

第 2 章 非線形光学効果と有機非線形光学材料

2.1 非線形分極[1,2]

非線形光学とは、物質が光の電場に対して示す非線形な応答を扱う分野を示す。物質は光に対して、主として電気双極子相互作用を介して応答する。光に反応する微視的な電気双極子の集合体としての電気分極を \mathbf{P} で表す。この物質の非線形光学応答を効果の大きい順に並べると、電気分極ベクトル \mathbf{P} の各成分 P_i を電場あるいは光電場を表すベクトル \mathbf{E} の各成分 E_i により展開して次式のように表される[3]。

$$P_i = \epsilon_0 \left[\sum \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum \sum \sum \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right] \quad (2.1.1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $i, j, k, l = x, y, z$ (空間座標又は結晶主軸)、 $\chi_{ij}^{(1)}, \chi_{ijk}^{(2)}, \chi_{ijkl}^{(3)}$ は、2、3、4 階のテンソルで表される 1 次、2 次、3 次の電気感受率である。式(2.1.1)中の P_i や $E_{j,k,l}$ は空間 \mathbf{r} 及び時間 t に依存する量 $\mathbf{P}_i(\mathbf{r}, t)$ 、 $E_{j,k,l}(\mathbf{r}, t)$ である。マクスウェル方程式やこれから導かれる非線形波動方程式においては、分極や電場はこの式(2.1.1)の形で扱われる。ただし、関与する光波の周波数とその電場により誘起される分極の周波数との関連や電場の積 $E_j E_k$ 、 $E_j E_k E_l$ の順序の交換を明確にしたい場合には、

$$\begin{aligned} P_i(\omega_s) = \epsilon_0 \left\{ \sum g_1 \chi_{ij}^{(1)}(-\omega_s; \omega_s) E_j(\omega_s) \right. \\ + \sum \sum g_2 \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_s; \omega_a, \omega_b) E_j(\omega_a) E_k(\omega_b) \\ \left. + \sum \sum \sum g_3 \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_s; \omega_a, \omega_b, \omega_c) E_j(\omega_a) E_k(\omega_b) E_l(\omega_c) \right\} \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

のような表し方が用いられる。ここで、 g_{ijk} は縮重度、 $\omega_{\alpha, \beta, \gamma, \delta}$ は各周波数を表す。式(2.1.2)は空間・時間に依存する各周波数 ω の分極及び電場を

$$\begin{aligned} P(r, t) &= [P(\omega) \exp\{i(\omega t - k \cdot r)\} + c.c.]/2 \\ E(r, t) &= [E(\omega) \exp\{i(\omega t - k \cdot r)\} + c.c.]/2 \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

の形に表したときの振幅 $P(\omega)$ 及び $E(\omega)$ の関係である。

式(2.1.1)の第 1 項は大きさのみを考えると、分極が電場に比例する線形分極である。その係数である 1 次の電気感受率がテンソルで表されているのは、物質が電場に対して異方性のある応答を示すことを示すことを意味する。例えば、 $P_x = \epsilon_0 \chi_{xy}^{(1)} E_y$ は、電場を y 方向に印加あるいは y 方向に振動方向を有する光電場を入射させても x 方向の分極が生じることを意味する。これより異方性結晶においては、互いに直交する 2 つの偏光に対して異なる 2 つの屈折率がある複屈折性が生じる。複屈折性は波長変換における位相整合で利用される。第 2、3 項が電場の 2、3 乗に比例する分極(非線形分極)を表す。式(2.1.1)第 2 項は、反転対称性を欠く物質(分子、結晶)にのみ現れる。

式(2.1.1)の 2 次、3 次の非線形分極を利用した光の制御には、大きくレーザー光の波長変換とスイッチングを含む光の変調に集約される。種々の非線形光学効果は、式(2.1.2)の縮重度 g の相違により分類することができる。表 2.1.1、表 2.1.2 に 2 次、3 次の非線形光学効果を示す。

2 次の非線形感受率	非線形光学過程
$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	光第 2 高調波発生 : $g=1/2$
$\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega)$	光整流 : $g=1/2$
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; 0, \omega)$	線形 EO 効果 : $g=2$ (ポッケルス効果)
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_p \pm \omega_s; \omega_p, \omega_s)$	パラメトリック又は和・差周波混合 : $g=1$

表 2.1.1 2 次の非線形光学効果

3 次の非線形感受率	非線形光学過程
$\chi_{ijk}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	光第 3 高調波発生 : $g=1/4$
$\chi_{ijk}^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$	電場誘起光第 2 高調波発生 : $g=3/4$
$\chi_{ijk}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$	4 光波混合 : $g=3/2, g=3/4$
$\chi_{ijk}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$	2 次 EO 効果 : $g=3/4$
$\chi_{ijk}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	光誘起複屈折あるいは自己収束 : $g=3/4$
$\chi_{ijk}^{(3)}(-\omega_s; \omega_p, -\omega_p, \omega_s)$	光カー効果 : $g=3/2$
$\text{Im} \chi_{ijk}^{(3)}(-\omega_s; \omega_p, -\omega_p, \omega_s)$	誘導ラマン、ブリリユアン、電子ラマン散乱 : $g=3/2$
$\text{Im} \chi_{ijk}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega_p, -\omega_p)$	2 光子吸収、逆ラマン効果 : $g=3/2$
$\text{Im} \chi_{ijk}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	2 光子吸収 : $g=3/4$

表 2.1.2 3 次の非線形光学効果

2.2 光変調の原理

2.2.1 異方性物質の屈折率楕円体

異方性物質・結晶は、光波の直交する 2 つの偏光に対して 2 つの屈折率の値を示す。これを複屈折性という。今、電気変位ベクトル \mathbf{D} の各成分を D_i とすると、線形分極は、

$$D_i = \sum \epsilon_{ij} E_j = \epsilon_0 \left(\delta_{ij} + \sum \chi_{ij}^{(1)} \right) E_j \quad (2.2.1)$$

となる。 δ_{ij} はクロネッカーのデルタで、 ϵ_{ij} は誘電率テンソルである。このような結晶中での光波の振る舞いは、そのエネルギー U が一定の条件

$$U = \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} = \sum \sum D_i D_j / \epsilon_{ij} = \text{一定} \quad (2.2.2)$$

及び

$$\text{div} \mathbf{D} = \sum S_i D_i = 0 \quad (2.2.3)$$

を連立することによって記述できる。ここで、 s_i は光波伝播方向 s の各成分を示す。結晶中の直交軸を適当に定めれば ϵ_{ij} を対角化できるので、これを改めて ϵ_i 、 $\epsilon_i/\epsilon_0 = n_i^2$ 、 $D_i/(\epsilon_0 U)^{1/2} = x_i$ とおくと、式(2.2.2), (2.2.3) はそれぞれ

$$\frac{X^2}{n_x^2} + \frac{Y^2}{n_y^2} + \frac{Z^2}{n_z^2} = 1 \quad (2.2.4)$$

$$S_x X + S_y Y + S_z Z = 0 \quad (2.2.5)$$

と書ける。屈折率楕円体(2.2.4)と平面(2.2.5)の交線は一般に楕円となり、その直交する2つの主軸方向に偏光した(光電場が振動方向を持つ)光波は、主軸の長さに対応する2つの異なる屈折率を持って結晶中を伝搬する。結晶は以下の3通りに分類される。

- ① $n_x = n_y = n_z$: 等方性結晶 (等軸晶系)
- ② $n_x = n_y \neq n_z$: 1軸結晶 (正方晶系、三方晶系、六法晶系)
- ③ $n_x \neq n_y \neq n_z$: 2軸結晶 (三斜晶系、単斜晶系、斜方晶系)

有機ポリマーは1軸結晶に属する。ここで、1軸結晶の光の伝搬について考える。 $n_x = n_y = n_o$ 、 $n_z = n_e$ とおけば、式(2.2.4)は、

$$\frac{X^2}{n_o^2} + \frac{Y^2}{n_o^2} + \frac{Z^2}{n_e^2} = 1 \quad (2.2.6)$$

となり、次のような屈折率楕円体を書ける。k方向に進む光を考えると、原点を通り、k方向に垂直な断面は楕円であり、この楕円の長軸、短軸の長さがk方向に伝搬する光の2つの屈折率になる。光伝搬方向によらず変化しない屈折率 n_o を常光線屈折率、光軸とのなす角 θ に依存する屈折率 $n_c(\theta)$ を異常光線屈折率といい、次の関係がある。

$$n_c(\theta) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta}} \quad (2.2.7)$$

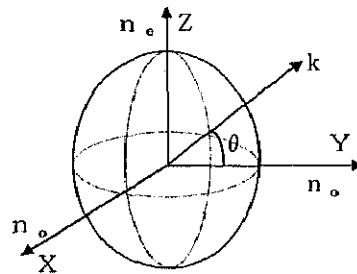


図 2.2.1 屈折率楕円体

2.2.2 ポッケルス効果と2次の非線形分極

2次の非線形分極は、1次のEO効果と関連している。電気分極の最初の2項において、 $E_j(\omega)$: 光電場、 $E_k(0)$: 印加静電場あるいは光周波数に比べて十分に低い周波数の電場とすると、

$$P_i(\omega) = \epsilon_0 \left\{ \chi_{ij}^{(1)}(-\omega, \omega) + \sum \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega, \omega, 0) E_k(0) \right\} E_j(\omega) \quad (2.2.8)$$

となる。電気変位 $D_i(\omega)$ は

$$D_i(\omega) = \epsilon_0 E_i(\omega) + P_i(\omega) = \sum \epsilon_{ij} E_j(\omega) \quad (2.2.9)$$

となる。だから、誘電率テンソル ϵ_{ij} は

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \left(n_i^2 + \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_k \right) (i = j) \quad (2.2.10a)$$

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_k (i \neq j) \quad (2.2.10b)$$

であり、これにより印加電圧によって、誘電率テンソル及び屈折率が変化することが分かる。式(2.2.4)で表されていた屈折率楕円体の式は、電界印加によって次ようになる。

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{23}yz + 2a_{31}zx + 2a_{12}xy = 1 \quad (2.2.11)$$

さらに、式(2.2.11)の各係数は、EO 定数テンソルと印加電界ベクトル E^e で与えられる。

$$\begin{bmatrix} a_{11} - 1/n_x^2 \\ a_{22} - 1/n_y^2 \\ a_{33} - 1/n_z^2 \\ a_{23} \\ a_{31} \\ a_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^e \\ E_y^e \\ E_z^e \end{bmatrix} \quad (2.2.12)$$

r_{ij} は EO 定数であり、結晶の対称性に従って 0 あるいは互いに等しいものを決めることができる。例えば、 LiNbO_3 は $C3v-3m$ の点群に属し 3 方晶系の 1 軸結晶であり、また有機ポリマーは $C_{\infty v}-\infty mm$ の点群に属し 6 方晶系に似た EO 定数テンソルを持つ。これらの EO 定数テンソルは、次のようになる。

LiNbO_3 の場合

$$\begin{bmatrix} 0 & r_{12} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{23} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ r_{61} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

有機ポリマーの場合

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{13} & 0 \\ r_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

2.2.3 電気光学効果による光変調

実際に、EO 効果を用いた横型光変調デバイスについて説明する。ここで、EO 材料は z 方向に光学軸を持つものとする。

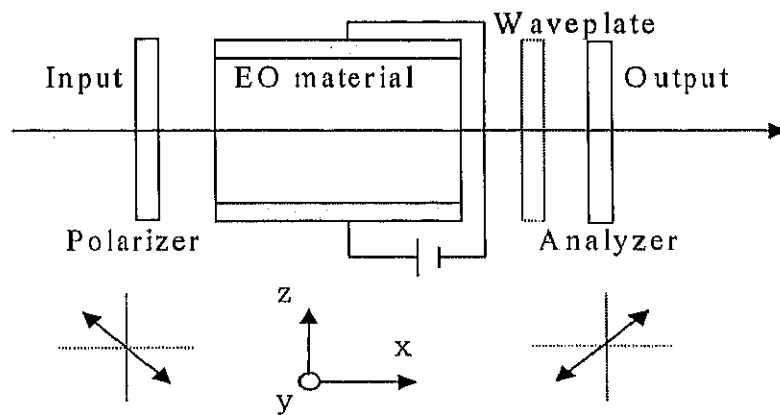


図 2.2.2 横型 EO 変調器

電界印加方向を z 軸とすると、EO 定数テンソルと印加電場の関係から屈折率楕円体の式は、

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z^e\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z^e\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_z^e\right)z^2 = 1 \quad (2.2.13)$$

となる。ここで、 n_o は常光線屈折率、 n_e は異常光線屈折率である。光の伝搬方向を $(1,0,0)$ とすれば $X=0$ となり、式(2.2.13)は、

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13} E_z^e\right) y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33} E_z^e\right) z^2 = 1 \quad (2.2.14)$$

となる。今、電界を印加したことによる屈折率変化は十分小さいので、

$$\left| r_{13} n_o^2 E_z^e \right| \ll 1, \left| r_{33} n_e^2 E_z^e \right| \ll 1$$

とすることができ、この近似の下で式(2.2.14)を書き直すと、

$$\frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (2.2.15)$$

となる。ただし、 $n_y = n_o \left(1 - \frac{n_o^2 r_{13} E_z^e}{2} \right)$ 、 $n_z = n_e \left(1 - \frac{n_e^2 r_{33} E_z^e}{2} \right)$ とする。

式(2.2.15)は、y、z方向の偏光（常光線と異常光線）がそれぞれ n_y 、 n_z であることを示しているので、長さLのEO材料を伝搬したときの位相差 $\Delta\phi$ は、

$$\Delta\phi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_o - n_e) + \frac{\pi}{\lambda} (r_{33} n_e^3 - r_{13} n_o^3) \frac{VL}{d} \quad (2.2.16)$$

となる。ここで、Lは光路長、dは電極間距離を表す。右辺の第1項は、結晶の自然複屈折率による位相差であり、位相補償用波長板を挿入することによって相殺でき、電界印加による第2項が位相変調に寄与することになる。出射は楕円偏光であるが、入射方向の偏波方向と直交させたアナライザーを通過することで強度に変換される。その出力光強度 I は

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) = \sin^2\left[\frac{\pi}{\lambda} (r_{33} n_e^3 - r_{13} n_o^3) \frac{VL}{d}\right] \quad (2.2.17)$$

となる。I₀は入射光強度で、位相差 δ を電圧 V によって 0 から π まで変化させることにより、出力光強度 I を 0 から I₀ まで制御可能になる。位相差 δ を π にするのに必要な電圧 V を半波長電圧 $V\pi$ といい、

$$V\pi = \frac{\lambda d}{n_e^3 r_c L} \quad (2.2.18)$$

で表される。ここで、 $r_c = r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e}\right)^3 r_{13}$ である。

よって、式(2.2.17)は次式で書換えられる。

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2\left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{V\pi}{V}\right)\right] \quad (2.2.19)$$

この半波長電圧 $V\pi$ はデバイス性能(消費電力)として重要である。式(2.2.18)によれば、d/L を小さくすること又はEO定数の大きなものを使用することで、半波長電圧の低減が可能である。d/L を小さくすることは容易であり、導波路型デバイスを作製することで解決できる。

2.3 有機非線形光学材料

2.3.1 有機非線形光学材料の特徴[1,2]

有機材料の非線形光学応答の最初の報告例は古く、1964年に3,4benzopyrene, 1,2-benzanthracene を用いてルビー・レーザー[4]、hexamine を用いて YAG レーザー[5]の光第2高調波発生(SHG: second-harmonic generation)が観測されている。前者は、その後の有機非線形光学材料の基本的構成要素の1つであるベンゼン環を含んだ材料であるし、後者では、有機材料の非線形分極が電子分極であることを反映して、

SHGに寄与する2次の非線形電気感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ と1次のEO効果に寄与する非線形電気感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ の大きさがほぼ同じであることが確認されている。

2次の非線形材料としては、無機強誘電結晶である KTiOPO_4 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 などが用いられてきたが、2次の非線形光学材料としては、1979年 Levineら、1981年 Garitoにより有機結晶である MNA(2-methyl 4 nitroaniline)をはじめとする有機化合物が上記の無機材料をはるかにしのぐ非線形光学定数を示すことが報告されて以来[6]、有機材料が注目され盛んに研究が行われるようになった。有機材料は、

- (1) 非線形光学定数が多い
- (2) 化学修飾による非線形光学定数の向上が可能
- (3) 低誘電率であるためにEOデバイスでの高速応答が可能
- (4) 光損傷しきい値が高い

などの特徴がある。しかしながら、無機材料に比較して性能指数は非常に大きいのが、機械的強度、安定性などの種々の問題から実際にデバイスされた例は少ない。有機材料は大きく有機結晶と有機ポリマーの2つに大別することができる。

2.3.2 非線形光学応答の起源

有機分子の骨格を形成する C-C、C-H における σ 結合は外部からの影響を受けにくいいため、非線形分極に主として寄与するのは、非局在の π 電子である。ベンゼン環のように反転対称性のある物質に置換基を付与する場合を考える。置換基の付与は、エレクトロメトリーと呼ばれる電子の偏りを生起する。そのうちで、非局在 π 電子が関与する効果をメゾメリック効果といい、電子を供与する効果を示す置換基をドナー、引きつける効果を示す置換基をアクセプターという。ベンゼンは反転対称性があり、電場 E に対する分子の非線形光学応答を含む電気分極 p は、次式のように E の奇数次の項のみで表される。

$$p = \alpha E + \gamma E^3 + \dots \quad (2.3.1)$$

ここで、 p 、 E のベクトル性を無視したため α 、 γ は定数で表されているが、正しくは $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(3)}$ と同様、2、4階のテンソルである。

置換基によって π 電子系が歪むために生じた双極子、メゾメリック・モーメント μ^π は、線形分子分極率 α を介して近似的に $E_i = \mu^\pi / \alpha$ で与えられる透過内部電場を生み出す。そこで、式(2.1.1)において、 E のかわりに E (光電場あるいは外部電場) $+ E_i$ で置き換えると、

$$\begin{aligned} p &= \alpha (E + E_i) + \gamma (E + E_i)^3 + \dots \\ &= (\alpha E_i + \gamma E_i^3 + \dots) + (\alpha + 3\gamma E_i^2 + \dots)E + (3\gamma E_i + \dots)E^2 + \gamma E^3 + \dots \\ &= \mu^\pi + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

となる。外部電場に対して、2次の非線形分極 βE^2 が生じたのである。2次の非線形分極率 β (3階のテンソル)は $\beta = 3\mu^\pi \gamma / \alpha$ で与えられるが、 α 及び γ はそれぞれベンゼン固有の線形及び3次の非線形分子分極率であるから、置換基を1つ付与した場合の2次の非線形分極率 β は置換基固有のメゾメリック・モーメント μ^π に比例する。

上記1置換ベンゼンに対し、ドナー及びアクセプター両基を同時に付与した2置換ベンゼンにおいては、図2.3.1に示すように両者の加算的な効果以上の効果を生じる。

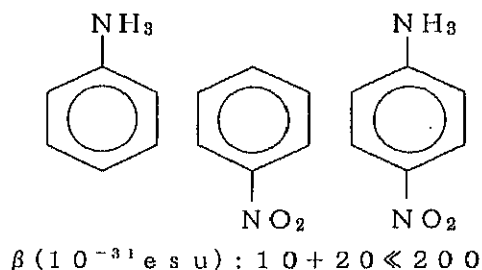


図 2.3.1 p-NA の 2 次の非線形分子分極率に対する分子内 CT の効果

各々の基のみを付与した場合の和から考えると、 $\beta \sim (10+20=30) \times 10^{-31} \text{esu}$ であるのに対し、両基を付与すると $\beta \sim 200 \times 10^{-31} \text{esu}$ まで増大する。これは、ドナー基からアクセプター基へベンゼン環を通り抜けて電荷移動 (CT : charge transfer) が起こり、2 次の非線形分子分極率に大きく寄与するからである。

この分子内 CT は、量子化学計算より得られた分子の基底状態、励起状態を用いて β を求めることによって理解される。一般に寄与の大きい励起状態を 1 つだけ考慮する 2 準位モデルでは、 β は次式で表される。

$$\beta (= \beta_{xxx}) = -\left(3e^2/2\hbar^3\right) \Delta r^x (r_{ge}^x)^2 \omega_{eg}^2 / (\omega_{eg}^2 - \omega^2) (\omega_{eg}^2 - 4\omega^2) \quad (2.3.3)$$

ここで、 e は電子の電荷、 \hbar はプランク定数/ 2π 、 Δr^x は基底・励起状態の永久双極子モーメントの差、 r_{ge}^x は基底状態から励起状態への遷移モーメント、 ω_{eg} は基底・励起エネルギー差に相当する各周波数を表す。ただし、永久双極子モーメントと遷移モーメントの向きは同じで x とした。この式よりすぐ分かることは、 Δr^x が大きくかつ r_{ge}^x が大きければ β_{xxx} が大きな値をとることである。

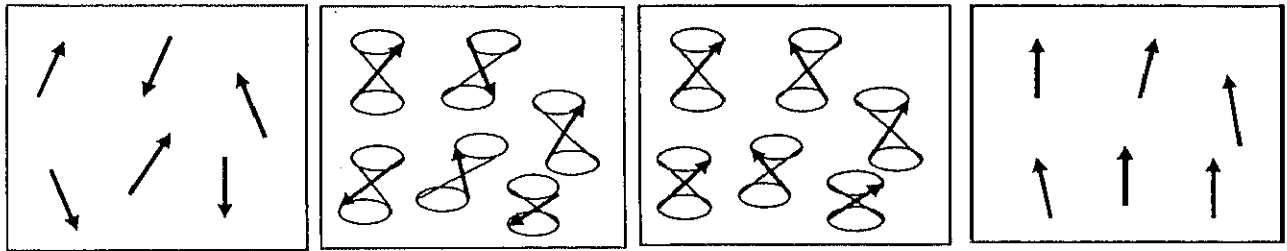
分子レベルでの 2 次の非線形性を増大させるには、永久双極子モーメントの差及び遷移双極子モーメント(あるいは励起子強度)を大きくすればよい。その方法としては、まず同一分子内にドナー基、アクセプター基を導入し、さらにドナー・アクセプター間 CT を増大させることである。強いドナー基、アクセプター基を離れた位置に配置すれば、永久双極子モーメントの差 Δr_x を大きくでき、その間を π 電子留め又は π 電子供給源(ベンゼン環、ピリジン環、共役鎖など)でつなげば、電荷移動が増大して遷移強度 r_{ge}^2 を大きくすることができる。

ただし、以下の 2 点に注意する必要がある。その 1 つは、 π 電子ためを大きくしていくと、吸収波長端が長波長化することである。すなわち、電荷移動に寄与する分子数を増加させると、 β 値を大きくはできるが透明領域を犠牲にしなければならないというトレードオフの問題が存在する。他の 1 つは、双極子モーメントの差は大きくなければならないが、基底状態の永久双極子モーメントを大きくすることはさげなければならないことである。基底状態の双極子モーメントが大きいと、結晶化に際してしばしば反転対称性のある結晶になってしまい、分子レベルでの非線形性が活用されない結果となる。

2.3.3 電場配向ポリマー

分子レベルでの 2 次非線形分子分極率を最大限に活用した結晶はその分子配列が互いに平行であるような結晶であるが、分子配列まで制御した結晶育成を行うことは現段階では不可能である。2 次の非線形性を発現する分子を外部場によって配列させた分子集合体を構成する方法が電場配向ポリマーであり、ポリマー中に何らかの形で取り込まれた 2 次の非線形性を示す分子を印加電場によって配向させ、固定させたものをいう。図 2.3.2 は、ポリマー中で 2 次の非線形性を有する分子を配向させる手順であ

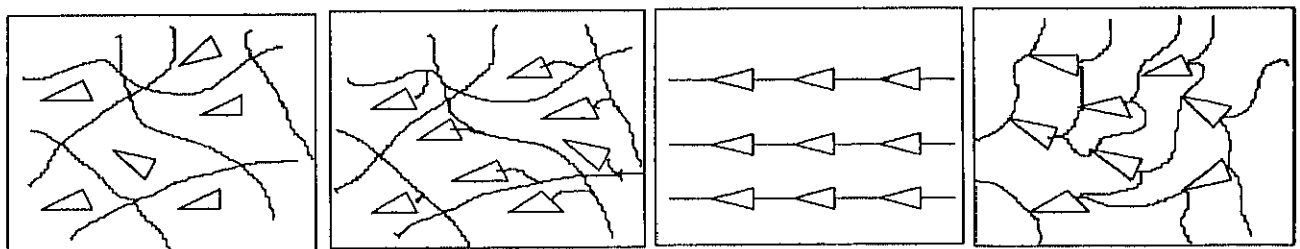
る。ランダムな配向をしている分子を包含するガラス状態にあるポリマーは、巨視的には反転対称性があって2次の非線形性を示さない。このポリマーをガラス転移温度(T_g)以上に温度を上げると、ゴム状態となったポリマー中で分子は配向を変えられるような動きやすい状態となる。この状態で電場を印加すると、熱平衡状態の下で配向される。その後電場を印加したまま T_g 以下に温度を下げれば、ガラス状態の中で配向が固定され、巨視的な2次非線形性を示す電場配向ポリマーとなる。電場を印加し2次の非線形性を示す分子を配向することをポーリングといい、ポリマーの両端に電極をもうけ直接電場を印加するコンタクトポーリングとコロナ放電を利用するコロナポーリング[7]が一般的に用いられている。分子を配向するためには、かなりの強電場が必要なことからコロナポーリングがよく用いられている。



(1)低分子をポリマーに分散 (ガラス状態) (2)高温($>T_g$)に加熱 (ゴム状態) (3)電界印加 (高温保持) (4)冷却 (電界保持)

図 2.3.2 ポリマー中の分子配向手順

電場配向ポリマーの概念図を図 2.3.3 に示す。電場配向ポリマーは、当初ポリマー中に非線形分子を分散した分散型[8]が用いられていたが、配向緩和が大きいことから、耐熱性を高めて配向緩和を押さえ、かつ非線形光学定数を大きくするため、ポリマーの側鎖や主鎖に非線形分子を導入する側鎖型[9]、主鎖型ポリマー[10]などが開発されている。さらに、架橋によって色素分子を固定して配向緩和がほとんど生じないクロスリンク型ポリマーの開発も行われている。



(a)分散型

(b)側鎖型

(c)主鎖型

(d)クロスリンク型

図 2.3.3 電場配向ポリマーの概念図

電場配向ポリマーは、広くデバイスとして用いられている LiNbO_3 と比較して、表 2.3.1 のような優れた特性を持つことから盛んにそのデバイス化が研究されており、その中心は導波路デバイスである。特に注目すべきは、低誘電率であるため高速化、高帯域化が可能であること、EO 定数が大きいため変調電圧の低減できると及び素子の小型化が可能なことであり、光情報処理や光インターコネクションへの応用のために有用である。しかし、デバイス化のためには克服しなければならない課題がある。現時点では、EO 定数は LN の 1~2 倍程度とまだまだ小さく、大きな EO 定数を持つ材料の開発が必要である。

	電場配向ポリマー	LiNbO ₃
技 術	研究段階	確立
EO 定数	DR1/PMMA : 3 pm/V DR19 : 60 pm/V (さらに向上可能)	32 pm/V
作 製	容易、短時間	複雑、長時間
加 工	容易	困難
誘 電 率	3 ~ 4	2 8
集 積 度	多重立体化	面内
絶縁破壊電圧	100 V/μm	10 V/μm

表 2.3.1 電場配向ポリマーと LiNbO₃ の比較

第 2 章 参考文献

- [1] 学会出版センター, “非線形光学のための有機材料”, p.1-p.42, 季刊化学総説, No.15(1992).
- [2] 雀部博之, “有機ホトニクス”, p.41-p.79, アグネ承風社(1995).
- [3] M. J. Weber, “HANDBOOK of LASERS SCIENCE and TECHNOLOGY”, Vol. III, CRC Press, Inc., Florida (1986).
- [4] P. M. Rentzepis and Y. H. Pao, “Laser-induced optical second harmonic generation in organic crystals”, Appl. Phys. Lett. **5**, 156-158 (1964).
- [5] G. H. Heilmeyer, N. Ockman, R. Braunstein and D. A. Kramer, “Relationship between optical second harmonic generation and the electro-optic effect in the molecular crystal hexamine”, Appl. Phys. Lett. **5**, 229-231 (1964).
- [6] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. L. Bernstein, “An organic crystal with an exceptionally large optical second-harmonic coefficient: 2-methyl-4-nitroaniline”, J. Appl. Phys., **50**, 2523-2527 (1979).
- [7] M. Eich, A. Sen, H. Looser, G. C. Bjorklund, J. D. Swalen, R. Twieg and D. Y. Yoon, “Corona poling and real-time second-harmonic generation study of novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer”, J. Appl. Phys. **66**, 2559-2567 (1989).
- [8] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz and M. L. Schilling, “Electro-optical phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films”, Appl. Phys. Lett. **53**, 1800-1802 (1988).
- [9] Y. Shuto, M. Amano and T. Kaino, “Electrooptic light modulation and second-harmonic generation in novel diazo-dye-substituted poled polymers”, IEEE Photonic Technol. Lett. **3**, 1003-1006 (1991).
- [10] C. Xu, B. Wu, M. W. Becker, L. R. Dalton, P. Ranon, Y. Shi and W. H. Steier, “New random main-chain second-order nonlinear optical polymers”, Macromolecules, **25**, 6716-6718 (1992).