整合条件 $k_p = k_s + k_l$ から決定される。二光波はポンプ光波からエネルギーを受け増幅されるため, レーザーと同様の共振器を設け発振させることができる^{9), 10)}。光パラメトリック発振器は, 可視域から赤外域, 特に色素レーザーでは安定した発振を得ることができない $1\mu\text{m}$ を越える波長域における波長可変コヒーレント光源として有用である。

2-1-4. 1 次の電気光学効果

$E_k(0)$: 静電場, $E_j(\omega)$: 光電場とすると, (1) 式第2項までは

$$P_i(\omega) = \epsilon_0(\chi_{ij}^{(1)} + \chi_{ijk}^{(2)} E_k(0)) E_j(\omega) \quad (3)$$

と書け, 光電場 $E_j(\omega)$ に対する屈折率が静電場 $E_k(0)$ によって変えられる1次の電気光学効果を表わす。一般に SHG に寄与する2次の非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ と1次の電気光学効果に寄与する $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ の大きさは異なるが, 有機結晶では, これらの応答に寄与するのが主として π 電子のみであるため, 外部電場に対する周波数依存性が小さく, 両者はほぼ同じ値を示す。1次の電気光学効果はレーザー光の変調, スイッチングだけでなく混成型光双安定素子¹¹⁾に利用できる。

2-2. 3 次の非線形光学効果

2-2-1. 四光波混合

$E_j(\omega_1), E_k(\omega_2), E_l(\omega_3)$ の3つの入射光波に対して角周波数 $\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$ の非線形分極波が生じ, これより4つ目の光波 $E_i(\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3)$ が発生する。効率のよ

い発生には, 三光波混合と同様, 位相整合が必要である。 $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ の特別な場合として, 光第三高調波発生, 縮退四光波混合がある。ただし, いわゆる光第三高調波発生には SH 波とその基本波の和周波混合が利用され, 波長変換に3次の非線形性が用いられることはまれである。関与する4つの光波の角周波数がすべて等しい縮退四光波混合は, 位相共役波発生に利用できる¹²⁾。2つのポンプ光波を非線形媒質に正反対の方向から入射させ, 3つ目の光波・プローブ光を任意の方向から入射させると, 4つ目の光波・シグナル光が位相共役波として, 自動的に位相整合のとれた方向, プローブ光と正反対の方向に発生する。位相共役波は, プローブ光の経てきた位相ひずみを補償する能力を有する。ホログラフィにおいて, 露光されたホログラムから再生時に初めて得られる共役波を実時間で得られることから, 位相共役光学として光学の一分野を形成している。

2-2-2. 非線形屈折率

角周波数 ω の入射光波 $E_i(\omega)$ に対して, $P_i^{(3)} = \epsilon_0 \chi_{iiii}^{(3)} E_i E_i^* E_i \propto \epsilon_0 \chi_{iiii}^{(3)} I(\omega) E_i(\omega)$ となるので, (1) 式中線形項も含めると屈折率 n は

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

で表わされる。 n_2 は非線形屈折率とよばれ, 入射光波の強度 $I(\omega)$ に比例して屈折率が変化する効果を表わす。非線形屈折率は, 媒質中を伝播するレーザー光の自己収束・発散, 自己位相変調などの現象を引き起こし, 光シャッター, 真性型光双安定素子, 光論理回路として利用することができる¹³⁾。

2-2-3. 誘導散乱

上述の非線形光学効果はすべて, 非線形感受率の実数部分に起因する効果であるが, 3次の非線形感受率の虚数部分に起因する効果として, 誘導ブリュアン, ラマン散乱など物質固有の角周波数だけ入射光波の角周波数がシフトした光波が生じる誘導散乱がある。誘導ラマン光もまた, レーザー光では得られない波長域のコヒーレント光として利用される¹⁴⁾。

3. 光導波路素子と有機非線形光学材料

図1は, 最近発表のあった位相同期半導体レーザー励起の小型 Nd:YAG レーザー共振器内に無機 KTP 結晶を配し, $0.532\mu\text{m}$ の緑色光のみを共振器外に取り出す波長変換素子である。 200mW の半導体レーザーから 10mW の SHG が得られている¹⁵⁾。また, LiNbO_3 チャンネル型導波路素子によって, 約1%の変換効率で数 10W の半導体レーザーの SH 波も得られている¹⁶⁾。これらの例を除いて, ほとんどの波長変換素子は, 非線形光学材料としてバルク結晶, 励起光

図 2 光ファイバーと平板光導波路

図 3 プロトン交換 LiNbO_3 チャンネル型導波路による光第二高調波の発生

源(基本光波)として高出力のレーザー光を用いている。本節では、非線形光導波路素子の有用性を述べるとともに、無機物質に比べて極端に大きな非線形光学定数を有する有機物質の開発現況を概観する。

3-1. 非線形光導波路

非線形光学素子を今後、光エレクトロニクス・デバイスとして実用化するためには、半導体レーザーと結びついた微小光学素子として開発する必要がある。特に、可視半導体レーザーの短波長化に限界がみえる現在、半導体レーザーの出力レベル(数 mW から数 W)で動作可能な高効率波長変換素子の実現が強く望まれるだけでなく、半導体レーザーと変調素子の一体・集積化は、デバイスの小型・安定化にとって重要である。平板光導波路、チャンネル型光導波路および光ファイバーを用いた非線形光学素子は、これらの目的に適合した素子である。

図2は、光導波路、光ファイバーの概念図である。光波は、伝播方向と垂直な方向には閉じ込められた形・モードとして、 μm オーダーの大きさを有する導波層を伝播するため、光導波路は非線形光学素子として以下の利点を有する。①高い光波エネルギー密度を得ることができるので、波長変換の効率が向上する。②伝播する光波モードに対する実効屈折率が導波層厚、コア径に依存するというモード分散を利用して位相整合が可能で、必ずしも複屈折性が不要でないため、バルク結晶では位相整合不可能な非線形光学定数 d_{11} 、 d_{33} など使用できる。③変調においては、低電圧駆動、広周波数帯域動作が可能になるだけでなく、変調方式も多様になる。④大きな結晶が不要である。

図3は、先に述べた LiNbO_3 チャンネル型導波路波長変換素子である。モード分散を利用したチェレン

コフ放射方式による位相整合によって、しかも LiNbO_3 では最大の定数 d_3 を用いて高効率の変換を達成しており、実用デバイスに一步近づいた素子として注目される。

3 次の非線形性の応用としては、近年研究が盛んになってきた光ファイバー・ラマン・レーザーもまた、ファイバー中における光波エネルギー密度の高さ、相互作用の長さを利用した素子である。非線形屈折率を利用する例としては、光ファイバーを用いた超短パルス幅圧縮素子 (502 頁参照) や、提案だけではあるがチャンネル型論理素子などがある。

3-2. 有機非線形光学材料

3-2-1. 2 次 の 非 線 形 性

図4は, A.F. Garito によって, 種々の非線形光学材料の SHG に対する非線形光学定数 d_{ij}^{ω} , ミラー指数 δ_{ij}^{ω} をグラフにしたものである^{17), 18)}. 非局在 π 電子を有し, 分子内電荷移動の効果が大きい有機物質が, 無機物質に比べて優位な位置にあることがよくわかる. 例えば, MNA の最大の定数 d_{11} は, SHG 効率でみると, LiNbO_3 の d_{31} と比べて約 2,000 倍, d_{33} と比べても約 60 倍ほど大きな値を示す¹⁹⁾. 自由電子

図 4 2 次の非線形光学定数 d_{ij} とミラー指数 δ_{ij}
 図中の略号 (括弧内は添え字 ij , 添え字のみは略記なし): mNA (31)=meta-nitroaniline, MAP(21)=3-methyl-(2-4-dinitrophenyl)-aminopropanoate, POM (36)=3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide, HEX (14)=hexamine, BZL(11)=benzil, LFM=LiCHO₂·H₂O, LN=LiNbO₃, KN=KNbO₃, AGS (14)=AgGaS₂, BNN=Ba₂NaNb₅O₁₅, LT=LiTaO₃, AAS(31)=Ag₃AsS₃, ASS(31)=Ag₃SbS₃, PT(31)=PbTiO₃, TGS(23)=(NH₂CH₂COOH)₃·H₂SO₄, SBN(31)=Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆, ADP(36)=NH₄H₂PO₄, KDP(36)=KH₂PO₄, KD*P(36)=KD₂PO₄, RDP(36)=RbH₂PO₄, RDA(36)=RbH₂AsO₄, LiIO₃(31), BaTiO₃(31), HfO₃(14), ZnO(31), SiO₂(11), CdS(33), HgS(11), Te(11), ZnS(33), InP(14), CuI(14), InAs(14), ZnTe(14), GaAs(14), InSb(14), GaSb(14), CdSe(31), GaP(14).

表 1 ポリジアセチレンの 3 次の非線形感受率

化 合 物	基 本 波 偏光方向	$\chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega) (\times 10^{-12}\text{esu})$ 2.62 μm 1.89 μm (基本波波長)	
TCDUモノマー	// η	...	1.2 $\pm$ 0.6
	// ξ	...	1.1 $\pm$ 0.6
ポリマー	// z (主鎖方向)	370 $\pm$ 140	700 $\pm$ 500
	$\perp z$	<4	<7
PTS ポリマー	// z	1600 $\pm$ 1000	8500 $\pm$ 5000
	$\perp z$	<20	<100
Ge	(100)	4000 $\pm$ 2000	(10.6 μm)
GaAs	(100)	480 $\pm$ 290	(10.6 μm)

(ホール) を有する半導体も誘電体に比べると極めて大きな非線形光学定数を有するが、屈折率も大きいため、MNA を上回る性能指数を示すのは、わずかに Te のみである。

一般に、有機結晶は物理的・化学的に不安定、大きな結晶育成が困難などの点において実用上問題であると思われるが、光導波路化すれば、大きな結晶は不要であるばかりでなく、導波層を囲む周辺材料による保護が可能となり、有機結晶では本質的に最大の定数となり得る d_{11} または d_{33} の使用も可能となる。実際、MNA 結晶を用いた平板光導波路^{20), 21)}、光ファイバー^{22), 23)} による波長変換の研究もすでに始められている。

3-2-2. 3 次の非線形性

表 1 は、ジアセチレン化合物の 3 次の非線形感受率の大きさを半導体と比較して示したものである²⁴⁾。モノマーよりもポリマー、ポリマーの場合は共役鎖方向に沿って光電場で振動させたときの方が 3 次の非線形感受率が大きくなっている。ポリエン構造の共役長に対する依存性は、理論的・実験的に調べられていて、 π 電子の拡がりが多いほど、大きな 3 次の非線形性

を示すことが確認されている。ただ、3 次の非線形性の研究対象となっている有機材料は、2 次の非線形光学材料ほど多様ではないし、その非線形光学素子としての応用まで考えた研究はなされていないといっても過言ではない。

おわりに

物質の非線形光学応答を利用した非線形光学素子とその材料について現況を述べてきた。2 次の非線形性を利用した素子は、波長変換、光変調という順に、有機材料を用い光導波路化した実用素子が現われるのはそう遠い将来ではない。一方、3 次の非線形性を利用した素子は、スイッチ素子、光双安定素子など光情報処理の分野で将来、使われる可能性があるが、2 次元的な処理が行なえるような素子として開発されない限り現在の電子デバイスを凌駕するのは難しい。

文 献

- 1) Y.R. Shen: *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 1 (1986)
- 2) D. Hon: *Laser Handbook Vol.3*, by M.L. Stitch, North-Holl and Publishing Company (1979) p.421
- 3) K. Kato: *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-16**, 810 (1980)
- 4) C. Chen: *CLEO '86 Tech. Digest*, 322 (1986)
- 5) V.A. Gobleuev, et al.: *Sov. J. Quantum Electron.*, **11**, 678 (1981)
- 6) A.I. Ferguson, et al.: *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-13**, 751 (1977)
- 7) W.R. Donaldson, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 25 (1984)
- 8) R. Koenig, et al.: *Opt. Commun.*, **24**, 190 (1978)
- 9) S.E. Harris: *Proc. IEEE*, **57**, 2096 (1969)
- 10) R.G. Smith: *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-9**, 530 (1973)
- 11) 梅垣真祐: 光学, **14**, 11 (1985)
- 12) A. Yariv: *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-14**, 650 (1978)
- 13) A. Lattes, et al.: *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-19**, 1718 (1983)
- 14) C. Lin: *J. Lightwave Tech.*, **LT-4**, 1103 (1986)
- 15) T.A. Driscoll, et al.: *J. Opt. Soc. Am.*, **B3**, 683 (1986)
- 16) T. Taniuchi, et al.: *CLEO '86 Tech. Digest*, 230 (1986)
- 17) A.F. Garito, et al.: *Laser Focus*, **59** (1982)
- 18) S. Singh: *Handbook of Lasers*, by R. J. Pressley, CRC (1971) p.489
- 19) B.F. Levine, et al.: *J. Appl. Phys.*, **50**, 2523 (1979)
- 20) K. Sasaki, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 333 (1984)
- 21) H. Itoh, et al.: *Appl. Opt.*, **25**, 1491 (1986)
- 22) S. Umegaki, et al.: *MRS Symp. O. 97* (1985)
- 23) S. Umegaki, et al.: *Proc. SPIE*, **682**, 187 (1986)
- 24) C. Sauteret, et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 956 (1976)
- 25) J.P. Herrman, et al.: *J. Appl. Phys.*, **45**, 5100 (1974)