非線形光学材料の性能測定

久保寺憲一

Kenichi Kubodera

NTT(株)

1. はじめに

最近、第二高調波発生を始めとする波長変換素子や超高速光スイッチ、あるいは光双安定メモリ・論理素子など非線形光学効果を利用した光素子が注目されている。これらの素子の実現に必要な非線形光学材料は、半導体材料や有機材料、あるいは無機結晶材料やガラス材料など多岐にわたり、材料からデバイスに至る広範な研究が進められている。本稿では、これらの材料の評価として非線形光学定数の測定法について述べる。

2. 種々の非線形光学効果と測定

非線形光学効果は図1に示したように、高次の非線形分極で記述される効果を言う。2次の分極は角周波数 ω の光が 2ω の光に変換される第二高調波発生 (SHG) や、電界印加によって屈折率が変わる電気光学効果 (EO 効果: ポッケルス効果) を表す。3次の分極は、 ω の光が 3ω に変換される第三高調波発生 (THG) や電界の2乗に比例して屈折率が変わる EO 効果 (カー効果) に加え、光の強度 I に依存する非線形屈折率 n_2 ($n = n_0 + n_2 I$ で定義される; n_0 は弱

励起時の線形屈折率) や非線形吸収係数 α_2 ($\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I$; α_0 は線形吸収係数) の効果を表す。非線形屈折率 n_2 は3次の感受率 $\chi^{(3)}$ の実数部 $\chi^{(3)}_{re}$ に対して、MKS 単位系で

$$n_2 = \chi^{(3)}_{re} / c n^2 \epsilon_0 \quad (\text{MKS 系}) \quad (1)$$

で与えられる。 n_2 および $\chi^{(3)}$ の単位はそれぞれ m^2/W および m^2/V^2 である。 c は光速、 ϵ_0 は真空誘電率である。なお cgs 系の $\chi^{(3)}(\text{esu})$ は $\chi^{(3)}(\text{m}^2/\text{V}^2) \times (9 \times 10^8 / 4\pi)$ で与えられる。

図1の高次分極の式において、光の電界 E によって生ずる2次および3次の非線形分極が1次の分極に比べて無視できなくなる条件として、例えば $|\chi^{(2)}EE|, |\chi^{(3)}EEE| = |\chi^{(1)}E| \times 10^{-3}$ を仮定すると、光の電界強度は $|E| = 10^6 \sim 10^9 \text{V/m}$ と求まる。ただし、 $\chi^{(2)} = 10^{-9} \sim 10^{-6} \text{esu}$, $\chi^{(3)} = 10^{-12} \sim 10^{-9} \text{esu}$ とした。この時の光強度は $I = 1 \text{MW/cm}^2 \sim 1 \text{TW/cm}^2$ と計算される。すなわち高次非線形分極に起因する非線形光学効果は一般にかなり強い入射光強度でのみ観測される。

2次の非線形光学定数 $\chi^{(2)}$ の測定は、SHG 強度や EO 効果を測定することによってなされている。一方、 $\chi^{(3)}$, n_2 , あるいは α_2 などの3次の非線形光学定数は干渉法や縮退四光波混合、あるいは THG 法によって測定される。SHG 法や3次定数の測定には、

高次非線形分極

$$P = P_0 + \epsilon_0 (\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots)$$

- $\chi^{(1)}$: 線形感受率 → 屈折率 n , 吸収係数 α , ゲイン g
 $\chi^{(2)}$: 2次非線形感受率 → SHG 効果, 光パラメトリック増幅, EO 効果 (ポッケルス効果)
 $\chi^{(3)}$: 3次非線形感受率 → THG 効果, EO 効果 (カー効果), 非線形屈折率, 非線形吸収係数

図1 高次非線形分極と非線形光学効果

Measurement of Nonlinear Optical Materials

久保寺憲一 NTT(株) 光エレクトロニクス研究所 (243-01 厚木市森の里若宮 3-1) 主幹研究員, 工博

1970年東大工学部物理工学科卒, 1972年東大理学系大学院修士課程修了, 1972年日本電信電話公社電気通信研究所入所, 1987年より現職。専門は光エレクトロニクス。

<趣味> スキー, バドミントン

サンプル：HOYA IR-80 $n_2 = -1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$, $l_{\text{eff}} = 183 \mu\text{m}$ (a) 実験系 (b) 透過光波形
図 2 ファブリペロ共振器による半導体ドーパガラスの n_2 測定³⁾

(a) 実験系 (b) 弱励起および強励起での結合角変化, $n_2 = 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$
図 3 導波路カプラーによるポリマー膜の n_2 測定⁴⁾

前記の理由から高パワー光を必要とし、パルスレーザーが光源として用いられる。パルスレーザーを用いた種々の非線形光学定数の測定法を表 1 にまとめた。以下、これらの測定法について述べる。

3. パルスレーザーによる非線形定数測定

マイケルソン干渉計やトワイマン-グリーン干渉計

を用い、干渉縞の変化を観測する干渉計法は非線形屈折率 n_2 の直接測定法として種々のガラス材料や半導体ドーパガラスに対して行われている^{1),2)}。また、ファブリペロ干渉計を用いると多重反射の効果により、より低パワー光源での測定が可能である。筆者らの半導体ドーパガラスでの測定例を図 2 に示す³⁾。ゲート光 (波長 $0.675 \mu\text{m}$) の入射による共振器の光学長の

表 1 種々の非線形光学定数の測定法

測定法	測定原理	測定定数	評価材料例	光源パワーレベル ^{*1}
干渉計法	入射光強度→干渉縞変化	n_2	ガラス, ドープガラス	>10kW peak
ファブリペロ共振器	ポンプ光強度→透過波長変化	n_2, τ^{*2}	ドーパガラス, 半導体	~1kW peak
導波路カプラー	入射光強度→結合角変化	n_2, τ	有機, ドープガラス	1~100kW peak
縮退四光波混合	干渉縞→グレーティング回折	$ \chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) , \epsilon$	有機, ドープガラス, 半導体	1~100kW peak
ポンプ-プローブ法	ポンプ光→透過率変化	α_2, τ	ドーパガラス, 半導体	1~100kW peak
光カーシャット	ポンプ光→ n 異方性	n_2, τ	有機, ガラス	~1kW peak
第 3 高調波発生	3 次分極→ 3ω 発光	$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	有機, ガラス, 半導体	10~100kW peak
第 2 高調波発生	2 次分極→ 2ω 発光	$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	有機, 無機結晶	~1kW peak

*1: $\chi^{(3)} = 10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ esu}$ を想定, *2: エタロン補正が必要

図 4 縮退四光波混合の実験系⁵⁾

変化をプローブ光（波長 $0.812 \mu\text{m}$ ）の透過波形から読み取り、光学長変化から $n_2 = -1.1 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{W}$ の値が得られた。これらの干渉法は原理的には有機材料にも適用が可能であり、今後の試みが期待される。

基板ガラス上の膜状サンプルを光導波路として用い、この導波路へプリズムカプラーやグレーティングカプラーを用いて光を入射すると、導波路の屈折率に対応した入射角で強い結合が認められる。弱励起と強励起におけるそれぞれの結合角を測定すれば、その屈折率変化から n_2 が決定される。ポリマー膜での実験例を図 3 に示す⁴⁾。導波路カプラー法は構成が単純な反面、入射光と非線形媒質との相互作用が一点であるために、かなり強い光源を必要とするのが欠点と言える。

縮退四光波混合は、2つのポンプ波によりサンプル内に干渉縞を生成させ、この干渉縞に対応した屈折率のグレーティングによるプローブ光の回折光を観測する。回折光強度 I_4 から以下の式により $|\chi^{(3)}|$ の値が決定される。

$$I_4 \propto I_1 I_2 I_3 \{ \chi^{(3)} \}^2 l^2 / n^4 \quad (2)$$

ただし、 I_1 と I_2 はポンプ光強度、 I_3 はプローブ光強度、 l は 3 つのビームの相互作用長である。本方法はメカニズムによらず発生するすべての非線形効果を観測できるために、種々の材料に対して極めて頻繁に用いられる。測定系の一例を図 4 に示す⁵⁾。3つの入射ビームは同一のパルスレーザー光を分割して用いる。波数ベクトルの位相整合条件から、2つのポンプ光とプローブ光は例えばサンプルを頂点とする 4 角錐の 3 つの稜に添って入射させる（ボックスカー配置）。光源にピコ秒やサブピコ秒のパルスレーザーを用いてパルス間隔を変えて測定すると材料の応答時間も決定される⁶⁾。問題点は、熱による屈折率変化が混入しやすい

ことと、非線形吸収効果による吸収係数のグレーティングからの回折光の分離ができないことであり、パルス幅や波長などの実験条件によって得られる非線形定数が異なることに注意を要する。

光カーシャッター法は、直線偏波のポンプ光によりサンプル内に屈折率異方性を生じさせ、これにより直線偏波のプローブ光が楕円偏波へ変化する様子を観測する。楕円偏波の位相差角 $\Delta\phi$ は、

$$\Delta\phi = 2\pi n_2 I_p l / \lambda \quad (3)$$

で与えられる。ただし、 I_p はポンプ光強度、 l は 2 つのビームの相互作用長である。偏光子を直交させたクロスニコルの検出系を用いると極めて高感度の $\Delta\phi$ の検出ができるため、比較的低パワーのパルス光で測定が可能である。筆者らが有機材料溶液の評価に用いている測定系を図 5 に示す⁷⁾。

有機材料や無機結晶あるいはガラス材料など、高次分極に起因する 2 次あるいは 3 次の非線形光学効果を測定する方法として高調波発生法（SHG および THG 法）がある。SHG 法は波長変換素子用の材料の性能測定のみでなく、 $\chi^{(2)}$ 定数による EO 効果（ポッケルス効果）の効率のおおよその見積りもできるために、極めて頻繁に用いられる。THG 法は入射波の 3 倍の角周波数の光強度を測定するだけで $\chi^{(3)}$ 値が決定され、Q スイッチ YAG レーザーなどのナノ秒パルスレーザーを用いて比較的簡便に行えるために、3 次定数の簡便な測定法として広く用いられる。THG 法では得られる定数は $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ で、 n_2 との対応は直接的ではないが、他の 3 次定数の測定法と比べて光吸収により引き起こされる熱効果などの非線形性が混入しにくいために、データの再現性が良く信頼性が高い。以下次節ではこれらの高調波発生法についてもう少し詳細に述べる。

図 5 光カーシャッターによる有機溶液の n_2 測定⁷⁾

4. 高調波発生法

周波数 ω の入射波 (パワー密度 I_1) に対して周波数 $i\omega$ の非線形分極が誘起され ($i=2$: SHG, $i=3$: THG), その結果放出される高調波の強度 I_i (パワー密度) は以下の式 (MKS 単位系) で与えられる⁸⁾.

$$I_i = \frac{2^{i-1} \omega^2 I_1^i}{(nc)^{i+1} \epsilon_0^{i-1}} \{ \chi^{(i)} \}^2 l^2 \times \sin^2(\Delta k l / 2) / (\Delta k l / 2)^2 \quad (4)$$

ただし, $\Delta k \equiv \pi / l_c = 2 \pi (n_i - n_1) / \lambda$, l は試料長, l_c はコヒーレンス長, n_1 および n_i はそれぞれ ω , $i\omega$ の光波に対する屈折率である. (4) 式では $n_i = n_1 = n$ と近似した. (4) 式からわかるように, 入射波と高調波が位相整合していないと仮定すると ($\Delta k \neq 0$), I_i は l が十分小さい時は l^2 に比例して増大し, l が大きい時は $l = 2 l_c$ を周期として振動する. したがって, 高調波強度を l の関数として測定すれば, 強度パターンの周期から l_c が, パターンの振幅から $\chi^{(i)}$ 値が算出される. $I_i(l)$ の実際の測定には, ウェッジ状の試料を作製して平行に移動しながら測定する方法 (ウェッジ法) と, 試料を回転しながら有効長を変化させる方法 (メーカフリンジ法) がある. また, 通常 I_i の絶対値測定は行わず, $\chi^{(i)}$ が既知の標準試料との比較測定を行う. 図 6 は筆者らが用いている THG メーカ

ゲート光 (色素レーザー) $\longleftrightarrow$ 出力光 (半導体レーザー)
(b) ゲートおよび出力光波形

フリンジの測定装置を示す^{9),10)}. SHG についてもほぼ同様の測定系が用いられるが詳細は文献 11) を参照されたい. 以後 THG 測定に限って話を進める.

図 6 では, 試料内で発生した TH 波の再吸収を避けるために長波長のポンプ光源を用いる必要があり, ここでは Q-スイッチ YAG レーザーと色素レーザーの差周波発生器を用いている. 出力光強度は $80 \sim 200 \text{ MW/cm}^2$, 波長は $\lambda = 1.8 \sim 2.2 \mu\text{m}$ の範囲で可変である. 試料は回転ステージに固定され, 入射ビームと垂直な方向を軸として回転させる. THG 強度の測定には光電子増倍管とボックスカー積分器を用いる. 励起光の遮断のためには IR 吸収フィルターまたは分光器を用いる.

図 7 は典型的な測定結果として, 有機材料の膜状試料の THG パターンを示す l が l_c よりも十分大きい場合は ($l \gg l_c \sim \text{数 } \mu\text{m}$), 図 (a) のようなメーカフリンジが観測され, また $l \ll l_c$ の場合は, 図 (b) のような入射角 θ に対して単調減少のパターンが観測される. 膜状試料の $\chi^{(3)}$ 値は, 石英ガラスの標準試料の THG 強度と比較することにより, 下式から求められる^{9),10),12)}

$$\begin{aligned} \chi^{(3)} &= \chi_s^{(3)} [(1+n)/(1+n_s)]^4 \\ &\quad \times (l_{c,s}/l_c) (I_3/I_{3,s})^{1/2}, \quad \text{for } l \gg l_c, \\ \chi^{(3)} &= (2/\pi) \chi_s^{(3)} [(1+n)/(1+n_s)]^4 \\ &\quad \times (l_{c,s}/l) (I_3/I_{3,s})^{1/2}, \quad \text{for } l \ll l_c, \end{aligned} \quad (5)$$

(6)

ただし, I_3 は測定試料の THG ピーク強度 (メーカフリンジの場合は包絡線の $\theta=0$ での値), $I_{3,s}$ は標準試料の THG ピーク強度, $l_{c,s}$ および $\chi_s^{(3)}$ は標準試料の値, n , n_s は測定試料および標準試料の屈折率である.

表 2 に種々の非線形光学材料の $\chi^{(3)}$ 値を示す. 表中のポリジアセチレン蒸着膜は, 入射光の偏

図 6 THG メーカフリンジの測定系

$\lambda = 1.90 \mu\text{m}$

(a) 厚膜試料, $l = 290 \mu\text{m}$, $\chi^{(3)} = 3.7 \times 10^{-13} \text{esu}$

(b) 薄膜試料, $l = 0.69 \mu\text{m}$, $\chi^{(3)} = 7.8 \times 10^{-12} \text{esu}$

図 7 膜状試料の THG パターン例

光方向の差異で THG の大幅な異方性が認められ、THG 法が結晶の配向性の検証にも有効であることがわかる¹³⁾。また有機物以外でも、半導体結晶材料やガラス材料で高効率の THG $\chi^{(3)}$ 値が検出されている^{14),15)}。

以上述べたように、THG メーカーフリッジ法では、 $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ 程度の膜状の試料を作製すれば、石英ガラス並みの $\chi^{(3)}$ 値をもつ材料に対して簡便に測定を行うことができる。より簡略な測定法として、粉末試料の THG の散乱光を測定する方法もある（粉末法）、この場合は l_c の値の考慮が必要であり注意を要する^{9),10)}。

5. おわりに

以上、THG 法を主にパルスレーザーを用いた非線形光学定数の測定法について述べた。非線形定数の測定には一般に高パワーレーザーを必要とし、したがって線形定数の測定と比べると測定精度は十分とは言えない。さらに、 $\chi^{(3)}$ 定数の決定には標準サンプルの値を用いることが多く、現状では絶対値の検証が不十分と考えられる。これらの対策として、今後ますますのデータの蓄積と測定の標準化を進めることが課題であらう。

表 2 THG 法による種々の材料の $\chi^{(3)}$ 測定値

非線形光学材料		$\chi^{(3)}$ (esu)	λ (μm)
石英ガラス(標準試料)	SiO_2	2.8×10^{-14}	1.90
モノマードープポリマー アゾベンゼン/PMA		3.2×10^{-12}	1.90
導電性 π 共役ポリマー <i>p</i> -チエニレンビニレン		3.2×10^{-11}	1.85
ポリジアセチレン(真空蒸着膜)	$E // c$	2.9×10^{-10}	1.90
	$E \perp c$	3.0×10^{-12}	1.90
半導体結晶材料 AlGaAs/AlAs-MQW		3.5×10^{-10}	1.97
カルコゲナイドガラス	As_2S_3	7.2×10^{-12}	1.90

参考文献

- 1) M.J. Weber, D. Miliam, W.L. Smith: *Opt. Properties Opt. Materials*, **17** (1978) 463
- 2) G.R. Olbright, Peyghambarian: *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 1184
- 3) H. Kobayashi, H. Kanbara, K. Kubodera: *IEEE Photonics Tec. Lett.*, **2** (1990) 268
- 4) B.P. Singh, P.N. Prasad: *J. Opt. Soc. Am.*, **B-5** (1988) 453; R. Burzynski, B.P. Singh, P.N. Prasad, R. Zanoni, G.I. Stegeman: *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 2011
- 5) M. Mitsunaga, H. Shinjima, K. Kubodera: *J. Opt. Soc. Am.*, **B-5** (1988) 1448
- 6) 吉原経太郎: 高分子, **39** (1990) 445
- 7) H. Kanbara, H. Kobayashi, K. Kubodera: *IEEE Photonics Tec. Lett.*, **1** (1989) 149
- 8) 例えば、櫛田孝司: 量子光学, 朝倉出版 (1984) p.117
- 9) 久保寺憲一: 固体物理, **24** (1989) 903
- 10) K. Kubodera, T. Kaino: *Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors*, ed., T. Kobayashi (Springer-Verlag, 1989) p.163
- 11) 近藤高志, 森田隆二, 小笠原長篤, 伊藤良一, 梅垣真祐: 固体物理, **24** (1989) 899
- 12) 小林秀紀, 久保寺憲一, 栗原隆, 戒能俊邦: 第 36 回応用物理学関係連合講演会, 予稿集 1 (1989) p.200
- 13) T. Kanetake, K. Ishikawa, T. Hasegawa, T. Koda, K. Takeda, M. Hasegawa, K. Kubodera, H. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 2287
- 14) H. Kobayashi, H. Iwamura, K. Kubodera: *J. Appl. Phys.*, **65** (1989) 5202
- 15) H. Nasu, Y. Ibara, K. Kubodera: *J. Non-Cryst. Solids.*, **110** (1989) 229