

学位論文 博士（工学）

フトリフラクティブポリマーを用いた
光波制御に関する研究

2009年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

藤原 隆

目次

第1章 序論

1. 1	はじめに	・・・	1
1. 2	フォトリフラクティブ効果の歴史	・・・	2
1. 3	増幅散乱光発生現象	・・・	4
1. 4	本論文の目的と構成	・・・	6
	参考文献	・・・	7
	材料一覧	・・・	11

第2章 フォトリフラクティブ効果

2. 1	はじめに	・・・	13
2. 2	フォトリフラクティブ効果の標準モデル	・・・	13
2. 3	フォトリフラクティブ材料における光波結合	・・・	19
2. 3. 1	2光波結合	・・・	19
2. 3. 2	縮退4光波混合	・・・	22
2. 4	アモルファス材料におけるフォトリフラクティブ効果	・・・	24
2. 4. 1	多成分系複合材料	・・・	25
2. 4. 2	PKVを電荷輸送ホストとするPRポリマーの各種機能	・・・	25
2. 4. 3	PR効果の発現	・・・	27
2. 4. 4	配向増大効果を伴う2光波結合利得	・・・	30
2. 5	フォトリフラクティブ効果の応用例	・・・	32
2. 5. 1	位相共役鏡	・・・	32
2. 5. 2	フォトリフラクティブ共振器	・・・	34
2. 5. 3	フォトリフラクティブホログラム	・・・	34
2. 6	まとめ	・・・	35
	参考文献	・・・	35

第3章 低ガラス転移温度フォトリフラクティブポリマーの基礎物性評価とEO特性測定法の簡便化

3. 1	はじめに	・・・	37
3. 2	素子作製	・・・	37
3. 2. 1	使用した機能性分子の分子構造	・・・	38
3. 2. 2	C ₆₀ 溶液の作製	・・・	39

3. 2. 3	C ₆₀ 溶液の吸収特性の経時変化	...	39
3. 2. 4	ポリマー溶液の作製	...	40
3. 2. 5	セル型 PR 試料の作成	...	40
3. 3	基礎物性定数の測定	...	42
3. 3. 1	吸収測定	...	42
3. 3. 2	屈折率測定	...	43
3. 3. 3	膜厚の評価	...	44
3. 4	材料性能の評価法	...	46
3. 4. 1	2光波結合法	...	46
3. 4. 2	マッハ・ツェンダー干渉計法	...	51
3. 5	まとめ	...	58
	参考文献	...	58
第4章 ポンププローブ型非導波路構造を用いた光第2高調波発生の高効率化			
4. 1	はじめに	...	60
4. 2	サンプルの作製および増大効果を発現する非導波路モデル	...	60
4. 3	測定配置	...	62
4. 4	フォトリフラクティブポリマーにおける第2高調波増大	...	63
4. 4. 1	対向電極セル型 PR ポリマーにおける非導波路構造構築	...	63
4. 4. 2	コプラナー電極型 PR ポリマーにおける非導波路構造構築	...	67
4. 5	無機フォトリフラクティブ材料における非導波路構造構築	...	68
4. 6	まとめ	...	69
	参考文献	...	70
第5章 高効率2光波結合における結合強度の最適化とファニング光特性の解析			
5. 1	はじめに	...	71
5. 2	プリズム素子を用いた2光波結合とファニング光発生	...	71
5. 3	2光波結合実験系	...	73
5. 4	結果および考察	...	74
5. 4. 1	プリズム素子を用いた TBC	...	74
5. 4. 2	TBC におけるファニングの影響	...	75
5. 4. 3	ファニング発生を考慮した2光波結合の記述	...	77
5. 5	ファニング発生メカニズムについての検討	...	78
5. 5. 1	ファニング光の空間特性	...	79
5. 5. 2	入射光と入射光から発生する散乱光との TBC	...	81
5. 5. 3	結合強度の角度依存性	...	84

5. 6	まとめ	・・・	85
	参考文献	・・・	86
第6章 フォトリフラクティブポリマーにおける表面波発生			
6. 1	はじめに	・・・	88
6. 2	自己弯曲効果とフォトリフラクティブ表面波発生	・・・	89
6. 3	表面波発生実験	・・・	91
6. 3. 1	PR 表面波発生のための PR 試料	・・・	91
6. 3. 2	PR 表面波測定系	・・・	92
6. 4	結果と考察	・・・	94
6. 4. 1	PR 表面波発生	・・・	94
6. 4. 2	伝搬損失と高効率化	・・・	97
6. 5	まとめ	・・・	99
	参考文献	・・・	100
第7章 総括			
7. 1	はじめに	・・・	101
7. 2	本研究で得られた成果	・・・	101
7. 3	将来の展望	・・・	103
	参考文献	・・・	104
	謝辞	・・・	105
	研究業績	・・・	106

第1章 序論

1.1 はじめに

レーザー物理およびフォトニクス技術の研究開発はここ 20 年の間に急速に進み、大容量かつ精緻な情報を高速、高精度、高効率に処理することを可能にしつつある。情報通信分野では光ファイバーと光通信システムの発展が目覚しく、フォトニクス技術を応用した光素子が工業、消費者向けの市場へと数多く導入されてきている。日本における FTTH (Fiber to the Home) 加入者数は Digital Subscriber Line 契約者数を上回り、ブロードバンドの牽引役が FTTH へ完全に移行している。2008 年にはインターネットトラフィックは 870 Gb/s を超え、2015 年までに 10 Tb/s に達することが予想されている。家庭向けあるいは医療における超高精細映像等、送受信需要の急増を要因として、光ネットワークシステムの高速化・大容量化が不可欠となっている。また、情報記録分野では、純磁気記録方式が限界 Tb/inch² を迎え、来るべきユビキタスストレージやヒューマンストレージ時代に向け光と磁気の融合および光と磁気半導体の融合が Pb/inch² に対応する必要技術になると予想されている。その実現に向け、近接場光・磁気記録方式、体積ホログラム記録方式、多光子過程を利用する 3 次元多層メモリー方式などが提案されている。医学、生物学、ナノテクノロジーなど将来重要な役割を担う新たな分野においてもフォトニクス技術の役割は大きい。

高パワー全固体レーザーと高効率な 2 次、3 次の光非線形性を有する材料を組み合わせた非線形光学を応用するフォトニクス技術は種々の要求に応えるための主要技術の 1 つである。非線形光学 (NLO : Nonlinear Optical) 効果によって、レーザー光の周波数制御、時間的制御、空間的制御、エネルギー制御が可能となる。近年、光通信における 1 次の電気光学 (EO : Electro-Optic) 変調素子や高密度記録用波長変換素子が実用化されている。

NLO 効果の中で、フォトリフラクティブ (PR : Photorefractive) 効果も興味ある効果である。PR 効果は以下の 4 つの過程を経て屈折率変化が生じる。その 4 つの過程は、1) 光強度分布に応じた光キャリアの発生、2) 電荷密度の拡散・ドリフトに伴うキャリア移動およびそのトラップによる空間電荷電界の空間分布、3) 空間電荷分布による空間電荷電界形成、4) EO 効果を介した空間電荷電界による屈折率変化である。PR 効果を利用すると光照射による局所的な屈折率変化の誘起と復元が可能になる。直線状の光強度パターン照射によるチャンネル光導波路構造の屈折率分布やレーザー光の 2 光束干渉による周期構造をもった屈折率分布の誘起が可能であり、これらの屈折率分布は一樣な強度分布の光により消去が可能なのである。PR 材料に光の強度パターンを屈折率分布パターンとして転写することができ、消去もできるリライタブルな素子に応用できる。照射光の強度は一般的

に数 mW 程度で十分であり、市販の半導体レーザーでも対応できる。加えて、PR 効果において重要なことは、2 光束照射を行った場合、光干渉パターンと内部に形成される屈折率格子の間に位相差が生じることに起因して、2 光波結合 (TBC : two-beam coupling) とよばれる 2 光束間の非対称なエネルギー移動が生じることである。この特徴は、光情報の直接記録や演算処理、制御光あるいは自己変調による光波制御など大容量・高密度情報処理に利用可能であり、画像計測、画像表示、光通信などの分野への応用が期待される。

1. 2 フォトリフラクティブ効果の歴史

PR効果の歴史はレーザー発振が報告された直後に端を発する。1966 年、LiNbO₃において“光損傷”のミステリー [1] として発見されるとすぐに巨大な記憶容量をもったホログラム光メモリー [2] が提案された。この時点ではその原理についての基本的な理解はほとんど得られておらず、読み出しおよび保存中の情報劣化のためメモリー材料としての関心は薄れていく一方、この効果を引き起こす機構を解明し、EO材料を利用する際に生じる「望まれない光損傷」を排除する研究がこの分野における原動力になった。1979 年、Kukhtarev らが照射光強度と物質定数、屈折率変調の関係を導出し、PR効果を介して形成された屈折率格子におけるビーム結合を解析してPR効果の標準モデルが提案された [3, 4]。PR効果とその応用に関する研究は基礎原理が確立されると急速な進展を見せ、1990 年代には光メモリーを含む種々の応用が提案されるようになった [5-7]。

一方、1990 年、有機材料におけるPR効果の観測がホスト材料COANP¹⁾にNLO色素TCNQ²⁾をドープした結晶において初めて報告された [8, 9]。しかしながら、結晶成長過程においてドーパントが排出されてしまい、質のよい結晶を得ることは困難であった。有機結晶におけるPR効果についての報告 [10, 11] が極めて少ないのはこの理由による。

1991 年、Moerner等によってポリマーにおけるPR効果が報告された [12]。彼らは側鎖型NLOエポキシポリマーであるbisA-NPDA³⁾にホール輸送機能を持つDHA⁴⁾を 30 wt%ドープした。1つのポリマー試料中にPR効果に必要なキャリア発生、輸送、トラップおよび光非線形性を同時に発現させ得ることを報告したのである。その後、ガラス転移温度の低い材料系が有効であることが明らかになってくると、可塑剤添加によりガラス転移温度を室温程度まで下げた複合系を用いる報告がなされるようになってきた。1994 年には、分子再配向が得られる有機アモルファス材料において、非常に大きな屈折率変化が生じることが報告された [13]。光導電性ポリマーPVK⁵⁾にNLO色素DMNPAA⁶⁾、可塑剤ECZ⁷⁾および増感剤TNF⁸⁾をドープしたPVK: DMNPAA : ECZ : TNFにおいて 207 cm⁻¹ という非常に大きなTBC純利得が得られ、屈折率格子の回折効率も 86 %に達した [14]。同様に、PVK : TCP⁹⁾ : C₆₀ : DEANST¹⁰⁾ において、133 cm⁻¹ のTBC純利得が報告され [15, 16]、空間電界による複屈折性 (BR : birefringence) 分子の再配向による配向増大効果の寄与が大きいこ

*番号]を付した材料の略称は以降の章も含め、本章末にまとめる。

とが指摘された^[17]。また、ガラス転移温度の低い光導電性ポリマー自身の開発も進み、PSX^[11]:DMNPAA^[6]:TNF^[8]により 220 cm^{-1} のTBC純利得が得られた^[18]。これらの報告がなされた後、配向増大効果をともなった大きな結合係数を有するPRポリマーが多数報告された^[19]。

低ガラス転移温度材料ではBR効果がPR効果に大きく影響を及ぼす。BR効果と従来のEO効果の寄与の割合は、EO効果の周波数応答^[20, 21]や p 偏波および s 偏波に対する2光波結合利得の比^[22, 23]から計算により求めることができる。関連して、PR材料に使用する分子の性能指数が新しく定義され^[19]、高性能PR材料開発に向けた新たな分子設計の指針が確立された^[24, 25]。 200 cm^{-1} を越えるTBC純利得、屈折率格子においてほぼ100%の回折効率が報告されると、PRポリマーへの関心が急激に高まった。PRポリマーを用いた位相共役鏡や自己励起位相共役鏡^[26, 27]、光相関^[28]、画像増幅^[29]、ノベルティーフィルター^[29, 30]および輪郭強調^[31, 32]などの画像処理への応用やデジタルデータのホログラム記録や動的光ホログラム^[33-36]などが提案、実証され始めた。

PRポリマーの高性能化に関して電荷輸送を制御することで性能向上を目指す報告が最近なされた^[37, 38]。PR効果発現過程における電荷輸送機能とトラップ機能に着目した改良であり、電荷輸送分子のイオン化ポテンシャルを低くして、繰り返し使用に対し、2光波結合利得 $>150 \text{ cm}^{-1}$ 、応答速度 $<10 \text{ ms}$ という高い性能を維持し続ける実用的な材料が開発されるに至っている。NLO色素分子によるトラップの深さが電荷輸送分子とNLO色素分子のイオン化ポテンシャルの相違に強く依存することに着目し、NLO色素分子のイオン化ポテンシャルを電荷輸送分子のポテンシャルに近づけることでキャリア移動度を向上させる試みが報告されている^[39]。干渉縞照射に先立つ一様照射により空間電荷電界形成が高速化できるとの報告もされている^[40]。

PR材料への機能的制御構造や新たな光機能の付与が可能であるという特徴に着目した材料開発も進められている。例えば、書き込み光であるパルス幅130 fsのチタンサファイアレーザー励起の波長 $1.55 \mu\text{m}$ の高強度光パラメトリック増幅光源に対しては2光子吸収を起こす電荷発生分子を使用し、2光子吸収を起こさない同じ波長 $1.55 \mu\text{m}$ の連続発振レーザーダイオードを読み出し光として使用できる材料が報告された^[41]。また、ネマチック的構造のメゾフェーズを示す剛直なロッド状鎖骨格と柔軟な構造の側鎖から成るポリマーが反射配置で高いTBC性能を発揮することが報告された。ネマチック構造をとると、輸送エネルギーバンドが広帯域化され、空間電荷電界形成に重要なトラップ密度の増加、トラップレートが増大が生じることが明らかにされ、反射配置で実現される短い格子周期においてTBC利得や回折効率、応答速度に対する改善が実証された^[42, 43]。

応用の観点から素子構造の最適化に関する研究も進められている。回折効率と印加電圧および膜厚の関係に着目し、回折効率を落とすことなく駆動電圧の大幅な低減を可能にしたり^[44]、TBCによる増幅利得に対して、試料への2光波の入射配置の最適化を行ったりした例が報告されている^[45]。最適な入射配置を実現するためプリズム結合素子を用い、低

電界域において、一般的なチルト配置に比べて大幅な利得の増大も確認されている。このような着実な性能向上が達成されてきたのは有機アモルファス材料での電荷形成過程と導入される機能分子の役割について、理解が進んできたためである [19,39,46]。

近年のPRポリマーの高性能化に伴い、より現実的な実用化が提案されるようになってきた。保持機能のある更新可能な大面積ホログラフィックディスプレイが初めて作製された例 [47]、PATPD [12] : FDCST [13] : ECZ [7] ポリマーを用い、 $4 \times 4 \text{ inch}^2$ の面積をもつ試料を作製して、新たに提案された電圧キックオフ技術により短い記録時間と長い保持時間を実現した例などがある。また、ワイドストライプ半導体レーザーのホログラフィックインジェクションロッキングも提案されている [48]。PRポリマーの薄膜性、低屈折率性が安定動作に寄与することに着目し、チタンサファイアレーザーをマスターレーザーとする4光波混合配置によりワイドストライプ半導体レーザーにより98%以上のパワー効率でシングルモード発振が確認された例、イメージクロスコネクタの提案 [49] もある。薄膜で十分な光誘起屈折率変化を得ることができる場合、高速で複数の画像処理を可能とする後方ポンプ光を入力光として用いる4光波混合配置が利用できる。厚さ $100 \mu\text{m}$ のPRポリマーにより乱れの少ない出力画像が得られることが示されると共に大面積素子を用いた画像切替え実験も報告されている。

紹介したのは一部の応用例であるが、最近になってようやく高い複合性能条件を満たす有機PR材料が登場するようになった。構造的・特性、化学的・物理的特性など、有機材料の優れた性質を生かした光制御機能・素子が数多く提案されてきている。PR効果発現のための使用波長も $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ へと拡大され、生体を透過する波長での医療イメージング等の応用展開を見据えた研究開発も行われている [50]。

PRポリマーの実用化に向けた研究開発も推進されている。例えば、日東電工テクニカルコーポレーションが、「新規フォトリフラクティブ組成物の開発」および「有機フォトリフラクティブ型ホログラム材料の開発」を持続的に行っており、均一かつ無欠陥の大面積ディスプレイサイズ実現している他 [51]、国家プロジェクトである科学技術振興機構の戦略的イノベーション創出事業の1テーマとして「高速応答性有機フォトリフラクティブポリマーの創製と先進情報通信技術の開発」が採択され [52]、PRポリマーを用いたホログラフィックディスプレイ、生体認証などの新しい技術を開発することが期待されている。

1. 3 増幅散乱光発生現象

高いTBC性能を有するPR材料において、ファニング (fanning) 光とよばれる増幅散乱光が発生することが知られている。ファニング光発生は、無機材料におけるPR効果の発見と同時に1996年、Ashkinらによって報告された [1,5-7]。コヒーレントな光をPR媒質に入射すると出射端からはインコヒーレントな光が放射されるという報告である。ファニング

光の特徴は自己発生と伝搬方向の波数ベクトルに広がりをもつ放射であった。^[5-7, 53] 単一波数の入射光から新たな波数ベクトルをもつ光が自発的に生成されるため、PR効果の中でもとくに興味深い現象である。この現象を説明するため、いくつかの有力な説が提案された。1969年、Chenらは有限なサイズのビームが結晶中に入射したときの空間電荷電界を計算し、PR材料において光照射が誘起する屈折率変化がファニングを引き起こすというモデルを提案した^[54]。このモデルはFeinbergらによって詳細に調べられ、最も重要な特徴は光強度が一樣ではなく分布をもつことが原因であると結論付けられた^[53]。一方、近年のファニング理論の基礎とされている「散乱光発生およびTBCによる散乱光増幅」による説明が1980年にVoronovらにより、1985年にObukhovskiiらにより報告された^[55, 56]。光学材料の不完全性が起源となり発生する散乱光が入射光との間でTBCを介してエネルギーを受け取る。その結果、散乱光が増幅されるという結論であった。このモデルの提案により、ファニング光の自己発生と非対称性が説明できるようになった。

ファニング光発生は入射光と散乱光の結合を起源とするため、完全に理想的な結晶でない限り、すべてのPR材料に本質的な現象である。しかしながら、多くの画像処理などへの応用では望まれないノイズ源となるため、ファニングを抑制する研究が多くなされている^[53]。RajbenbachらはTBCにおいてPR結晶を回転することでファニング光の抑制に成功した^[57]。散乱光の増幅もTBCによるため、低パワー散乱光と入射光の間での屈折率格子の成長には干渉のコントラストが低い長い時間を要する。ポンプ光とシグナル光を同時に入射する場合、入射直後の散乱光との間で生成されたファニング格子の振幅が両ビームのTBC格子の振幅に比べて非常に小さいことに着目し、結晶を回転させることで常に材料の異なる部分を用い、ファニング光のみを抑制した。Josephらはファニング格子形成の時定数が大きいことを利用し、パルスポンプ光を用いてTBC係数の低下を抑制してファニング格子形成を抑制した^[58]。Rabinovichらは2色の光源を同時に入射させてファニング光の発生を抑制した^[60, 61]。Arレーザーの2波長 488 nm、514.5 nmを用いることによって一方のファニング格子が他方のファニング光を散乱させ、ファニング格子の成長を抑制するというものであった。2色同時照射した場合、相互に格子成長を阻止しあうため、両方のファニングを同時に抑制できると報告された。

いずれの例もファニング光を抑制するにはファニング格子の形成レートが重要な要素であることを示している。相互作用長やビーム径に着目したファニング制御法も提案されている^[61, 62]。TBCに用いる2光束のビーム径によりファニング光の発生方向が異なることを見出し、ファニング光の発生方向へ光を入射させることで抑制したのである。以上のように多数の抑制方法が報告されているが、ファニング格子の形成を如何に抑制するかが研究対象となっている。

一方、ファニング光発生現象を積極的に利用する様々な応用も提案され、実験的な実証例も報告されている。自発的に発生するファニング光は自己励起位相共役波発生などへ適用できる。WakuiらはBaTiO₃結晶を用いた4光波位相共役波発生において、入射ビーム

パワーを変えることで、ファニング光ループのコントロールが可能であることを報告した [63]。Bunsenらは、 BaTiO_3 結晶を用いて、ファニング光を利用した多重書き込みホログラムを作製した [64]。参照光としてPR結晶内を伝搬するとき、参照光からのファニング光と物体光の干渉により屈折率格子が形成され、書き込み時と同一の入射条件をもった参照光により読み出しができるのである。入射位置を変え、干渉領域を移動させると、多重記録が可能である。Liuらは LiNbO_3 結晶においてファニングを利用した1ビーム多重ホログラム記録を報告した [65]。ホログラムは物体光とそのファニング光によって記録され、ファニング光の放射角に対する制限を利用して角度依存性をもった読み出しを可能とした。Ouyangらは BaTiO_3 結晶を用い、ピエゾ素子により振動を加えることでファニング格子の成長を制御し光透過率を変調できると報告した [66]。ファニング格子の成長を外乱により制御することで光透過率を調整し、出射光のパワーを7~25 mWまで可変にしたのである。Nakadaらは自由空間でのファニング光を利用した全光インターコネクションスイッチを開発した [67]。異常光線入射で生じるファニング格子を常光線照射により部分的に消去して透過率を制御したもので、NANDゲートとして働くことを示した。Qiuらは、ファニング光を利用したインコヒーレント-コヒーレント変換におけるシグナル光増強を報告している [68]。インコヒーレント-コヒーレント変換において、コヒーレント光強度が弱いという問題点があるが、透過したコヒーレント光をPR結晶内でTBC増幅することで解決した。

ファニング光の自己発生、広範囲に亘る波数ベクトルを有するファニング光生成、TBCに起因するファニング光の増幅などの特徴を活用した応用が提案されてきている。ファニング光発生現象は抑制および増強の両面にその応用の可能性を秘めており、興味深い研究対象である。

1. 4 本論文の目的と構成

PRポリマーを用いた光素子の実用化レベルでの検討がされ始めた現状において、ポリマー独特の特徴を利用した新たな応用方法や制御指針を提案・検討することは、次世代フォトニクスを推進する新しい光産業を創出する礎となる。本論文は、PRポリマーを用い、ポリマーに特有の電界制御性や加工性を活かした新たな光制御法の可能性を見出し、基礎的な知見を得ることを目的とした。

本論文は、光誘起によるPR効果による屈折率変化を利用した光-光制御方法を扱っている。対象とする材料はアモルファス有機ポリマーである。有機材料は無機材料と比較して、加工・形成が容易、安価といった特徴を有する。PRポリマーの特性、BR効果とEO効果の複合効果による大きな屈折率変化に寄与するPRポリマーの諸物性の簡便な評価法を提案すると共に、PRポリマーを用いたいくつかの光波制御方式を提案、実証する。

第2章以降の本論文の構成を以下に示す。

第2章では、有機材料、無機材料を問わず適用可能な PR 効果の基本モデルおよび光波結合の基本的な理論について説明する。ポリマーにおける PR 効果とくに BR 効果については詳細に説明する。

第3章では、PR ポリマーを利用した素子作製の方法について詳述する。また、試料に対する基礎物性の測定法を説明する。低ガラス転移温度 PR ポリマーの性能は、屈折率変化を司る大きな2つの効果により決定され、1つは分子の再配向による BR 効果、他は EO 効果である。非共鳴波長における BR 効果は重要であり、両効果により生じる屈折率変化の広範囲にわたる波長分散特性を知ることが素子応用上では必要不可欠である。ここでは、干渉法と2準位モデルを合わせることで、PR ポリマーに対し、従来に比して簡便に2つの屈折率変化の波長分散特性を決定する方法について論じる。

第4章では、ポンププローブ型非導波路構造構築による第2高調波の自己増大現象について論じる。ポンプ光にガウスビームを用いることで、その強度分布がもたらす負の屈折率変化を利用し、基本波レーザー光およびその SH 光を閉じ込めて伝搬させることができる。メーカーフリッジ法を用いて SH パワーを評価する手法を提案し、PR 材料における非導波路構造の基礎的な評価、電界依存性、ポンプ光パワー・サイズ依存性の評価を行う。さらには、無機 PR 結晶への適用も検討する。

第5章では、高効率な光-光制御を実現するために重要な TBC を取り扱う。プリズム結合器を利用した高い TBC 強度を有する素子に主点を置き、高性能 PR 材料に本質的に付随する散乱光増幅、ファニングの発生原理を解析することにより、ファニング光の制御法を明らかにする。また、ファニングを伴う TBC 方程式を解析することで、最大の TBC 強度を得るための指針を示す。

第6章では、PR 表面波について論じる。結晶表面に強度を集中して伝搬する PR 表面波は、高性能な PR ポリマーを用いると、SHG 増強や PR 効果の高速化など、高効率な光-光制御へ応用が期待できる。PR ポリマーの大きな TBC 強度に由来する強いファニング光発生に着目し、ポリマーにおける PR 表面波発生について調べる。基板上薄膜ポリマーにおける光強度分布の時間展開を調べ、ポリマーにおける表面波発生の機構を明らかにする。

第7章は、第2章から第6章までに得られた成果をまとめた本論文の総括である。

参考文献

- [1] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, and K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.*, **9** (1966) 72.
- [2] F. S. Chen, J. T. LaMacchia, and D. B. Fraser, *Appl. Phys. Lett.*, **13** (1968) 223.
- [3] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, and V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics*, **22** (1979) 949.

-
- [4] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, and V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics*, **22** (1979) 961.
- [5] P. Günter, and J. P. Huignard, “*Photorefractive Materials and Their Application I and II*,” (Springer, Berlin, 1988).
- [6] P. Yeh, “*Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*,” (John Wiley & Sons, New York, 1993).
- [7] H. J. Eichler, P. Günter, and D. W. Pohl, “*Lase-Induced Dynamic Gratings*,” (Springer, Berlin, 1986).
- [8] K. Sutter, J. Hullinger, and P. Günter, *Solid State Commun.*, **74** (1990) 867.
- [9] K. Sutter, and P. Günter, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **7** (1990) 2274.
- [10] K. Sutter, J. Hulliger, R. Schlessler, and P. Günter, *Opt. Lett.*, **18** (1993) 778.
- [11] S. Follonier, C. Bosshard, F. Pan, and P. Günter, *Opt. Lett.*, **21** (1996) 1655.
- [12] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 1846.
- [13] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache and G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **11** (1994) 320.
- [14] K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Nature*, **371** (1994) 497.
- [15] M. E. Orczyk, B. Swedek, J. Zieba, and P. N. Prasad, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 4995.
- [16] M. E. Orczyk, J. Zeiba, and P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 8699.
- [17] M. E. Orczyk, J. Zeiba, and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 311.
- [18] O. Zobel, M. Eckl, P. Strohhriegl, and D. Haarer, *Adv. Mater.*, **7** (1995) 911.
- [19] O. Ostroverkhov, and W. E. Moerner, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 3267.
- [20] A. Sandalphon, B. Kippelen, K. Meerholz, and N. Peyghambarian, *Appl. Opt.*, **35** (1996) 2346.
- [21] B. Kippelen, A. Sandalphon, K. Meerholz, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 1748.
- [22] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, and W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15** (1998) 905.
- [23] W. E. Moerner, A. G. Jepsen, and C. L. Thomason, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27** (1997) 585.
- [24] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, and D. M. Burland, *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 10637.
- [25] B. Kippelen, F. Meyers, N. Peyghambarian, and S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 4559.

-
- [26] H. Ono, K. Kitamura, N. Kawatsuki, and H. Norisada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 1328.
- [27] A. G. Jepsen, C. L. Thomason, and W. E. Moerner, *Science*, **277** (1997) 549.
- [28] C. Halvorson, B. Kraabel, A. J. Heeger, B. L. Volodin, K. Meerholz, K. Sandalphon, and N. Peyghambarian, *Opt Lett.*, **20** (1995) 76.
- [29] P. P. Banerjee, E. Gad, T. Hudson, D. McMillen, H. Abdeldayem, D. Frazier, and K. Matsushita, *Appl. Opt.*, **39** (2000) 5337
- [30] A. Goonesekera, D. Wright, and W. E. Moerner, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 3358.
- [31] E. Hendrickx, D. V. Steenwinckel, and A. Persoons, *Appl. Opt.*, **40** (2001) 1412.
- [32] H. Ono, T. Kawamura, N. Kawatsuki, and H. Norisada, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 895.
- [33] P. M. Lundquist, C. Poga, R. G. DeVoe, Y. Jia, W. E. Moerner, M.-P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, R. M. MacFarlane, R. M. Shelby, and G. T. Sincerbox, *Opt. Lett.*, **21** (1996) 890.
- [34] S. J. Strutz, and L. M. Hayden, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 2749.
- [35] K. D. Harris, R. Ayachitula, S. J. Strutz, L. M. Hayden, and R. J. Twieg, *Appl. Opt.*, **40** (2001) 2895.
- [36] B. Kippelen, S. R. Marder, E. Hendrickx, J. L. Maldonado, G. Guillemet, B. L. Volodin, D. D. Steele, Y. Enami, Sandalphon, Y. J. Yao, J. F. Wang, H. Röckel, L. Erskine, and N. Peyghambarian, *Science*, **279** (1998) 54.
- [37] C. F. Hernandez, J. Thomas, R. Termine, G. Meredith, N. Peyghambarian, B. Kippelen, G. Walker, S. R. Marder, M. Yamamoto, K. Cammack, K. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 1877.
- [38] J. Thomas, C. F. Hernandez, M. Yamamoto, K. Cammack, K. Matsumoto, G. A. Walker, S. Barlow, B. Kippelen, G. Meredith, S. R. Marder, and N. Peyghambarian, *Adv. Mater.*, **16** (2004) 2032.
- [39] O. Ostroverkhova, and K. D. Singer, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 1727.
- [40] E. Mecher, F. G. Gomez, H. Tillmann, H. H. Horhold, and K. Meerholz, *Nature*, **418** (2002) 959.
- [41] S. Tay, J. Thomas, M. Eralp, G. Li, R. A. Norwood, A. Schülzgen, M. Yamamoto, S. Barlow, G. A. Walker, S. R. Marder, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 171105.
- [42] O. P. Kwon, S. J. Kwon, M. Jazbinsek, S. H. Lee, P. Günter, *Polymer*, **46** (2005) 10301.
- [43] O. P. Kwon, S. J. Kwon, M. Jazbinsek, P. Günter, and S. H. Leeb, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 121910.

-
- [44] M. Eralp, J. Thomas, G. Li, S. Tay, A. Schulzgen, R. A. Norwood, N. Peyghambarian, and M. Yamamoto, *Opt. Lett.*, **31** (2006) 1408.
- [45] T. Sassa, T. Muto, and T. Wada, *J. Opt. Soc. Am. B*, **21** (2004) 1255.
- [46] L. Kulikovskiy, D. Meher, E. Mecher, K. Meerholtz, H. H. Horhold, and O. Ostroverkhova, *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 125216.
- [47] S. Tay, P. A. Blanche, R. Voorakaranam, A. V. Tunç, W. Lin, S. Rokutanda, T. Gu, D. Flores, P. Wang, G. Li, P. St Hilaire, J. Thomas, R. A. Norwood, M. Yamamoto, and N. Peyghambarian, *Nature*, **451** (2008) 694.
- [48] P. D. van Voorst, M.R. de Wit, H. L. Offerhaus, S. Tay, J. Thomas, N. Peyghambarian, and K. -J. Boller, *Opt. Express*, **15** (2007) 17587.
- [49] A. Okamoto, K. Harasaka, H. Muranaka, T. Sano, and A. Nishiob, *J. Mod. Opt.*, **55** (2008) 311.
- [50] P. Gunter, and J.-P. Huignard, “*Photorefractive Materials and Their Applications 1-3*,” (Springer, New York, 2007).
- [51] 日東電工コーポレーション, 研究開発, 光通信関連 (http://www.ndtcorp.com/jp/?cmd=rd_02_opt_3).
- [52] 独立行政法人科学技術振興財団 戦略的イノベーション創出推進事業 (S-イノベ) 研究開発テーマ「フォトニクスポリマーによる先進情報通信技術の開発」
- [53] L. Solymer, D. J. Webb, and A. G. Jepsen, “*The Physics and Applications Photorefractive Materials*,” (Clarendon Press, San Diego, 1995).
- [54] F. S. Chen, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969) 3389.
- [55] V. V. Voronov, I. R. Dorosh, Yu. S. Kuz'minov, and N. V. Tkachenko, *Sov. J. Quantum. Electron.*, **10** (1980) 1346.
- [56] V. V. Obukhovskii, and A. V. Stoyanov, *Sov. J. Quantum. Electron.*, **15** (1985) 367.
- [57] H. Rajbenbach, Anne Delboulbe, and J. P. Huignard, *Opt. Lett.*, **14** (1989) 1275.
- [58] J. Joseph, P. K. C. Pillai and K. Singh, *Opt. Commun.*, **80** (1990) 84.
- [59] W. S. Rabinovich, B. J. Feldman, and G. C. Gilbreath, *Opt. Lett.*, **16** (1991) 1147.
- [60] Z. Zhang, X. Ding, Y. Zhu, Q. Jiang, X. Mi, Z. Yu, and P. Fu, *Opt. Commun.*, **97** (1993) 105.
- [61] H. Okumura, T. Shimura, K. Kuroda, and I. Ogra, *Opt. Commun.*, **99** (1993) 230.
- [62] M. Segev, Y. Ophir, and B. Fischer, *Opt. Commun.*, **77** (1990) 265.
- [63] M. Wakui, T. Takeda, K. Miyakawa, and M. Yamashita; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 7508.
- [64] M. Bunsen, and A. Okamoto, *Appl Opt.*, **44** (2005) 1454.
- [65] J.-P. Liu, H.-Y. Lee, H.-F. Yau, Y.-Z. Chen, C.-C. Chang, and C. C. Sun, *Opt. Lett.*, **30** (2005) 305.

-
- [66] Y. Ouyang, C.-C. Sun¹, C.-Y. Hsu, and H.-F. Yau, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 7368.
- [67] T. Nakada, A. Okamoto and K. Sato, *Opt. Commun.*, **208** (2002) 69.
- [68] Y. Qiu, Z. Zheng, T. Lu, W. Huang, J. Zhuang, and D. Y. Tang, *Appl. Opt.*, **40** (2001) 687.

材料一覽

1. 非線形光学分子

- 1] COANP: 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine (結晶)
- 3] bisA-NPDA: bisphenol-A-diglycidylether 4-nitro-1,2-phenylenediamine
- 6] DMNPAA: 2,5-dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)anisole
- 10] DEANST: diethyl-amino-nitrostyrene
- 13] FDCST: fluorinated dicyanostyrene
- 15] MONS: 4-Methoxy-4'-nitrostilben
- 16] PDCST: 4-piperidinobenzylidene
- 17] AODCST: 4-di(2-methoxyethyl) aminobenzylidene malononitrile

2. 増感剤

- 2] TCNQ: 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane
- 8] TNF: 2,4,7-trinitro-fluorenone

3. 電荷輸送剤

- 4] DHA: diethylaminobenzaldehyde-diphenylhydrazone

4. 光導電性ホストポリマー

- 5] PVK: poly(*N*-vinylcarbazole)
- 11] PSX: polysiloxane
- 12] PATPD: polyacrylate (tetraphenyldiaminobiphenyl)
- 14] PS: polysilane

5. 可塑剤

- 7] ECZ: *N*-ethylcarbazole
- 9] TCP: tricresyl phosphate
- 18] BisCzPro: 1,3-bis(*N*-carbazolyl)propane

19] EHCz: 9-(2-ethylhexyl)carbazole

6. その他

20] ITO: Indium-Tin Oxide

第2章 フォトリフレクティブ効果

2.1 はじめに

光強度分布に応じて発生する光キャリアの再分布により、1次の電気光学（EO：Electrooptic）効果を介して局所的に媒質の屈折率が変化する現象をフォトリフレクティブ（PR：Photorefractive）効果と呼ぶ。その発現には、EO効果と光照射に伴うキャリア発生、キャリア輸送、キャリアトラップによる空間電荷電界が必要となる。光カー効果（2次の電気光学効果）など、高強度（ $> \text{kW/cm}^2$ ）の入射光によって引き起こされる非線形光学効果と異なり、PR効果は空間的な光強度の分布によって引き起こされる空間的な屈折率の変化であり、必要な光強度は mW/cm^2 程度と小さいことが特徴である。とくに、低ガラス転移温度を持つPRポリマーでは、複屈折性分子の配向による大きな屈折率変化が得られ、後述の2光波結合、4光波混合にとって大きな利点である。

本章では、PR効果を記述する標準モデルを示し、空間的な屈折率分布により生じる光波結合について述べる。アモルファスPRポリマーについては、結晶では見られない特徴的なPR効果の発現過程を説明すると共に分子再配向に伴う2光波結合を説明する。また、PR効果を利用する応用例をいくつか紹介する。

2.2 フォトリフレクティブ効果の標準モデル

無機結晶においては、Kukhtarevのモデル^[1, 2]が標準的に適用される。このモデルでは、有機材料に見られる光導電性の電界依存性は考慮されていない。しかし、有機PR材料も、この標準モデルに沿って理解することができる。したがって、標準モデルの基礎をここに示す。

Fig. 2.2.1にPR効果の発現機構を示す。PR効果は光導電性とEO効果を同時に示す材料で発現する^[3-5]。2光束干渉によって生じる干渉パターンのように、不均一な光のパターンをPR材料に照射すると、明るい領域では光キャリアが発生する。このキャリアは、拡散およびドリフトにより暗い領域に移動し、トラップされる。この電荷の再分布によって空間電荷電界 E_{sc} が形成される。空間電荷電界は、拡散とは逆方向に電荷をドリフトさせようとする。したがって、拡散による電流とそのドリフトによる電流が釣り合うまで、空間電荷電界は成長する。外部直流電界 E_a を印加すると、ドリフトによって電荷の分離が容易になり、一般には空間電荷電界が増大する。以上のようにして形成された空間電荷電界は外部電界と共にEO効果を介して屈折率を変化させる。この屈折率格子と照射した干渉縞の位相がシフトすることに注意を要する。位相シフト Φ_{phs} の正負（図では、屈折率変調

のピーク位置が干渉縞のピークの右・左へずれることに対応) はキャリアの正負に依存し、その大きさは後述の2光波結合に影響を与える。

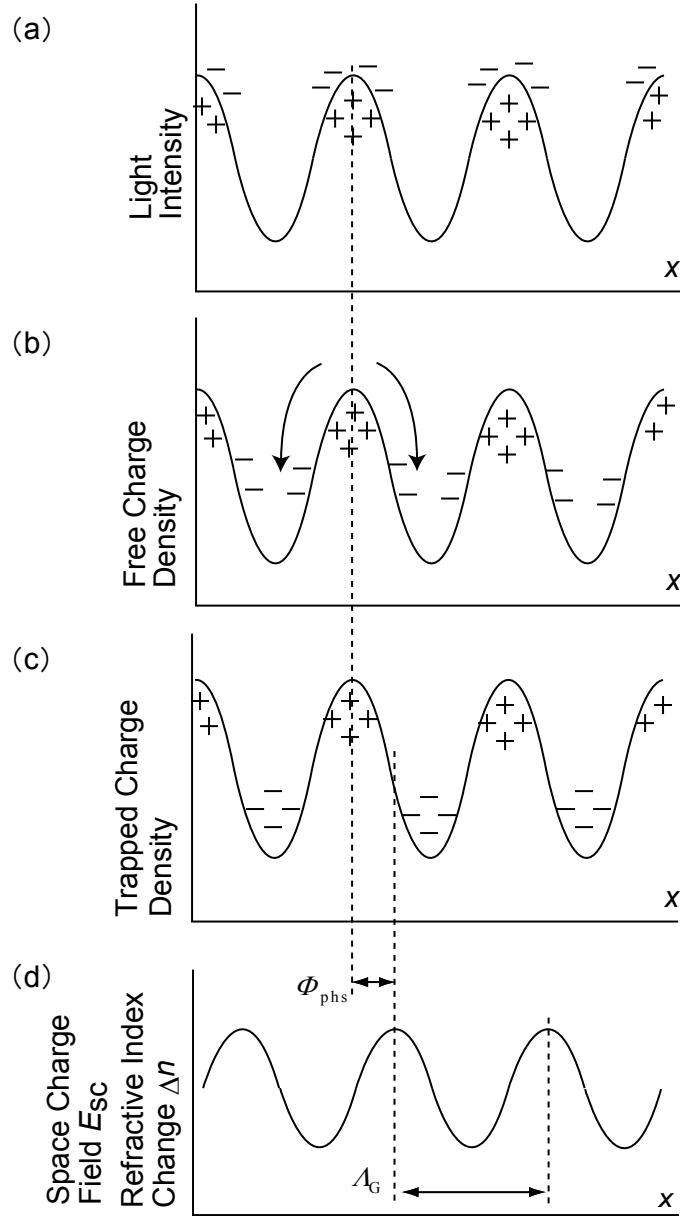


Fig. 2.2.1. A photorefractive effect in a medium.

Charges (holes) are generated by irradiation of an interference pattern (a), transported by diffusion (b), trapped in the dark regions (c), and space-charge fields are induced, yielding the refractive-index modulation with a period of Λ_G through the EO effect (d).

このモデルでは Fig. 2.2.2 に示すように、バンドギャップを有する PR 媒質中に、密度 N_D の単一のドナー（不純物や欠陥による）準位が存在し、この準位は伝導帯とのみキ

キャリア（図では電子）の授受を行うと仮定する。このトラップ準位は比較的バンドギャップ内の深い準位に存在する。電気的中性を保つために浅い準位を持つアクセプターも存在するが、これはPR効果に寄与しない。トラップ準位から伝導帯に電子を励起するために十分なエネルギーをもった光子が媒質中に入射すると、トラップ準位に捕獲されていた電子は、光を吸収し、伝導帯に励起される。すなわち、トラップ準位がイオン化される。伝導帯に励起された電子は、拡散およびドリフトにより、空間的に一様に広がる。このようにして移動している電子は、ある再結合レート γ_{rc} でイオン化したトラップ準位と再結合する。

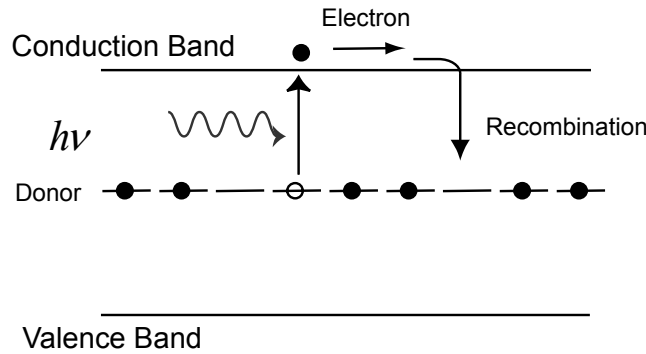


Fig. 2. 2. 2. An energy diagram in a photorefractive material showing the excitation or generation of carriers (electrons) in the bright region and the trap of the diffused carriers by recombination in the dark region.

この一連の電子の光励起と再結合の様子は、光励起された電子とトラップ準位のバランスとして、以下のレート方程式で表すことができる。

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = \left(\eta \frac{s_e I}{h\nu} + \beta_e \right) (N_D - N_D^+) - \gamma_{rc} N_e N_D^+ \quad (2. 2. 1)$$

ここで、 N_e : 電子密度、 I : 光強度、 η : 量子効率、 s_e : イオン化係数、 h : プランク定数、 β_e : 電子の熱励起レート、 N_D : ドナー不純物密度、 N_D^+ : イオン化ドナー不純物密度である。ドナー不純物がイオン化するときには電子が生成される。一方、捕獲が起きると電子が伝導帯から取り除かれこのとき電子がない不純物イオン化ドナーに充填される。つまり伝導電子の生成レートは、イオン化した不純物ドナーの生成レートに等しい。このことは、PR効果において本質的である。電子は移動できるが不純物ドナーは固定されているので、電子の輸送は電子密度を変化させる。よって、電子密度に対するレート方程式は

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} - \frac{\partial N_D^+}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j}_e \quad (2. 2. 2)$$

のように記述できる。ここで、 \mathbf{j}_e は電流密度、 e は電荷素量である。キャリアの移動は、空間電界を誘起するとともに、この空間電荷電界はキャリア輸送に影響を及ぼす。電流密度は、電界によるキャリアのドリフト電流とキャリア密度の空間的分布による拡散電流から成る。したがって、

$$\mathbf{j}_e = e\mu_e N_e \mathbf{E} + k_B T \mu_e \nabla N_e \quad (2.2.3)$$

と表すことができる。ここで、 μ_e は電子の移動度、 \mathbf{E} は空間電荷電界を含む全電界、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

トラップ準位に注目すると、光が照射されている場所にはイオン化したアクセプターが定常的に存在し、光が照射されていない場所には電子を捕獲しているアクセプターが存在する。すなわち、空間的に電荷が局在化することになる。これは空間電荷電界を形成する。空間電荷電界 \mathbf{E}_{sc} はポアソン方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{E}_{sc} = -\frac{e}{\varepsilon} (N_e + N_A - N_D^+) \quad (2.2.4)$$

に従う。ここで、 ε は媒質の誘電率、 N_A は電気的中性を保つために浅い準位に存在するアクセプター不純物密度である。このアクセプター不純物の存在は、電荷の中和条件のために必要であり、イオン化した不純物ドナー密度および電子密度と次の関係にある。光照射がない場合には、電荷の中和条件は以下のように示される。

$$N_e + N_A - N_D^+ = 0 \quad (2.2.5)$$

電子数密度が低い場合には、光照射がないときに $N_D^+ = N_A$ となる。つまり、イオン化した不純物ドナー密度はアクセプター不純物密度に等しい。

Fig. 2.2.2 で示したように、PR 媒質中にはドナー不純物とアクセプター不純物が存在する。ドナー不純物密度は通常アクセプター不純物密度よりもかなり高い。ここで、全てのアクセプターは同じ種類であると仮定している。もし、伝導帯に電子がなく荷電子帯に正孔がない場合には、イオン化ドナー不純物密度はアクセプター不純物密度に等しい。中性のドナー不純物は光により電子を放出し、イオン化ドナー不純物は光励起された電子を捕まえることができる。このモデルにおいては、アクセプター不純物は電子の中和条件のためだけに存在し、PR 効果に直接寄与することはない。

PR 媒質へ2つのレーザービームが入射し、 x 方向の干渉パターンを形成する場合を考える。2つのビームが同じ方向に偏光しその強度が I_1 、 I_2 であるとき、 K_G を格子波数ベクトルの絶対値とすると、干渉パターンの強度分布は

$$I(x) = I_0 [1 + m \cos(K_G x)] \quad (2.2.6)$$

で与えられる。 $I_0 = I_1 + I_2$ 、 m は干渉縞のコントラスト（可視度）で $m = 2\sqrt{I_1 I_2} / (I_1 + I_2)$ である。このような光照射の下、電荷の再分布と空間電荷電界の形成は以下の式で記述される [6]。ただし、 \mathbf{E}_{sc} の x 成分のみ考える。

$$\frac{\partial N_D^+(x)}{\partial t} = \left[\eta \frac{s_e I(x)}{h\nu} + \beta_e \right] [N_D - N_D^+(x)] - \gamma_{rc} N_e(x) N_D^+(x) \quad (2.2.7)$$

$$\frac{\partial N_e(x)}{\partial t} = \frac{\partial N_D^+(x)}{\partial t} + \frac{1}{e} \frac{\partial j_e(x)}{\partial x} \quad (2.2.8)$$

$$j_e(x) = e\mu_e N_e(x)E(x) + \mu_e k_B T \frac{\partial N_e(x)}{\partial x} + \eta \frac{s_e I(x)}{h\nu} [N_D - N_D^+(x)] e L_{ph} \quad (2.2.9)$$

$$\frac{\partial E_{sc}(x)}{\partial x} = \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} [N_D^+(x) - N_e(x) - N_A] \quad (2.2.10)$$

ここで、 L_{ph} : 光起電力係数、 ϵ_r : 物質の比誘電率、 ϵ_0 : 真空の誘電率である。

式 (2.2.7) は N_D^+ に対する式 (2.2.1) に対応するレート方程式であり、右辺第1項は伝導電子生成レート、第2項はトラップレートを表している。式 (2.2.8) は式 (2.2.2) の N_e に対するレート方程式である。電荷の移動に伴う電流密度を表す式 (2.2.9) の右辺第1、2項は式 (2.2.3) であり、第1項は空間電荷電界および外部印加電界によるキャリアのドリフトへの寄与、第2項は電荷密度の空間分布から生じるキャリア拡散の寄与を表す。また、第3項は光起電力効果の寄与を表す。式 (2.2.10) は式 (2.2.4) である。

干渉光強度のコントラストが小さい場合 ($m \ll 1$)、空間周波数の高調波成分を無視することができる。また、 $N_e \ll N_D^+$ および $N_e \ll N_D$ はほとんどの PR 材料で適用可能であり、光起電力効果は無視して $L_{ph} = 0$ と仮定すると、空間電荷電界 $E_{sc}(x)$ を導くことができる。定常状態における空間電荷電界の空間周波数1次フーリエ成分は、

$$\begin{aligned} E_{sc}^{(1)} &= mF \frac{iE_d - E_a}{1 + \frac{E_d}{E_q} + i\frac{E_a}{E_q}} \\ &= mF \frac{-E_q^2 E_a + i(E_q E_d^2 + E_q E_a^2 + E_q^2 E_d)}{(E_q + E_d)^2 + E_a^2} \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

で与えられる。また、 E_a は外部電界の干渉縞方向 (格子ベクトル方向) の成分である。 F および拡散電界 E_d 、飽和電界 E_q は以下の式で与えられる。

$$F = \frac{\sigma_{ph}}{\sigma_{ph} + \sigma_{dark}} \approx 1 \quad (2.2.12)$$

$$E_d = \frac{K_G k_B T}{e} \quad (2.2.13)$$

$$E_q = \frac{e N_{eff}}{\epsilon_0 \epsilon_r K_G} \quad (2.2.14)$$

σ_{ph} は光導電率、 σ_{dark} は暗部での導電率であるが、暗部での導電率は低く、 F は1に近似される。また、 N_{eff} は実効的なトラップ密度であり、このモデルでは暗部でのイオン化ドナー密度 N_{D0}^+ を使い、 $N_{eff} = N_{D0}^+ (N_D - N_{D0}^+) / N_D$ で表される。拡散電界 E_d は屈折率や実験配置によって決まり、トラップ密度には依存しない。飽和電界 E_q は実効トラップ密度 N_{eff} が与えられた時の誘起可能な最大空間電荷電界である。すなわち、式 (2.2.11) に $E_a = 0$ を代入すると $E_{sc}^{(1)}$ は純虚数となる。これは、外部から電界を印加しない場合、空間電荷電界は光強度分布に対して $\pi/2$ だけ位相シフトしていることを示している。

空間電荷電界の大きさと位相シフト ϕ_{phs} は式 (2.2.11) から次式で表される。

$$E_{sc} = |E_{sc}^{(1)}| = m F E_q \sqrt{\frac{E_a^2 + E_d^2}{E_a^2 + (E_d + E_q)^2}} \quad (2.2.15)$$

$$\tan \Phi_{phs} = -\frac{(E_d + E_q)E_d + E_a^2}{E_a E_q} \quad (2.2.16)$$

式 (2.2.15) により計算した空間電荷電界 E_{sc} の印加電界依存性を Fig. 2.2.3 に示す。空間電荷電界は、実効印加電界 E_a が低い時はそれに比例し、 E_a が飽和電界 E_q に近づくと徐々に飽和し、最終的には $m F E_q$ に達する。

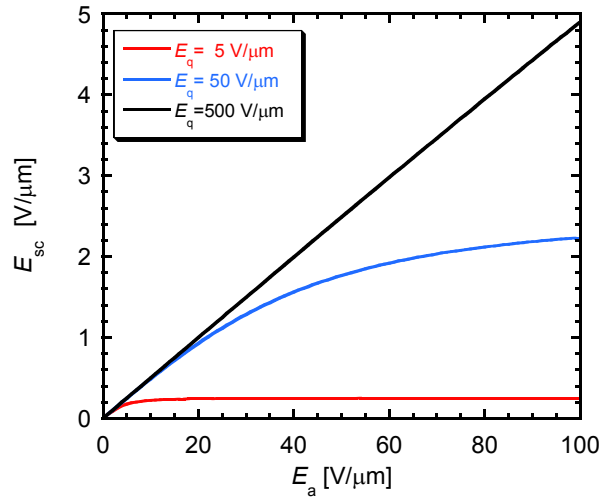


Fig. 2.2.3. A calculated result of dependence of the space-charge field E_{sc} on the effective applied electric field E_a for the saturation field E_q of 5, 50, and 500 V/μm. The diffusion field E_d and the visibility m are set to be 0.05 V/μm and 0.05 in the calculation of Eq. (2.2.15).

式 (2.2.16) により計算した位相シフト Φ_{phs} の電界依存性を Fig. 2.2.4 に示す。位相シフトは、 $E_a = 0$ で $\pi/2$ であり、 E_a が増えるにつれて最小値をとった後、増大する。印加電界が飽和値を越えると、 $\pi/2$ に近づくことが分かる。

PR 媒質中に形成された空間電荷電界 E_{sc} は、EO 効果を介して媒質の屈折率を変化させる。その屈折率変化は

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n_0^3 r_{eff} E_{sc} \quad (2.2.17)$$

と表される。ここで n_0 は媒質の屈折率、 r_{eff} は実効的な EO 係数である。

ここで記述している空間電荷電界の導出は、 $m \ll 1$ に適用できる。しかしながら、結合係数決定のための光波結合実験などでは $m = 1$ で測定することが多い。この場合、空間電荷電界が単純な正弦波分布からずれ空間周波数の高次高調波が生じるため、後述する 2

光波結合や4光波結合にとっての実効的な屈折率変化は、ここで与えられる値よりも過小に評価されることに注意が必要である。

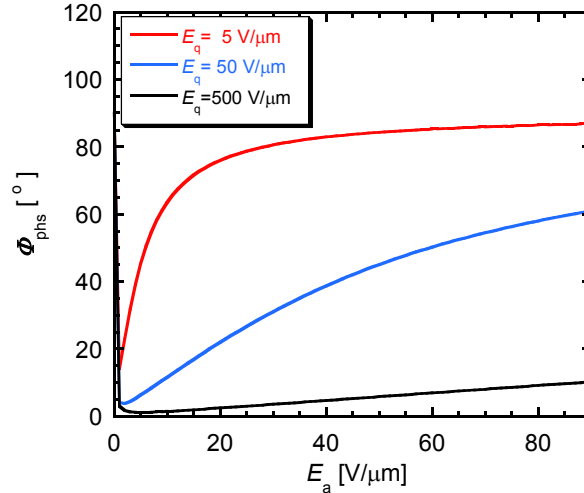


Fig. 2. 2. 4. A calculated result of dependence of the phase shift Φ_{phs} on E_a for E_q of 5, 50, and 500 V/ μ m .

The parameters used in the calculation of Eq. (2. 2. 15) are the same as those in Fig. 2. 2. 3.

2. 3 フォトリフラクティブ材料における光波結合

2. 3. 1 2光波結合 [3-5]

2つのコヒーレントな光ビームがPR媒質中で交わるとき、干渉による光強度の周期的変動は体積型屈折率格子を誘起する。この格子の波数ベクトルは $\mathbf{K}_G = \pm(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)$ で与えられる。 \mathbf{k}_1 および \mathbf{k}_2 は2つの光ビームの波数ベクトルである。このような屈折率格子は2つのビームのブラッグ回折を起こし、それらの伝搬に影響を与える。ビーム1は屈折率格子により回折され、その回折光はビーム2の進行方向に伝搬する。同様にビーム2の回折光はビーム1の進行方向へ伝搬して、2つのビームは自己回折とよばれる結合を起こす。これが第1章で述べた2光波結合 (TBC) である。

PR媒質において、干渉縞と屈折率格子との間に位相シフト Φ_{phs} が存在することを前節で示した。この位相シフトがあると、例えば、 \mathbf{k}_1 のビームはブラッグ回折された \mathbf{k}_2 のビームと強め合う干渉を起こしてエネルギーが増大し、 \mathbf{k}_2 のビームは、弱め合うような干渉を起こしてエネルギーが減少する。位相シフトの大きさによってはその逆のことも起こる。位相シフト Φ_{phs} があるため2つのビームの非対称な干渉が起きることが、2つの透過ビームエネルギー増減の原因である。

Fig. 2. 3. 1 のように2つのレーザービームがPR媒質に入射する場合について定量的

に見てみる。簡単のため、両ビームは s 偏光で同一波長であり、 xz 面内を伝播し、ビームの横方向の大きさは無限に広がっていると仮定する。また、媒質は等方的であるとする。

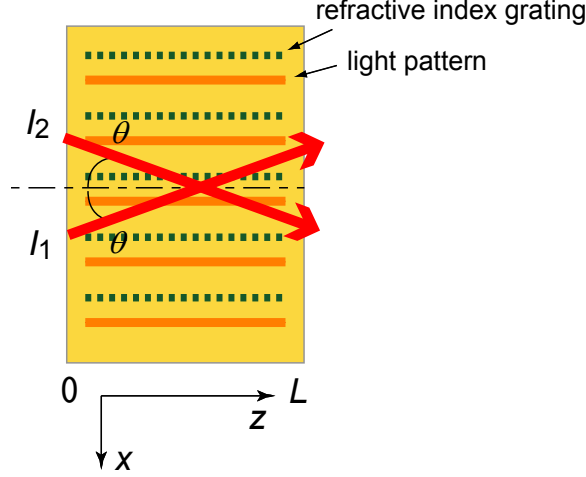


Fig. 2. 3. 1. A two-beam coupling through an refractive index grating formed by irradiation of the two beams in a PR medium.

光電界の振幅が波長程度伝搬してもあまり変化しないという近似を用いると、2光波の結合方程式は次の2式で表される [1, 4, 7]。

$$\begin{cases} \cos\theta \frac{dI_1(z)}{dz} = -\Gamma \frac{I_1(z)I_2(z)}{I_1(z)+I_2(z)} - \alpha I_1(z) \\ \cos\theta \frac{dI_2(z)}{dz} = \Gamma \frac{I_1(z)I_2(z)}{I_1(z)+I_2(z)} - \alpha I_2(z) \end{cases} \quad (2.3.1)$$

ここで、 $I_1(z)$ 、 $I_2(z)$ は2つのビームの強度、 α は媒質の吸収係数である。 Γ は

$$\Gamma = \frac{2\pi}{m\lambda_0} n_0^3 r_{\text{eff}} \text{Im}[E_{\text{sc}}] = \frac{2\pi}{m\lambda_0} n_0^3 r_{\text{eff}} E_{\text{sc}} \sin\Phi_{\text{phs}} \quad (2.3.2)$$

(λ_0 : 真空中の波長) で与えられる2光波結合係数である。

$\alpha=0$ 、 $I_1(z)+I_2(z)$ が一定の場合、この結合方程式の解 I_1 、 I_2 は共に正弦的に変化する。ビーム1とビーム2は伝搬しながらエネルギーのやりとりをする。このやりとりを決める Γ あるいは r_{eff} の符号は印加電界の方向、多数キャリアの種類によって決まる。

干渉縞と屈折率格子の位相シフト Φ_{phs} がある場合は単純に $I_1(z)+I_2(z)$ が一定とはできず、 $z/\cos\theta$ を改めて z とおくと、強度 I_1 と I_2 に対する解は次式で与えられる。

$$\begin{cases} I_1(z) = I_1(0) \frac{1+\delta^{-1}}{1+\delta^{-1}\exp(\Gamma z)} \exp(-\alpha z) \\ I_2(z) = I_2(0) \frac{1+\delta}{1+\delta\exp(-\Gamma z)} \exp(-\alpha z) \end{cases} \quad (2.3.3)$$

ここで、 $\delta = I_1(0)/I_2(0)$ である。

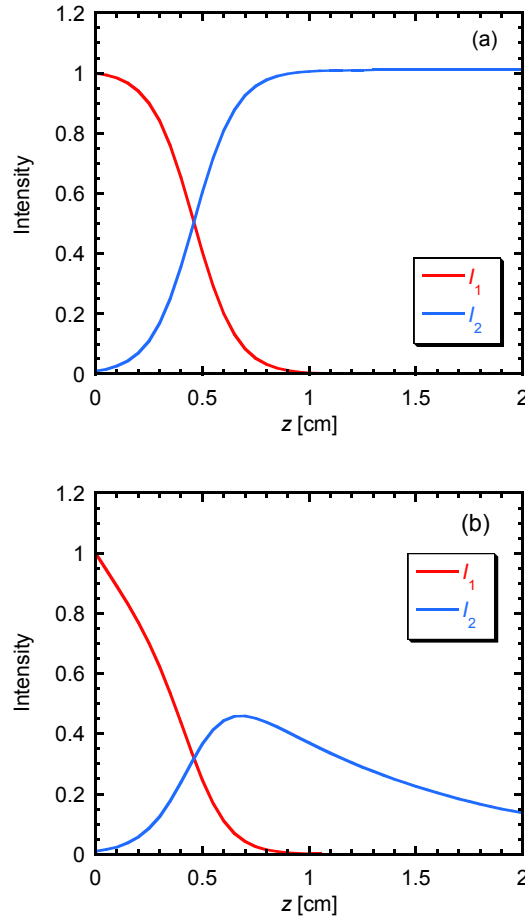
Fig. 2. 3. 2 に2つのビームの強度変化を z の関数として示す。

Fig. 2. 3. 2. Calculated I_1 and I_2 as a function of propagation length z (a) without loss ($\alpha = 0$) and (b) with loss ($\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$).

Parameters δ and Γ are set to be 100 and 10 cm^{-1} in the calculation of Eqs. (2. 3. 3).

材料に吸収がないとき ($\alpha = 0$) には、 Γ が正であると、 $I_1(z)$ は単調減少関数、 $I_2(z)$ は単調増加関数である。ビーム2はビーム1からエネルギーを奪い、ビーム1の強度は指数関数的に減少することがわかる。材料に吸収があるとき ($\alpha > 0$) でも、ビーム結合による利得が損失を上回れば、ビーム2は増幅される。

$\delta \gg 1$ でビーム2が小信号の場合、 $\delta \exp(-\Gamma L_{\text{eff}}) \gg 1$ であれば、式 (2. 3. 3) の下式は

$$I_2(L_{\text{eff}}) = I_2(0) \exp[(\Gamma - \alpha)L_{\text{eff}}] \quad (2. 3. 4)$$

($L_{\text{eff}} = L/\cos\theta$) と記述できる。したがって、ビーム増幅には純利得 $\Gamma_{\text{net}} = \Gamma - \alpha > 0$ が要求される。さらに、Fig. 2. 3. 2 (b) において、 I_2 が最大値をもつことから、最適相互作用長があることがわかる。 $\delta \exp(-\Gamma L_{\text{eff}}) \ll 1$ の場合には、膜厚 L を伝搬してきたビーム2の強度 $I_2(L)$ は $[I_1(0) + I_2(0)]e^{-\alpha L}$ となる。物理的には、ビーム2が全てのエネルギーを

奪い、その後材料の吸収のために指数関数的に減衰することを意味する。

Fig. 2. 3. 3 は結合係数あるいは利得 Γ の外部電界依存性の計算結果である。

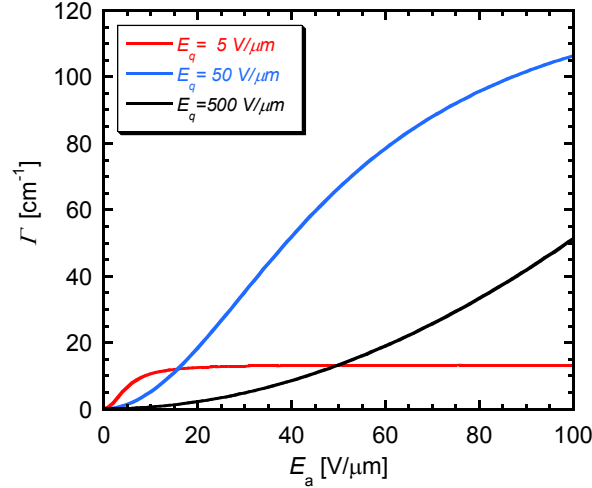


Fig. 2. 3. 3. A result of dependence of a TBC coefficient Γ calculated by Eq. (2. 3. 2) and by using the results of Figs. 2. 2. 3 and 2. 2. 4 on E_a for E_q of 5, 50, and 500 V/ μm .

Parameters used in are $n = 1.75$, $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$ and $r_{\text{eff}} = 1 \text{ pm/V}$.

Γ は低電界領域では線形に増大し、印加電界が飽和電界程度になると飽和し始める。式 (2. 3. 3) から分かるように、位相シフトがないとき Γ は 0 になる。フォトクロミック反応などの局在効果では位相シフトがないため Γ は 0 であり、媒質が利得 Γ をもつということは、その媒質が PR 媒質であるということを示す。 Γ は PR 効果の特徴づける定数であり、PR 媒質を評価するにはその測定が必要である。

2. 3. 2 縮退 4 光波混合 [3-5]

PR 効果の重要な応用の 1 つである位相共役波の発生は、基本的に Fig. 2. 3. 4 に示す縮退 4 光波結合 (DFWM : degenerate four wave mixing) が用いられる。

DFWM では、同波長の 2 つのポンプ光 (強度 I_2 、 I_3) を対向して入射させておき、読み出し光 (強度 I_1) を入射すると、4 つ目の光波が読み出し光の位相共役波 (強度 I_4) として発生する。発生原理は読み出し光 “1” と 2 つのポンプ光で形成される干渉縞による読み出し光のブラッグ回折に基づく。

図はポンプ光 “2” との間で形成された屈折率格子 $n = n_0 + \Delta n \cos K_G x$ を示しており、ブラッグ回折角 θ_B は次式で与えられる。

$$\theta_B = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda_0}{2n\Lambda_G} \right) \quad (\Lambda_G : \text{格子の周期}) \quad (2. 3. 5)$$

読み出し光 “1” をどのような方向から入射させても、ポンプ光 “3” のブラッグ回

折光が信号光“4”として発生され、読み出し光“1”の位相共役波となっている。

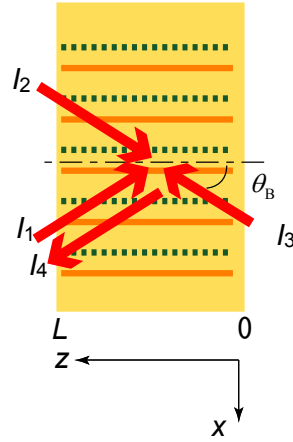


Fig. 2. 3. 4. Degenerate four-wave mixing in a PR medium.

ポンプ光“3”と信号光“4”の結合方程式は次のようになる。

$$\begin{cases} \frac{dE_3}{dz} = -i\kappa E_4 \\ \frac{dE_4}{dz} = -i\kappa E_3 \end{cases} \quad (2. 3. 6)$$

ここで、 E_3 および E_4 は I_3 と I_4 の光電界の振幅、 κ は $\kappa = \pi \Delta n / \lambda_0 \cos \theta_B$ である。

この解は次式で与えられる。

$$\begin{cases} E_3(z) = E_3(0) \cos \kappa z \\ E_4(z) = -i E_3(0) \sin \kappa z \end{cases} \quad (2. 3. 7)$$

$E_3(0)$ および $E_4(0)$ は入射面における振幅である。全エネルギーは保存されるため、

$$|E_3(z)|^2 + |E_4(z)|^2 = |E_3(0)|^2 \quad (2. 3. 8)$$

が成り立つ。厚みが L の媒質を通過した時、回折効率 η_d は、式 (2. 3. 8) から

$$\eta_d = \frac{|E_4(L)|^2}{|E_3(0)|^2} = \sin^2 \kappa L \quad (2. 3. 9)$$

で与えられる。回折効率が小さいときは、空間電荷電界の2乗に比例し、印加電界が飽和電界に近づくにつれて飽和し始める。ポンプ光“3”との間で形成された屈折率格子についても同様である。ポンプ光“2”のブラッグ回折光が信号光“4”として発生され、読み出し光“1”の位相共役波となっている。

2. 4 有機アモルファス材料におけるフォトリフレクティブ効果

無機材料のPR効果は古くから研究されてきたが、有機ポリマーにおいて報告がなされたのは、1990年代に入ってからである¹⁸⁾。本節では、ポリマーのPR効果について記述する。複合材料としてのPRポリマーを示し、光キャリアの発生・移動機構について述べる。このアモルファス材料の特徴は分子再配向に伴うPR増大効果である。

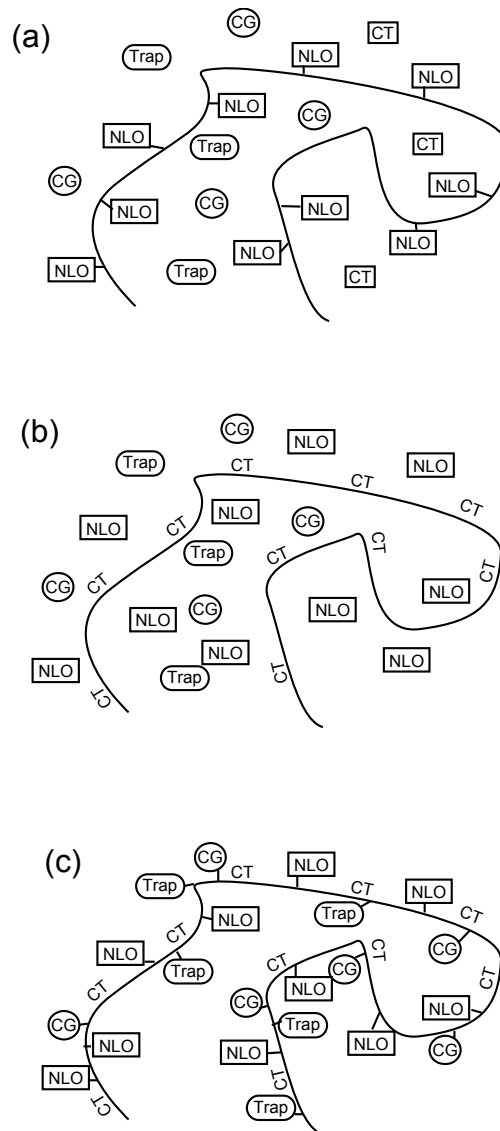


Fig. 2. 4. 1. Molecular compositions of PR polymers.

(a) A polymer with side-chained NLO molecules, (b) a CT functional polymer with guest NLO molecules, and (c) a CT functional polymer with side-chained NLO, CG, and trap molecules.

2. 4. 1 多成分系複合材料

ポリマー材料の PR 効果は、光照射部における電荷発生 (CG : charge generation)、電荷輸送 (CT : charge transport)、トラップによる空間電界の形成に伴う複屈折性分子の再配向による屈折率変化によって発現される。ポリマー材料にこれらの各機能を付加することは、ポリマー鎖への機能分子の組込みあるいはゲスト分子としてホストポリマーへの取り込みにより可能である。

代表的な3つの有機PR材料の分子構成をFig. 2. 4. 1 に示す。(a) はポリマー骨格にNLO部位を結合したNLOポリマーの様子を示す^[8,9]。CT機能を有する分子は、ゲストとして非線形光学ポリマーに分散させるが、発生したキャリアを十分に輸送できるだけの量を導入する必要がある。CG機能およびトラップ機能はNLO色素自身から供給されることもあるが、ドーパントとして少量を分散させることで、最適化することが可能である。(b) はCT機能をポリマー骨格に結合させたポリマーをホストとするゲスト-ホスト型ポリマーの例である^[9,10]。本来、CTを有するポリマーの種類は少なく、PRポリマーマトリクスとして用いられるものはPVK^{5]}またはPS^{14]}がほとんどである。また、NLO部位を色素として分散させることで、比較的高濃度の導入が可能となる。本研究でもこの系を採用するが、ポリマーマトリクス、NLO色素およびCG剤を個々に調整可能なため、PRポリマーを用いた実験や応用技術の開発には適している。(c) は、側鎖に全ての機能分子を導入した全機能化ポリマーの例である^[11,12]。各機能を全ポリマー化することで相分離などの問題を回避できるため有望であるが、一方、合成が困難であり、また融通性に乏しいことが問題点として指摘されている。

2. 4. 2 PVKをベースとするPRポリマーにおける各種機能^[9,13,14]

(1) 電荷発生および電荷分離

純粋なPVK^{5]}のカルバゾール環は紫外域に吸収を持つ。紫外光で光励起すると励起子が生じ、自動イオン化により電子あるいはホールを供与して励起イオン対(弱い束縛)になる。このイオン対は外部電界を加えると、単分子的再結合を逃れ、キャリアとなる。一方で純粋なPVKの電荷生成効率は $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 程度と低く、可視光域で吸収を持たないため、実用には適さない。そこでCT錯体増感、色素増感、注入増感などにより、CG効率の向上と可視光動作が図られている。

- a) CT錯体増感: PVKは電子供与性分子であり、強い電子受容性分子とCT錯体を形成する。その結果吸収帯域は可視域にまで拡大する。電子受容性分子にはTNF^{8]}やC₆₀があり、数mol%添加するだけで光導電性が著しく増大する。
- b) 色素増感: トリフェニルメタン系などのカチオン性色素を微量添加することにより、色素の吸収帯で光導電性の感度を高める(増感)。これは、色素から直接電荷が発生することによるものではなく、PVKから励起された色素に電子が移動し、PVKにホールが生じることによる。

c) 注入増感：PVKフィルムにSeやフタロシアニンなどの光半導体を蒸着し2層構造にすると、半導体の光吸収により発生したホールがPVK⁵¹中に注入され、電流が生じる。

(2) 電荷（ホール）移動

PVKのホール移動は、無機半導体のような結晶で見られるバンド型伝導とは異なり、カルバゾール環同士をホールがホッピングして伝わるホッピング伝導と考えられている。ホッピング伝導の場合、ホール移動はホッピングサイト間の距離や多重トラップ過程の影響を大きく受けるため、移動度は小さい。ホールは、エキサイマー生成サイト、高分子末端、構造的な不規則性、不純物などにトラップされ、光導電性を左右する要因となる。

(3) ホールトラップ効果

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)レベルがPVKの導電帯レベルより高い色素をドープした場合、色素はホールトラップとして機能する。電子供与性がPVKに比べ色素は低いため、電子は色素に取り込まれたほうが安定となる。ホールは色素によるトラップ、および熱的脱トラップを繰り返しながら移動するため導電性は減少する。光照射により発生したホールは、外部電場とともに移動するが、移動に際してさまざまなトラップ過程を経験する。電荷発生により負に帯電した電荷発生剤との再結合によるホールの消失や、浅いトラップにより一時的にホールが消失する過程はトラップサイトの影響であると考えられている。浅いトラップに捕らえられたホールは熱的な励起により脱出可能であるとされている。近年では、PR効果に必要なEO性を持たせるためにドープされるNLO色素がホール輸送に関与すると考えられるようになった。色素のHOMOレベルの値により、トラップとしての働きやCTを増強する働きをすることが知られている^[13]。

Fig. 2. 4. 2にPVKをホストポリマーとするゲスト-ホスト型PRポリマーのPR効果発現の様子を示す。PVKは良ホール輸送機能を有し、この場合のキャリアはホールとなる。増感剤を含むPRポリマーにおいて、分子のHOMOレベルの様子はFig. 2. 4. 2(a)のようになっている。

PR性を考察する上では、伝導帯の他に、CG剤および浅いトラップレベルを考える必要がある。添加した色素のHOMOレベルがPVKの伝導帯レベルより低い場合、イオン対のうち、ホールはより安定に存在できるPVKの伝導帯へ移動する(Fig. 2. 4. 2(b))。外部からの電荷を印加することで、ホールは伝導帯中を移動する。この結果、負に帯電したCG剤のアニオンとホールが分離される(Fig. 2. 4. 2(c))。伝導帯を移動するホールは、欠陥や不純物によるトラップサイトによりトラップされる(Fig. 2. 4. 2(d))。浅いトラップ

(エネルギーギャップが小さい)の場合、熱的過程によりホールは脱トラップし、伝導帯へ戻ることができる(Fig. 2. 4. 2(e))。この結果、電荷密度に分布が生じることになる。PRポリマーにおいては、EO効果を発現させるNLO色素のHOMOレベルが、伝導帯より高いレベルであれば、色素もトラップサイトとして働くことになる。一方、エネルギーギャップが非常に小さい場合、色素のHOMOレベルは伝導帯レベルに取り込まれトラップではなくCTを促進する働きをする。

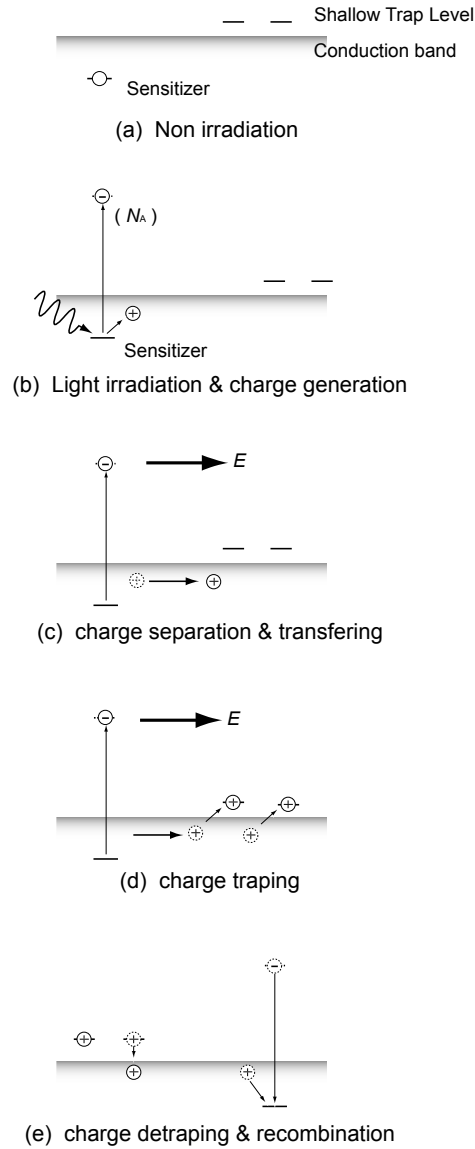


Fig. 2. 4. 2. A formation mechanism of space charges in a PVK-based guest-host system.

2. 4. 3 PR 効果の発現

PR 効果は媒質中に誘起される空間電荷電界に応じて生じる屈折率変化である。無機 PR 結晶では、2次の非線形電気感受率 $\chi^{(2)}$ で表される線形 EO 効果を介して屈折率が変化する。電界配向ポリマーは、永久双極子モーメントをもつ非線形分子を印加電界によって配向させて巨視的な2次の非線形性を有する材料である。したがって、 $\chi^{(2)}$ は1次の超分子分極率 β_{ijk} を用いて表すことができる。

一方、PRポリマーでは、2光波結合ゲインや回折効率が単純な線形EO効果によって予

想される値に比べてはるかに大きな屈折率変化が得られる。永久双極子モーメントをもつ非線形分子はまた分子レベルにおいて複屈折性を有するからである。複屈折性分子の配向が巨視的な複屈折性をもたらし、大きな屈折率変化を生じさせる。この新たな機構は配向増大効果とよばれる^[15]。PRポリマーのガラス転移温度は低く、室温動作においても容易に分子配向が生じるのである^[7, 15]。

PRポリマーの屈折率変化は配向分子の超分子分極率 β で表される2次の感受率 $\chi^{(2)}$ によるだけでなく、分子の線形分極率の異方性 $\Delta\alpha$ ($=\alpha_{\parallel}-\alpha_{\perp}$) に起因した1次の感受率 $\chi^{(1)}$ の変化によって誘起される。ここで、 α_{\parallel} および α_{\perp} は分子内電荷移動軸に平行および垂直な成分である。配向増大効果の包括的な取り扱いは、文献^[7, 13, 14]に示されている。

PRポリマーにおける分子設計指針は、大きな超分子分極率 β あるいは大きな分子分極率の異方性 $\Delta\alpha$ をもたせることである。ポーリング過程においては、ガラス転移温度 T_g と動作温度が近い時は外部電界に応じて配向が促進し、動作温度も配向度を決定するパラメーターとなる。PRポリマーにおけるガラス転移温度は、必要に応じて可塑剤の添加を行うことによりほとんどの場合室温程度である。ただし、配向状態を維持するためには外部から電界を印加し続ける必要がある。

配向増大効果の様子を Fig. 2. 4. 3 に示す。

電界無印加時には、色素はランダム配向している (Fig. 2. 4. 3 (a))。外部印加電界を加

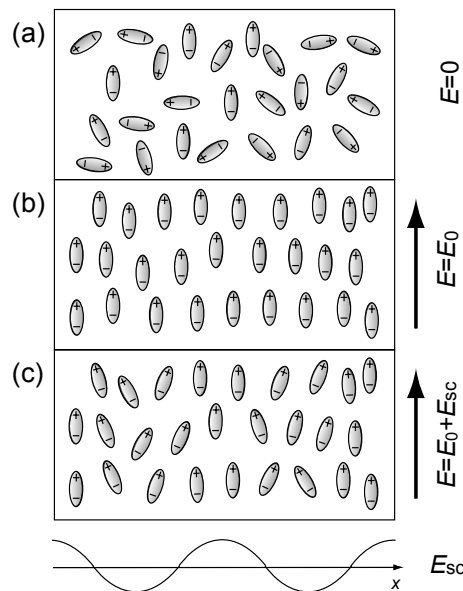


Fig. 2. 4. 3. Enhancement of a PR effect via orientation of birefringent molecules.

(a) No external field, (b) an external field ($E = E_0$) and (c) an external and a space charge field ($E = E_0 + E_{sc}$) for molecular reorientation.

えると色素は配向し、電界印加方向に揃う (Fig. 2. 4. 3 (b))。ステップ型印加電場に対する回転拡散を介した色素配向の理論的記述については、文献 [16] に報告されている。フォトリフラクティブ測定において、光干渉縞を照射すると、前述したメカニズムに基づき正弦的に変化する空間電荷電界を形成する。均一に印加される外部電界 E_0 と空間電荷電界 E_{sc} のベクトル和が新たなトータル電界 E を形成する。ガラス転移温度が低い時、NLO色素は電界に応じて再配向可能であるため、空間的に周期性をもった配向パターンが形成される。EO 効果を示すポリマーにとって重要なことは、NLO 色素が印加電界によって配向して反転対称性が崩れ、巨視的にも2次の非線形性を示す材料とすることであり、PR 効果を示すポリマーにとって重要なことは、これに加えて、複屈折性分子が配向することである。電界を印加して配向させることを電界ポーリングという。

配向増大効果を示す PR 材料における全電界 $E = E_0 + E_{sc}$ に応じた屈折率変化 Δn は、複屈折による変化 Δn_{BR} と EO 効果による変化 Δn_{EO} の和として表される。

$$\Delta n = \Delta n_{BR} + \Delta n_{EO} \quad (2. 4. 1)$$

以後、複屈折 (Birefringence) による屈折率変化を BR 効果とよぶ。

これらの屈折率変化は、分子レベルの微視的変数である永久双極子モーメント μ_g と超分子分極率 β を用いた以下の2つのパラメーター：

$$\begin{cases} C_{BR} = \frac{2}{45} N f_\infty \Delta \alpha \left(\frac{\mu_g}{k_B T} \right)^2 \\ C_{EO} = \frac{2}{5} N f_0 f_\infty^2 \frac{\mu_g \beta}{k_B T} \end{cases} \quad (2. 4. 2)$$

を用いて

$$\begin{cases} \Delta n_{BR} \sim \frac{1}{2n_0} \Delta \chi^{(1)} \sim \frac{1}{2n_0} C_{BR} E_p^2 \\ \Delta n_{EO} \sim \frac{1}{2n_0} \chi^{(2)} E_T \sim \frac{1}{2n_0} C_{EO} E_p E_T \end{cases} \quad (2. 4. 3)$$

で表される [14]。

$\Delta \alpha$ は $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ であるが、 α_{\parallel} (α_{\perp}) は必ずしも分子の CT 軸に平行な (垂直な) 方向と一致しない場合もある。 N は双極子モーメント密度、 f_0 および f_∞ は局所場因子である。ポーリング時の電界配向のエネルギーは $\mu_g E_p$ で与えられる。したがって式 (2. 4. 2) を反映して、式 (2. 4. 3) において、BR 効果では、電気感受率ひいては屈折率の変化は、ポーリング電界の2乗に比例する。一方、EO 効果では、ポーリング電界 E_p によって $\chi^{(2)}$ が生じ、全電界 E_T によって Δn_{EO} がもたらされる。

配向増大効果の影響から、PR ポリマーでは、大きな超分子分極率よりむしろ大きな線形分極率の異方性を有することが必要である。いずれの場合においても、大きな永久双極子モーメントあるいは基底状態での双極子モーメント μ_g は重要な役目を果たす。

2. 4. 4 配向増大効果をともなう2光波結合利得

前節で示してきたとおり、PRポリマーでは、EO効果を発現させるために電界ポーリングを施した電界配向ポリマーを用いる。ガラス転移温度が高い場合には予めポーリング処理を施し、室温程度である場合は光の照射と同時に直流電界を印加する。通常、ポーリング電界は膜厚方向に印加する。したがって、電界配向ポリマーのEO係数 r_{13} あるいは r_{33} を利用するためには、膜厚方向に空間電荷電界の成分が存在しなければならない。このことを考慮して、PRポリマーでは、通常、Fig. 2. 4. 4に示すような実験配置を用いる。Fig. 2. 4. 4中で光干渉縞の様子を点線で示した。傾き角 ψ_{tilt} が 90° に近づくほど、 r_{33} を有効に利用することができる。また、直流電界を印加しながら測定を行う場合は、 ψ_{tilt} が 90° に近づくほど外部電界の格子ベクトル方向の成分が増大するので、屈折率変化が大きくなる。この配置を第5章、第6章でプリズムを用いるビーム配置と区別するためにチルト配置とよぶことにする。

チルト配置では、TBC係数などの定数は以下のように表される。なお、媒質の等方性

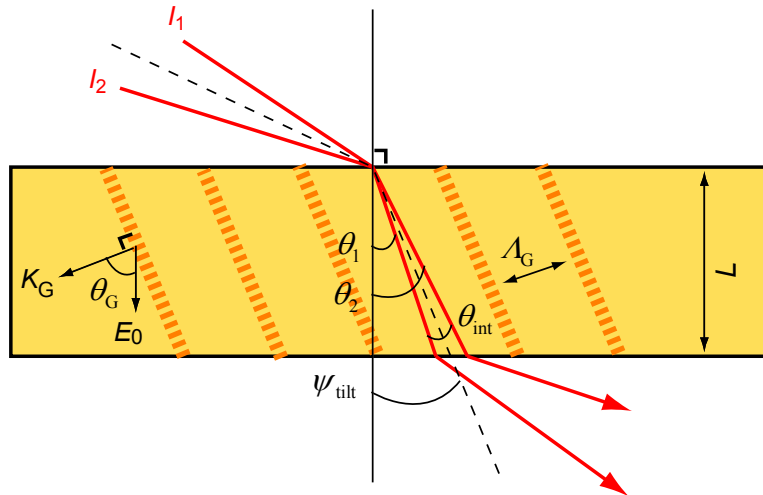


Fig. 2. 4. 4. A conventional tilt arrangement for TBC.

を仮定している。Fig. 2. 4. 4の θ_G および格子の周期 Λ_G は次式で与えられる。

$$\theta_G = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2}(\theta_1 + \theta_2) \quad (2. 4. 4)$$

$$\Lambda_G = \frac{\lambda_0}{2n_0 \sin\left(\frac{\theta_2 - \theta_1}{2}\right)} \quad (2. 4. 5)$$

(1) 巨視的実効EO係数

PRポリマーに限らず電界配向ポリマーは、電界印加方向を z 、直交方向を x とすると $r_{xzz} = r_{13}$ 、 $r_{zzz} = r_{33}$ の2つのEO係数をもつ。これらを用いて、Fig. 2. 4. 4の配置にお

ける実効EO係数 r_{eff} は、 p 偏光、 s 偏光を入射した場合、下式でと記述される。[15, 17]

$$\begin{cases} r_{p, \text{eff}} = r_{13} \left[\cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_G + \sin(\theta_1 + \theta_2) \sin \theta_G \right] + r_{33} \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_G \\ r_{s, \text{eff}} = r_{13} \end{cases} \quad (2.4.6)$$

(2) 微視的パラメーターで表した巨視的実効 EO 係数

式 (2.4.2)、式 (2.4.3) の BR 効果、EO 効果を表す微視的パラメーター C_{BR} 、 C_{EO} を用いると、Fig. 2.4.4 に対する実効 EO 係数 r_{eff} は、

$$\begin{cases} r_{p, \text{eff}} = \frac{AE_0}{n_0^4} \sin \psi_{\text{tilt}} \cos \theta_{\text{int}} \left[\left(\frac{C}{A} - 1 \right) + \left(\frac{C}{A} + 1 \right) \cos \theta_{\text{int}} \right] \\ r_{s, \text{eff}} = 2 \frac{AE_0}{n_0^4} \sin \psi_{\text{tilt}} \end{cases} \quad (2.4.7)$$

と記述できる。ここで、 E_0 は外部印加電界である。 $\psi_{\text{tilt}} = (\theta_1 + \theta_2)/2$ は媒質内での2光束の2等分線と印加電界方向とのなす角であり、 $\theta_{\text{int}} = |\theta_2 - \theta_1|$ は媒質内で2光束がなす角である。 A および C は、それぞれ外部電界による面内および平行方向の屈折率変化係数を示し、BR 効果と EO 効果の和である。

$$\begin{cases} C = C_{\text{EO}} + C_{\text{BR}} \\ A = A_{\text{EO}} + A_{\text{BR}} = \frac{C_{\text{EO}}}{3} - \frac{C_{\text{BR}}}{2} \end{cases} \quad (2.4.8)$$

式 (2.4.7) からわかるように、実験配置が決定されると印加電界以外は定数である。すなわち、実効 EO 係数 r_{eff} は印加電界 E_0 に比例する。詳述しないが、式 (2.4.6) の r_{13} 、 r_{33} も印加電界 E_0 を用いて表すことができる。

2.3.1 で述べた2光波結合における利得あるいは結合係数 Γ は次式で与えられる [6, 14, 18]。

$$\Gamma = \frac{2\pi}{m\lambda_0} n_0^3 r_{\text{eff}} E_{\text{sc}} \sin \Phi_{\text{phs}} \quad (2.4.9)$$

この式の r_{eff} に式 (2.4.7) を代入すると、 p 偏光の2光波結合利得と s 偏光のそれとの比は

$$\frac{\Gamma_p}{\Gamma_s} = \frac{1}{2} \cos \theta_{\text{int}} \left[\left(\frac{C}{A} - 1 \right) + \left(\frac{C}{A} + 1 \right) \cos \theta_{\text{int}} \right] \quad (2.4.10)$$

となる。したがって、 Γ_p/Γ_s を測定することにより C/A を決定することができる。また、 Γ_s の電界依存性を式 (2.4.7) および式 (2.4.9) でフィッティングすることによって A が決定され、式 (2.4.8) から得られる下式を用いて C_{EO} 、 C_{BR} を求めることができる。

$$\begin{cases} C_{EO} = \frac{3}{5}(2A - C) \\ C_{BR} = \frac{2}{3}(C - 3A) \end{cases} \quad (2.4.11)$$

この結果、PR材料においてEO効果とBR効果のどちらの寄与が大きいかを見積もることができる。また、EO効果の周波数応答から C_{EO} と C_{BR} の比が決定できることも報告されている。^[19-21]

低ガラス転移温度材料では、配向増大効果による複屈折の寄与が大きい。したがって、PRポリマーの性能指数 FOM として次式が定義され、評価されている^[22]。

$$FOM = \frac{2}{9k_B T} \Delta\alpha \mu_g^2 + \beta \mu_g \quad (2.4.12)$$

色素1分子あたりの次の定義^[14]

$$FOM = \frac{1}{M} \left(\frac{2}{9k_B T} \Delta\alpha \mu_g^2 + \beta \mu_g \right) \quad (M : \text{色素の分子量}) \quad (2.4.13)$$

を用いると、配向速度も考慮した性能指数となる。分子が小さいほど配向させ易いからである。また、式(2.4.1)から、EO効果がない場合でも、線形分極率の異方性があれば実効EO係数 r_{eff} は0ではないことがわかる。大きな $\Delta\alpha$ があれば β から得られるEO効果を必要としない大きなPR効果の発現が可能である^[23-25]。

2.5 フォトリフレクティブ効果の応用例

PR効果では、屈折率変調およびその結果生じる非対称なエネルギー移動に着目した様々な応用例が提案されている。本節では、PR効果を利用した主要な応用例について、原理を中心に簡単に紹介する。

2.5.1 位相共役鏡 (PCM : phase conjugated mirror) ^[3-5, 7]

位相共役波発生はPR効果において最も重要な応用例の1つである。位相共役鏡は入射光波の時間反転波を発生するデバイスである。このデバイスは大気のような散乱媒質中で光波が伝搬することが要求される数多くの光学系において重要な役割を果たす。Fig. 2.5.1は位相共役波の特徴を示すために、位相共役鏡と通常ミラーとの違いを示した。どちらの場合も平面波が入力され、波面の一部がガラス片を透過した後、それぞれのミラーにより反射されるとする。ガラス片内では、光の速度が遅くなるため、透過後の波面は“2”のように中央が遅れる。通常ミラーで反射された場合は、この波面の遅れはそのまま維持され“3”のようになり、再度ガラス片を透過すると中心部分はさらに遅れが生じ、反射

光は“4”で示されるようになる。一方、位相共役鏡では時間反転波が反射されるため、“3”においては中心部分の波面が進む。ガラス片を透過すると、この進んだ部分はガラス片内で遅れて、元の平面波にもどる。

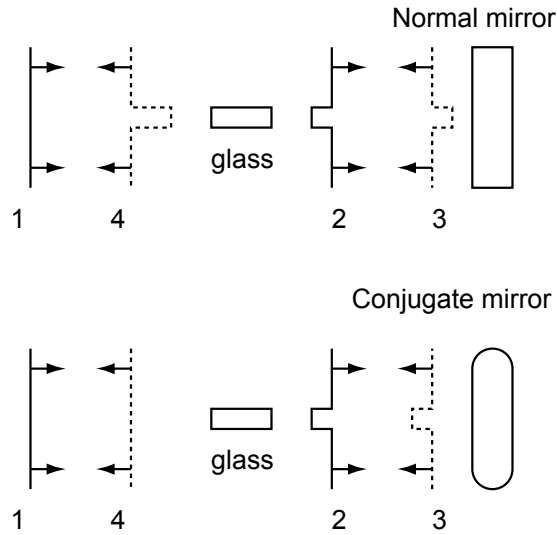


Fig. 2. 5. 1. Difference between a normal and a phase-conjugate mirror.

位相共役波はホログラフィックな方法によって発生することができる。物体ビームおよび参照ビームによって記録されたホログラムを、参照光に対して逆方向に伝搬する光で読み出したとき、物体ビームの位相共役波が発生する。ホログラフィックな記録媒体である PR 材料において、位相共役波発生は DFWM によって実現されている。この方法によれば、単に対向するビーム対と PR 結晶を用いるだけで簡単に位相共役波発生が実現できる。

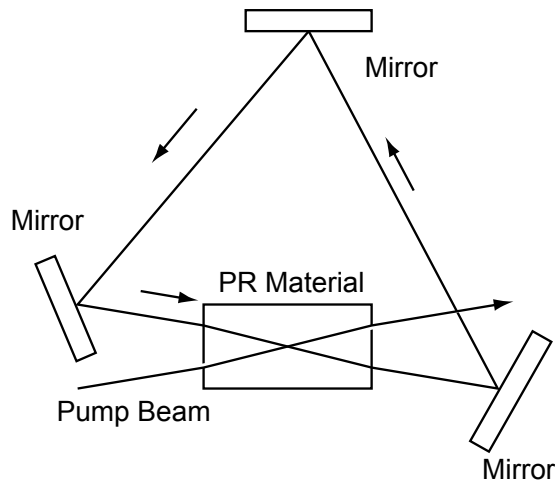


Fig. 2. 5. 2. A ring resonator fabricated by a PR effect.

2. 5. 2 フォトリフラクティブ共振器^[3-5, 7]

PR 媒質中での光波混合により、コヒーレントなビーム間のエネルギー結合が生じる。適当な条件下においては、ネットゲインが正となりビーム増幅をすることができる。このような大きなゲイン媒質を共振器内に置くと、光発振が行えるようになる。PR 結晶を用いた1方向性リング共振器の例を Fig. 2. 5. 2 に示す。

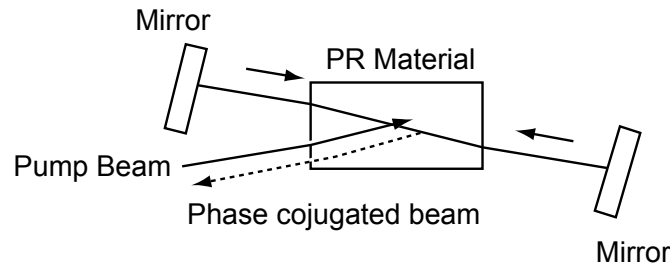


Fig. 2. 5. 3. A self-pumped phase-conjugate mirror.

通常のレーザー利得媒質とは異なり、非縮退2光波結合に基づくPR光波混合の利得バンド幅は非常に狭い。しかし、リング共振器は共振周波数よりも広範囲に離調しているときにおいても発振することが可能である。これは、PR位相シフトに起因した効果であり、この結果、ほとんど全ての共振器長で発振させることが可能となる。他にも、Fig. 2. 5. 3 に示す対向するミラーを用いた線形共振器などがある。この共振器では、2光波混合による利得によって発振が起こる。発振が開始するやいなや、4光波混合が同時に生じる。これにより、位相共役波が発生する。自己発振によって対向するビームが生じるので、このデバイスは自己励起型位相共役鏡と呼ばれる。

2. 5. 3 フォトリフラクティブホログラム^[3-5, 7]

PR材料は、ホログラム記録媒体として用いることが出来る。PR材料では、物体光の複素振幅を干渉という手法により媒質内の光誘起屈折率変化として記録する。記録媒体が薄膜であっても、このようなホログラムからは元の物体光の情報を再生することが出来る。ホログラフィの初期には、物体光と参照光の干渉パターンは薄い写真フィルムに記録した。これは平面ホログラムである。PR媒質を使えば、体積ホログラムを記録することができる。体積ホログラムの有用性はその記憶容量の大きさにある。また、屈折率変化は揮発性であるため、動的なホログラムへの応用も期待され、光コンピューティングの分野へ展開が期待されている。

紹介したのは一部であるが、このように、PR効果を利用した応用は多々提案されてきている。いずれも、PR媒質内に誘起される光パターンに基づいた屈折率変化を利用したものであり、比較的lowパワーの光でかつ簡単な配置によって達成可能であることから、光制御や大容量記録の分野においてPR効果は重要な役割を果たす。

2. 6 まとめ

本章では、PR 効果の標準モデルおよび特徴的な現象である光波結合についてその理論的記述方法を述べた。また、簡単ではあるが光波結合を巧みに利用した応用について紹介した。さらに、PR ポリマーに対して、屈折率変化に寄与する BR 効果の取り扱いを説明した。本研究においては、特に高性能を有するとされる PR ポリマーを扱うが、基礎的物理現象を理論的に把握することは重要である。本章でまとめた、PR 効果の理論的取り扱いをもとに第3章以降の光制御のための応用へと展開してゆく。

参考文献

- [1] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, and V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics*, **22** (1979) 949.
- [2] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, and V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics*, **22** (1979) 961.
- [3] P. Günter, and J. P. Huignard, “*Photorefractive Materials and Their Application I and II*,” (Springer, Berlin, 1988).
- [4] P. Yeh, “*Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*,” (John Wiley & Sons, New York, 1993).
- [5] H. J. Eichler, P. Günter, and D. W. Pohl, “*Lase-Induced Dynamic Gratings*,” (Springer, Berlin, 1986).
- [6] G. Montemezzani, and P. Gunter, “*Notions and Perspectives of Nonlinear Optics*,” (World Scientific, Singapore, 1996).
- [7] P. Gunter, and J.-P. Huignard, “*Photorefractive Materials and Their Applications 1-3*,” (Springer, New York, 2007).
- [8] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 1846.
- [9] W. E. Moerner, and S. M. Silence, *Chem. Rev.*, **94** (1994) 127.
- [10] Y. Zhang, Y. Cui, and P. N. Prasad, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 9900.
- [11] W. K. Chan, Y. Chen, Z. Peng, and L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 11735.
- [12] L. Wang, Q. Wang, and L. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 2546.
- [13] Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, and M. Casstevens, *Adv. Mater.*, **8** (1996) 111.
- [14] O. Ostroverkhova, and W. E. Moerner, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 3267.
- [15] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache and G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11** (1994) 320.

-
- [16] J. W. Wu, *J. Opt. Soc. Am. B*, **8** (1991) 142.
- [17] W. E. Moerner, C. Walsh, J. C. Scott, S. Ducharme, D. M. Burland, G. C. Bjorklund, and R. J. Twieg, *Proc. SPIE*, **1560** (1991) 278.
- [18] G. Montemezzani, and M. Zgonik, *Phys. Rev.*, **55** (1997) 1035.
- [19] A. Sandalphon, B. Kippelen, K. Meerholz, and N. Peyghambarian, *Appl. Opt.*, **35** (1996) 2346.
- [20] B. Kippelen, A. Sandalphon, K. Meerholz, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 1748.
- [21] L. Mager, C. Melzer, M. Barzoukas, A. Fort, S. Mery, and J. F. Nicoud, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 2248.
- [22] B. Kippelen, F. Meyers, N. Peyghambarian, and S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1996) 4559.
- [23] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, and D. M. Burland, *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 10637.
- [24] F. Wurthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. Denardin, R. Bittner, C. Baruchle, and R. Sens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 2765.
- [25] K. Meerholz, Y. De Nardin, R. Bittner, R. Wortmann, and F. Wurthner, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 4.

第3章 低ガラス転移温度フォトリフラクティブポリマーの 基礎物性評価と電気光学特性測定法の簡便化

3. 1 はじめに

屈折率格子や光導波路の消去や再描画が可能なフォトリフラクティブ (PR) 効果は、医療、光通信、画像処理といった様々な分野において関心が高い^[1]。これらの応用分野では可視から近赤外域の波長をもった光源が選択的に用いられ、とくにPRポリマー材料の場合、その選別において屈折率変化の波長分散あるいは波長依存性を知ることが必要となる。

低ガラス転移温度をもつPRポリマーでは、光学色素は電界に対して、室温程度で十分な自由体積をもち、色素の再配向は屈折率変化を引き起こす。低ガラス転移温度のPRポリマーでは、屈折率変化は複屈折 (BR) 効果および1次の電気光学 (EO) 効果により誘起され^[2]、その大きさは干渉法やエリプソメトリー法により測定される^[3]。これら2つの効果は、一般的に異なった光学的な波長分散を示す。共鳴波長付近では、BR効果の波長分散特性は、EO効果に依存する分散特性に比してより緩やかとなる^[4]。両効果の組み合わせられた光学分散特性は、EO効果のみを示すPR結晶とは異なり、BR効果が支配的なPRポリマーでは共鳴から大きく外れた波長においても比較的大きな屈折率変化を示す^[5,6]。低ガラス転移温度のPRポリマーの性能は、BR効果に大きく依存する。したがって、EO効果とBR効果の寄与の割合を評価することは極めて重要である。

外部変調電界印加による屈折率変化の大きさを評価する方法は、2光波結合 (TBC) 法、4光波混合と干渉計法に大別される。しかしながら、前者の方法では飽和電界 (第2章 E_q) を正確に評価することが困難であり、後者の方法では変調電界の低周波 (LF: Low frequency) 限界および高周波 (HF: High frequency) 限界での評価が必要となるが、材料によって異なるHF限界での評価が困難であることが指摘されてきた^[2,4,7,8]。

本章では、マッハ・ツェンダー干渉計を用い、LF限界の評価のみでEO効果とBR効果の寄与を測定する手法を提案、実証した結果を示す。以降の章で使用するPRポリマー試料作製方法を述べ、基礎物性値を評価する。次いで、2光波結合実験を用いたPR特性の決定方法を述べ、新たに、線形分極の差 $\Delta\alpha$ と超分子分極率 β に2準位モデルを適用してLF測定のみで光学分散を決定する方法を示す。

3. 2 素子作製


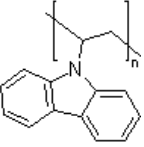
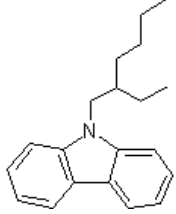
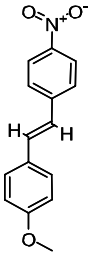
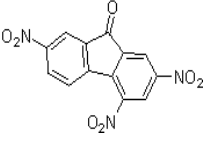
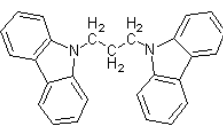
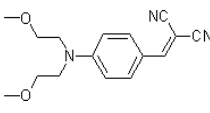
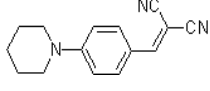
本研究では一貫して、光導電性ポリマーをマトリクスとし、非線形 (NLO) 色素、可塑剤およびキャリア発生剤を分散させたゲストーホスト型の複合PRポリマーを用いている。

複合系PRポリマーの特長は、各機能分子およびそれらの調合比の組み合わせにより、結合係数の最大化や応答速度の高速化という目的に合わせたPRポリマーを得ることができることである。各機能分子として、NLO色素、可塑剤、キャリア発生剤については、過去様々な研究されてきた^[9]。

3. 2. 1 使用した機能性分子の分子構造

本研究で使用した機能性分子の分子構造をTable 3. 2. 1 に示す。ホール輸送機能を有する導電性ポリマーには、一般的に用いられているPVK⁵⁾を用いた^[9]。MONS¹⁵⁾、PDCST¹⁶⁾およびAODCST¹⁷⁾を非線形色素として用いた。可塑剤としてBisCzPro¹⁸⁾/^[11]およびEHCz¹⁹⁾/^[12]、またキャリア発生剤としてC₆₀、TNF⁸⁾を用いた。可塑剤BisCzProを用いる利点は、よく利用されるECZ⁷⁾に比べ、高温においても結晶析出しにくく安定な膜が得られ、また、同様のホール輸送機能を有することである^[11, 13]。

Table 3 .2. 1 Chemical structures of sensitizers, photoconductors, plastisizers and NLO chromophores.

Sensitizers	Polymer	Plasticizers	NLO chromophores
 C₆₀	 PVK	 EHCz	 MONS
 TNF		 BisCzPro	 AODCST
			 PDCST

本章で用いた複合PRポリマー試料はPVK : AODCST : EHCz : C₆₀である。各機能分子の調合比を調整することにより膜生成のための最適化を行った。材料評価をする際、溶液

調整において重要となる試料毎のキャリア発生剤 (TNF、C₆₀) の含有率を精密に合致させる方法については次項で述べる。次項は、PR複合ポリマー系において、キャリア発生剤自身がキャリア生成およびトラップサイトという最も重要な機能を担うこと、通常のPVK系へのキャリア発生剤の導入率が 1 wt%以下と極微量であることを考慮すると必要不可欠の手順である。試料の全重量が 100~200 mgと微量であるため、最初にキャリア発生剤の濃度調整を行った溶液を準備する以下のような手法により試料を作製した。

3. 2. 2 C₆₀ 溶液の作製

PVKをホストマトリクスとする複合PRポリマーでは、溶媒としてトルエンおよびシクロヘキサノンの混合溶媒 (toluene : cyclohexanone = 4 : 1) が用いられる。試料毎のC₆₀濃度のばらつきを回避するために、電子天秤で計測可能な最小量のC₆₀粉末を用いて溶液を調整した。計量したC₆₀をメスフラスコに移し、濾紙を用いて濾過した上記の混合溶媒を計量線まで注ぎ込んだ後、メスフラスコは光遮蔽し超音波攪拌によりC₆₀を溶解させた。超音波印加に伴うC₆₀の局所熱破壊を防ぐために、超音波印加の時間は5分×3回、間隔を2分とした。その後、フィルター処理 (0.45 μm) を施し、溶液の吸収スペクトルを比較して同一濃度と判断できるC₆₀溶液を選別した。Fig. 3. 2. 1に0.6 mg/mlのC₆₀溶液の吸収スペクトルを示す。ただし、混合溶媒のみの吸収は背景吸収として引かれている。

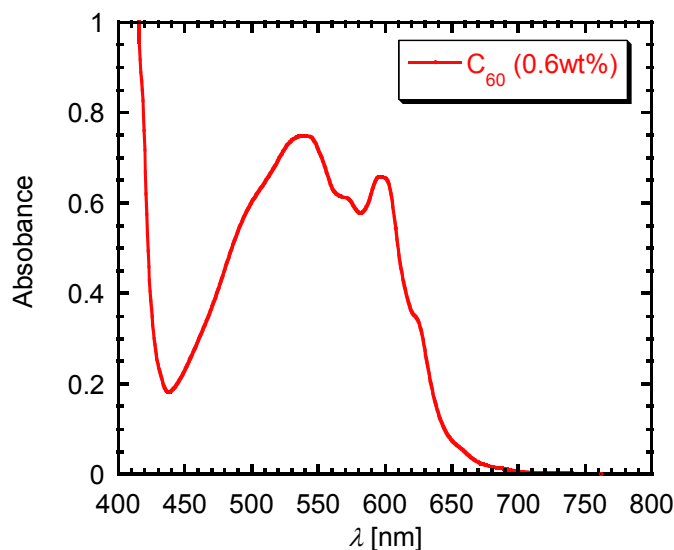


Fig. 3. 2. 1. Absorbance of a 0.6mg/ml C₆₀ solution.

3. 2. 3 C₆₀溶液の吸収特性の経時変化

キャリア発生剤C₆₀は溶液中において不安定であるため、取り扱いに注意が必要である。攪拌溶解後フィルター処理されたC₆₀溶液の吸収特性、吸光度の経時変化を観察した結果を

Fig. 3. 2. 2 に示す。用いた溶液は、作製直後 (C60-0607) から 2 日後 (C60-0609)、4 日後 (C60-0611)、6 日後 (C60-0613) の 4 種類である。430 nm 付近での吸収が作製後の時間経過と共に増大するのは、光などの外部刺激や溶媒の気化等の要因により飽和状態にある C₆₀ 分子が会合を起こすことに起因している。このため、溶液の作り置きは行わず、C₆₀ 溶液から PR ポリマー溶液作製、ポリマー・フィルム化まで一連の作業とし、常に同一条件にて試料作製を行った。

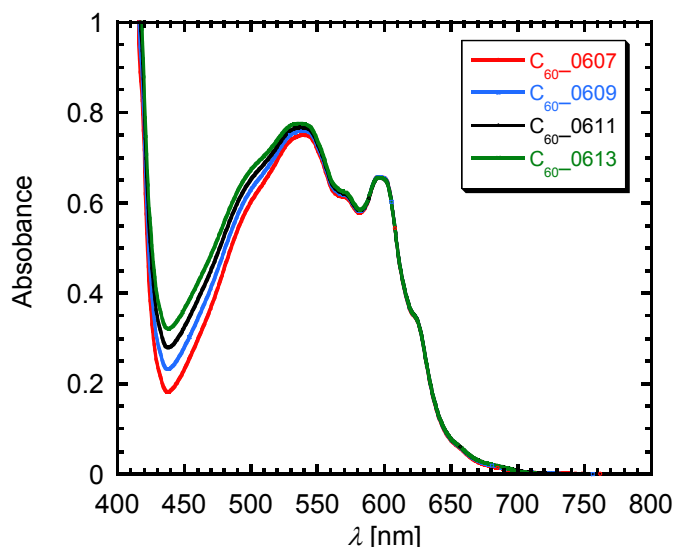


Fig. 3. 2. 2. Temporal change of absorbance of a C₆₀ solution.

3. 2. 4 ポリマー溶液の作製

各機能性分子を電子天秤で計量しガラス管瓶に移した。可塑剤である EHCz¹⁹⁾ は室温において液状であるため最初に滴下計量し、その重量に応じて他成分を調整した。調整済みの C₆₀ 溶液を、C₆₀ 濃度が一致するように必要量計量し管瓶へ注ぎ込んだ。溶解促進のために管瓶をホットプレート上に置きビーカー等で覆い、雰囲気温度を調整 (25~30 °C) した。その後、マグネットスターラーにより一晩攪拌することで完全に溶解させた。最後にポリマー溶液をフィルター処理 (0.45 μm) して PR 混合溶液を得た。

3. 2. 5 セル型 PR 試料の作製

一般に用いられる PR 試料は透明電極を付着したセル型の素子形状をとり、その膜厚は ~100 μm 程度である。素子作製の方法には、溶液の直接滴下および乾燥、乾燥粉末の熱融着などの方法がある。本研究では、最初にシート状のポリマー・フィルムを作製し、必要枚数を ITO²⁰⁾ ガラス基板間に熱融着させることで試料を得た。これはシート状ポリマー・フィルム作製の段階で脱媒処理が完了するため、素子化後の特性のばらつきが抑制可能であること、およびシート状であるため扱いが容易であり必要膜厚を得る際の自由度が高い

という利点があるからである。Fig. 3. 2. 3にPRセル作製手順を示す。

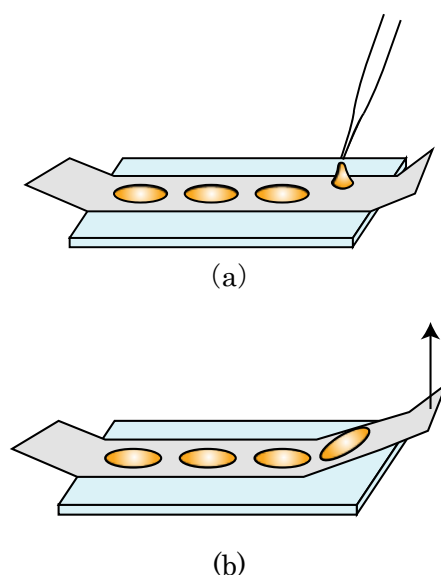


Fig. 3. 2. 3. A method of fabrication of PR sheet films by (a) dropping a PR solution on a Teflon tape attached to a flat glass plate and (b) lifting the tape off the plate.

a) 脱媒処理

脱媒処理は真空乾燥機を用いて行った。ガラス基板に貼られたテフロンテープの表面をエタノールで軽く拭き、汚れを取り除いた後、PR 溶液を滴下した。その様子を (a) に示す。表面にエタノールが残留していると、滴下時に溶液流れが生じるので、ベルジヤーを一度真空引きし完全に気化させた。また、PR 溶液中に気泡が混入すると圧力低下にともない破裂する可能性があるため、濾過後の PR 溶液は滴下前に 1 h 以上静置し、滴下時に気泡を入れないよう注意した。ベルジヤー全体を遮光し、真空状態で一晩乾燥した。

b) シート状ポリマー・フィルムの作製

(b) のように、乾燥後テフロンテープを剥がすことで、シート状のポリマーフィルムを得た。本研究で用いた溶液は、100mg/ml として用いたが、この場合、滴下乾燥により得られるポリマー・フィルムの膜厚はおおよそ 30~50 μm であった。ポリマー・フィルムの膜厚は溶液の濃度を変えて調整した。

c) セル型 PR 試料の作製

ウェットエッチング法により電極を作製した 2 枚の ITO²⁰⁾ ガラスにより必要枚数のポリマー・フィルムと厚さの選別ができるテフロン・シートをスペーサーとして挟み込み、Fig. 3. 2. 4 に示すように、ホットプレート上で熱した真鍮板により両面から熱と圧力を加えることで熱融着させた。スペーサー、融着温度、時間および圧力を変化させることで膜厚を調整した。融着は膜厚に応じて 120~160 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行った。融着後は色素の再結晶化を防ぐために急冷することが重要である。

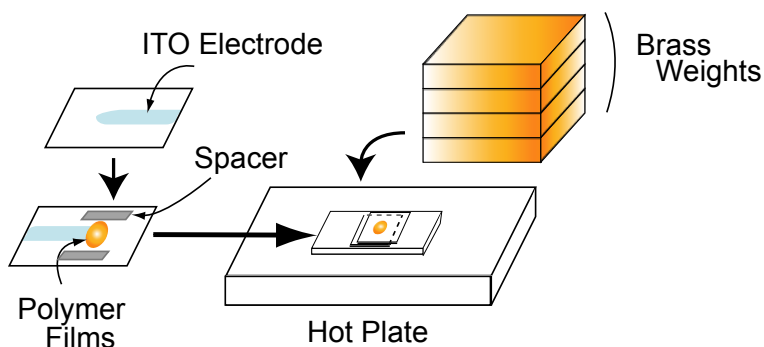


Fig. 3. 2. 4. Fabrication of a cell type PR sample.

3. 3 基礎物性定数の測定

ホストポリマー、NLO分子、可塑剤の混合比はPVK:PDCSTまたはAODCST:EHCz = 58.6:29.8:11 wt% とする試料を3. 2節の手順に従って作製した。2光波結合実験に用いた試料には上述の複合ポリマーに0.6 wt% のC₆₀を添加している一方、干渉実験に用いた試料にはC₆₀は添加されていない。

3. 3. 1 吸収測定

Fig. 3. 3. 1はNLO色素とC₆₀の溶液中での吸収特性である。色素単体での吸収は波長500 nm以上ではほぼ無いのに対し、キャリア発生および感光剤としての機能を有するC₆₀溶液では550 nm近辺で吸収を示すことがわかる。

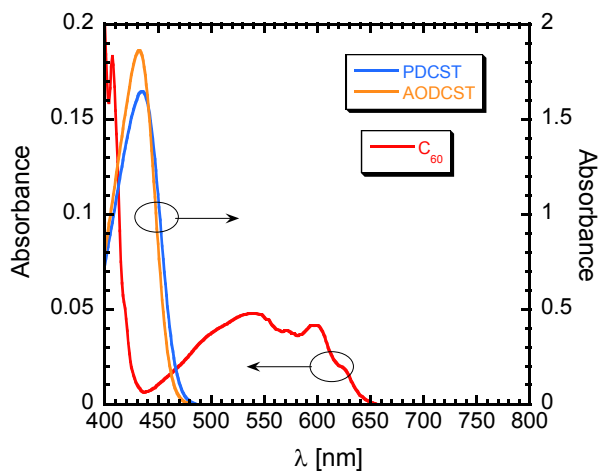


Fig. 3. 3. 1. Absorbance of PDCST, AODCST and C₆₀ in solvents.

Fig. 3. 3. 2 は2種のNLO色素およびC₆₀を導入して作製したセル型PVK⁵¹ ポリマー試料のUV/VISスペクトル分光光度計 (SHIMADZU UV3100-PC) による測定結果である。試料膜厚が厚いため、520 nm以下での測定ができていない。そこで、スピコート・フィルムを用意して吸光度を測定した結果がFig. 3. 3. 3である。吸収スペクトル、透過率スペクトルを示しているが、吸収スペクトルからフィルム形状での吸収ピーク波長を決定することにした。

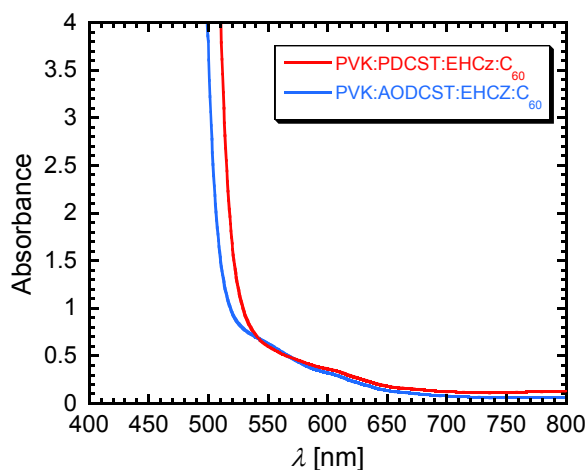


Fig. 3. 3. 2. Absorbance of a cell type PR sample.

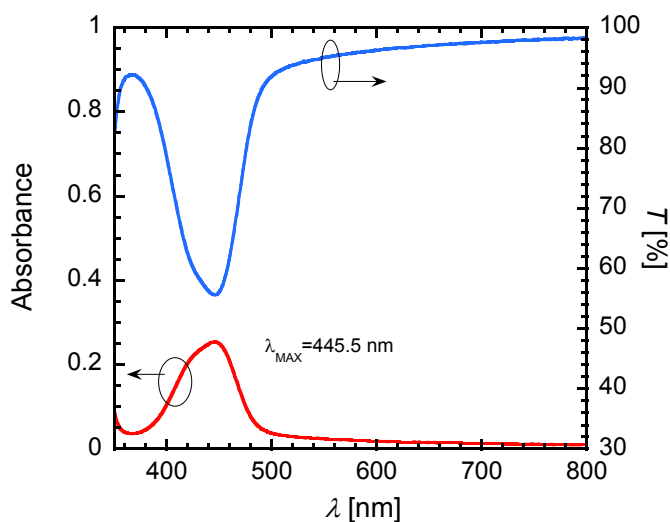


Fig. 3. 3. 3. Absorbance and transmissivity of a spin-coated thin film.

3. 3. 2 屈折率測定

屈折率は、分光エリプソメーター (JASCO M-150) により測定を行った。本章で用いた試料に対する屈折率の波長分散を Fig. 3. 3. 4 に示す。各波長に対する屈折率は後出の ψ_{lit} の計算に用いる。

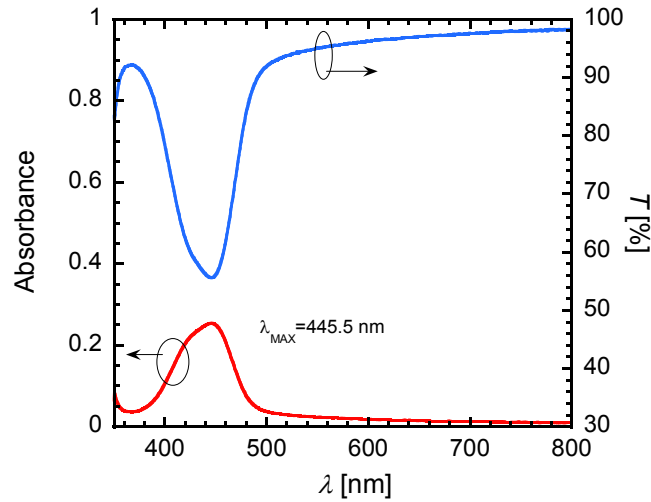


Fig. 3. 3. 4. Dispersion of a refractive index of a PR polymer (PVK: AODCST: EHCz: C₆₀).

3. 3. 3 膜厚の評価

後述する2光波結合係数や屈折率変調度 Δn を見積もるときに必要なセル型試料の膜厚を以下の2つの方法で求めた。

(1) 吸収スペクトルの比較による膜厚評価

作製試料の膜厚は、膜厚が既知の標準試料と各波長に対する吸収係数を比べることでおおよその概算値を見積もることができる。分光光度計による吸収スペクトルを用い、セル型 PR 試料の吸光度と膜厚を算出した。膜厚 L は以下の式により決定した。

$$\frac{L}{L_{\text{ref}}} = \frac{A_{633}^x - A_{800}^x}{A_{633}^{\text{ref}} - A_{800}^{\text{ref}}} \quad (3. 3. 1)$$

ここで、 A_{800} および A_{633} は波長 633 nm および 800 nm に対する吸光度、添え字の ref および x は標準試料および未知の測定試料を意味する。633 nm は実験で用いる He-Ne レーザーの波長であり、800 nm は Fig. 3. 3. 2、Fig. 3. 3. 3 の実験におけるセルの吸収が十分に低い最大波長である。これより、膜厚が既知のセル型試料を1つ用意し、その吸収スペクトルと比較して、作製した試料の膜厚を見積もることが可能となる。膜厚 100 μm の試料を標準参照用試料とした。標準試料では $\Delta = A_{633}^{\text{ref}} - A_{800}^{\text{ref}} = 0.115$ であった。吸収スペクトルを用いた膜厚 L_{abs} の算出例を Table 3. 3. 1 に示す。

セル型試料の両ガラス面が平行に近く、膜厚が薄いほど吸収スペクトルに多重干渉の影響が現れるが、本研究で用いた 100 μm 程度の膜厚の場合、多重干渉の効果は顕著には見られなかった。

Table 3. 3. 1 Thicknesses calculated by absorbance.

Sample No.	A_{633}^x	A_{800}^x	Δ	L_{abs}
PR70-06	0.201	0.076	0.125	108
PR70-07	0.143	0.068	0.076	66
PR70-05	0.130	0.076	0.054	46
PR72-01	0.174	0.069	0.105	91
PR72-02	0.142	0.061	0.081	70
PR72-03	0.117	0.069	0.049	42

(2) 共焦点レーザー顕微鏡による評価

Fig. 3. 3. 5 に示す共焦点レーザー顕微鏡およびレーザー・プロファイラーを用い、電

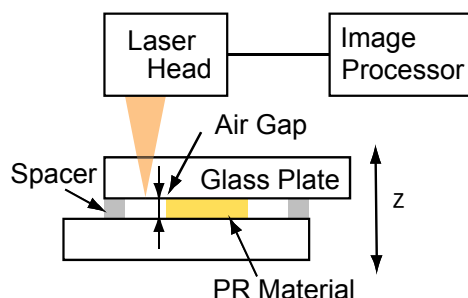


Fig. 3. 3. 5. Thickness measurement of PR polymers by a confocal laser microscope.

極間の空隙を測定して膜厚を決定した。操作に手間がかかるという難点があるが、高精度 ($1 \mu\text{m}$) の測定が可能である。セル型試料をピエゾ制御可能なステージ上に載せ、ステージを移動する。レーザーの焦点位置とガラス界面が一致したとき強い反射光を検知でき、2つのガラス界面を検出した時のヘッド位置移動距離を得ることで空隙間隔を得ることができる。測定は、試料の両電極が完全に平行ではないことを考慮して、図に示すように a、b、c、d の4点を測定し、その平均値をもって膜厚 L とした。

測定結果を吸収スペクトルから算出した膜厚と共に Table 3. 3. 2 に示す。この結果より、吸収スペクトルを用いた膜厚算出では、実際の膜厚と $10 \mu\text{m}$ 程度の誤差が生じることがわかる。これは、先に述べたような、干渉による吸収スペクトルの歪みやガラス面での汚れなどによる吸収スペクトルの評価誤差が原因であると考えられる。セル型試料の用途に応じて、この程度の誤差が許容できるような応用においては、吸収スペクトルによる膜厚見積もりが十分に可能であることを示している。しかしながら本測定においては、試料の濃度、膜厚は吸収スペクトルを参考にして調整し、実際の膜厚はレーザー顕微鏡による評価結果を用いた。

Table 3. 3. 2 Difference between thickness determined by absorbance and by a
confocal laser microscope.

Sample No.	L_{abs}	L
PR70-05	108	120
PR70-06	66	71
PR70-07	46	56
PR72-01	91	102
PR72-02	70	72
PR72-03	42	40

3. 4 材料性能の評価法

3. 4. 1 2光波結合法

2光波結合 (TBC) を用いることによって、試料のPR諸特性を決定できる。ここで、PR諸特性とは、巨視的特性を表すTBC利得 Γ 、飽和電界 E_q 、微視的特性を表すBR効果に対する A_{BR} 、 C_{BR} およびEO効果に対する A_{EO} 、 C_{EO} などである [9]。

TBC法の測定配置を Fig. 3. 4. 1 に示す。光源として、He-Ne レーザー (594 nm、633 nm) を用いた。光源から出射されたビームは、プリズムビームスプリッターにより2つに

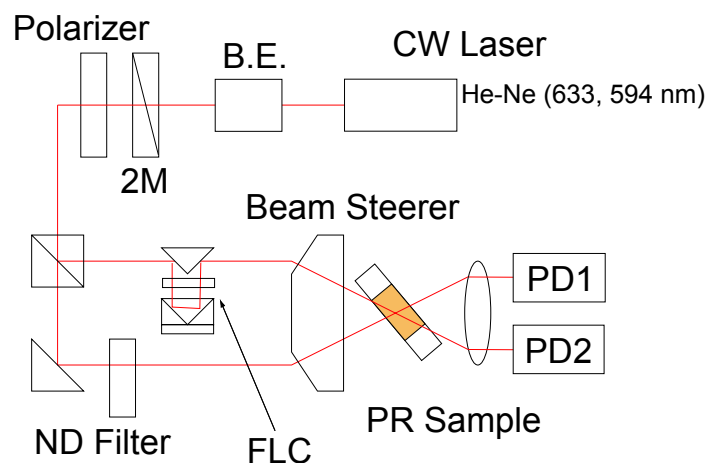


Fig. 3. 4. 1. An experimental setup for two beam coupling.

(B.E.: Beam expander, 2M: Half-wavelength plate, FLC: liquid crystal shutter, PD: Photo-diode)

分割し、台形プリズムにより試料上角度 30° で交差させた。

試料はビーム入射方向から 60° 傾けて配置した。Fig. 2. 4. 4 のチルト配置の I_1 を強度 I_p のポンプ光、 I_2 を強度 I_s のシグナル光に置き換える。用いた試料は2つのビームの試料内角度を θ_2 、 θ_1 とすると、の $\psi_{\text{tilt}} = (\theta_1 + \theta_2)/2$ は 594 nm 、 633 nm に対して $\psi_{\text{tilt}}(594) = 28.9^\circ$ 、 $\psi_{\text{tilt}}(633) = 29.1^\circ$ である。試料位置でのビーム径はビームエキスパンダーにより拡大縮小が可能であり、直径はおよそ 0.6 mm になるように調整した。また、光強度は半波長板、偏光プリズム (図 : Polarizer) により可変であり、各ビーム強度は 100 mW/cm^2 に調整した。試料を透過した光はフォトダイオードで検出し、オシロスコープに取り込んだ。ポンプ光であるビーム2の光路には液晶シャッターを挿入し、高速での光のON-OFFを行った。また、後述する位相シフト Φ_{phs} 測定のため、ピエゾ素子駆動のプリズムトロンボーンを用いて光路長を高速に変えられるようにした。

Fig. 2. 4. 4 に対応するFig. 3. 4. 1 のチルト配置のTBCにおける結合係数 Γ は、ポンプ光が無い場合のシグナル光の出力 $I_{s,\text{without}}(L_{\text{eff}})$ と有る場合の出力 $I_{s,\text{with}}(L_{\text{eff}})$ の比、すなわち、 $\gamma_0 = I_{s,\text{with}}(L_{\text{eff}})/I_{s,\text{without}}(L_{\text{eff}})$ を用い、次式によって求められる [14, 15]。

$$\Gamma = \frac{1}{L_{\text{eff}}} \ln \left(\frac{\delta \gamma_0}{1 + \delta - \gamma_0} \right) \quad (3. 4. 1)$$

ここで、 $L_{\text{eff}} = L/\cos\psi_{\text{tilt}}$ 、 $\delta = I_p(0)/I_s(0)$ である。

結合係数 Γ は式 (2. 3. 2) であるが、再掲する。

$$\Gamma = \frac{2\pi}{m\lambda_0} n_0^3 r_{\text{eff}} \text{Im}[E_{\text{sc}}] = \frac{2\pi}{m\lambda_0} n_0^3 r_{\text{eff}} E_{\text{sc}} \sin\Phi_{\text{phs}} \quad (3. 4. 2)$$

干渉縞のコントラスト m は実験では通常1とするが、ここでは2光波入射時の反射損も考慮した。式 (3. 4. 2) 中の空間電荷電界 E_{sc} および空間電荷電界の干渉縞からの位相シフト量 Φ_{phs} は式 (2. 2. 15) および式 (2. 2. 16) で与えられているが、再掲する。

$$E_{\text{sc}} = |E_{\text{sc}}^{(1)}| = m F E_q \sqrt{\frac{E_a^2 + E_d^2}{E_a^2 + (E_d + E_q)^2}} \quad (3. 4. 3)$$

$$\tan\Phi_{\text{phs}} = -\frac{(E_d + E_q)E_d + E_a^2}{E_a E_q} \quad (3. 4. 4)$$

拡散電界 E_d は干渉縞の格子定数 K_G から式 (2. 2. 13) により計算できる。実験により分子レベルの微視的パラメーター A および C を決定する手順を以下に示す。

- (1) 外部印加電界 E_0 、対する実効印加電界 E_a を変えながら位相シフト量 Φ_{phs} を実験により求め、式 (3. 4. 4) の飽和電界 E_q の算出。これを用い、式 (3. 4. 3) の空間電荷電界 E_{sc} の E_0 依存性の決定。
- (2) E_0 を変えながら p 、 s 偏光に対して実験値 γ_0 を求め、式 (3. 4. 1) の結合係数 Γ_p 、 Γ_s の算出。式 (2. 4. 7) の上式および式 (2. 4. 9) による C/A の算出。

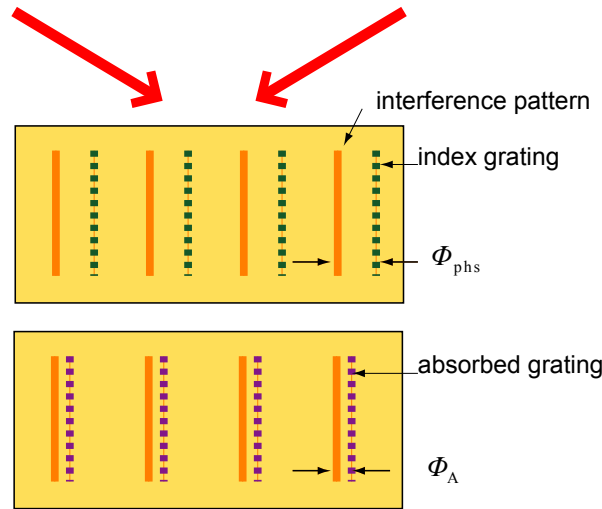


Fig. 3. 4. 2. Phase shifts Φ_{phs} and Φ_A in a PR material.

(3) C/A と Γ_p 、 Γ_s の E_0 依存性から A および C の決定。

Fig. 3. 4. 2 は、次式 (3. 4. 5) の干渉縞によって生じた空間電荷電界分布に起因する屈折率格子、吸収格子である。それらは式 (3. 4. 6) で表されるが、屈折率格子、吸収格子の干渉縞からの位相シフト量を Φ_{phs} 、 Φ_A としている [16]。

$$I(\mathbf{r}) = I_0 [1 + \cos(\mathbf{K}_G \cdot \mathbf{r})] \quad (3. 4. 5)$$

$$\begin{cases} n(\mathbf{r}) = n_0 + \Delta n \cos(\mathbf{K}_G \cdot \mathbf{r} - \Phi_{\text{phs}}) \\ \alpha(\mathbf{r}) = \alpha_0 + \Delta \alpha \cos(\mathbf{K}_G \cdot \mathbf{r} - \Phi_A) \end{cases} \quad (3. 4. 6)$$

I_0 、 n_0 、 α_0 は2つのビームの入射光強度、干渉縞形成前の屈折率、吸収係数、 Δn 、 $\Delta \alpha$ は干渉縞形成後の周期的な屈折率変化、吸収係数変化の振幅である。

2つのビームの透過光強度は次の2式で与えられる。

$$\begin{cases} I_1 = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{\cos \theta}\right) (1 - 2A_{\text{abs}} \cos \Phi_A - 2P_{\text{ref}} \sin \Phi_{\text{phs}}) \\ I_2 = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{\cos \theta}\right) (1 - 2A_{\text{abs}} \cos \Phi_A + 2P_{\text{ref}} \sin \Phi_{\text{phs}}) \end{cases} \quad (3. 4. 7)$$

P_{ref} 、 A_{abs} は次式で表される屈折率格子、吸収格子の光学高さである。

$$\begin{cases} P_{\text{ref}} = \pi L \Delta n / \lambda_0 \cos \theta \\ A_{\text{abs}} = L \Delta \alpha / 4 \cos \theta \end{cases} \quad (3. 4. 8)$$

(1) Φ_{phs} の測定による E_q 、 E_{sc} の E_0 依存性の決定

2光束を照射し結合が起きている状態にして、屈折率格子の成長速度より十分に速く Fig. 3. 4. 1 のプリズムトロンポーンをピエゾ駆動して干渉縞を変調する。形成された屈折

率・吸収格子の変化と干渉縞の間の位相差を変化させることで結合強度を変化させ、動かす前の屈折率格子、吸収格子と干渉縞の位相シフト Φ_{phs} を決定することができる。

片方のビームの光路長を変えるため、プリズムトロンボーンを Δt の間に Δx だけ、十分に速い速度 $V = \Delta x / \Delta t$ で動かしたとき、透過光強度は次式に従って振動する。

$$\begin{cases} I_1(t) = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{\cos\theta}\right) \left[1 - 2A_{\text{abs}} \cos\left(\Phi_A + 2\pi \frac{V}{\Lambda_G} t\right) - 2P_{\text{ref}} \sin\left(\Phi_{\text{phs}} + 2\pi \frac{V}{\Lambda_G} t\right) \right] \\ I_2(t) = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{\cos\theta}\right) \left[1 - 2A_{\text{abs}} \cos\left(\Phi_A + 2\pi \frac{V}{\Lambda_G} t\right) + 2P_{\text{ref}} \sin\left(\Phi_{\text{phs}} + 2\pi \frac{V}{\Lambda_G} t\right) \right] \end{cases} \quad (3.4.9)$$

式 (3.4.9) より下式が得られる。

$$\begin{cases} I^{(+)} = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{\cos\theta}\right) \left[2 - 4A_{\text{abs}} \cos\left(\Phi_A + 2\pi \frac{V}{\Lambda_G} t\right) \right] \\ I^{(-)} = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{\cos\theta}\right) \left[-4P_{\text{ref}} \sin\left(\Phi_{\text{phs}} + 2\pi \frac{V}{\Lambda_G} t\right) \right] \end{cases} \quad (3.4.10)$$

すなわち、 $I^{(-)}$ から Φ_{phs} 、 $I^{(+)}$ から Φ_A を求めることができる。

Fig. 3.4.3 は、ある外部印加電界 E_0 に対して、 $\Delta t = 35$ ms、 $\Delta x = 1.3$ μm として得られた $I^{(-)}$ および $I^{(+)}$ の時間変化である。

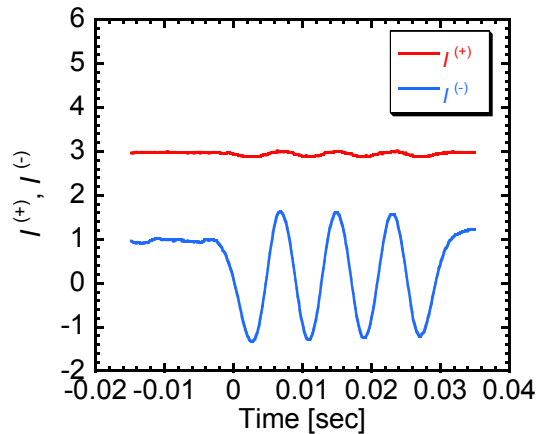


Fig. 3.4.3. Measurement of temporal changes of $I^{(+)}$ and $I^{(-)}$ for determination of Φ_{phs} .

図からわかるように、 $I^{(+)}$ の時間変化は小さいので無視して $I^{(-)}$ の時間変化のみを用いた。 Φ_{phs} はプリズムトロンボーン駆動前の $I^{(-)}$ のレベルの周期的変化の山谷に対する位置から求められる。山谷は $\Phi_{\text{phs}} = \pm\pi/2$ に対応しているからである。Fig. 3.4.3 では $\Phi_{\text{phs}} \approx 32^\circ$ と読み取ることができる。

Fig. 3. 4. 4のプロットは E_0 を変えて得られた Φ_{phs} の測定値である。式 (2. 2. 9) により計算した光源波長 594 nm、633 nm に対する拡散電界 $E_d(594 \text{ nm})=8.1 \times 10^{-2} \text{ V}/\mu\text{m}$ 、 $E_d(633 \text{ nm})=7.6 \times 10^{-2} \text{ V}/\mu\text{m}$ と実効外部電界 $E_a=E_0 \sin \psi_{\text{tilt}}$ を用いると、 E_q をパラメーターとして式 (3. 4. 4) に最小2乗フィッティングできる。実線がフィッティングした曲線で、得られた飽和電界の値は $E_q(594 \text{ nm})=44 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、 $E_q(633 \text{ nm})=41 \text{ V}/\mu\text{m}$ であった。これらの値を式 (3. 4. 3) に用いると、空間電荷電界 E_{sc} の E_0 依存性が決定されたことになる。ただし、測定した Φ_{phs} の誤差が大きいため、フィッティングで得られた飽和電界 E_q の誤差はかなり大きい [17]。

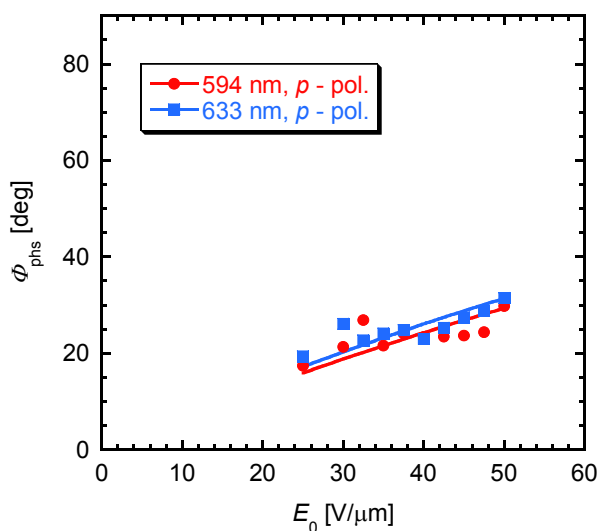


Fig. 3. 4. 4. Dependence of the phase shift Φ_{phs} on the applied external field E_0 .

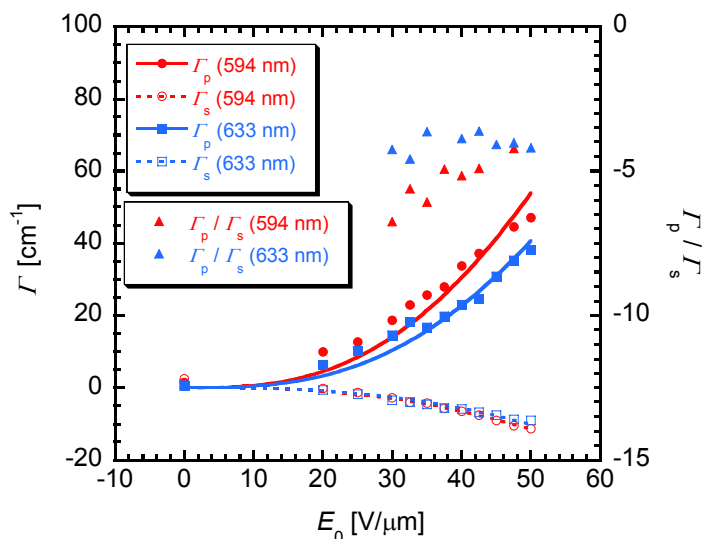


Fig. 3. 4. 5. Dependence of coefficients of TBC on the applied external field E_0 .

(2) γ_0 の測定による Γ_p 、 Γ_s の E_0 依存性の決定

Fig. 3. 4. 5 のプロットは、外部印加電界 E_0 を変えたときの γ_0 の測定値から得られた p 、 s 偏光に対する結合係数 Γ_p 、 Γ_s およびその比 Γ_p/Γ_s である。式 (2. 4. 10) の Γ_p/Γ_s は E_0 依存性をもたないはずであるので、この比の値の平均値から式 (2. 4. 10) により計算して $C/A(594\text{ nm})=-5.5$ 、 $C/A(633\text{ nm})=-4.1$ を得た。計算には、2つのビームの交差角 $\theta_{\text{int}}=|\theta_2-\theta_1|$ として、 $\theta_{\text{int}}(594\text{ nm})=9.8^\circ$ 、 $\theta_{\text{int}}(633\text{ nm})=9.9^\circ$ を用いた。

波長 594 nm における比 Γ_p/Γ_s の測定値のバラツキは $\pm 10\%$ ほどあるが、飽和電界 E_q の誤差に比べるとかなり小さいことに注意しておく。

$C=C_{\text{EO}}+C_{\text{BR}}$ 、 $A=C_{\text{EO}}/3-C_{\text{BR}}/2$ [15]より得られる $A_{\text{BR}}/A_{\text{EO}}=(3-C/A)/(2+C/A)$ に上記の C/A の値を用いた計算結果は $A_{\text{BR}}/A_{\text{EO}}(594\text{ nm})=-2.5$ 、 $A_{\text{BR}}/A_{\text{EO}}(633\text{ nm})=-3.4$ であった。 $A_{\text{BR}}/A_{\text{EO}}$ に対する誤差はそれほど大きくない。

(3) C/A と E_{sc} および Γ_p 、 Γ_s の E_0 依存性から A 、 C の決定

(2) で求めた比 C/A と (1) で求めた Φ_{phs} から決定した E_{sc} の E_0 依存性を用い、 A をパラメーターとして、式 (3. 4. 2) の Γ_s の E_0 依存性に最小 2 乗フィッティングして得られた曲線が点線である。フィッティングして得られた A 、 C は波長 633 nm に対しては $A(633\text{ nm})=-3.6\times 10^{-19}\text{ m}^2/\text{V}^2$ 、 $C(633\text{ nm})=1.5\times 10^{-18}\text{ m}^2/\text{V}^2$ 、波長 594 nm に対しては $A(594\text{ nm})=-3.5\times 10^{-19}\text{ m}^2/\text{V}^2$ 、 $C(594\text{ nm})=1.9\times 10^{-18}\text{ m}^2/\text{V}^2$ であった。 Γ_p 、 Γ_s の r_{eff} には、式 (2. 4. 7) を用いた。

以上より、 A_{BR} 、 A_{EO} あるいは C_{BR} 、 C_{EO} を分離して求められる。その結果は、本節の最後にまとめる。

TBC 測定法による A_{BR} 、 A_{EO} あるいは C_{BR} 、 C_{EO} の分離には、大きな誤差を生む Fig. 3. 4. 3 を用いる Φ_{phs} 測定から決定する飽和電界 E_q を用いざるを得ない。本論文で提案する次項の方法では飽和電界 E_q を用いないことが利点の 1 つなのである。

3. 4. 2 マッハ・ツェンダー干渉計法

(1) 低ガラス転移温度 PR ポリマーの屈折率変化

2章で示したように、低ガラス転移温度 PR ポリマーに電界を印加すると、BR 効果と EO 効果との両方の効果により電気感受率したがって屈折率が変化する。ここでは、マッハ・ツェンダー (MZ: Mach-Zehnder) 干渉計を用いて、BR 効果と EO 効果の寄与の割合、それぞれの大きさを評価する方法を述べる。

式 (2. 4. 3) および式 (2. 4. 8) を参照して、外部ポーリング電界を E_p 、屈折率変化 Δn を与える全電界を E_T としたとき、 A_{BR} および C_{BR} 、 A_{EO} および C_{EO} を用いると、屈折率変化 Δn は次式で表される [7]。

$$2n\varepsilon_0\Delta n = \begin{bmatrix} A_{\text{BR}} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\text{BR}} & 0 \\ 0 & 0 & C_{\text{BR}} \end{bmatrix} E_p^2 + \begin{bmatrix} A_{\text{EO}} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\text{EO}} & 0 \\ 0 & 0 & C_{\text{EO}} \end{bmatrix} E_p E_T \quad (3. 4. 11)$$

n は電界印加しない場合の屈折率である。ここでは、3次の光非線形性は小さいとして無視した^[4,7]。式(3.4.11)において、第1項はポーリング電界 E_p に応じた分子再配向により誘起されるBR効果による屈折率変化を表しており、第2項はポーリング電界により反転対称性が崩れて生じる電気的なEO効果もしくは2次の非線形光学効果を介し、さらに他の電界 E_T 印加により得られる屈折率変化を表している。

干渉法においてはこの屈折率変化が測定される。屈折率変化を誘起する変調電界はDCバイアス電界 E_B とAC電界 $E_M \sin \Omega t$ の和 $E_T = E_B + E_M \sin \Omega t$ である。この和の変調電界 E_T が屈折率を変調することになる。

屈折率変調 $\Delta n(\Omega)$ の大きさは、変調周波数 Ω に依存する^[2,4,7,8]。変調周波数の低周波(LF)限界 Ω^{LF} では、和の電界 E_T 全てがポーリング電界として働く。すなわち、式(3.4.11)において $E_p = E_T$ とおく。このとき、屈折率変化は次式で与えられる。

$$2n\varepsilon_0 \Delta n(\Omega^{LF}) = \begin{bmatrix} A_{BR} + A_{EO} & 0 & 0 \\ 0 & A_{BR} + A_{EO} & 0 \\ 0 & 0 & C_{BR} + C_{EO} \end{bmatrix} \left(E_B^2 + 2E_B E_M \sin \Omega^{LF} t + E_M^2 \sin^2 \Omega^{LF} t \right) \quad (3.4.12)$$

式(3.4.12)より、 Ω^{LF} で変調される屈折率成分は次式となる。

$$n\varepsilon_0 \Delta n(\Omega^{LF}) = \begin{bmatrix} A_{BR} + A_{EO} & 0 & 0 \\ 0 & A_{BR} + A_{EO} & 0 \\ 0 & 0 & C_{BR} + C_{EO} \end{bmatrix} E_B E_M \sin \Omega^{LF} t \quad (3.4.13)$$

一方、高周波(HF)限界 Ω^{HF} においては、DCバイアス電界 E_B のみがポーリング電界として働き、 $E_p = E_B$ となる。よって、屈折率変化は次式で与えられる。

$$2n\varepsilon_0 \Delta n(\Omega^{HF}) = \begin{bmatrix} A_{BR} + A_{EO} & 0 & 0 \\ 0 & A_{BR} + A_{EO} & 0 \\ 0 & 0 & C_{BR} + C_{EO} \end{bmatrix} E_B^2 + \begin{bmatrix} A_{EO} & 0 & 0 \\ 0 & A_{EO} & 0 \\ 0 & 0 & C_{EO} \end{bmatrix} E_B E_M \sin \Omega^{HF} t \quad (3.4.14)$$

式(3.4.14)より、周波数 Ω^{HF} で変調される屈折率成分は次式となる。

$$2n\varepsilon_0 \Delta n(\Omega^{HF}) = \begin{bmatrix} A_{EO} & 0 & 0 \\ 0 & A_{EO} & 0 \\ 0 & 0 & C_{EO} \end{bmatrix} E_B E_M \sin \Omega^{HF} t \quad (3.4.15)$$

(2) 提案モデル

従来の干渉法では、 $A_{BR}(C_{BR})$ および $A_{EO}(C_{EO})$ は変調周波数のLF限界 Ω^{LF} およびHF限界 Ω^{HF} における屈折率変調測定から決定される。 C_{BR} や C_{EO} のそれぞれの波長分散特性を決定するためには、各波長に対してLF限界およびHF限界における測定を繰り返さなければならなかった。LF限界での測定においては式(3.4.13)で示されるように、 $A_{BR} + A_{EO}$ または $C_{BR} + C_{EO}$ の和の形で式に含まれるため、必ずHF限界での測定により式(3.4.15)に従ってEO効果のみを決定し、その後LF限界での測定においてBR効果

を評価せざるを得なかったのである。

しかしながら、線形分極率の差 $\Delta\alpha$ および超分子分極率 β の波長分散を考慮すると、LF限界での測定のみからBRおよびEO効果を分離して評価することが可能となる。ここでは、 $\Delta\alpha$ と β に2準位モデル^[18]を適用し、下記のように与える。

$$\begin{cases} \Delta\alpha \propto \frac{\lambda^2 \lambda_{\text{eg}}^2}{\lambda^2 - \lambda_{\text{eg}}^2} \equiv F_{\Delta\alpha} \\ \beta \propto \frac{\lambda^2 \lambda_{\text{eg}}^2}{\lambda^2 - \lambda_{\text{eg}}^2} \frac{3\lambda^2 - \lambda_{\text{eg}}^2}{\lambda^2 - \lambda_{\text{eg}}^2} \equiv F_{\beta} \end{cases} \quad (3.4.16)$$

ここで、 λ_{eg} は励起状態と基底状態間の遷移に対応する共鳴波長である。式(3.4.16)の下式はPRポリマーを含むEOポリマーに適用できる^[4]。また、上式はセルマイヤー方程式を示している^[19]。

以後、 A_{BR} 、 A_{EO} をそれぞれ $aF_{\Delta\alpha}$ 、 bF_{β} と書くことにすれば、 A_{BR} 、 A_{EO} に含まれる諸定数 N 、 $\Delta\alpha$ 、 μ 、 $k_{\text{B}}T$ 、 β を全て a および b に含せることができる。

LF限界の変調電界における屈折率変化は

$$\Delta n(\Omega^{\text{LF}}) = \Delta n_0 \sin \Omega^{\text{LF}} t \quad (3.4.17)$$

で与えられ、式(3.4.17)の振幅 Δn_0 は式(3.4.13)より次式で表される。

$$\Delta n_0 = \frac{1}{n\varepsilon_0} (A_{\text{BR}} + A_{\text{EO}}) E_{\text{B}} E_{\text{M}} = \frac{1}{n\varepsilon_0} (aF_{\Delta\alpha} + bF_{\beta}) E_{\text{B}} E_{\text{M}} \quad (3.4.18)$$

光学分散として与えられた式(3.4.16)に対して、複数の波長における Δn_0 を測定し、実験データに対して a および b をフィッティングすることによって A_{BR} および A_{EO} を分離して決定することが可能となる。

(3) EO定数の波長分散測定

屈折率変化はMZ干渉計を用いて測定した。Fig. 3.4.6に実験系を示す。変調電界の振幅 E_{M} とDCバイアス電界 E_{B} は膜厚方向へ印加し、直線偏光したレーザービームを試料に対して垂直に入射させる。最初 E_{B} のみを印加し、固定アパーチャを通過した光強度から干渉縞の強度プロファイルを測定する。干渉縞の空間的な位置は参照アームに配置したウェッジ型の位相板の厚さを変えて調整する。干渉縞のコントラストは、NDフィルターを調整して最大にできる。次に、 $E_{\text{B}} + E_{\text{M}} \sin \Omega t$ を印加し、変調された干渉縞の振幅を測定する。楔形位相板を動かすと、両アームの位相差が $+\pi/2$ および $-\pi/2$ となる位置で変調振幅の最大値が得られる。測定値としては両位置での平均値を採用する^[20]。

屈折率変化を測定するため、まず、最大・最小の光強度 $I_{\text{max}}^{\text{rms}}(0) \cdot I_{\text{min}}^{\text{rms}}(0)$ を与える位相板の位置を求め、次いで、両アームの位相差が $+\pi/2$ および $-\pi/2$ となる位置に位相板を設定して変調光振幅 $\Delta I^{\text{rms}}(\Omega)$ を測定する。角周波数 Ω の変調電界を印加すると、屈折率変調の振幅は以下で与えられる。

$$\Delta n(\Omega) = \frac{2\lambda \Delta I^{\text{rms}}(\Omega)}{\pi^2 d \{I_{\text{max}}^{\text{rms}}(0) - I_{\text{min}}^{\text{rms}}(0)\}} \quad (3.4.19)$$

添え字の "rms" はロックインアンプ(Stanford Research Systems, SR810)の出力を示す。

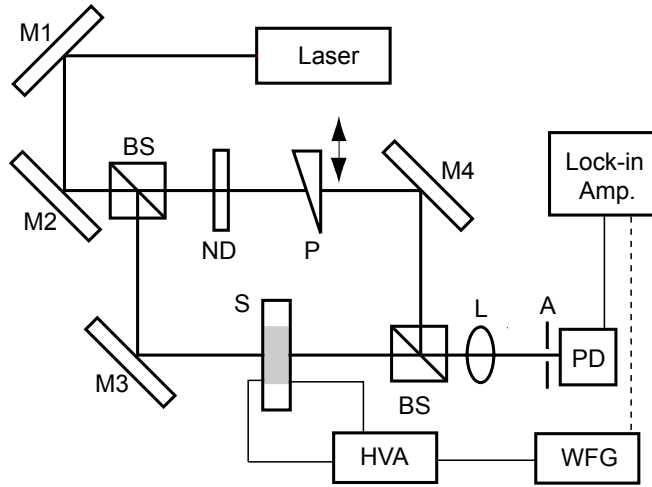


Fig. 3. 4. 6. An MZ interferometer setup for measuring refractive index changes in samples.

(M: mirror, BS: beam splitter, ND: neutral density filter, S: sample, PS: phase adjuster, OL: objective lens, A: aperture, PD: photo detector, HVA: high voltage power amplifier, WG: wave function generator)

波長分散特性を調べるために、光源として 633 nm (He-Ne レーザー)、685 nm、1310 nm、1550 nm (レーザーダイオード) を用意した。 Ω^{LF} を決定するため $\Delta n(\Omega)$ の変調電界周波数 Ω への依存性を調べた。

Fig. 3. 4. 7 に波長 1550 nm における $\Delta I^{rms}(\Omega)$ の Ω 依存性を示す。膜厚 100 μm

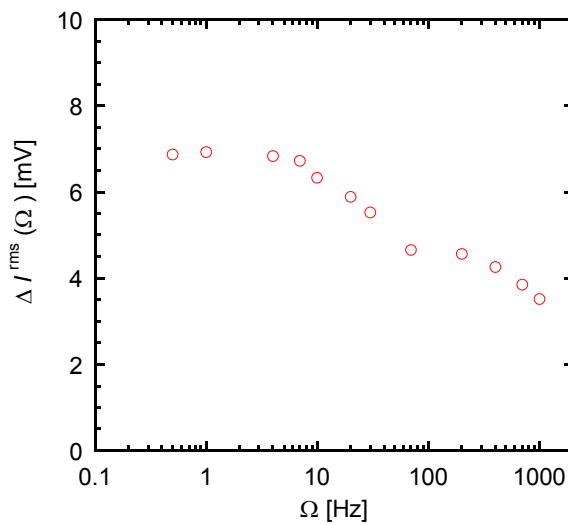


Fig. 3. 4. 7. Dependence of the modulated intensity $\Delta I^{rms}(\Omega)$ on the frequency Ω .

The intensity $\Delta I^{rms}(\Omega)$ was measured at 1550 nm with $E_B = 40 \text{ V}/\mu\text{m}$ and $E_M = 5 \text{ V}/\mu\text{m}$.

の試料に対し、 $V_B=4\text{ kV}$ 、 $V_M=500\text{ V}$ の変調電圧を印加した。Fig. 3. 4. 7において、変調強度の振幅は7 Hzまで一定値で維持され、分子が電界変化に追従して応答していることを示している [7]。他の波長においても同様の応答が得られた。そこで、当該材料に対する LF 限界周波数 Ω^{LF} は5 Hzに設定した。

HF限界周波数 Ω^{HF} においてEO効果は一定の値をとり、BR効果は変調に追従できなくなり消える。しかしながら本実験で用いたFig. 3. 4. 6に示す高電圧アンプHVA の最大動作周波数が1 kHzであったため、 Ω^{HF} は決定できなかった。数100 VのAC電圧を供給できる一般の高速高電圧アンプの周波数は数10 kHzが限界である。この程度の周波数は、多くの材料において Ω^{HF} を決定するには低過ぎる [7, 8]。このような場合に本提案は有効である。

Fig. 3. 4. 8に4つの波長に対する Δn^{LF} の E_M 依存性を示す。ここで、 Δn^{LF} は式 (3. 4. 13) の $\Delta n(\Omega^{LF})$ である。すなわち、 $\Delta n^{LF} = \Delta n(\Omega^{LF})$ である。

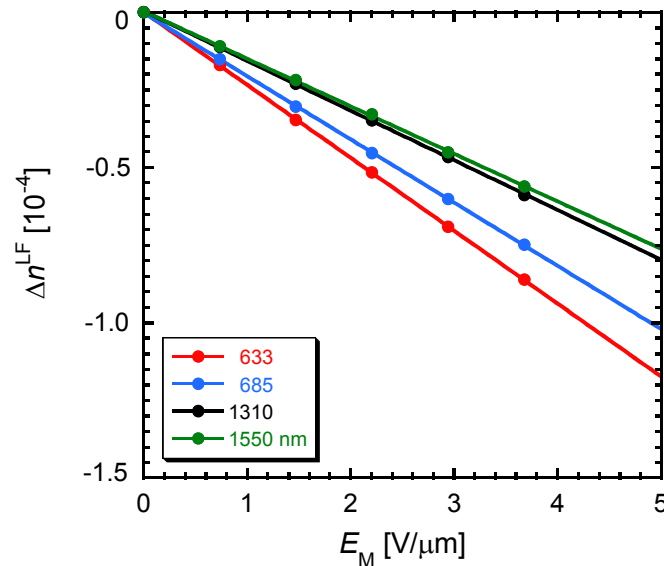


Fig. 3. 4. 8. Dependence of the refractive-index change Δn^{LF} on the modulating electric field E_M for wavelengths of 633, 685, 1310, and 1550 nm with a fixed $E_B = 37\text{ V}/\mu\text{m}$. The lines are least-square fitted to the experimental plots.

膜厚 $68\text{ }\mu\text{m}$ の試料への印加 DC バイアス電圧は $E_B = 37\text{ V}/\mu\text{m}$ に対応して 2.5 kV であった。すべての波長において、 Δn^{LF} は式 (3. 4. 18) で表されるとおり、 E_M および E_B に対して比例していた。Fig. 3. 4. 8において Δn^{LF} は負の値を示すが、これは入射光の偏光方向が膜厚方向に印加したポーリング電界方向に対して垂直に入射され、大きな屈折率を示す色素の配向方向と垂直であったためである。

Fig. 3. 4. 8における直線関係から、4つの波長に対するBR効果とEO効果の寄与を評価して a 、 b および A_{BR} 、 A_{EO} の光学分散を決定することができる。決定の手順は以

下のようになる。

- 1) 固定した DC バイアス電界 $E_B = 37 \text{ V}/\mu\text{m}$ に対する各波長の実験データに対して、式 (3.4.18) の変調電界 E_M に対する直線関係から、その傾き $(aF_{\Delta\alpha} + bF_{\beta})/n\epsilon_0$ を最小 2 乗フィッティングして求める。
- 2) 真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ 、1) で求めた傾き、Fig. 3.3.4 から求めた各波長に対する屈折率 1.73 (633 nm)、1.72 (685 nm)、1.69 (1310 nm)、1.69 (1550 nm) を用いて、 $aF_{\Delta\alpha} + bF_{\beta}$ を計算する。算出された $A_{\text{BR}} + A_{\text{EO}} = aF_{\Delta\alpha} + bF_{\beta}$ が Fig. 3.4.9 のプロット点である。

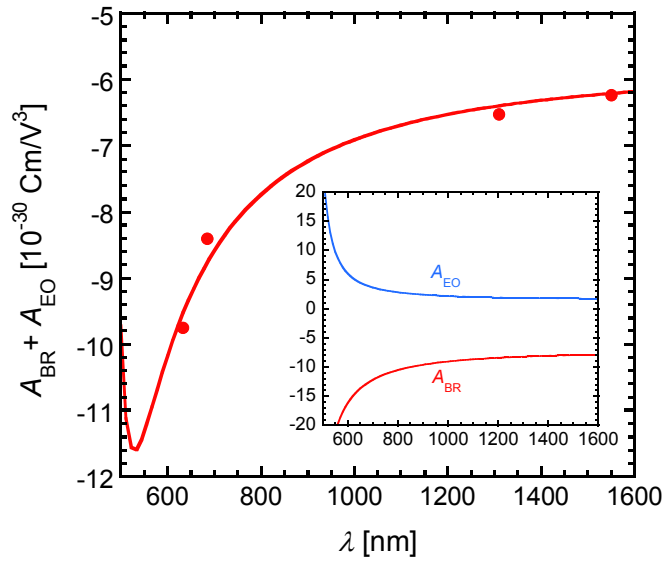


Fig. 3.4.9. Experimental plots of the combined EO parameter $A_{\text{BR}} + A_{\text{EO}}$ and the theoretically fitted curve as a function of wavelength λ . The inset shows the separated EO parameters A_{BR} and A_{EO} .

- 3) Fig. 3.3.3 から求めた共鳴波長 $\lambda_{\text{cg}} = 445 \text{ nm}$ と式 (3.4.16) の $F_{\Delta\alpha}$ および F_{β} を用い、 a 、 b をパラメーターとして、Fig. 3.4.9 の実験プロットに対する最小 2 乗フィッティングを行う。

以上の手順によって、 $a = (3.7 \pm 0.3) \times 10^{-35} \text{ Cm}/\text{V}^3$ および $b = (2.5 \pm 0.7) \times 10^{-35} \text{ Cm}/\text{V}^3$ と決定された。Fig. 3.4.9 の実線は $A_{\text{BR}} + A_{\text{EO}}$ の測定値およびフィッティングした曲線である。また、フィッティングした曲線を用いて分離した $A_{\text{BR}} = aF_{\Delta\alpha}$ 、 $A_{\text{EO}} = bF_{\beta}$ の曲線を挿入図に示す。

フィッティングした A_{BR} および A_{EO} の分散曲線を用いて計算した $A_{\text{BR}}/A_{\text{EO}}$ の分散曲線を Fig. 3.4.10 に示す。誤差範囲を示す影の部分は、フィッティングした a 、 b の誤差を考慮して、 $A_{\text{BR}}/A_{\text{EO}} = aF_{\Delta\alpha}/bF_{\beta}$ の誤差範囲を表している。波長が長くなるほど範囲が広がるのは、波長が長くなるほど $F_{\Delta\alpha}/F_{\beta}$ が大きくなるためである。比較のため、TBC 法を用いた 3.4.1 (3) で求めた実験値 $A_{\text{BR}}/A_{\text{EO}}$ をプロットしてある。

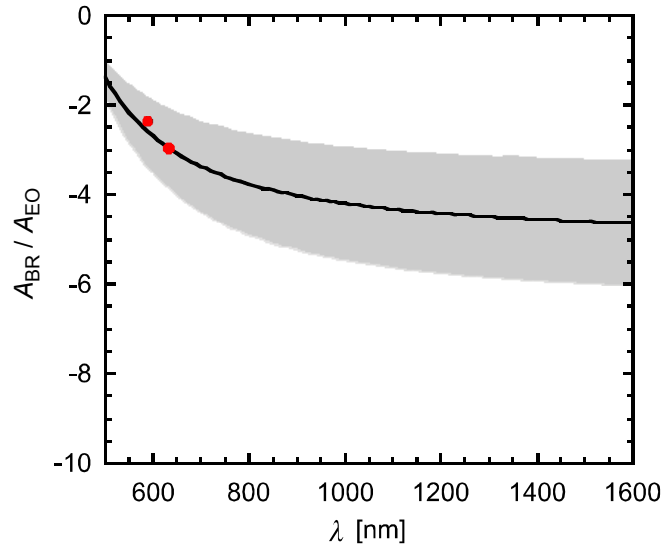


Fig. 3. 4. 10. Ratio of A_{BR}/A_{EO} obtained from the two-beam coupling experiment as a function of wavelength λ .

The plots at wavelengths of 594 and 633 nm are the averages of three different samples. The shadow part denotes the range of the standard errors in the calculation of the solid line.

2準位モデルによると、波長と共に比は減少し、その絶対値は増加する。Fig. 3. 4. 10では、波長範囲 500 ~ 1600 nm において比は -1.5 から -4.5 まで減少している。すなわち、長波長域では EO 効果より BR 効果の方が屈折率変化に寄与するのである。

Table 3. 4. 1 Magnitude of A_{BR} and A_{EO} determined by TBC and MZ interferometry.

	594 nm		633 nm	
	TBC	MZ	TBC	MZ
A_{BR} (10^{-30} Cm/V ³)	-5.3 ± 0.1	-16.9 ± 1.5	-5.5 ± 0.8	-14.5 ± 1.3
A_{EO} (10^{-30} Cm/V ³)	2.2 ± 0.2	6.5 ± 1.9	1.9 ± 0.4	4.9 ± 1.4
A_{BR}/A_{EO}	-2.4	-2.6	-2.9	-3.0

Table 3. 4. 1 にTBC法とMZ干渉計法によりそれぞれ複数回測定した A_{BR} 、 A_{EO} の平均値をまとめる。ただし、3. 4. 1 (1) で指摘しておいたように、Fig. 3. 4. 3 の実験で求めた位相シフト量 Φ_{phs} から式 (3. 4. 4) による飽和電界 E_q を算出するときの誤差は大きい [17, 18]。したがって、両方法で求めた A_{BR} 、 A_{EO} 個々の測定値は大きく異なっている。一方、3. 4. 1 (2) での誤差検討でも述べたように比 A_{BR}/A_{EO} に対する誤差はかなり小さい。これを反映して、両方法で求めた比 A_{BR}/A_{EO} は近い値を示している。

3. 5 まとめ

巨視的な BR 効果および 1 次の EO 効果に対する分子レベルでの起源、分子の複屈折性と分子超分極率の寄与度を解明すれば、高性能の有機 PR ポリマー材料の開発指針および実用素子化における有機 PR ポリマー活用の設計指針が示されることになる。

本論文で提案した MZ 干渉計を用いた手法は LF 限界における測定のみで複屈折性すなわち線形分極の差 $\Delta\alpha$ と超分極率 β の寄与度を評価可能にしたこと、本手法によれば 3. 4. 1 の結論で述べた TBC 測定で必要となる飽和電界 E_q の測定が不要であること、キャリア発生剤の感度がある波長域でのみ評価可能な TBC 法に対し、本手法によれば、感度の無い長波長域においても評価できることを示したことが本論文の大きな成果である。なお、本手法はエリプソメトリー法についても適用可能である。

本章で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 低ガラス転移温度 PR ポリマーにおいて EO および BR 効果の 2 準位モデルを導入することによって、LF 限界周波数における光変調測定による両効果の波長分散を分離して記述できることを明らかにした。干渉法においては、従来、LF 限界および HF 限界での測定を行わなければ分離は不可能であった。
- (2) 提案した方法は、従来法において HF 限界周波数を決定できないような材料に対しても有効であることを実験的に明らかにした。
- (3) MZ 干渉測定において、提案法により決定された両効果の寄与比は TBC 測定の結果と一致した。
- (4) MZ 干渉計によるある波長域での測定のみで他の波長域での BR 効果と EO 効果の評価が可能であることを初めて示した。

なお、考慮しなかった 3 次の非線形性に関しては、干渉測定の結果に 3 次の非線形光学効果による屈折率変化も含まれる可能性があるが、その効果が大きい場合には LF 限界周波数測定のみでは分離して排除することは困難である。これらの改善については、本測定法の今後の課題としたい。

参考文献

- [1] P. Gunter, and J. -P. Huignard, *Photorefractive Materials and Their Applications 2-3* (Springer, New York, 2007).
- [2] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, and G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11** (1994) 320.
- [3] J. C. Ribierre, L. Mager, F. Gillot, A. Fort, and S. Mery. *J. Appl. Phys.*, **100**, (2006) 043103.

- [4] Sandalphon, J. F. Wang, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, (1997) 873.
- [5] S. Tay, J. Thomas, M. Eralp, G. Li, R. A. Norwood, A. Schülzgen, M. Yamamoto, S. Barlow, G. A. Walker, S. R. Marder, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 171105.
- [6] B. Kippelen, S. R. Marder, E. Hendrickx, J. L. Maldonado, G. Guillemet, B. L. Volodin, D. D. Steele, Y. Enami, Sandalphon, Y. J. Yao, J. F. Wang, H. Rockel, L. Erskine, and N. Peyghambarian, *Science*, **279** (1998) 54.
- [7] Sandalphon, B. Kippelen, K. Meerholz, and N. Peyghambarian, *Appl. Opt.*, **35** (1996) 2346.
- [8] E. Hendrickx, B. D. Guenther, Y. Zhang, J. F. Wang, K. Staub, Q. Zhang, S. R. Marder, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Chem. Phys.*, **245** (1999) 407.
- [9] O. Ostroverkhova, and W. E. Moerner, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 3267.
- [10] D. Wright, M. A. Di'az-García, J. D. Casperson, M. DeClue, W. E. Moerner, and R. J. Twieg, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 1490
- [11] S. Tanaka, S. Kurihara, N. Nagayama, and M. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) 6097.
- [12] H. Moon, J. Hwang, N. Kim, and S. Y. Park, *Macromolecules*, **33** (2000) 5116.
- [13] M. Yokoyama, K. Akiyama, N. Yamamori, H. Mikawa, and S. Kusabayashi, *Polym. J.*, **17** (1985) 545.
- [14] B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Polymers for Photonics Applications II*, edited by K. S. Lee, (Springer, New York, 2003), pp. 87- 156.
- [15] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, and W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15** (1998) 905.
- [16] K. Shutter, and P. Gunter, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7** (1990) 2274.
- [17] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, and W. E. Moerner, *Opt. Lett.*, **22** (1997) 874.
- [18] C. Bosshard, K. Sutter, Ph. Pretre, J. Hulliger, M. Florsheimer, P. Kattz, and P. Gunter, *Organic Nonlinear Optical Materials*, (Gordon and Breach, Switzerland, 1995), Chap. 3, pp. 17-44.
- [19] S. T. Wu, *Phys. Rev. A*, **33** (1986) 1270.
- [20] G. F. Lipscomb, J. I. Thackara, and R. Lytel, *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, edited by M. G. Kuzyk and C. W. Dirk (Dekker, New York, 1998), Chap. 5, pp. 237 - 310.

第 4 章 ポンププローブ型非導波路構造構築を用いた 光第 2 高調波発生の高効率化

4. 1 はじめに

PR 効果は光照射により発生した光キャリアの再分布により空間電荷電界が形成され、屈折率が変調を受ける効果である。この効果を有効に利用すると、光の伝搬に沿った屈折率分布を形成することが可能となる。

1996 年、光第 2 高調波発生 (SHG : Second-harmonic generation) 効率が非線形光学 (NLO) 媒質として PR ポリマーを用いると次第に増大する自己増大 SHG が報告された [1]。この増大現象は、SH (second-harmonic) 波自身によるキャリア発生が誘起する空間電荷電界によって、SH 波伝搬軸上に構築される低屈折率領域に SH 波が閉じ込められるためであることが理論的・実験的に説明・実証された [2-4]。その後、ポンプ光によって基本波が閉じ込められ、SHG 増大が起きることも確認された [5, 6]。

本章はポンプ光によって構築された非導波路構造にプローブ光が閉じ込められる現象を利用するポンププローブ型光制御を扱う。低屈折率のコアを有する構造を非導波路構造というが、anti-guide structure の和訳である。著者らが初めてこの構造を NLO 素子として使い、「非導波路構造」として紹介した。したがって今後、「anti-guide structure」を「非導波路構造」として使用する。

自己増大 SHG は基本波入射に伴い発生した SH 波が種となって非導波路構造が形成され、基本波がそこに閉じ込められ自己増大するのであるが、本章では、ポンプ光によって構築された低屈折率領域に基本波を閉じ込めることによる SHG 効率増大について扱う。非導波路構造構築がポンプ光照射に伴う空間電荷電界によるものであることを実験的に明らかにし、加えて、この増大効果の無機 PR 結晶への適用についても検討した。

非導波路構造が SH 波自身によって自己形成されること、ポンプ光によって構築可能であることは著者らによって初めて示されたものであることを付記しておく。

4. 2 増大効果を発現する非導波路モデル

通常の導波路構造ではコアはクラッドの屈折率に比べて高く、コアを伝搬する光波が全反射により閉じ込められ伝搬するという構造であるのに対し、非導波路構造ではコアがクラッドより低い屈折率分布をもっている。

同一方向からポンプ光と基本波が試料に入射する様子を示したのが Fig. 4. 2. 1 である。PR ポリマーには、PVK⁵⁾ : MONS¹⁵⁾ : BisCzPro¹⁸⁾ : TNF⁸⁾ = 40.6 : 18.9 : 40.4 : 1 wt% を用い、

間隔 $200\ \mu\text{m}$ 、コプラナー電極を有する膜厚 $188\ \mu\text{m}$ の試料(a) および 第3章の方法により膜厚約 $125\ \mu\text{m}$ のセル型試料 (b) を作製した。ポリマーはポンプ光波長の $633\ \text{nm}$ に対しては感度を有するが基本波の $1064\ \text{nm}$ に対する吸収がほぼないことを確認してある。

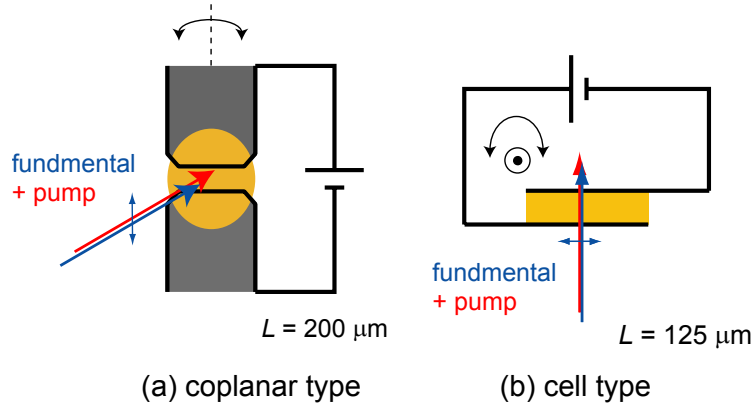


Fig. 4. 2. 1. PR samples of (a) a coplanar type and (b) a cell type.

Fig. 4. 2. 2 に非導波路構造構築の様子を示す。試料に対して、外部から電界を加えて分子を配向させておく。ポンプ光を照射して光照射部において生成されたキャリアは、PR材料の輸送機能を介して移動する。一方、材料中にはキャリヤトラップ準位が存在するため、キャリアの輸送はそこで終わる。光照射部で生成されたキャリアは照射部周辺でトラップされ、照射部では空間電荷電界が形成される。この空間電荷電界 E_{sc} は、ポーリング

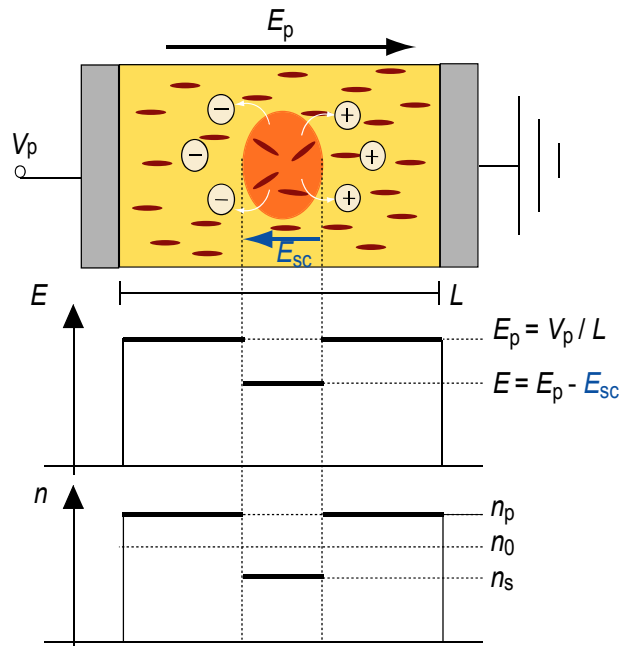


Fig. 4. 2. 2. Formation of an anti-guide structure.

電圧 V_p による電界 $E_p = V_p/L$ に対する反電界として作用し、光照射部分での実効電界 E は低下し、 $E = E_p - E_{sc}$ となるが、照射部周辺では $E = E_p$ のままである。試料の温度がガラス転移温度以上であると分子は脱配向して、電界分布に従って光照射部分での配向度が低下する。この結果、Fig. 4. 2. 1(a) のように入射する偏光が電界方向であれば、入射光に対する屈折率は低下する。ポーリング電界印加前の屈折率 n_0 から周辺部の屈折率は n_p に増加し、照射部の屈折率は n_s に減少して、非導波路構造が構築される。この構造において、基本波の放射モードやSH波自身が閉じ込められることになるが、SH波の増大効果として現れるのは基本波閉じ込めによるものであると報告されている。^[3] 非導波路構造における分子配向状態の低下は、閉じ込め効果を誘起すると共にコア部における非線形性を低下させる。しかしながら、屈折率差が 10^{-5} 程度で閉じ込め効果は生じることが予想されており、基本波からSH波への変換効率の増大が期待できる。試料から発生するSH波のパワーをメーカー・フリッジ法により測定して非導波路構造構築の様子を観察した。

4. 3 測定配置

平行平面の薄膜試料の回転あるいは楔型試料の平行移動によって実効的な厚さを変えたとき、発生されるSH波のパワーが描くフリッジをメーカー・フリッジという。このメーカー・フリッジによって材料のNLO定数を測定、評価する方法をメーカー・フリッジ法という。実験では試料を回転させた。試料回転に対するメーカー・フリッジのSH波パワー $P_{2\omega}$ は、基本波のパワー P_ω を用いて次式で表される^[7]。

$$P_{2\omega} \propto \frac{d^2}{(n_{2\omega}^2 - n_\omega^2)} R(\theta)T(\theta)P_\omega^2 \sin^2\left(\frac{\pi L(\theta)}{2L_c}\right) \left[L_c = \frac{\lambda_\omega}{4(n_{2\omega} - n_\omega)} \right] \quad (4. 3. 1)$$

(ω : 基本波の角周波数、 λ_ω : 基本波波長、 $d = \chi^{(2)}/2$: 非線形光学定数 ($\chi^{(2)}$: 2次の非線形電気感受率)、 L_c : コヒーレンス長、 $L(\theta)$: 実効的な試料厚、 $R(\theta) \cdot T(\theta)$: 基本波、SH波の試料入・出射端面におけるフレネルの反射・屈折係数)

本論文で用いたメーカー・フリッジ法の実験配置を Fig. 4. 3. 1 に示す。実験では、基本波としてパルス Nd:YAG レーザー (波長 : 1064 nm、繰り返し : 1 kHz、尖頭出力 : ~ 10 kW、パルス幅 : ~ 10 ns)、ポンプ光として He-Ne レーザー (波長 : 633 nm、出力 : 0.7 mW) を用いた。基本波はおよそ 10 : 1 の楕円偏光であったため偏光プリズムにより直線偏光とした。この偏光方向は回転可能な $\lambda/2$ (2 M) 板の回転により、試料の電極方向に合わせた。一方、キャリア発生のためのポンプ光は偏光方向を考慮せず、ND フィルターのみを通過するよう配置した。基本波とポンプ光は焦点距離 100 mm のレンズで試料上に集光される。このとき集光点におけるポンプ光と基本波のビーム径は 80 ~ 170 μm であった。試料で発生した SH 波は焦点距離 100 mm のレンズでコリメートされた後、基本波、

ポンプ光をフィルターによりカットし、分光器で選択した波長 532 nm の SH 波を光電子増倍管で検出した。光電子増倍管の出力は、ボックスカー積分器で積算測定した。

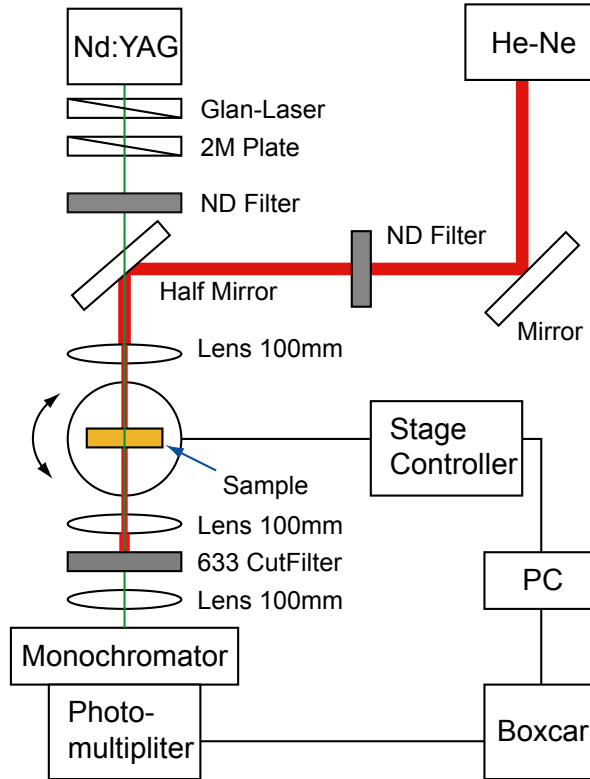


Fig. 4. 3. 1. An experimental setup of the Maker-fringe method.

4. 4 フォトリフラクティブポリマーにおける光第2高調波増大

4. 4. 1 対向電極セル型 PR ポリマーにおける非導波路構造構築

(1) ポンプ光ビーム径依存性

出力 0.1mW に調整した He-Ne レーザーをポンプ光として用い、試料を回転させることで基本波から発生する SH 波のメーカーフリンジを得た。Fig. 4. 4. 1(a) および (b) に異なるビーム径のポンプ光を照射したときの結果を示す。

試料への印加電圧は 1.5 kV とし、(a) では (ポンプ光ビーム径) \sim (基本波ビーム径)、(b) では (ポンプ光ビーム径) $<$ (基本波ビーム径) であった。(b) におけるポンプ光照射部分の屈折率は (a) の場合に比べて低下するので、(b) ではより強い閉じ込めがおき、より高強度の SH 波が発生していることがわかる。また、ポンプ光を照射した場合としない場合の SH 波のパワーを比較すると、ポンプ光が SHG に寄与していることがわかる。

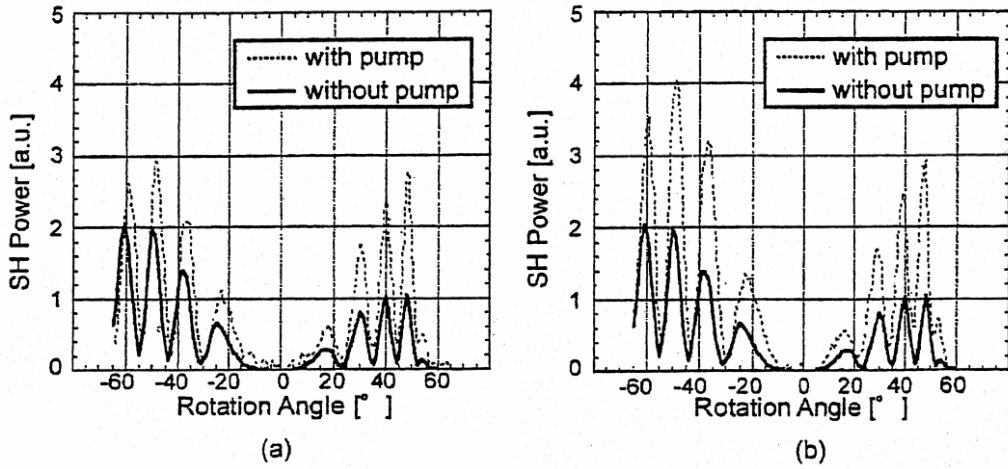


Fig. 4. 4. 1. Maker fringes of SHG for the pump-beam radius (a) almost same as and (b) smaller than the fundamental-beam radius.

(2) ポンプ光パワー依存性

ポンプ光パワーを一定に保ったままビーム径のみを小さくしてポンプ光強度を増大させることは、キャリアの発生効率を増加させることに対応しており、キャリアの増加は屈折率の低下をもたらし、SHG 効率の増加に寄与する。Fig. 4. 4. 2 にポンプ光ビーム径を固定し、ポンプ光パワーを変えたときの結果を示す。印加電圧は 1.25 kV である。ポンプ光パワーが増加すると、SH 波強度が増加していることがわかる。これより、ポンプ光強度を増したことで、発生キャリアが増加した結果であると推論できる。

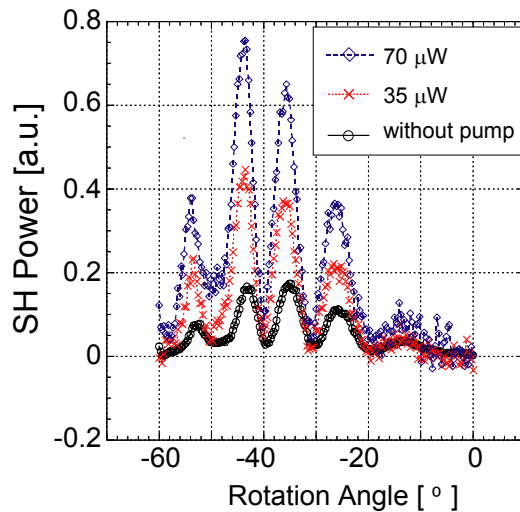


Fig. 4. 4. 2. Maker fringes for the two pump-power levels.

一方、非導波路構造の低い屈折率のコアが形成される現象は熱効果によっても得られる。光吸収に伴い発生する熱によりポリマーが膨張すると色素密度が低下して、光強度に

応じた低屈折率領域が形成されるのである。非導波路構造が熱効果ではなく、PR 効果に基づいて形成されたことを示すため、以下の検討を行った。

(3) 電界強度依存性

PR 効果に基づく非導波路構造構築を確認するには、閉じ込め効果が空間電荷電界の寄与によるものであることが実証できればよい。確かめるために、SH パワーの外部印加電界への依存性を評価した。

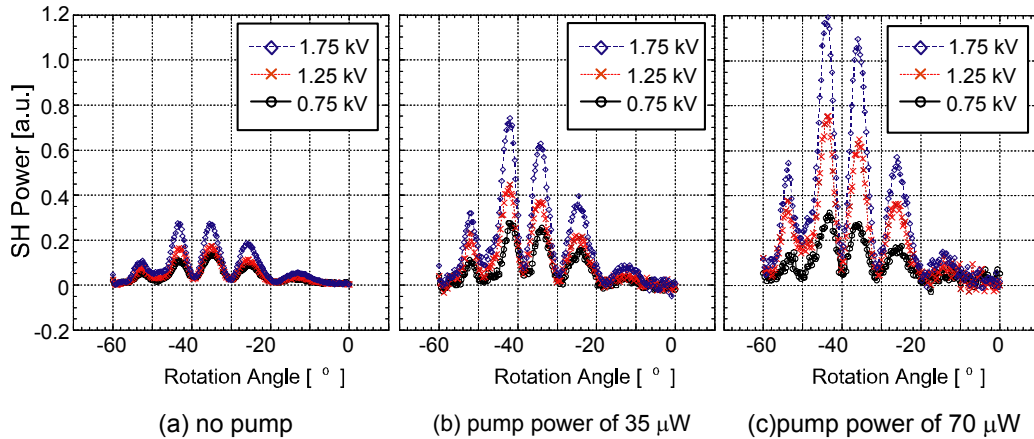


Fig. 4. 4. 3. Maker fringes for several values of the applied voltage.

(a) No pump, (b) pump power of 35 μW and (c) pump power of 70 μW .

Fig. 4. 4. 3 に (a) ポンプ光なし、(b) ポンプ光強度 35 μW 、(c) ポンプ光強度 70 μW のときのメーカーフリンジを示す。(a)、(b)、(c) 全ての場合において、印加電界を増すにつれて SH パワーが増大しているのがわかる。

電場配向ポリマーにおいて発生する SH パワーは基本波パワーの 2 乗に比例する。基本波パワーと SH パワーの対数比 $\eta = \log(\text{SH power}) / \log(\text{fundamental power})$ は理想的には 2 となる。メーカーフリンジにおける最大検出パワーを用いて解析すると、各グラフに対して、(a) 1.84、(b) 2.00、(c) 2.12 であった。(a) では 2 よりも小さい値を示したものの、(b) および (c) はより大きな値を示した。この結果は印加電界の増加に伴い、空間電荷電界すなわち遮蔽電界が増加し、屈折率の低下に基づく閉じ込め効果が増大されたことを強く示唆している。外部電界の増加つまりドリフト電界の増加はポリマーにおける空間電荷電界の形成を増強し、分子再配向による屈折率低下を助長することになる。

照射ポンプ光の有無に対する SH パワー増大比が外部電界に依存すれば、分子再配向に基づく閉じ込め効果が実証されたことになる。同一のポンプ光パワーでは集光点において同一の試料熱膨張が生じ、電界には依存しないからである。各ポンプ光パワーに対して、増大比を比べた結果を Fig. 4. 4. 4 に示す。

ポンプ光強度 35 μW の場合、印加電圧の増加に伴う屈折率低下が進むにつれ、増大比は単調に増加している。しかし、高電圧域では 2 次非線形性の低下が閉じ込め効果を上回

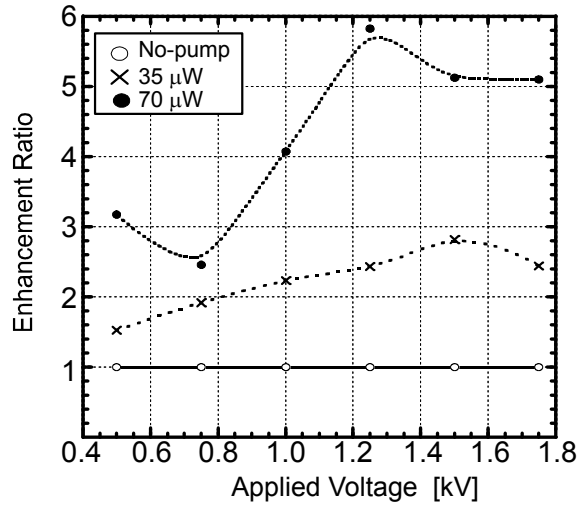


Fig. 4. 4. 4. Enhancement ratio as a function of the applied voltage.

り、増大比の低下につながっている。一方、ポンプ光パワーを 70 μ W に増すと、低電圧域では増大比が電圧とともに低下している。これは、次のように説明できる。ポンプ光を照射すると照射部分では温度上昇が生じ分子配向度が増加するため、周辺部と比べて非線形性が大きいことに起因した SH パワーの増加が見られる。電圧増加に伴う空間電荷電界の増加が照射部分の配向度が低下させ、SH の増大率は低下する。非線形性の低下に比べ、閉じ込め効果による増大が大きくないからである。さらに印加電圧を高くするとコアー周辺部の屈折率差が大きくなり、閉じ込め効果による SHG の増加が観測されているのである。

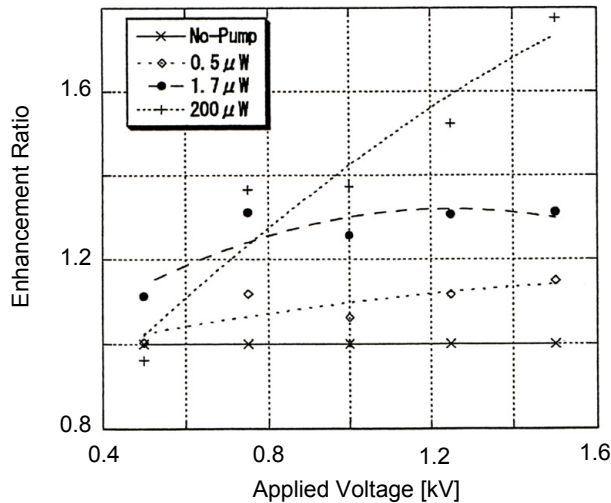


Fig. 4. 4. 5. Enhancement ratio of SHG for the coplanar type PR polymer.

4. 4. 2 コプラナー電極型 PR ポリマーにおける非導波路構造構築

(1) メーカーフリッジと増大比

コプラナー型素子を用いて同様の実験を行った。照射ポンプ光を変えたときの増大比を Fig. 4. 4. 5 に示す。対向型の電極配置を用いたサンプルと同様、ポンプ光照射に伴う増大効果が認められる。増大比曲線の外部電界依存性から PR 効果による閉じ込め効果を確認できる。ただし、セル型試料と比べると増大比は小さい。これは以下の理由による。

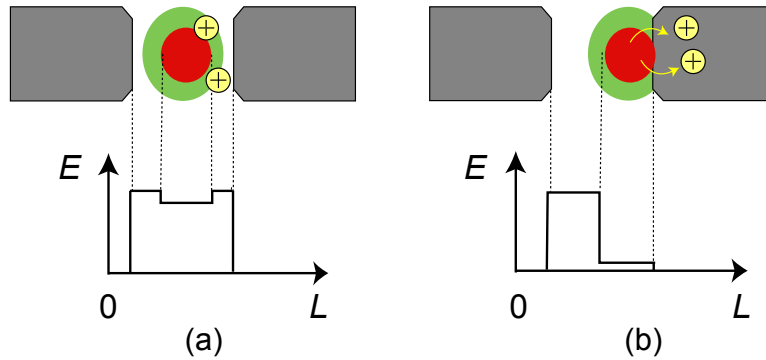


Fig. 4. 4. 6. Dependence of the effective field on the pump-beam position.

A pump beam is located between the electrodes (a) and on a electrode (b).

Fig. 4. 4. 6 に電極とビーム位置の模式図を示す。コプラナー型電極を用いた場合ポンプ光と電極の位置関係が重要となる。理想的な非導波路構造は (a) のような配置となる。この場合、光照射部分で生じたキャリアは照射部の周辺でトラップされることにより空間電荷電界を形成し、外部電界に対して遮蔽電界として働く。一方、(b) で示すようにポンプ光が電極に重なった場合光キャリアは電極に流れ込み、遮蔽電界を形成することができない。実際、セル透過後のポンプ光の電極による回折を起こした場合、SH 波強度の増大は認められなかった。PR 効果発現原理によれば、光照射部分ではキャリアの生成レートが高いため比較的自由にキャリア移動が可能である。一方、光照射部分を外れるとキャリアトラップが支配的になる。空間電荷の分布はキャリア生成とトラップにより決定されるため、光照射部のサイズおよび位置は空間電荷電界形成に大きく影響を及ぼす。増大率が大きくなかった理由は、コプラナー型サンプルを用いた際のポンプ光照射位置と電極の関係が有効な非導波路構造構築をするのに不十分であったことが理由である。しかしながらこの実験によって、むしろ、非導波路が空間電荷による遮蔽電界を介して構築されることがより明白になったと言える。

4. 5 無機フォトリフラクティブ結晶における非導波路構造構築

非導波路構造の構築には内部遮蔽電界が重要な役割を果たす。無機 LiNbO_3 結晶はよくPR材料として使用され、光起電力効果を示すことが知られている。光起電力効果による電界はPRポリマーにおける外部印加電界と同様の効果を示す。光キャリアは光起電力によりドリフトし、照射部分の周辺でトラップされ、空間電荷電界を形成する。空間電荷電界は光起電力効果による電界を遮蔽し、PRポリマーと同様、照射部では実効的な電界が低下する。その結果、EO効果を介して屈折率の低い領域が形成される。光起電力効果は結晶 c 軸方向に生じるため、非導波路構造も c 軸方向に構築される。

Fig. 4. 3. 1において、無機PR材料であるFeドープの誘電主軸 Y に垂直な面を端面とする $\text{Fe}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ の Y 結晶 ($10 \times 10 \times 2$ mm) を用い、非導波路構造の構築をメーカーフリンジにおけるSHG増大により観察した。 LiNbO_3 への Fe^{3+} ドープはトラップ効率を上げる。基本波として1064 nmのYAGレーザー、ポンプ光として488 nmのアルゴンイオンレーザーを用いた。 Y 面結晶では c 軸が面内にあり、偏光方向を c 軸にするとNLO定数 d_{33} を有効に使うことができる。基本波とポンプ光を同一軸で照射すると結晶厚さ方向 (2 mm) にわたって形成され、屈折率分布が不均一となった。そのため、基本波とSH波の回折や屈折を引き起こし、その結果、SHG増大を確認することができなかった。この現象は、散乱光の自己増幅やビームファニングとして知られる高性能なPR材料に特有の現象である。ファニング光発生現象の詳細については次章で取り扱う。

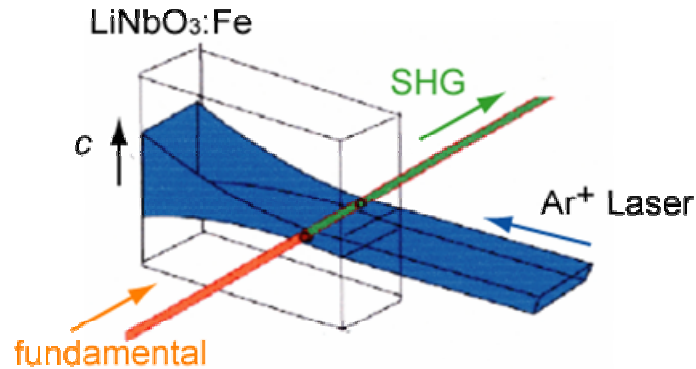


Fig. 4. 5. 1. The second-harmonic generation of a fundamental YAG laser under the side-pump of an Ar^+ laser in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$.

ビームファニングの影響を排除、抑制し、基本波伝搬方向に対する均一な低屈折率分布構造構築のためサイドポンプ法を採用した。Fig. 4. 5. 1に示すように、基本波の進行方向に対し横方向からサイドポンプ光による屈折率分布を書き込み、基本波の進行方向に対する屈折率分布の一様性を確保する方法である。この方法を用いて非導波路構造を構築し

たLiNbO₃結晶に対して得られたメーカーフリンジをFig. 4. 5. 2 に示す。

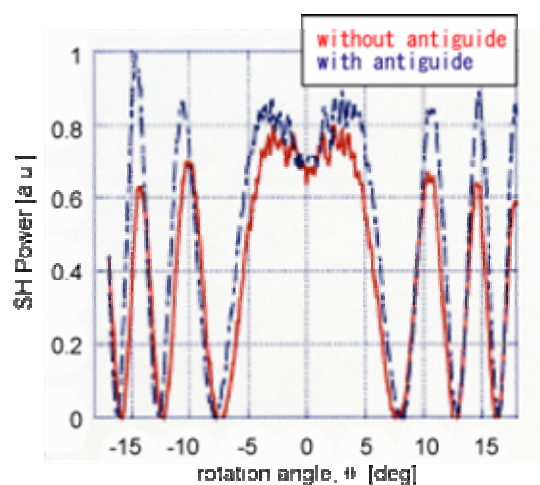


Fig. 4. 5. 2. Maker fringes of LiNbO₃: Fe with and without a pump-light beam.

ポンプ光照射により、わずかではあるが SHG 増大が確認された。増大効果が小さかったのは非導波路構造の屈折率分布に対し基本波のビーム径が小さいことによる。また、非導波路構造により増大されたメーカーフリンジの形の非対称性から、ポンプ光により形成された非導波路の形状が基本波伝搬方向にも分布をもったことがわかる。基本波と非導波路構造の適切な形状と均一な横方向屈折率分布を形成すれば、無機 PR 結晶を用いた SHG 増大は可能である。

4. 6 まとめ

本章では、PR ポリマーを用いた光-光制御方式として、ポンプ光により誘起される光キャリアの再分布により形成される非導波路構造の構築について述べた。非導波路構造の自己形成を基にして、著者が初めてポンプ光による非導波路構造を構築した。非導波路構造の閉じ込め効果をメーカーフリンジ法によって評価した。以下に本章で得た知見をまとめる。

- (1) 非導波路構造の構築を確認した。
- (2) 2波長メーカーフリンジ法を適用し、増大率を評価した。
- (3) SHG 効率増大のポンプ光強度および外部電界に依存性から PR 効果に起因した分子の再配向による非導波路構造構築であること実証した。
- (4) コプラナー型電極配置での効率的な閉じ込めはポンプ光のビームと電極の位置関係に依存することを明らかにした。
- (5) 無機Fe³⁺:LiNbO₃ 結晶における小さなSHG増大率から、無機PR結晶によるSHG増

大には一様な屈折率分布をもつ非導波路構造構築の必要性を明らかにした。

参考文献

- [1] T. Sassa and S. Umegaki, CLEO'96, **JTuE6**, 1996.
- [2] T. Sassa and S. Umegaki, Opt. Lett. **22** (1997) 856.
- [3] T. Sassa and S. Umegaki, J. Appl. Phys., **84** (1998) 4071.
- [4] T. Sassa and S. Umegaki, Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) L447.
- [5] T. Fujihara, M. Tokuue, T. Sassa, K. Ozawa, S. Umegaki, M. Yokoyama, T. Wada, and H. Sasabe, Nonlinear Opt., **25** (2000) 201.
- [6] T. Fujihara, T. Sassa, K. Ozawa, S. Umegaki, M. Yokoyama, T. Wada, and H. Sasabe, The 5th International Conf. on Organic Nonlinear Optics (ICONO'5), **B-5** (Davos, 03/2000).
- [7] J. Jerphagnon, and S. K. Kurtz, J. Appl. Phys., **41** (1970) 1667.

第 5 章 高効率 2 光波結合における結合強度の最適化と ファニング光特性の解析

5. 1 はじめに

PR材料においては、シグナル光およびポンプ光が作る干渉縞と、光誘起された屈折率格子の間に位相差が生じ、これら 2 つの入射光の間で相互にエネルギーの移動が起きる。その結果、シグナル光強度の増大、ポンプ光強度の減少が生じる。あるいはその逆のことが起きる。この現象は 2 光波結合 (TBC) と呼ばれる。光による画像処理や並列演算への応用が期待されているが、その高効率な処理を実現するためにはより大きな TBC 結合強度が必要とされる。一方、TBC は入射光と入射光自身から生じる微弱な散乱光の間でも起きる。散乱光が増幅され、ビームファニングという現象を引き起こす^[1]。ファニング光の発生は入射光の強度低下を引き起こし、光結合を基とする応用においては不要なノイズとなり、本来有する結合係数を生かすことができない。高効率な TBC を扱うときには、ファニング光を制御することが必要である^[2-4]。ファニング光は TBC を基本原理とするため方向性をもって増幅される。この方向性を制御することは新たな応用素子を生み出す可能性がある。

本章では、大きな結合係数をもつ PR ポリマーと高い結合強度が得られるプリズム配置を用いた TBC について取り扱う。著者らの考案によるプリズム配置を用いると、簡単に高い結合強度を実現できることが示されるが、同時に、散乱光が増幅されるファニングが容易に発生する。散乱光は無機 PR 結晶、PR ポリマーを問わず結晶欠陥や不純物が原因となって生じる。無機結晶ではトラップ準位導入のため不純物をドーピングすることがある反面、ポリマーでは元々不純物が多い。

従来、無機結晶におけるファニング光発生現象の解析では、多重散乱光間の TBC (多重結合) が取り扱われてきた。ただし、その動作に外部電界を要する PR ポリマーに適用されたことは無い。本章は、外部電界印加下の PR ポリマーに多重結合理論を適用すると共に、さらにこれをファニング光の伝搬解析に適用し、PR ポリマーにおけるファニング光発生の増強、抑制の制御が可能であることを明らかにした。

5. 2 プリズム素子を用いた 2 光波結合とファニング光発生

PR ポリマーは、無機結晶材料に比べて大きな TBC 係数を持つことで知られている。前章までに述べてきたように、PR ポリマーでは外部印加電界に対する分子の再配向に伴う BR 効果に基づく大きな屈折率変化が得られるためである^[5]。

PR 材料を用いた TBC では、2 つの光の入射方向により透過配置と反射配置に大別され

る。薄膜形状のPRポリマー用いたTBCにおいては、Fig. 5. 2. 1 (a) に示す透過チルト配置が一般的に用いられる^[5]。2つのビームは透過配置では薄膜の片側から入射され、反射配置では薄膜の両側から入射される。反射配置では、試料内で2つのビームのなす角が小さく、試料内に形成される干涉縞の間隔が狭くなり飽和電界が小さくなる。その結果、結合係数が小さくなる^[6,7]。Fig. 5. 2. 1 (b) のプリズムカップラーを用いる方式にすると、2つのビームのなす角が大きくなり、大きなTBC係数が得られる^[8,9]。

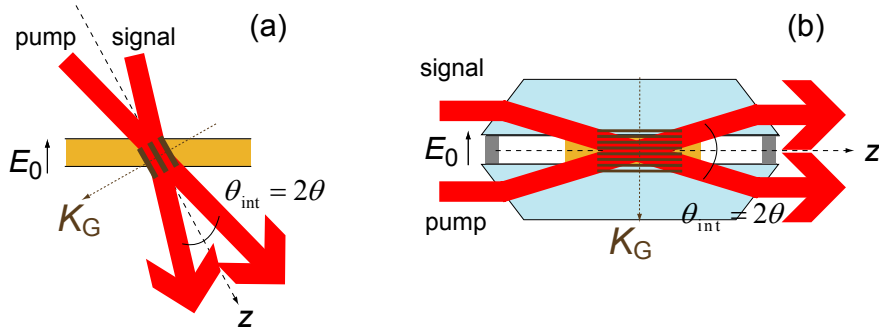


Fig. 5. 2. 1. Two-beam geometries in the PR polymers for TBC coefficient measurement using a conventional tilt configuration (a) and using two prisms (b).

Fig. 5. 2. 1 (a) のチルト配置では、2つのビームの干涉縞により成長する屈折率格子の波数ベクトル方向 \mathbf{K}_G の外部電界成分が必要なため、2つのビームの交差角の2等分線を電界印加方向から傾けるように入射する^[3,10]。この配置では、試料内部での交差角 θ_{int} を極小化できるため格子周期に比例する飽和電界は大きくなる反面、試料内部でのチルト角 ψ_{tilt} により実効印加電界は小さくなる。(b) のプリズム配置では、2つのプリズムカップラーをセル型PR試料の両面に付してあり、屈折率格子の波数ベクトル方向 \mathbf{K}_G を電界と平行にすることが可能である。平行の状態はFig. 2. 5. 4 の $\psi_{\text{tilt}} = \pi/2$ に対応している。また、適切な屈折率のプリズム頂角を設計することでポリマー層へ低損失かつ大きな入射角で2つのビームを入射でき、相互作用領域を広くすることができる。したがって、プリズム配置は大きな結合係数と長い相互作用長の両方を利用できる素子構造となる^[8,9]。本章ではまず、プリズム配置を用いたTBCについて取り扱う。

2. 3節で示したように、屈折率格子が完全に形成された後の定常状態では、エネルギーを与える強度 I_p のポンプ光およびエネルギーを受け取る強度 I_s のシグナル光は結合方程式を用いて解析することができる。式 (2. 3. 3) より、試料を透過した後のシグナル光の強度 $I_s(L_s)$ は入射前の強度 $I_s(0)$ を用いて次式で表される^[5]。

$$\frac{I_s(L_s)}{I_s(0)} = \frac{(1 + \delta) \exp(-\alpha L_s)}{1 + \delta \exp(-\Gamma L_s)} \quad (5. 2. 1)$$

ここで、 $\delta = I_s(0)/I_p(0)$ 、 $L_s = L/\cos(\psi_{\text{tilt}} - \theta)$ ($\theta_{\text{int}} = 2\theta$) はシグナル光に対する相互作用長である。PR ポリマーでの結合係数は、式 (3.4.2) で与えられている。結合係数 Γ の符号は電界 E_0 の印加方向により選択可能である。Fig. 5.2.1 (b) で示した配置ではシグナル光に対する Γ の符号は正となり、シグナル光が増幅され、ポンプ光は増幅されない。

ファニング光は媒質内で様々な方向に発生する散乱光中増幅される散乱光である。シグナル光、ポンプ光がある波数ベクトルをもったファニング光を生成したと仮定する。シグナル光から発生するファニング光に着目する。その種は強度が弱く、 $\delta = I_s(0)/I_f(0) \gg 1$ ^[11] とすると、式 (5.2.1) 中のシグナル光 I_s をファニング光 I_f に置き換えて、次式のように表すことができる。

$$I_f(L_f) = I_f(0) \exp\left[(\Gamma_f - \alpha)L_f\right] \quad (5.2.2)$$

Γ_f はシグナル光とファニング光の間の結合係数であり、 L_f はシグナル光とファニング光の相互作用長である。結合係数 Γ と Γ_f の違いは、シグナル光とファニング光の間で形成される屈折率格子方向の違いによって生じる。式 (5.2.2) は $\Gamma_f > \alpha$ のもとでファニング光が成長し、シグナル光が減少することを意味する。また、式 (5.2.2) の形が指数関数で増加することから、ファニング光はシグナル光に対して吸収損失として作用し、指数関数の形で導入できる。

5.3 2光波結合実験系

プリズムを用いた TBC の測定系を Fig. 5.3.1 に示す。

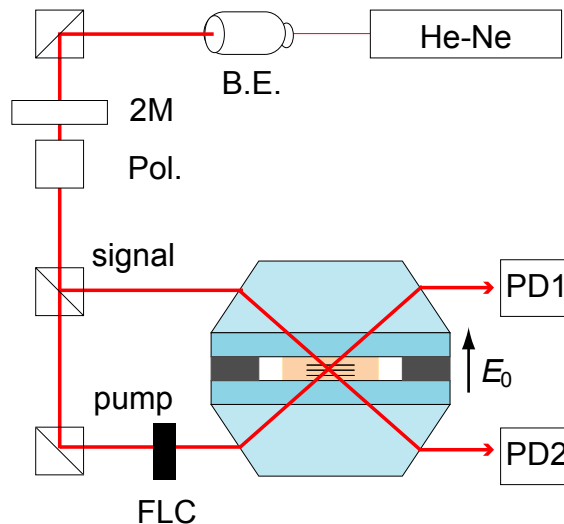


Fig. 5.3.1. An experimental setup for TBC measurement using prism couplers.

実験では構成 PVK^{5]}: PDCST^{16]}: BisCzPro^{18]}: C₆₀ = 45 : 25 : 29.4 : 0.6 のポリマーを使用した。NLO 色素は Table 3. 2. 1 で示した NLO 色素 PDCST^{16]} である。PDCST を用いた理由は、他の材料に比べて光散乱を起こし易い材料であったからである。

セル型試料は第 3 章で示した方法で作製し、膜厚の異なる 3 種 (15、45 および 86 μm) を用意した。吸収係数 α は 26 cm^{-1} であった。作製したセル型試料は、屈折率 $n=1.697$ の 2 つの台形プリズムを付し、上下に圧力をかけることで保持した。ビーム入射に対する損失を少なくするために、試料とプリズム間の界面には屈折率 $n_D=1.69$ の屈折液を滴下した。光源として用いたのは波長 633 nm の He-Ne レーザーである。光源から出たレーザー光をビームスプリッターにより 2 つの平行光、ポンプ光とシグナル光に分離し試料へ入射させた。試料位置でのビーム径は、ビームエキスパンダー (B.E.) により拡大縮小が可能である。また、光強度は 1/2 波長板 (2M) および偏光プリズムにより調整可能で、各ビーム共にパワー 280 μW、強度 100 mW/cm^2 に調整した。屈折角はポリマー内において 72° であった。ポンプ光、シグナル光が PR ポリマーへ最小の損失で入射できるようにプリズム頂角を設計して得られた角度である。Fig. 5. 2. 1 (a) に示したチルト配置ではこのような大きな値を取ることはできない。

本測定では、ビーム径約 0.6 mm、膜厚約 100 μm に対して屈折角が十分に大きいことから各ビームが透過する部分ではほぼ全面に互って屈折率格子が誘起される。そこで、相互作用長 $L_s = L / \cos(\psi_{\text{tilt}} - \theta)$ を平面波近似して $L_s = L / \sin \theta$ とした。実験では、プリズムを介して入射されるシグナル光およびポンプ光の透過光強度をフォトダイオード (PD 1、PD 2) で検出し、両者の電界依存性を測定し、TBC によるエネルギー移動の様子を観察した。

5. 4 結果および考察

5. 4. 1 プリズム素子を用いた TBC

TBC 実験で得られるシグナル光利得 γ_0 を式 (3. 4. 1) に代入して計算された実効結合係数 Γ の電界依存性を Fig. 5. 4. 1 に示す。 Γ は測定した γ_0 を用いて式 (3. 4. 1) より計算できるが、式 (3. 4. 2) から求められる。入射配置の対称性からビーム比は $\delta=1$ とした。実験では、シグナル光を照射した後ポンプ光を入射させて TBC 測定を行った。

Fig. 5. 4. 1 から、外部電界 E_0 が $25 \text{ V}/\mu\text{m}$ 程度までは、3 つの試料において同程度の結合係数が得られていることがわかる。電界を高くしていくと、 Γ は $15 \mu\text{m}$ 、 $45 \mu\text{m}$ の試料では電界と共に増加し、 $86 \mu\text{m}$ の試料では $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ 弱の電界あたりから減少に転じた。ただし、 $15 \mu\text{m}$ の試料では、 $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ 以上の電界に対しては絶縁破壊が生じたため測定点がない。

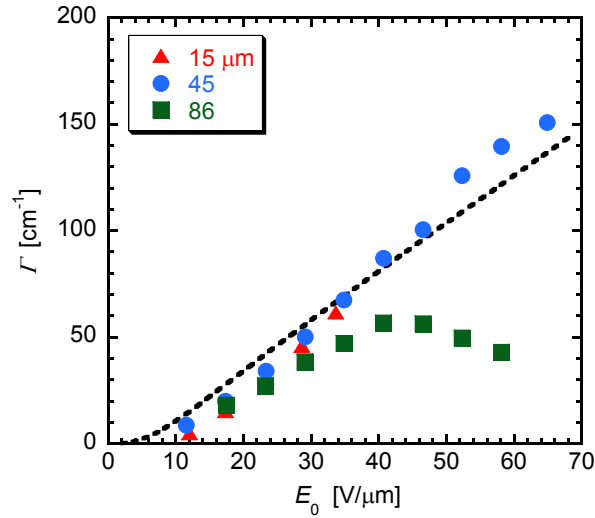


Fig. 5.4. 1. A TBC coefficient Γ calculated by Eq. (3.4.1) using the experimentally obtained γ_0 .

第3章では、チルト配置 ($\theta_{\text{int}}(633) = 9.9^\circ$) におけるAODCST¹⁷⁾ を用いたTBC実験を行った。本章で使用したPDCST¹⁶⁾ に対するTBC実験結果を用いて、 Γ の E_0 依存性を計算した。まず、PDCSTの屈折率はAODCSTのそれとほぼ同じ $n_0 = 1.7$ であった。Fig. 3.4.4に対応する Φ_{phs} の E_0 依存性、Fig. 3.4.5に対応する図へのフィッティングで得られた $A = -4.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 、 $C = 2.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$ を式 (2.4.7) で用いて実効EO係数 r_{eff} を計算し、位相シフト Φ_{phs} の E_0 依存性から式 (2.2.16) により飽和電界 E_q の E_0 依存性、式 (2.2.15) により空間電荷電界 E_{sc} の E_0 依存性を求めた。

実効EO係数 r_{eff} と空間電荷電界 E_{sc} の E_0 依存性を式 (2.4.9) に代入して計算した Γ の E_0 依存性を点線で示す。15 μm 、45 μm の試料、40 V/ μm までの 86 μm の試料に対する実験結果との一致は非常に良い。

Γ の大きさから判断して、PR格子でのTBCによりポンプ光からシグナル光へエネルギー移動が生じていることがわかる。一方 86 μm の試料では、高電界になるにつれて、本実験結果は理論曲線から大きく外れ、結合係数の低下がファニング光発生によることを示唆している。ポンプ光に対してもファニング光発生は起こる。両光に対するファニングの影響については次項で扱う。

5.4.2 TBCにおけるファニングの影響

TBCにおけるファニングの影響を調べるため、ポンプ光およびシグナル光を単一で入射させた時の透過率の電界依存性を調べた。外部電界はFig. 5.3.1で見ると下方向、ポンプ光からシグナル光へエネルギーが移動するように印加されている。したがって、散乱光中、入射光よりも下向きの伝搬方向の散乱光へはエネルギーの移動が容易であり、ファニング光は入射するポンプ光、シグナル光より下側へ出射されることになる。この現象は実験的にも確認することができた。

Fig. 5. 4. 2 は各試料の電界強度に対する (a) ポンプ光および (b) シグナル光の透過率変化である。各透過率は $I_s(L_f)_{E_0 \neq 0} / I_s^0(L_f)_{E_0=0}$ 、 $I_p(L_f)_{E_0 \neq 0} / I_p^0(L_f)_{E_0=0}$ で定義している。 $I_s(L_f)_{E_0 \neq 0}$ 、 $I_p(L_f)_{E_0 \neq 0}$ はファニングによりパワーを失って透過する光強度である。電界無印加の場合、実効 EO 係数が 0 となるため PR 格子が形成されない。したがって、ポンプ光、シグナル光の透過率 1 から始まっている。

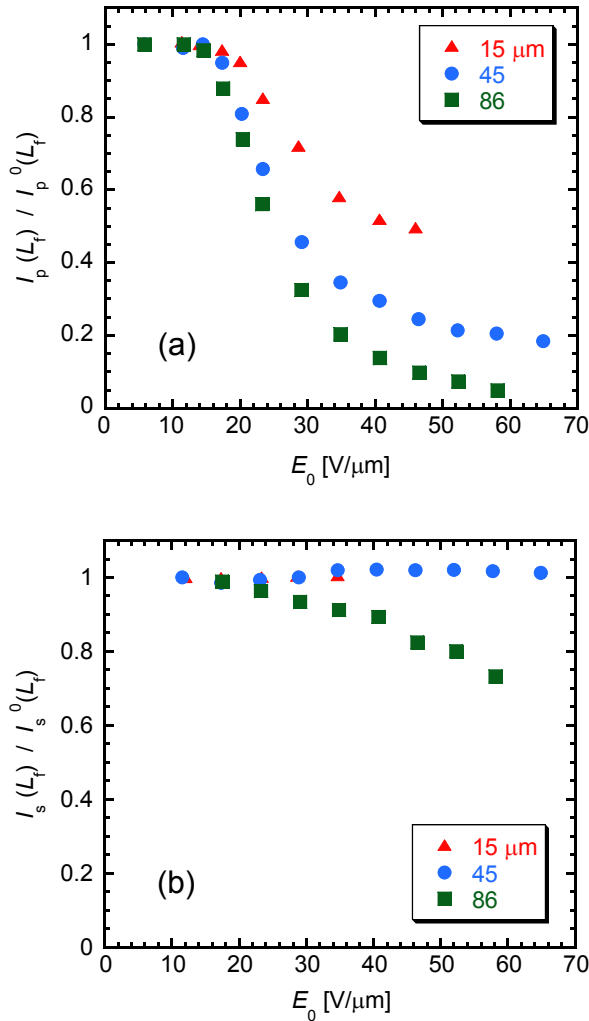


Fig. 5. 4. 2. Dependence of transmitted intensities on the external electric field E_0 .

ポンプ光 (a) は $E_0 > 15$ V/μm では全ての試料において透過光強度が減少し、減少の度合いは膜厚とともに増大する。一方、シグナル光 (b) の強度の減少は 15 μm、45 μm の試料では生じず、86 μm 試料でのみ生じている。膜厚の薄い2つの試料で透過率の減少が生じなかったのは、ファニング光への結合係数 Γ_f と相互作用長との積で与えられる結合強度 $(\Gamma_f - \alpha)L_f$ がファニング光を増幅するには小さすぎたためである。

ポンプ光とシグナル光でのこのような違いは、結合強度の角度依存性に起因する。フ

ファニング光とポンプ光あるいはシグナル光で作られる屈折率格子をファニング格子ということにする。散乱光は様々な方向に発生する。結合強度中結合係数 Γ_f は、散乱光格子の向きによって外部電界となす角が異なるので異なる値をもつ。相互作用長 L_f も散乱光の伝搬方向によってシグナル光伝搬方向と異なるので異なる値をもつ。散乱光毎に結合強度が角度依存性をもつ。ファニング光は増幅され、最終的に増大した散乱光である。最終的に増大したファニング光の角度はまた電界に依存する。したがって、Fig. 5. 4. 2 の (a) と (b) の違いは Fig. 5. 3. 1 におけるポンプ光とシグナル光の配置の違いなのである。

Fig. 5. 4. 1 中の $86\mu\text{m}$ の試料の電界応答に注目すると、 $E_0 > 20\text{V}/\mu\text{m}$ で Γ が理論式から外れてくる。Fig. 5. 4. 2 (b) のシグナル光透過率を比べると、シグナル光の透過率減少が結合強度に影響を与えていることが示唆される。一方、ポンプ光のファニングによる影響は結合強度には現れていない。これは実験手順と関わっている。本測定では、シグナル光を入射した後にポンプ光を入射させてTBC測定を行った。シグナル光とポンプ光の間の屈折率格子がポンプ光に対するファニング格子の成長前に形成されることを企図した手順である。すなわち、ポンプ光に対するファニング格子が形成される前に行われたのが 5. 4. 1 の実験である。Fig. 5. 4. 1 はその実験結果である。実際、支配的な屈折率格子が形成されると他の格子の成長は妨げられるとの報告がある^[12]。

ファニング光の発生方向と最大結合強度の関係は 5. 5 節において詳述する。

5. 4. 3 ファニング発生を考慮した TBC の解析

TBC 解析におけるファニング光の取り扱いについて検証する。結合係数が減少するのは、ファニングによりシグナル光が減少するためであった。また、式 (5. 2. 2) よりファニング光は入射光に対する材料の吸収と同様に扱うことができることを 5. 2 節で示した。

ファニングによる損失を α_f と定義すると、式 (2. 3. 1) から

$$\begin{cases} \cos\theta \frac{dI_s}{dz} = \Gamma \frac{I_s I_p}{I_s + I_p} - (\alpha + \alpha_f) I_s \\ \cos\theta \frac{dI_p}{dz} = -\Gamma \frac{I_s I_p}{I_s + I_p} - \alpha I_p \end{cases} \quad (5. 4. 1)$$

と表すことができる。ここで、 θ は Fig. 2. 3. 1 で示されている。前節の結果を考慮して、ファニングの影響は式 (5. 4. 1) の下の式では無いとしている。ここで、 $I_s = I_s(z)$ および $I_p = I_p(L-z)$ である。

$I_s(0)$ および $I_p(L)$ が与えられると式 (5. 4. 1) を数値計算して、 Γ の導出が可能となる。計算において、 α_f は Fig. 5. 4. 2 (b) における $86\mu\text{m}$ 試料の結果から、外部印加電界 E_0 に対して $\alpha_f = -\ln[I_s(L_s)/I_s^0(L_s)]/L_s$ により算出した。

数値計算の結果得られた Γ を Fig. 5. 4. 3 に実線で示す。実験で得られた Γ と極めて良く一致している。この結果はファニングのある TBC を式 (5. 4. 1) で扱うことが妥当であることを示している。併せて、シグナル光に対するファニング光を電界依存性のある吸

収損失として扱うことも妥当であることが示されている。全体として、定性的、直感的な既述の予測が証明されたことになる。

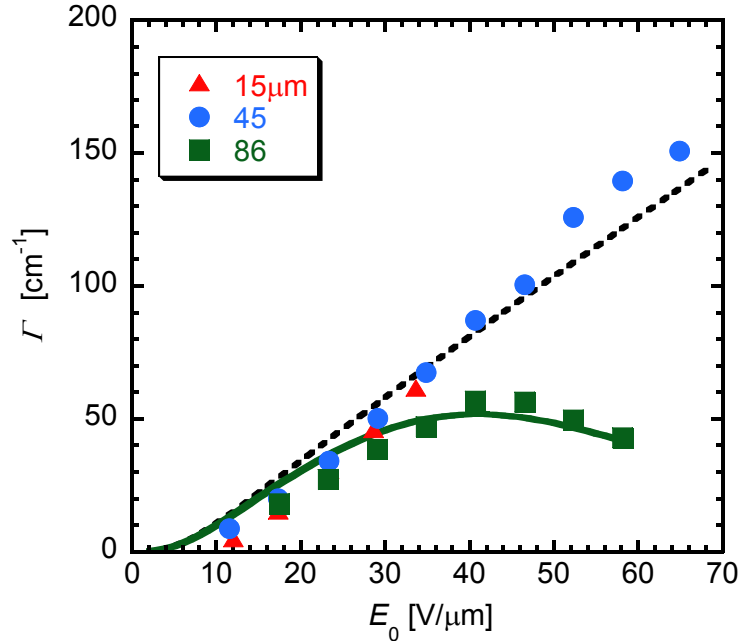


Fig. 5. 4. 3. An effective coupling coefficient Γ and result of the calculation considered the influence of fanning.

Fig. 5. 4. 1において、45 μm の試料を用いた場合、60 V/ μm の外部電界印加下で得られた結合強度は2.2であった。一方、86 μm の試料では、ファニングの効果により結合強度は1.7に制限された。TBCの性能を決定する結合強度は膜厚に依存する。結論として、最大の結合強度を得るための1つの方法として、試料の膜厚を最適化すればよいことが示された。すなわち、シグナル光にファニングが生じないような膜厚の試料が必要であることが明らかになった。

最近、新しいポリマー材料を用い、プリズムを用いない反射配置によって大きなTBC係数が得られ、大きなファニングが生じるという報告がされている^[13]。本結果は、そのような高性能材料を用いて最適膜厚の試料を用意すれば、ファニングを抑制した高効率のTBCが達成できることを示唆している。膜厚調整可能なPRポリマー材料はPR効果による光波制御の応用にとって有用である。

5. 5 ファニング光発生機構についての検討

アモルファス低ガラス転移温度 PR ポリマーの特徴は実効 EO 係数が外部印加電界依存

性をもつことである。結晶では実効 EO 係数の大きさは電界に依存しない。この PR ポリマーの電界に依存する実効 EO 係数は電界による光波制御が可能であることを意味する。

TBCの結合係数が電界に依存すること、そのため2光波間のエネルギー移動方向を電界の極性に依りて反転できることなどは報告されている他^[14, 15]によるエネルギー移動方向の制御はファニング光の抑制法としても用いられている^[3]。一方、効率的にファニング光を発生させるには、散乱光に対して大きな結合係数、長い相互作用長が必要である。PRポリマーでは、ポンプ光を電界方向偏光とすること、大きな入射角を使うことに対応する^[8, 14]。本節では、ファニング光の応用を視野に入れ、空間的な特性を検討する。

5. 5. 1 ファニング光の空間特性

プリズムを用いた TBC において、シグナル光から発生するファニング光の空間的特性である発生方向と角度スペクトルの電界依存性について考察する。Fig. 5. 5. 1 にファニング光発生を観察するための実験配置と出射される3つのビームの位置関係を示す。

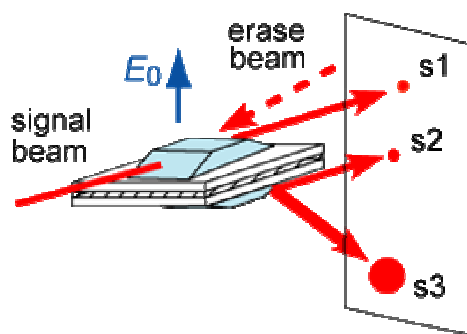


Fig. 5. 5. 1. An experimental setup for observation of fanning beams.

波長 633 nm、出力 100 mW/cm^2 の He-Ne レーザー光をシグナル光としてを入射させ、その透過光のパターンを観察した。5. 3 節とは異なり、シグナル光の入射方向と逆側から、屈折率格子を消去するための消去光を入射できるようにしている。

5. 3 節で示した Fig. 5. 2. 1 のような外部印加電界方向に対しては、TBC によるエネルギー移動は下向きとなる。スクリーン上では、S3 がシグナル光から発生したファニング光を示し、S1 は基板とポリマー界面での反射光、S2 はポリマーを透過したシグナル光である。下側に取り付けられたプリズムは、PR ポリマーを透過したシグナル光とファニング光を低損失で外部に取り出すための窓として働き、ポリマーと下基板界面において生じる後述の表面波発生や光閉じ込め効果を排除できる。したがって、スクリーン上の各ビーム位置を測定して試料内で発生するファニング光の発生方向を直接的に解析できる。

外部電界 $E_0 \sim 60 \text{ V}/\mu\text{m}$ において下側プリズムからのファニング光発生が確認された。

Fig. 5. 5. 2 に電界を変えたときのスクリーン上での各透過光の様子を示す。ファニング光は電界の増加と共に発生方向が次第に下方に移動し、スポットサイズが広がっていく。

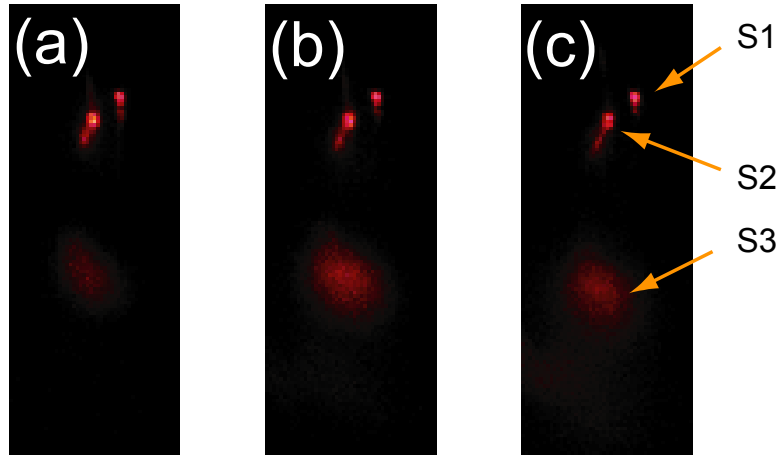


Fig. 5.5.2. Transmitted light patterns.

(a) $E_0 = 69 \text{ V}/\mu\text{m}$ (b) $E_0 = 77 \text{ V}/\mu\text{m}$ (c) $E_0 = 85 \text{ V}/\mu\text{m}$

Fig. 5.5.3 に示すのはシグナル光 S2 の発生方向の変化分 $\Delta\theta$ と電界の関係である。挿入図には $E_0 = 70 \text{ V}/\mu\text{m}$ におけるシグナル光透過率 T の時間変化を示す。

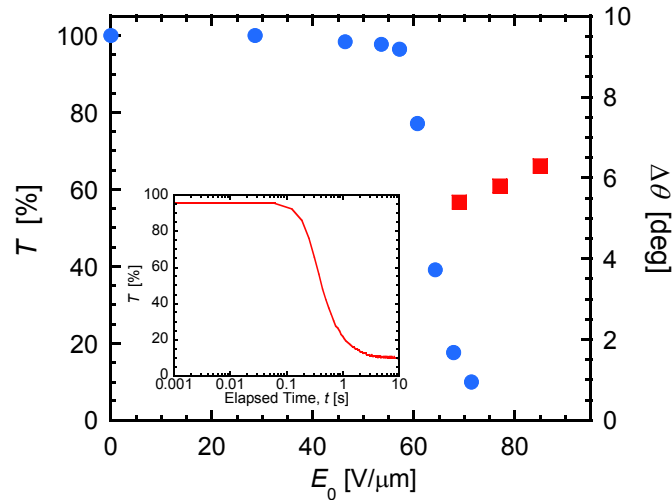


Fig. 5.5.3. Dependence of transmissivity (circles) and irradiation direction (squares) of a signal beam on the external-electric-field E_0 .

Temporal change of the signal transmissivity measured at $E_0 = 70 \text{ V}/\mu\text{m}$ is shown in the inset.

$\Delta\theta$ および T の電界依存性は、印加電界を変える毎に直前の測定で形成された屈折率格子を一様な消去光で消去してから再び電界を印加し、定常状態になったときの値をプロットしてある。 T の時間変化は $E_0 = 70 \text{ V}/\mu\text{m}$ を印加してから透過率 T が定常状態になるまでを追ったものである。

ファニング光S3 の発生方向はスポット内の最大輝点とシグナル光のポリマー透過光S2

の位置関係から算出した。ファニング光であることはTBCに基づく2つの観点から確認した^[16]。1つ目は外部電界に対して発生閾値が存在すること、2つ目は透過シグナル光強度が低下を始める時間が入射時刻から遅れることである^[16]。

Fig. 5.5.3 から透過率の減少が $E_0 \sim 60 \text{ V}/\mu\text{m}$ から始まり、印加電界に閾値があること、 E_0 が約 $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ を越えた後のファニング光 S3 の発生方向が変わっていくことがわかる。この結果はファニングが発生する機構をよく説明している。発生直後は微弱な散乱光もシグナル光からエネルギーを受け取ることでその強度を増す。したがって、干渉縞のコントラストも増加すると共にファニング光へのエネルギー移動も増加する。一方、シグナル光は次第にエネルギーを失い、むしろコントラストが低下し始める。その平衡に達したときが定常状態である。その定常状態は電界や入射シグナル光の強度に依存する。ただし、本実験では強度依存性は調べていない。印加電界を固定して透過率の時間変化を見た挿入図の結果も同様にこの機構を説明している。高い印加電界の下では、定常状態での透過率が低い。すなわち、入射シグナル光が失ったエネルギーが多い。他の印加電界に対する時間変化を見ると、高印加電界になるほどファニング光の強度が増加するため、早く定常状態に達する。すなわち、ファニング格子の成長速度が速い。印加電界 $E_0 = 70 \text{ V}/\mu\text{m}$ の挿入図では約 100 ms である。ファニング光に十分エネルギーが移動した後に起こるファニング光の発生方向の電界依存性については次項で述べる。

5. 5. 2 入射光と入射光から発生する散乱光との TBC

ファニング光の伝搬はシグナル光と多重散乱光間のTBCを扱うことで説明できる^[1]。ただしここでは、多重散乱光間のTBC（多重結合）も考慮する。Fig. 5.5.4 に多重結合を考慮したTBCの数値解析に用いた入射ビーム、散乱光配置とそれらの伝搬方向を示す。

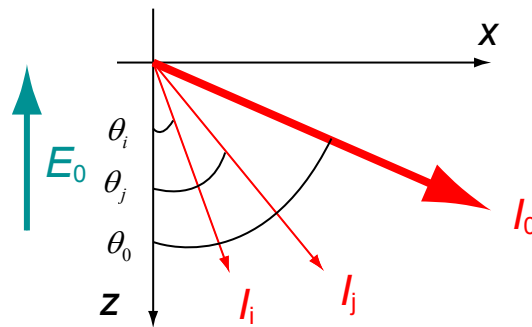


Fig. 5.5.4. Directions of the incident beam I_0 and its scattering beams I_i , I_j .

ある方向に入射した強度 I_0 のシグナル光に対して、ファニング光は異なった角度へ伝搬する複数 N 個の散乱光から構成されているものとする^[1]。全ての散乱光とのTBC、すなわち、シグナル光と散乱光との結合および散乱光間の結合を説明するため、図では強

度 I_i と I_j の2つの散乱光 “ i ” と “ j ” が描かれている。

式 (2.3.1) を参照して、 z 方向に伝搬する多重散乱光間の多重結合方程式を次式で記述する。

$$\frac{d\tilde{I}_j}{dz} = -\frac{1}{I_T} \sum_{i \neq j} \tilde{\Gamma}_{ji} \tilde{I}_i \tilde{I}_j - \alpha_j \tilde{I}_j \quad (5.5.1)$$

ここで、 $\tilde{I}_j = I_j \cos \theta_j$ 、 $\alpha_j = \alpha / \cos \theta_j$ (α : 媒質の吸収係数)、 $I_T = \sum I_j$ である。散乱光 “ j ” と散乱光 “ i ” の結合係数 $\tilde{\Gamma}_{ji}$ として、式 (2.4.9) の Γ を用い、

$$\tilde{\Gamma}_{ji} = -\tilde{\Gamma}_{ij} = \frac{\Gamma}{\cos \theta_j \cos \theta_i} \quad (5.5.2)$$

の関係を設ければ、 $\Gamma > 0$ の場合、 $\theta_j > \theta_i$ であれば式 (5.5.1) は散乱光 “ j ” から散乱光 “ i ” へエネルギー移動を表すことになる一方、 $\theta_j < \theta_i$ であれば散乱光 “ i ” から散乱光 “ j ” のエネルギー移動を表すことになる。すなわち、式 (5.5.1) はシグナル光も含め、すべての散乱光間のTBCを表していることになる。ただし、 Γ は式 (2.4.9) に従い、 $\theta_i - \theta_j$ に依存する。

各散乱光の z に対する強度分布を得るため、式 (5.5.1) の結合方程式の数値計算にあたり、試料膜厚 $70 \mu\text{m}$ に対して z 方向の刻みを $0.1 \mu\text{m}$ 、角度刻みを 0.1° とした。 Γ_{ji} として p 偏光に対するチルト配置のTBC測定から求めた Γ 、微視的パラメータとして $A = -5.4 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 、 $C = 2.1 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 、 $N_{\text{eff}} = 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を用いた。また、散乱光は波長オーダーの微小不純物からの散乱、レイリー散乱であると仮定し^[1]、計算の初期値を $a_0 \cos^2(\theta_j - \theta_0)$ とおいた。 a_0 をフィッティングパラメータとし、Fig. 5.5.3の透過率の測定結果に対するフィッティングによって、 $a_0 = 6 \times 10^{-5}$ を得た。

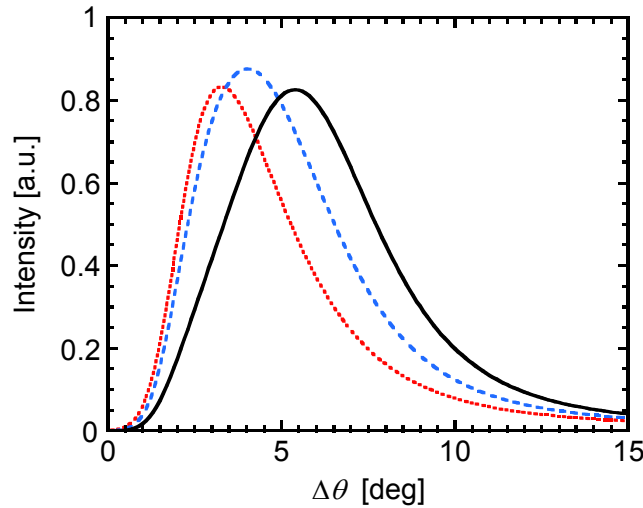


Fig. 5.5.5. Angular spectra calculated for the external electric field E_0 of 69 (dotted line), 77 (broken line), and 85 $\text{V}/\mu\text{m}$ (solid line).

Fig. 5. 5. 5は、増幅され、増大したファニング光の $z = 70 \mu\text{m}$ における x 方向の角度スペクトルである。印加電界 $E_0 = 69, 77, 85 \text{ V}/\mu\text{m}$ に対する計算結果である。電界の増加と共にピークの位置が移動し、スペクトル幅は広がっていく。後者の様子は、Fig. 5. 5. 2のファニング光スポットサイズの変化を良く説明している。スポット位置は印加電界を増加させると、結合係数が大きくなることを意味する。また、ピーク位置の移動はFig. 5. 5. 6で用いる。

Fig. 5. 5. 6は透過率 T と前図から求めたピーク位置の移動によるずれ $\Delta\theta$ である。

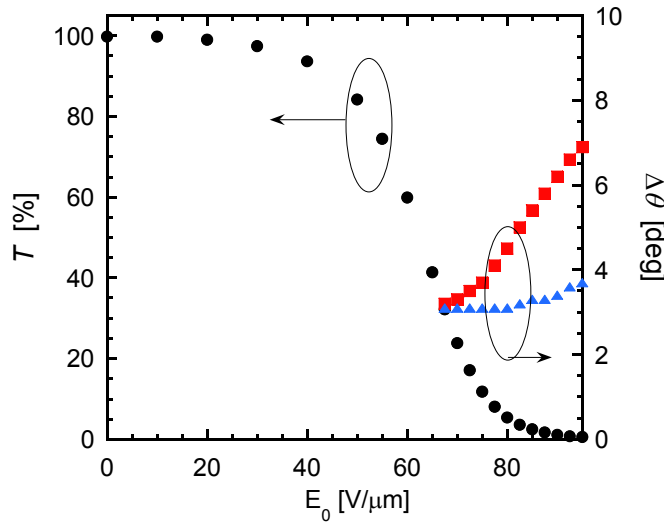


Fig. 5. 5. 6. Calculated dependences of T and $\Delta\theta$ represented by circles and squares, respectively on the external electric-field E_0 .

Triangles represent $\Delta\theta$ calculated by neglecting the dependence on E_0 .

計算結果は $E_0 \sim 60 \text{ V}/\mu\text{m}$ における透過率の急激な減少、 $E_0 \sim 70 \text{ V}/\mu\text{m}$ を越える電界に対する発生角度の増加を再現している。傾向は良く一致しているが、Fig. 5. 5. 3と比べると、 $E_0 \sim 60 \text{ V}/\mu\text{m}$ より低い電界では計算値の方が実験値より多少小さくなっている。計算式において初期シグナル光と散乱光の強度分布を単純な形に近似したこと、ファニングを損失とみなす式 (5. 4. 1) の形を採らなかったことが理由として考えられる^[1]。

図中の四角形で表されるスポットサイズの移動量は Fig. 5. 5. 2の移動量と良く一致している。一方、三角形で表されるプロットは、実効EO係数が電界に依存しないと仮定した計算結果である。したがって、 $\Delta\theta$ はほぼ一定である。多少増加するのは、実効EO係数が一定であるとしても発生角度は式 (2. 4. 9) で表される結合係数 Γ に依存し、 Γ 中の空間電荷電界 E_{sc} が実効印加電界 E_a に依存するからである。後者の結果はEO結晶に適用できるが、PRポリマーでのみ得られる前者の結果に比べると、移動量が小さい。電界によって大きくファニング光の方向を変えられるこの特性は、例えば電界による光路切り替え、ビーム・ステアリングなどに利用できる可能性がある。

5. 5. 3 結合強度の角度依存性

Fig. 5. 5. 4 で考えたのは様々な方向に発生する散乱光でその方向を θ_i, θ_j としていた。ここでは、ファニング光を5. 4節での考察と同様、散乱光は1つとして、その方向を θ_f とおいて TBC のみ考える。

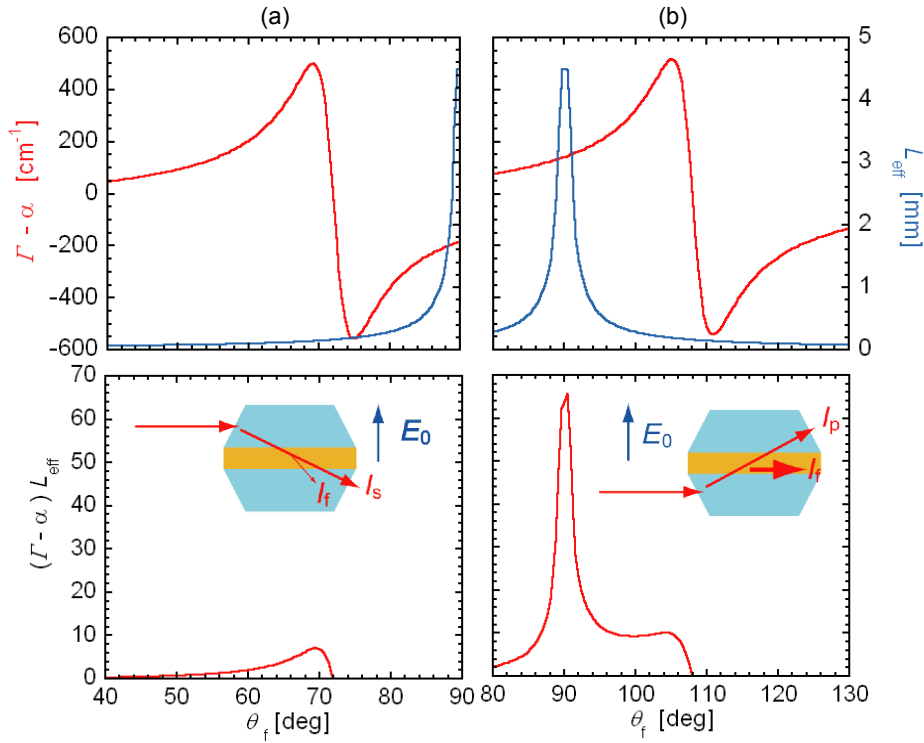


Fig. 5. 5. 7. Dependence of the net gain, interaction length and TBC strength on the fanning direction for a signal beam (a) and for a pump (b).

θ_f 方向に発生する散乱光に対する結合純利得 $\Gamma - \alpha$ 、実効相互作用長 L_{eff} 、結合強度 $(\Gamma - \alpha)L_{\text{eff}}$ を式 (5.5.1) を用いて計算した結果が Fig. 5.5.7 (a)、(b) である。両図とも上図は結合利得 $\Gamma - \alpha$ 、実効相互作用長 L_{eff} を表し、下図は結合強度 $(\Gamma - \alpha)L_{\text{eff}}$ を表している。下図は $\Gamma - \alpha \geq 0$ の範囲で描かれている。

図の横軸 θ_f は散乱光の発生方向であるが、シグナル光の入射角度 72° 、ポンプ光の入射角度 108° に対する θ_f では結合係数 Γ は 0 である。 $\alpha = 20 \text{ cm}^{-1}$ であるので $\Gamma - \alpha$ 、 $(\Gamma - \alpha)L_{\text{eff}}$ はわずかではあるが負となる位置であるが、下図の縦軸のスケールでは 0 からのずれを見られない。シグナル光、ポンプ光の入射角度ではほぼ $(\Gamma - \alpha)L_{\text{eff}} = 0$ となっている。

Fig. 5.5.7 において結合強度 $(\Gamma - \alpha)L_{\text{eff}}$ を見ると、まず、ファニング光はすべて入射シグナル光、ポンプ光の入射方向から見て電界方向となす角 θ_f が小さくなる方向に発生することがわかる。すなわち、シグナル光の試料内部屈折角 72° 、ポンプ光の屈折角 108° から図の左にある部分でファニング光が発生している。次に、ポンプ光に対するファニン

グ光はシグナル光に対するファニング光に比べて1桁ほど大きな結合強度をもって発生することがわかる。結合強度の形は、Fig. 5. 5. 7 (a) では結合純利得 $\Gamma - \alpha$ に強く依存し、(b) では相互作用長 L_{eff} に強く依存する。すなわち、シグナル配置においてファニング光を抑制するには、屈折角が (a) のピークを与える角度より小さくなるようにシグナル光を入射させ、ポンプ配置においてファニング光を増強するには (b) のピークを与える角度（約 90° ）となるようにポンプ光を入射させればよい。配置の違いを利用すると、ファニング光を抑制したり、効率的に発生させたり、制御できることが実験的および理論的に示されたことになる。

本章での実験結果と Fig. 5. 5. 7 に示されている結果を比較してみる。

まず、5. 2節で述べたように、Fig. 5. 3. 1のプリズム配置はシグナル光が増幅され、ポンプ光は増幅されない配置である。「ポンプ光はエネルギーをファニング光に与え、シグナル光はファニング光に与えない」配置だからである。ポンプ光から発生するファニング光をシグナル光に、シグナル光から発生するファニング光をポンプ光に置き換えると、「ポンプ光はエネルギーをシグナル光に与え、シグナル光はポンプ光に与えない」のである。シグナル光は増幅され、ポンプ光は増幅されない。

ポンプ光から発生されるファニング光の結合強度の方がシグナル光から発生されるファニング光の結合強度に比べて1桁以上大きい。Fig. 5. 4. 1の実験はシグナル光を入射後、時間をおいてポンプ光を入射して行われた。3. 4節で説明したように、 Γ あるいは $\Gamma - \alpha$ は $\gamma_0 = I_{s, \text{with}} / I_{s, \text{without}}$ を用いて算出される。ポンプ光の有無の比較をするのであるが、ポンプ光を先に入射すると、大きな結合強度のファニング光が先に生成される。これを避けたのである。5. 4. 2項の考察で述べたように、支配的な屈折率格子が形成されると他の格子の成長は妨げられるからである。

付記しておくことは、式 (5. 5. 1) によるファニング光の扱いは式 (5. 4. 1) による数値解析と同等であることである。両式は共に式 (2. 3. 1) に源を発している。ただ、式 (5. 4. 1) はファニング光発生を損失 α_f で置き換えた式 (5. 2. 2) から導かれ、式 (5. 2. 2) を導いた式 (5. 2. 1) も式 (2. 3. 1) から導かれた式 (2. 3. 4) と同等なのである。

すべての源が式 (2. 3. 1) であることがわかる。

5. 6 まとめ

本章では、高効率2光波結合におけるファニング光の扱いを取り扱った。プリズムを用いた2光波結合における、ファニング光発生現象からはじまり、2光波結合への影響を調べた。また、ポンプ配置およびシグナル配置における入射光から発生する散乱光の空間的な特性、および結合強度の角度依存性を調べることで、ファニング光発生の抑制や増強が可能であることを明らかにした。まとめると以下のようなになる。

- (1) プリズムを用いた PR ポリマー素子において、入射光の配置によりファニング光強度の度合いが異なることがわかった。
- (2) ファニング光発生に伴う2光波結合強度の低下は、シグナル光からファニング光が発生することに起因する。
- (3) ファニング光の発生にはポリマー膜厚が大きく寄与することを実験的に確認し、膜厚を最適化することで、最適な2光波結合を実現できることを示した。
- (4) 2光波結合において、ファニング光による光強度低下は材料吸収と同様に扱えることを示し、結合方程式において吸収係数として導入することで、ファニング光を伴う2光波結合特性を評価できることを示した。
- (5) シグナル光から発生するファニング光の発生方向の違いに着目し、任意の角度をもつ独立した散乱光間の TBC として数値的に計算することにより、ファニング光の伝搬解析が可能であることを示した。
- (6) ファニング光の発生方向が電界依存性を有するのは、主に結合係数に含まれる EO 係数が電界依存性を示すことに起因することを明らかにした。
- (7) 結合係数と相互作用長の積で与えられる結合強度に着目し、結合利得 $\Gamma - \alpha$ 、実効相互作用長 L_{eff} の角度依存性を考慮して、入射光の配置の違いによるファニング光発生方向の違いを明らかにした。シグナル配置では結合利得の角度依存性、ポンプ配置では相互作用長の角度依存性が結合強度に大きく寄与していることを明らかにすると共に、ファニング光発生の抑制・増強の制御が可能であることを示した。

参考文献

- [1] M. Segev, Y. Ophir, and B. Fischer, *Opt. Commun.*, **77** (1990) 265.
- [2] H. Okamura, T. Shimura, K. Kuroda, M. Itoh, and I. Ogura, *Opt. Commun.*, **99** (1993) 230.
- [3] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15** (1998) 901.
- [4] W. S. Rabinovich, and B. J. Feldman, *Opt. Lett.*, **16** (1991) 1147.
- [5] B. Kippelen and N. Peyghambarian, in *Polymers for Photonics Applications II (Advances in Polymer Science vol.161)*, ed. K. S. Lee (Springer, Berlin, 2003) p.128.
- [6] K. Meerholz, E. Mecher, R. Bittner, and Y. D. Nardin, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15** (1998) 2114.
- [7] S. Stepanov, R. R. Garcia, V. C. Pernas, S. Mansurova, R. Bittner, and K. Meerholz: *Proc. SPIE* **4462** (2002) 178.
- [8] T. Sassa, T. Muto, and T. Wada: *J. Opt. Soc. Am. B*, **21** (2004) 1255.
- [9] T. Sassa, T. Fujihara, Y. Takeda, T. Muto, S. Umegaki, and T. Wada, *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, **34** (2005) 147.

- [10] K. Meerholz, R. Bittner, and Y. D. Nardin, *Opt. Commun.*, **150** (1998) 205.
- [11] R. A. Vazquez, F. R. Vachss, R. R. Neurgaonkar, and M. D. Ewbank, *J. Opt. Soc. Am. B*, **8** (1991) 1932.
- [12] Z. Zhang, X. Ding, Y. Zhu, Q. Jiang, X. Mi, Z. Yu, and P. Fu, *Opt. Commun.*, **105** (1993) 105.
- [13] O-P. Kwon, M. Jazbinsek, P. Gunter, and S-H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 21905.
- [14] W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, and C. L. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27** (1997) 585.
- [15] O. Ostroverkhova, and W. E. Moerner, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 3267.
- [16] L. Solymar, D. J. Webb, and A. Grunnet-Jepsen, *The Physics and Applications of Photorefractive Materials*, (Oxford Univ. Press, New York, 1996)

第6章 フォトリフラクティブポリマーにおける表面波発生

6.1 はじめに

PR結晶において、表面に近接して注入されるレーザービームがPR表面波に発展することが報告されている [1-3]。PR表面波は、パワーを狭い領域に閉じ込めながら結晶表面に沿って伝搬するため、比較的長い距離に亘って高い光強度を維持できる。この閉じ込め効果を利用して電荷発生や空間電荷電界形成のためのポンプ効率を向上させることができる。さらに、この効果は自己組織的に生じるため、効率のよい光結合や位相整合の実現に応用できる。応用例として、PR光波結合の高速化 [2, 4] やFig. 6. 1. 1 に示すPR表面波を利用した光第2高調波発生（SHG） [5, 6] がある。(a) は結晶端面から出射したSH波のスクリーン上での像、(b) は結晶表面を伝搬する様子を結晶上面から見た像である。他にも、光-光ロジックゲートや自己形成光インターコネクション、自己形成導波路への応用も提案されている [7]。

例として、Fig. 6. 1. 1 に PR 表面波を利用した SHG 増強の様子を示す。(a)は、結晶端

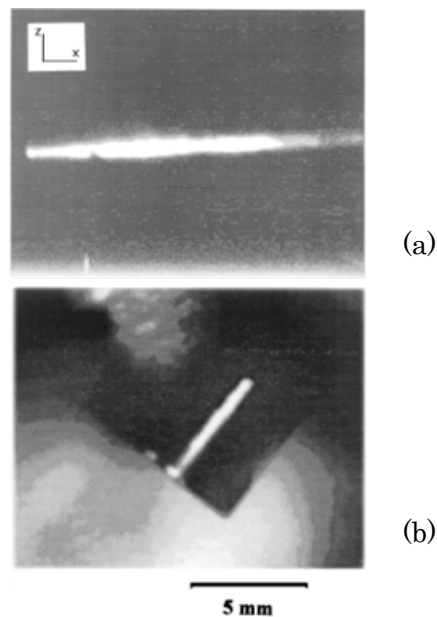


Fig. 6. 1. 1. Enhanced SHG by means of PR surface wave in BaTiO₃:Fe [5].

面から出射した SH のスクリーン上での像を、(b)は結晶上面からの像で表面を伝搬する様子を示したものである。境界に沿った光強度の集中と(a)、自己誘起の PR 表面波導波路での位相整合 SHG の伝搬の様子が分かる(b)。

PR表面波における光閉じ込めは、入射された光に対して生じる強い自己湾曲効果と表面での反射が深く関与する。[7] より強い湾曲効果と全反射が、PR表面波の伝搬領域を狭め、伝搬長を長くする。[7] PR表面波形成には、自己湾曲現象にみられる方向性を持ったエネルギー

ギー移動が重要な役割を果たす。

PR表面波は、これまで無機材料においてのみ報告されており、PRポリマーで実証した報告は類似した僅かな例^[6]を除きほとんどない。大きな結合係数を有することで知られるPRポリマーでのPR表面波発生は、フレキシブルデバイスへの自己形成光回路構築などの新たな応用分野の開拓につながる。

本研究では、プリズム素子を用いることで、大きなファニング光が発生できることを利用し、PRポリマーではじめてのPR表面波の発生を行う。さらに、加工性に優れたPRポリマーの特徴を利用し、表面波伝搬とその発展の様子を視覚化し解析を行う。

6. 2 自己湾曲効果とフォトリフラクティブ表面波発生

本節では、本章の目的となるPR表面波を紹介するために、自己湾曲 (self bending) 効果とPR表面波の発生メカニズムについて説明する。

光伝搬において空間的な無発散光はソリトン伝搬として知られている。光をある一定の領域に集中させながら伝搬させるためには、光回折による空間的な発散を抑制する効果が必要となり、発散と閉じ込めが釣り合っ無発散光伝搬が実現される。結晶表面に形成されるPR表面波の発生および伝搬には、この2つの効果として自己湾曲効果と全反射が必要となる。^[7]

Fig. 6. 2. 1 に無機PR材料における自己湾曲効果の模式図を示す。

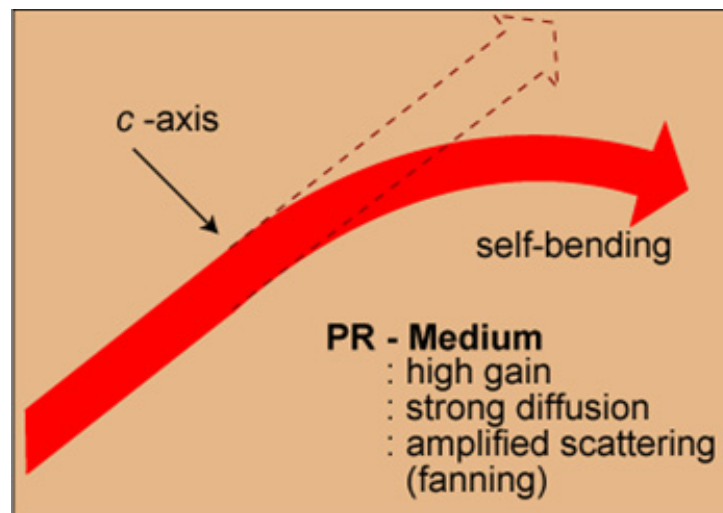


Fig. 6. 2. 1. Self-Bending in a PR medium.

自己湾曲効果とは、PR材料の特有の現象であり次のように説明される。^[9] 拡散性の強いPR結晶に1本のビームを入射させると、光照射部において光キャリアが発生する。拡散

によって輸送されるこの光キャリアは、伝搬していくビームの縁でトラップされる。その結果、ビームを挟む形で拡散格子と呼ばれる屈折率の分布が生じる。この屈折率の壁により反射される光成分のうち、特定方向の反射光は入射光とTBCを起し増幅される。TBCによるエネルギー移動が十分である場合、ビーム自身が特定方向へ曲がって進むことになる^[10]。このようにしてFig. 6. 2. 1で示されるような自己形成の光湾曲が生じる。効率的な自己湾曲のためには、大きなTBC係数が必要になる^[1,11,12]。

自己湾曲効果を発現する材料において、湾曲した伝搬光に対し全反射境界を適切に設けることでPR表面波は実現される^[1-3,7]。Fig. 6. 2. 2に無機PR結晶におけるPR表面波形成の模式図を示す。

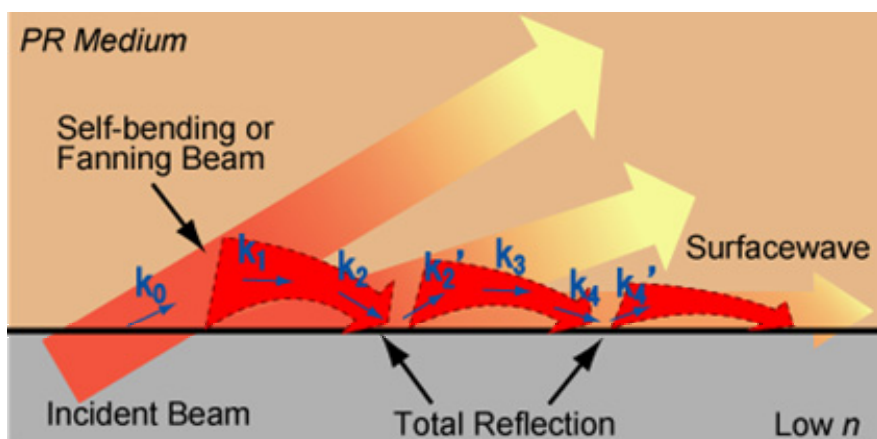


Fig. 6. 2. 2. Mechanism of the PR surface wave generation.

PR材料に入射された光は、自己湾曲効果により c 軸に沿って $k_0 \rightarrow k_1 \rightarrow k_2$ と伝搬方向を変える。結晶表面などの境界が存在すると、そこで k_2 から k_2' に変わる反射が生じる。反射光は、再度PR材料内へ向かって k_2' で進行するが、自己湾曲効果により再び伝搬方向を $k_2' \rightarrow k_3 \rightarrow k_4$ と変える。TBCを介したエネルギー移動は方向性があるため、光の湾曲と反射は繰り返されることになる。やがて、結晶界面などの表面近傍の狭い範囲に強度を集中させながら伝搬する光波へと形態を変える。湾曲効果はPR過程に基づく格子形成によるため、効率的なPR表面波形成には、大きな自己湾曲効果と全反射境界が必要となる。

一方、PRポリマーでは、PR効果の発現に外部電界が必要なこと、光キャリア輸送はドリフト電界によることを第2章で示してきた。この場合、キャリア輸送がドリフトによって支配されるPRポリマーでは、伝搬ビームの周りに必要となる拡散格子を形成することができない。しかしながら、第5章で考察してきたように、散乱光への方向性を持ったエネルギー移動は自己湾曲効果として用いることができる。また、結晶表面の全反射による発散の抑制、自己閉じこめは、PRポリマーにおいては、第3章で示したとおり、膜厚、基板（境界）などを自由に選択可能な易加工性により対応可能である。この2点に着目した

素子設計を行うことで、PR ポリマーにおける PR 表面波を実現することができる。

6. 3 表面波発生実験

6. 3. 1 PR 表面波発生のためのセル型 PR 試料

セル型PRポリマーの材料系には、第5章で用いたPVK⁵⁾:PDCST¹⁶⁾:BisCzPro¹⁸⁾:C₆₀の複合材料を用いた^[13, 14]。前章で扱ったように、この試料では、He-Neレーザーの波長633 nm に対して効率的なファニング光発生が観察されている。一方、PR表面波確認実験では比較的長い距離の光伝搬を観察するために、C₆₀の比率を従来^[15]の1/10として吸収による光学損失を減少させた。感光剤であるC₆₀の量を減じることは、PR効果の低下につながるが、効率的なファニング光発生を観察できた。He-Neレーザーを用いた透過率測定からセル型試料での光学損失は 1.2 cm^{-1} と見積もられた。

Fig. 6. 3. 1 に作製した PR 素子の構成と実際の試料を示す。

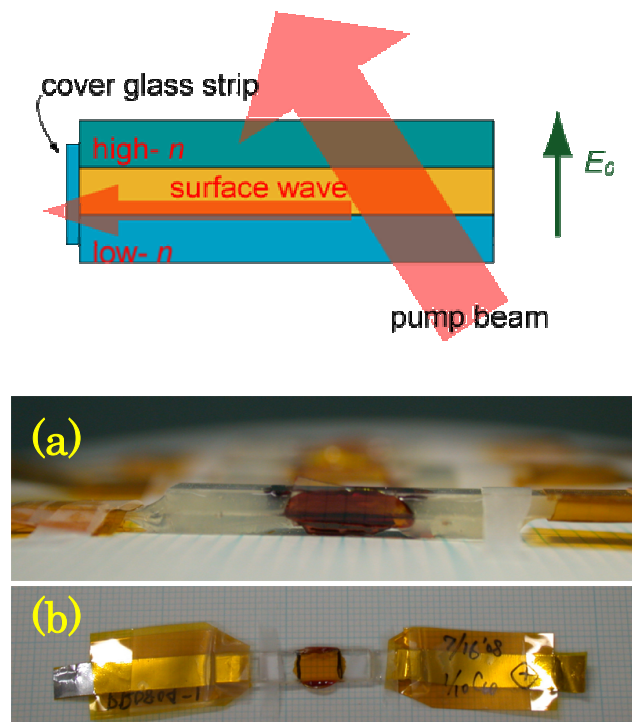


Fig. 6. 3. 1. A cell type PR sample for PR surface-wave generation.
(a) front view and (b) top view.

セル型の試料は、第3章で示した方法で作製した。PR表面波発生に用いた試料での特徴的な点を以下に記す。試料端面からの出射パターンを観察するため、ITO²⁰⁾ ガラス基板

は幅 5 mm の短冊形とし、基板間をPRポリマーで満たした。熱融着後のポリマー層の端は粗面となり、出射パターンを観察は困難となるため、PRポリマー層の出射端面には微小なカバーガラスの破片を付し出力窓を設けた。試料での効率的なPR表面波発生を実現するため、上下基板に異なるITOガラスを用いた。ポリマー屈折率($n=1.70$)に比べて低屈折率ITOガラス($n_{\text{low}}=1.47$)を下基板として用いて全反射を起こす臨界角を約 60° まで拡大した。一方、ポリマー屈折率に近いガラス($n_{\text{high}}=1.71$)を上基板に用いることで、ポリマー-上基板界面での反射成分を低減し、ポンプ光のポリマー内への再注入(再ポンピング)を抑制した。再ポンピング効果による意図しない屈折率格子の形成を防ぐためである。また、実験に際しては、試料上面に屈折液($n_D=1.63$)を滴下し、空気-上基板界面における反射率も低減している。Fig. 6. 3. 1 (a) は正面からの図であり、カバーガラス越しに整ったポリマー端面が見える。また、Fig. 6. 3. 1 (b) は、上面からの図であり、基板端面までがポリマーで満たされていることが分かる。試料両端に着いているポリイミド製のフィルムは、ITO基板にアルミ箔電極を取り付けたものである。以上の素子設計により作製された試料に対して、PR表面波発生の観察実験を行った。

6. 3. 2 PR 表面波測定系

PR 表面波観察のための実験系を Fig. 6. 3. 2 に示す。

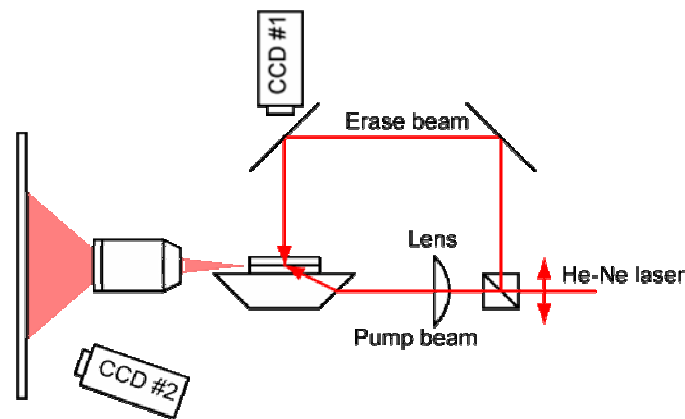


Fig. 6. 3. 2. An experimental setup for observation of a PR surface wave.

作製した試料はプリズムと共に上下方向へ移動可能な1軸ステージに固定した。プリズムの屈折率を下基板と同一にして、ポンプ光入射時の下基板-プリズム界面におけるフレネル損を低減した。ファニング光を効率的に発生させるために p 偏光とした He-Ne レーザーを、プリズムビームスプリッターでポンプ光と消去光の2つに分離し、試料の下部に配したプリズムから、レンズを通してポンプ光を試料へ入射した。このとき、ポリマー内での屈折角は 54° であった。一方、一様な強度分布を持つ消去光は試料の上面から入射した。消去光は測定後の残留屈折率格子を取り除くために必要となる。

対物レンズ($\times 20$, N.A. = 0.35)を用いて、ポリマー内で発生するPR表面波の端面で

の光強度分布をスクリーンへ投影し、線形ガンマ補正可能なCCD#2によりビデオ撮影を行った。プリズムを利用する以外は、過去のPR表面波発生を観察した測定系^[1, 2, 4-6]とほぼ同等である。さらに、ポンプ位置を決定するためのCCD#1を設置した。ポンプ成分の迷光を避けるためスクリーンは試料から約70cm離して設置した。He-Neレーザーの光路をフラッシュライトで照明して得られるポリマー端面の近視野像から、スクリーン上でのポリマー一層の位置を決定した。測定に先立ち、外部印加電界 $E_0 = 0$ で迷光が存在しないこと、 $E_0 \neq 0$ のとき試料端面から伝搬光が現れることを確認した。

試料における座標軸とポンプ光の関係を Fig. 6. 3. 3 に示す。

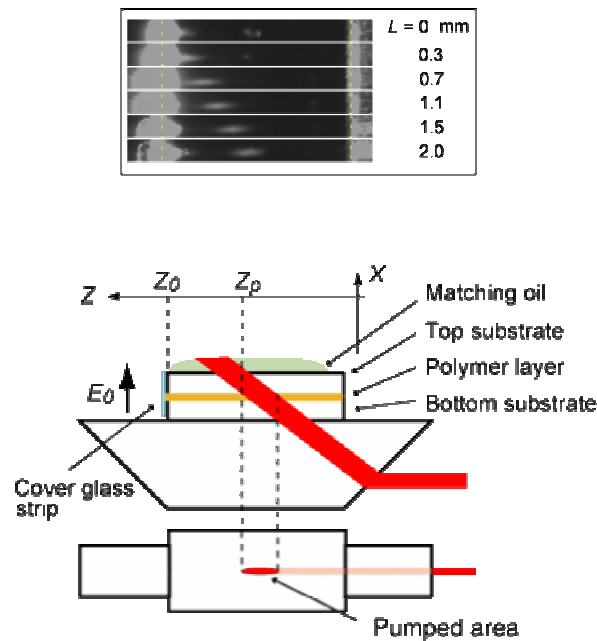


Fig. 6. 3. 3. A photograph taken by the CCD #1 camera for measurement of the propagation length

L and side and top views of the sample cell.

The pumped area was 0.7 mm in width and 2 mm in length.

5. 5. 3節における散乱光が得る結合強度についての考察によると、試料に対し $+x$ 方向へ外部電界 E_0 を印加した時、ファニング光は大きな結合強度を伴って基板に沿って $+z$ 方向に発生する^[14]。ポンプ領域を出たファニング光は、自身から発生する散乱光と結合を繰り返しながらポリマー層を伝搬し、試料端面に到達する。本実験では、ポンプ領域から形成されるPR表面波の空間的な強度分布を知るために、以下の方法を用い、PR表面波の伝搬長 L での光強度分布を観察する。

ポンプ領域の左エッジを z_p 、試料端面を z_0 とすると、PR表面波の伝搬長 L は $L = z_0 - z_p$ で与えられ、 z_p から L 伝搬した場所での光強度分布をポリマー端面に再現できる。実験ではプリズムの上下によって L を変え、ポンプ位置を CCD#1 により確認して伝搬長を決定した。用いた試料の最大伝搬長 L_{\max} は 2.0 mm であり、伝搬長 $L = 0, 0.3,$

0.7、1.1、1.5、2.0 mm の位置での光強度分布を調べた。

CCD#2 での撮影に必要な伝搬光強度が得られる外部電界 $E_0 = 45 \text{ V}/\mu\text{m}$ を印加し、出射端面での PR 表面波の観察を行った。この外部電界は印加したまま、撮影開始 10 sec 後にポンプ光を入射して 80 sec 間の記録後、消去光を照射してファニング光発生により生じた屈折率格子を消すという手順を各伝搬長に対して繰り返した。

6. 4 結果と考察

6. 4. 1 PR 表面波発生

$L=0$ 、0.7、1.5 mm における近視野像を Fig. 6. 4. 1 に示す。

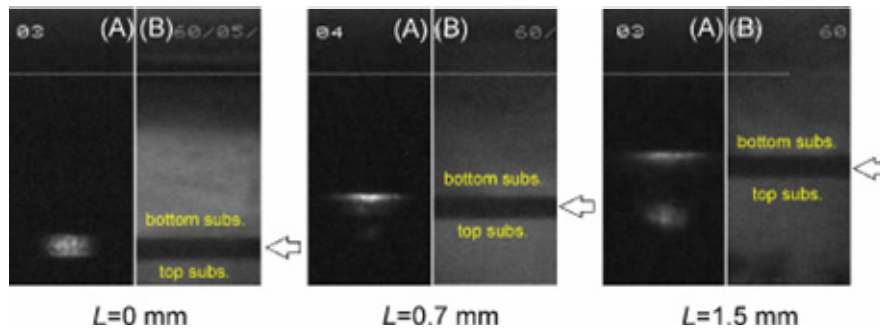


Fig. 6. 4. 1. Near-field patterns of the light emission from the polymer edge.

The photographs were taken at 80 second after pumping (A) and without pumping (B).

The arrow indicates the position of the polymer layer.

図の (A) はポンプ光入射 50 sec 後の強度分布であり、(B) はフラッシュライトでポリマー端面を照明した像である。図中 (B) の矢印で示される部分はポリマー層であり、その上部は下基板、下部は上基板である。ステージの移動により伝搬長を変化させると画像内でのポリマーの位置は移動するので、各伝搬長ごとにポリマー位置を確認した。

図中 $L=0.7$ 、1.5 mm の結果から、光強度が下基板境界付近に強度を集中する様子が観察された。閉じ込め効果は図の上下方向に生じ、光閉じ込めの様子を過去に紹介した文献 [12, 16] と一致する結果となった。 $L=0.3 \text{ mm}$ にすると初めて、初期の $\sim 5 \text{ sec}$ の間にポリマー層の全域で一様であった強度分布がある時間経過後、下基板付近へ集中される様子を観察した。 $L=0.7$ 、1.5 mm に対する光集中部分の比較から、閉じ込め領域の幅は伝搬長に依存しないことがわかった。より定量的な取り扱いをするために、撮影した動画像を解析し、強度分布の数値化を行った。

$L=0$ 、0.7、1.1 mm に対する強度分布の 3~70 sec の間の時間変化をプロットしたのが Fig. 6. 4. 2 である。横軸の数字は CCD の画素数で画素間隔は $3 \mu\text{m}$ である。

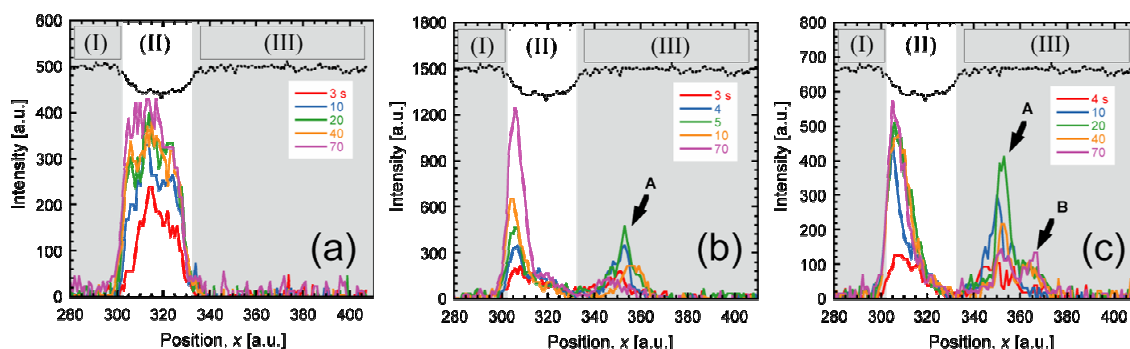


Fig. 6.4.2. Temporal changes of intensity profiles of amplified scattered waves for (a) $L = 0$ mm, (b) $L = 0.7$ mm, and (c) $L = 1.1$ mm.

The dotted lines show the intensity profiles of the end-surface images. Regions of (I), (II) and (III) correspond to the bottom substrate, polymer layer and top substrate, respectively. Image resolution through CCD #2 was $3 \mu\text{m}/\text{pixel}$.

図において、領域 (I) は下基板、領域 (II) はポリマー層、領域 (III) は上基板を示しており、フラッシュライト照射時の画像を解析して決定した。横軸は CCD の画素に対応する。

(b) および (c) は典型的な PR 表面波形成の結果である。この図から、ポンプ光入射直後はポリマー層内に一様に広がっていた光強度分布が、領域 (I) の近傍に急峻なピークを持つ形状へと徐々に変化する [1, 2]。ピーク強度は時間と共に増大し、ポンプ開始後約 70 sec で安定した。伝搬長 $L \geq 0.3$ mm の各伝搬長では、下基板境界に対する強度ピークの相対位置はほぼ同じ ($x \sim 305$) であった。一方、(a) に示すように、 $L = 0$ mm では光強度分布は変化せず、強度のみが増大した。

$L \geq 0.3$ mm の上基板内に着目してみると、ポンプ光入射直後から時間と共に増加し、後に減少に転じるピーク A が存在した。さらに、時間と共に増大し、安定する別のピーク B が存在した。閉じ込め効果が不十分な PR 表面波ではリーキー伝搬が生じ、周期的な強度分布を伴った放射光が付随する。周期性は自己湾曲効果の曲率に応じて境界から反射される成分で、この現象は無機結晶において実験的、理論的に解析されている [17]。この放射成分がさらに湾曲することで PR 表面波へと変化していく。測定で現れた 2 つのピークは基板による反射光に相当し、湾曲効果によりファニング光が下基板に到達したことを示している。(b) および (c) において、時間とともにピーク A の強度が減少したことは放射成分への湾曲効果が増強されたことを意味し、 $L \geq 0.3$ mm の領域で PR 表面波が形成されたことを示している。一方、ピーク B の変化は反射成分の不十分な湾曲を示しており、定常状態においても減少しないことから、 $L \geq 1.1$ mm では PR 表面波がリーキー伝搬 [17] であることを示している。リーキー表面波における伝搬損失の詳細については後に示す。

各伝搬長 L における強度集中領域の時間的な変化を考察するために、強度分布の幅

(FWHM) を算出した。強度分布の幅の経時変化を Fig. 6. 4. 3 に示す。

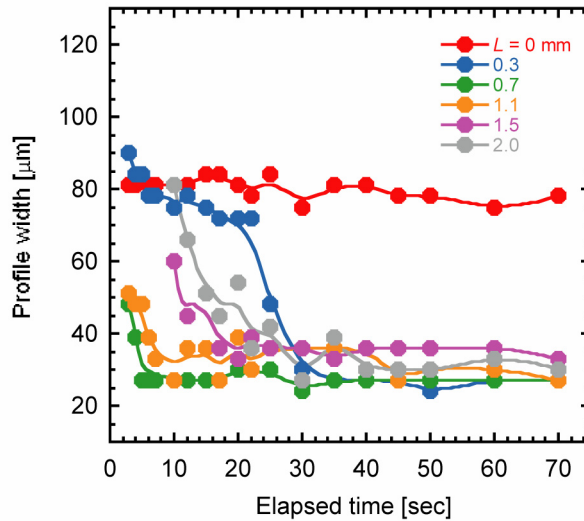


Fig. 6. 4. 3. Temporal change of the peak width (FWHM) of the intensity profile in the polymer.

$L=0\text{ mm}$ では、経過時間に対して強度分布の幅の変化は認められないが、 $L\geq 0.3\text{ mm}$ では、時間とともに狭くなり 70 sec 後の定常状態では、全ての伝搬長でその幅は約 $30\text{ }\mu\text{m}$ になった。この結果は、定常状態では PR 表面波が形成され 2.0 mm にわたって $30\text{ }\mu\text{m}$ の領域に強度が集中して伝搬していることを示している。また、最終的な幅に到達するのは、 $L=0.7\text{ mm}$ が最も早く、 $L=1.1$ 、 1.5 、 1.7 、 0.3 mm の順で続いている。ポンプ光照射後 10~20 sec の間、 $L=0.7\text{ mm}$ の強度分布幅が約 $30\text{ }\mu\text{m}$ であるのに対し、より長い伝搬長では同時刻における強度分布の幅は広がっている。この実験事実から、次のことがわかる。

ポンプ領域 ($z=z_p$) で発生したファニング光が、湾曲効果により z_p から 0.7 mm の場所にはじめに到達する。そこから生じる反射や散乱成分は、ポリマー内に再度放射され、結果として同時刻においては伝搬距離 L が長いほど強度分布の幅は広くなる。一方、PR ポリマー内では、TBC過程によるエネルギー移動が生じ、放射成分は時間とともに屈折率格子を形成し光結合を繰り返すことで最終的に $30\text{ }\mu\text{m}$ の領域に集中する。強度が集中するまでに時間を要するのは、格子を形成する反射や散乱成分の強度が弱いためである。一方、伝搬長 $L=0.7\text{ mm}$ での強度分布の幅は、最も速く $30\text{ }\mu\text{m}$ に達し、時間経過とともに形状の変化が生じない。PR表面波はこの点から成長を始めることになるが、PR表面波発生には開始点 (成長点) が存在 [7, 17] することが報告されており、この結果からも、PR表面波が形成されたことが示されたと言える。

Fig. 6. 4. 4 に CCD#1 で撮影した PR 表面波形成の様子を示す。(a) は定常状態に至ったときの PR 表面波の様子を示し、(b) はポンプ開始直後の様子を示している。時間の経過

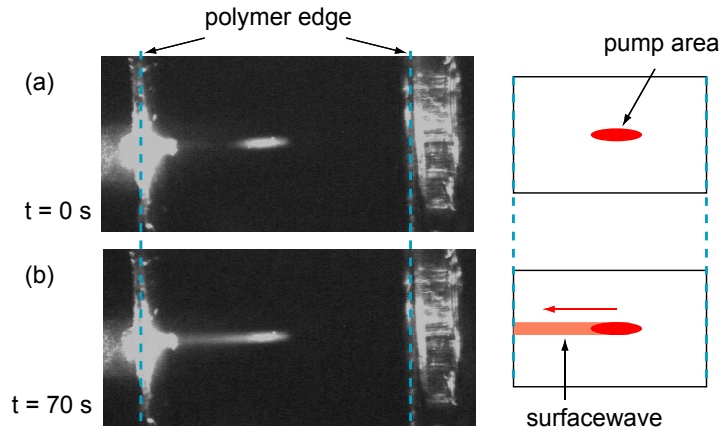


Fig. 6. 4. 4. A streak line of a PR surface wave after pumping for (a) 0 sec and (b) 70 sec.

とともに PR 表面波が成長し、ポンプ領域から試料端面に向かってストリークが伸びていく様子が観察された。

6. 4. 2 伝搬損失と高効率化

形成された PR 表面波の伝搬特性について考察する。境界近傍に光を効率的に閉じ込めて伝搬する PR 表面波の損失を評価することおよび損失の低減を図ることは素子応用上必要となる。そこで、各伝搬長でのポンプ開始 70 sec 後に得られたポリマー領域での強度分布から PR 表面波のパワーを見積もった。

ポリマー内での PR 表面波パワーの伝搬距離への依存性を Fig. 6. 4. 5 に示す。

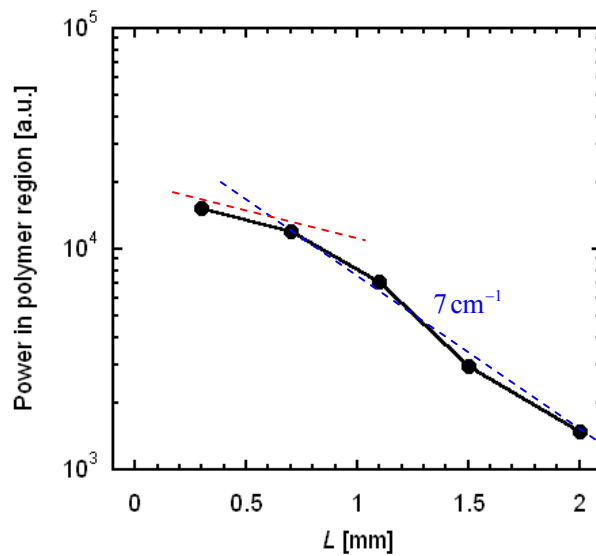


Fig. 6. 4. 5. Power of a PR surface wave inside the polymer as a function of propagation length after pumping for 70 sec.

図からポリマー内のパワーは、伝搬長が増加するに従い減少することが分かる。減少の程度に注目すると、伝搬長 $L \geq 0.7 \text{ mm}$ の領域では PR 表面波のパワーは減少の割合を増し、グラフの傾きから計算される伝搬損失は 7 cm^{-1} と算出された。これはポリマーの吸収係数 1.2 cm^{-1} に比べて大きい。一方、 $L = 0.3 \text{ mm}$ から 0.7 mm での損失は比較的小さい。Fig. 6. 4. 2 (c) の考察により、 $L \geq 1.1 \text{ mm}$ ではリーキー伝搬による損失が生じていることが示された。Fig. 6. 4. 5 の $L \geq 0.7 \text{ mm}$ での損失の増加は、リーキー伝搬の傾向と一致する。一方、Fig. 6. 4. 2 (b) および Fig. 6. 4. 2 (c) に現れるピーク A の振る舞いから、湾曲効果を増強することでリーキー伝搬を改善できることが示されている。

PRポリマーにおいては、湾曲効果を増強することはファニング光の強度を増強することである。その 1 つ手法は、ポンプ光パワーを増大する、つまり、ファニング光の種となる散乱光を増やすことである [18]。ポンプ光パワーの増大による損失低減を確認するために、ポンプ光パワーとして、70、140、280、560 μW を用い、出射される PR 表面波のパワーを評価した。

$L = 2.0 \text{ mm}$ におけるポリマー内での PR 表面波パワーのポンプ光パワーへの依存性を Fig. 6. 4. 6 に示す。また、各ポンプ光パワーに対する試料端面での強度分布を規格化して挿入図に示す。

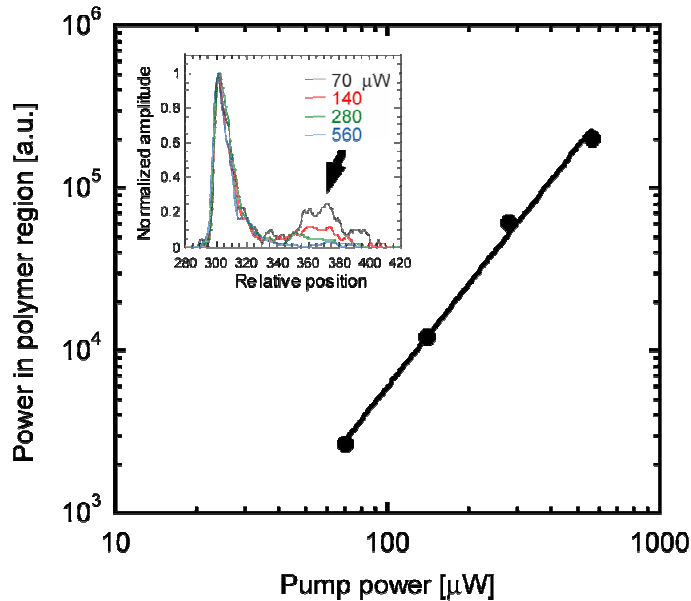


Fig. 6. 4. 6. Pump power dependence of the power inside the polymer for $L = 2.0 \text{ mm}$.
The inset shows the intensity profiles in the polymer and the top substrate regions.

図の横軸をポンプ光パワーとし、両対数スケールでプロットしている。また、挿入図中の矢印はピーク B を示す。図から、ポンプ光パワーの増加に対して PR 表面波パワーは非線形に増大し、ポンプ光の増加と共に伝搬に伴う損失が低減されていることが分かる。

さらに、挿入図から、ポンプ光パワーの増大と共に上基板内に存在したピーク B は減少し、ポンプ光パワー $560 \mu\text{W}$ では、不十分な弯曲による反射光が消滅した。これはポンプ光パワーを増大させることで、リーキー伝搬に伴う損失が低減され、伝搬効率を改善できたことを示している。この結果は、PR ポリマーにおける PR 表面波の発生がファニング光に基づく弯曲効果を利用したものであり、ポンプ光パワーを増大させファニング光の強度を増大させることで伝搬損失を低減できることを示している。

一方で、挿入図より、ファニング光の増大によるプロファイルの変化は認められなかった。これは、第5章のファニング光の空間特性から考察することができる。PR 表面波では、自己弯曲効果におけるビームの曲がりの程度、すなわち弯曲効果の曲率が閉じ込め領域の幅を決定する。ファニング光を利用した弯曲効果では、ファニング光の発生方向が曲率を決定することとなる。5.5.2節においてファニング光の発生方向には強い電界依存性が存在することを示した。外部電界を高電界にすることで、入射光に対するファニングの発生方向は大きくなることが示されている。すなわち、PR 表面波に適用した場合、より小さな曲率でファニング光が基板に到達し、より狭い領域で成長してゆくことが予想される。応用上重要となる閉じ込め領域の幅の制御法に関する知見を得ることは、PR 表面波素子の今後の課題となる。

6.5 まとめ

PR ポリマーフィルムを用いて初めて、ファニング光の PR 表面波を観測した。第5章で得られたファニング光発生に関する基礎的知見を基にして、PR 素子の設計を行い、PR 表面波の観察に成功し、その成長の時間的経過を考察した。

本章をまとめると以下ようになる。

- (1) PR 表面波の時間的な形成過程を詳細に解析した結果、PR 表面波には形成開始点が存在し、約 2mm にわたって $30 \mu\text{m}$ の幅の中に閉じ込められながら伝搬することがわかった。
- (2) 伝搬損失を見積もった結果、PR 表面波はリーキー伝搬しており、自己弯曲効果を増大させることにより損失を低減できることがわかった。
- (3) ファニングを利用して PR 表面波を制御するには、ファニング光の強度のみならず、その発生方向を制御することが必要であることがわかった。

以上、ファニング現象を有効に利用した応用素子である PR 表面波発生についての知見を得ることができた。PR 表面波の自己形成と PR ポリマーの柔軟な形態での利用性を組み合わせることで、フレキシブルデバイスでの自己形成光回路への応用が可能となる。本章の成果はこのようなソフトオプティクス分野の発展に資するものと期待している。一方、PR 表面波の閉じ込め領域の制御には至っていない。閉じ込め領域を制御することは、光イ

ンターコネクション等への応用上必要であり、PR 表面波の今後の課題となる。

参考文献

- [1] M. C-Golomb, *Opt. Lett.*, **20** (1995) 2075.
- [2] A. A. Kamshilin, E. Raita, V. V. Prokofiev, and T. Jaaskelainen, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 3242.
- [3] G. S. Garcia Quirino, J. J. Sanchez-Mondragon, and S. Stepanov, *Phys. Rev. A*, **51** (1995) 1571.
- [4] E. Raita, A. A. Kamshilin, and T. Jaaskelainen, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15** (1998) 2023.
- [5] I. I. Smolyaninov, C. H. Lee, and C.C. Davis, *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 2429.
- [6] T. H. Zhang, J. Yang, H. Z. Kang, L. Feng, J. J. Xu, C. P. Zhang, X. K. Ren, B. H. Wang, Y. Z. Lu, F. Jia, and W. W. Shao, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 153402-1.
- [7] V. Aleshkevich, V. Vysloukh, and Y. Kartashov, *Opt. Quantum Electron.*, **33** (2001) 1205.
- [8] K. Meerholz, R. Bittner, and Y. D. Nardin, *Opt. Commun.*, **150** (1998) 205.
- [9] O. V. Lyubomudrov and V. V. Shkunov, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11** (1994) 1403.
- [10] A. Brignon, S. Breugnot, and J. P. Huignard, *J. Opt. Soc. Am. B*, **20** (1995) 1689.
- [11] P. Xie, J-H. Dai, P-Ye. Wang, and H-J. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 1891.
- [12] A. A. Kamshilin, E. Raita, and A. V. Khomenko, *J. Opt. Soc. Am. B*, **13** (1996) 2536.
- [13] A. G-Jepsen, C. L. Thompson, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15** (1998) 901.
- [14] T. Sassa, T. Muto, T. Wada, Y. Takeda, T. Fujihara, and S. Umegaki, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 84103.
- [15] T. Sassa, T. Muto, and T. Wada, *J. Opt. Soc. Am.*, B, **21** (2004) 1255.
- [16] A. A. Kamshilin, E. Raita, and T. Jaaskelainen, *Rev.*, **3** (1994) 443.
- [17] A. V. Khomenko, E. Nippolainen, A. A. Kamshilin, A. Z. Segundo, and T. Jaaskelainen, *Opt. Commun.*, **150** (1998) 175.
- [18] L. Solymar, D. J. Webb, and A. Grunnet-Jepsen, *The Physics and Applications of Photorefractive Materials* (Oxford, New York, 1996), Chap. 10, pp. 320-322.

第7章 総括

7. 1 はじめに

フォトリフラクティブ (PR) ポリマーの新しい評価法を提案し、その有効性を実証した。実用化に向けてPRポリマーの材料探索および評価が必要不可欠となるが、評価法の簡便性と波長に対する一括情報を得られる特徴は有用なツールとなるはずである。素子応用の観点からは、ポリマーに特有の電界制御性や易加工性を活かした新たな光制御法の可能性を見出し、PRポリマー内で生じる光波結合とその電界制御性を利用した光波制御素子の基礎的知見を得た。PRポリマーの複屈折性を利用したポンププローブ光波制御方式は、光第2高調波発生 (SHG) に限らず他波長の光への適用も期待され、無機材料での光波制御への応用も期待できる。また、PRポリマーにおける初めてのファニング光伝搬解析では、発生方向とその広がり電界制御が可能であること、PRポリマーに特有の制御性があることを明らかにした。この知見は、ファニング光を利用した光路切り替えやビーム・ステアリングへの展開が期待できる。PRポリマーにおける表面波発生を初めて観測したが、光強度集中を利用したポリマー層内への導波路形成などへ展開される可能性があり、ポリマーの柔軟性を活かしたフィルムのような柔らかい材料への光回路形成へ発展させ得る。これらの成果は実用化レベルで利用可能となりつつあるPRポリマーの応用用途の拡大に貢献するものと期待する。

以下、本研究で得られた成果をまとめ、総括とする。

7. 2 本研究で得られた成果

第1章では、フォトリフラクティブ効果とその付随効果であるファニングについて、歴史的背景および現状を紹介するとともに本研究の意義を述べた。第2章では、フォトリフラクティブ効果の基礎原理を説明した。第3章以降が著者の研究内容である。以下にその成果を再掲する。

第3章では、低ガラス転移温度 PR ポリマーの屈折率変化に寄与する2つの効果を分離して測定することを目的として、新たに簡便な評価法を提案し、その有効性を実証した。

- (1) 低ガラス転移温度 PR ポリマーにおいて EO および BR 効果の2準位モデルを導入することによって、低周波数 (LF) 限界における光変調測定による両効果の波長分散を分離して記述できることを明らかにした。干渉法においては、従来、LF 限界および高

周波数 (HF) 限界での測定を行わなければ分離は不可能であった。

- (2) 提案した方法は、従来法において HF 限界周波数を決定できないような材料に対しても有効であることを実験的に明らかにした。
- (3) MZ 干渉測定において、提案法により決定された両効果の寄与比は TBC 測定の結果と一致した。
- (4) MZ 干渉計による特定波長域での測定のみで他の波長域での BR 効果と EO 効果の評価が可能であることを初めて示した。

第4章では、1つ目の応用例として、ポンププローブ型非導波路構造構築による SHG 効率向上を提案・実証した。

- (1) 非導波路構造の構築を確認した。
- (2) 2波長メーカーフリンジ法を適用し、増大率を評価した。
- (3) SHG 効率増大のポンプ光強度および外部電界に依存性から PR 効果に起因した分子の再配向による非導波路構造構築であること実証した。
- (4) コプラナー型電極配置での効率的な閉じ込めはポンプ光のビームと電極の位置関係に依存することを明らかにした。
- (5) 無機 $\text{Fe}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ 結晶における小さなSHG増大率から、無機PR結晶によるSHG増大には一様な屈折率分布をもつ非導波路構造構築の必要性を明らかにした。

第5章では、高効率2光波結合 (TBC) における結合強度の最適化とファニング光特性の解析を行った。

- (1) プリズムを用いた PR ポリマー素子において、入射光の配置によりファニング光強度の度合いが異なることがわかった。
- (2) ファニング光発生に伴う2光波結合強度の低下は、シグナル光からファニング光が発生することに起因する。
- (3) ファニング光の発生にはポリマー膜厚が大きく寄与することを実験的に確認し、膜厚を最適化することで、最適な2光波結合を実現できることを示した。
- (4) TBC において、ファニング光による光強度低下は材料吸収と同様に扱えることを示し、結合方程式において吸収係数として導入してファニング光を伴う TBC 特性を評価できることを示した。
- (5) シグナル光から発生するファニング光の発生方向の違いに着目し、任意の角度をもつ独立した散乱光間の TBC として数値的に計算することにより、ファニング光の伝搬解析が可能であることを示した。
- (6) ファニング光の発生方向が電界依存性を有するのは、主に結合係数に含まれる1次の電気光学 (EO) 係数が電界依存性を示すことに起因することを明らかにした。
- (7) 結合係数と相互作用長の積で与えられる結合強度に着目し、結合利得 $\Gamma - \alpha$ 、実効

相互作用長 L_{eff} の角度依存性を考慮して、入射光の配置の違いによるファニング光発生方向の違いを明らかにした。シグナル配置では結合利得の角度依存性、ポンプ配置では相互作用長の角度依存性が結合強度に大きく寄与していることを明らかにすると共に、ファニング光発生の抑制・増強の制御が可能であることを示した。

第6章では、PRポリマーにおいて表面波発生を初めて観測した。

- (1) PR表面波の時間的な形成過程を詳細に解析した結果、PR表面波には形成開始点が存在し、約 2 mm にわたって 30 μm の幅の中に閉じ込められながら伝搬することがわかった。
- (2) 伝搬損失を見積もった結果、PR表面波はリーキー伝搬しており、自己湾曲効果を増大させることにより損失を低減できることがわかった。
- (3) ファニングを利用してPR表面波を制御するには、ファニング光の強度のみならず、その発生方向を制御することが必要であることがわかった。

また、本研究では扱わなかったが、PR効果を利用する際のもう1つの課題は光に対する応答速度である^[1-3]。1 W/cm²の光強度で結合係数 10 cm⁻¹ 相当の屈折率変化を起こすためには、無機PR結晶のBaTiO₃やSBNでは \sim ms、大きなキャリア移動度を有する半導体量子井戸構造を利用しても数 10 μs と他の非線形過程に比べて速くはない。

一般に、応答速度は関与する光波の強度に逆比例する。上記の強度レベルの光波制御に必要な不可欠である十分な屈折率変化をもったPR格子形成には多量の電荷キャリアの励起と輸送が必要となるからである。PRポリマーに対してもこの原理は適用され、一般的な高速応答材料でも数 10 ms オーダーである^[4]。導入分子の設計等による機能調整可能なPRポリマーでは、配向速度やキャリア移動、トラップ効率を制御することで高速化が可能である^[4]。実用レベルの目標値としてサブ ms での安定動作が期待されている。PR材料に期待される応用素子の1つに実時間ホログラフィックディスプレイがあるが、通常ディスプレイのビデオレートを考慮すると十分に使用可能な動作速度であり、PRポリマーが活躍する1分野になるはずである。

7. 3 将来の展望

応用分野の拡大が期待されるPRポリマーは、画像処理や視覚情報形成への有力な材料と考えられる。最近、書き換え可能な大面積ホログラフィックディスプレイが開発され、また、縮退4光波結合を利用したイメージクロスコネクタの開発等より具体性を持った素子が提案され実証されてきている。さらに、実用化の面では、大手企業による大面積PRポリマーシートの開発や、使用波長の広帯域化、安定動作化等の研究が続けられている。

また、2009年度より、国家プロジェクトである科学技術振興機構の戦略的イノベーション創出事業の1テーマとして「高速応答性有機フォトリフラクティブポリマーの創製と先進情報通信技術の開発」が採択され（1章[52]参照）、PRポリマーを用いたホログラフィックディスプレイ、生体認証などの新しい技術を開発することが期待されている。

PRポリマーを取り巻く研究分野とそれを利用した新規オプティクス創生は、今後も発展を続ける情報社会において、重要な役割を果たすであろう。

本研究では、PRポリマーを用いた光波制御に関する基礎的な研究を行い、材料評価法や応用デバイスの提案を行い、PRポリマーの利用方法についての知見を得てきた。今後も持続し、発展を続けるであろうこの分野において、大きな屈折率変化を誘起する低ガラス転移温度材料の評価は材料探索にとって有力なツールとなり、本研究で得られたファニングや閉じ込め効果に関する知見は、新たな応用素子開発にとって有用であると確信している。

参考文献

- [1] A. M. Glass, *Opt. Eng.*, **17** (1978) 470.
- [2] N. V. Kukhtarev, V. M. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, and V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics*, **22** (1979) 961.
- [3] P. Yeh, *Appl. Opt.*, **26** (1987) 470.
- [4] G. B. Jung, K. Honda, T. Mutai, O. Matoba, S. Ashihara, T. Shimura, K. Araki, and K. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 2699.

謝辞

本研究をまとめるにあたり、多大なるご助力を頂きました梅垣真祐教授に心より深く感謝いたします。多くのディスカッションの中で、事象を捉える分析力の大切さ、そして新しいことを理解したときの喜びを教えていただきました。また、物事を見極める真摯な姿勢から、常に振り返ることを忘れず、1歩ずつ進むことの大切さを教えていただきました。

本論文の審査にあたり、貴重な時間を提供していただき、また多くの助言をいただきました、慶應義塾大学理工学部、神成文彦教授、斎木敏治教授、佐々田博之教授、そして東京大学生産技術研究所の志村努教授に心より感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、実験から論文のまとめに至るまで総合的にご指導いただいた理化学研究所超分子科学研究室の佐々高史先任研究員に心より感謝いたします。本研究のテーマであるフォトリフラクティブ効果に接する機会を与えてくださいました。さらに、研究に対する考え方、緻密な設計技術、実験技術など全てにおいて範となりました。

理化学研究所超分子科学研究室の川本益揮研究員に感謝いたします。可塑剤の合成から非線形色素の分子設計相談など、化学合成の立場からご教授いただきました。また、有機非線形色素を依頼合成していただいた、東京工業大学資源化学研究所の間宮純一助教に感謝いたします。

本論文で触れることはできませんでしたが、モノリシック有機半導体における輸送特性のレーザー描画で共同研究をさせていただいた、理化学研究所超分子科学研究室青山哲也研究員および、**Jean-Charles Ribierre** 協力研究員に感謝いたします。多くの打ち合わせで、有意義な時間を共有させていただきました。

本論文の完成は、多くの友人の励ましのおかげであると確信しております。特に、理化学研究所にて共に時を過ごした、小西利史基礎特別研究員、堀江正樹基礎特別研究員、伊藤清太郎基礎特別研究員に心より感謝いたします。

最後に、常に理解を示して下さった父、母、そして弟、妹に心より感謝いたします。また、常に私を支えてくれた妻、紫に感謝いたします。

研究業績

定期刊行誌掲載論文（主論文に関連する原著論文）

- (1) T. Fujihara, M. Tokuue, T. Sassa, K. Ozawa, S. Umegaki, M. Yokoyama, T. Wada, and H. Sasabe, “Formation of an Anti-guide Structure in a Photorefractive Polymer by a Pump-light Beam”, *Nonlinear Opt.*, **25** (2000) 201.
- (2) T. Fujihara, M. Tokuue, S. Umegaki, T. Sassa, and M. Yokoyama, “Formation of an Anti-guide Structure and Observation of Enhanced SHG in Photorefractive Materials”, *Opt. Mater.*, **21** (2002) 51.
- (3) T. Sassa, T. Muto, T. Wada, Y. Takeda, T. Fujihara, and S. Umegaki, “Strongly electric-field-dependent spatial properties of fanning beam in polymeric medium”, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 84103-1.
- (4) T. Fujihara, T. Sassa, Y. Takeda, T. Muto, S. Umegaki, and T. Wada, “Optimization of Thickness of Polymeric Photorefractive Thin film for Large Two-beam Coupling Strength in Reflection Beam Arrangement”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** 7A (2007) 4160.
- (5) T. Fujihara, T. Sassa, T. Muto, S. Umegaki, and T. Wada, “Surface waves in photorefractive polymer films”, *Opt. Express*, **17** (2009) 14150.
- (6) T. Fujihara, T. Sassa, S. Kawada, J. Mamiya, T. Muto, and S. Umegaki, “Simplified procedure for interferometric determination of electric properties of Low- T_g photorefractive polymer”, *J. Appl. Phys.*, (accepted for publication)

定期刊行誌掲載論文（その他の論文）

- (1) T. Sassa, T. Fujihara, Y. Takeda, T. Muto, S. Umegaki, and T. Wada, “Photorefractive Two-Beam Coupling Device Using Polymeric Materials”, Special issue of *Nonlinear Opt.*, *Quantum Opt.*, **34** (2005) 147.
- (2) T. Wada, T. Fujihara, T. Muto, and J. Gu, “Development of Noncontact Thermal Rewritable System using Laser Light”, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20** (2007) 529.
- (3) J. C. Ribierre, T. Fujihara, S. Watanabe, M. Matsumoto, T. Muto, A. Nakao, and T. Aoyama, “Direct Laser Writing of Complementary Logic Gates and Lateral p-n Diodes in a Solution-Processible Monolithic Organic Semiconductor”, in Press, *Adv. Mater.*

国際会議発表

- (1) T. Fujihara, T. Sassa, K. Ozawa, S. Umegaki, M. Yokoyama, T. Wada, and H. Sasabe, “Formation of an Anti-Guide Structure in a Photorefractive Polymer by Pump-light Beam”, The 5th International Conf. on Organic Nonlinear Optics (ICONO'5), **B-5** (Davos, 03/2000).
- (2) T. Sassa, T. Fujihara, K. Ozawa, S. Umegaki, M. Yokoyama, T. Wada, and H. Sasabe, “Theory for Self-enhancement of Second-harmonic Generation in a Photorefractive Polymer Based on Formation of Anti-Guide Structure”, The 5th International Conf. on Organic Nonlinear Optics (ICONO'5), **B-13** (Davos, 03/2000).
- (3) S. Umegaki, T. Fujihara, and M. Kobayashi, “Organic Crystal Growth in Guided-wave Devices for Quadratic Nonlinear Optics”, The 1st Asian Conf. on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1), **F-D-10** (Sendai, 08/2000).
- (4) T. Fujihara, M. Tokue, S. Umegaki, T. Sassa, and M. Yokoyama, “Formation of an Anti-guide Structure and Observation of Enhanced SHG in Photorefractive Materials”, International Conf. on Photo-responsive Organics and Polymers. (ICPOP'01), **TuA9** (Cheju, 09/2001).
- (5) T. Iwamura, T. Aihara, T. Fujihara, S. Umegaki, R. Morita, and H. Ito, “Correlation between Second- and Third-Order Nonlinear-Optical Susceptibility Based on Electronic Polarization”, The 6th International Conf. on Organic Nonlinear Optics (ICONO'6), **PS-28** (Tucson, 12/2001).
- (6) T. Fujihara, T. Komikado, A. Inoue, and S. Umegaki, “Q-switching of a microchip Nd³⁺:YVO₄ laser using a piezoelectric bimorph-polymer and a polymeric multilayered-mirror”, Laser Science XIX, **TuU4** (Tucson, 08/2003).
- (7) T. Komikado, T. Fujihara, A. Inoue, T. Iwamura, and S. Umegaki, “Fabrication of a Multi-Layered Mirror by Spin-Coating of Polymers”, The 7th International Conf. on Organic Nonlinear Optics (ICONO'7/ICOPE2003) **OA-P-5** (Sorak National Park, 10/2003).
- (8) A. Inoue, T. Fujihara, T. Komikado, K. Kinoshita, T. Okada, T. Iwamura, and S. Umegaki, “A Bimorph-polymer Mirror for Q-switching of a Laser-diode-pumped Microchip Solid-state Laser”, The 7th International Conf. on Organic Nonlinear Optics (ICONO'7/ICOPE2003) **PD-P-1** (Sorak National Park, 10/2003).
- (9) T. Iwamura, T. Aihara, T. Fujihara, S. Umegaki, H. Adachi, K. Nagaoka, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, “Estimation of the Third-Order Nonlinear-Optical Susceptibility of a Single Crystal of Organic DAST”, The 7th International Conf. on Organic Nonlinear Optics (ICONO'7/ICOPE2003), (Sorak National Park, 11/2003).

-
- (10) T. Sassa, T. Fujihara, Y. Takeda, T. Muto, S. Umegaki, and T. Wada, “Photorefractive Two-Beam Coupling Device Using Polymeric Materials”, International Conf. on Organic Photonics and Electronics 2005 and 8th International Conf. on Organic Nonlinear Optics (ICOPE2005/ICONO’8), **P-31a** (Matsushima, 03/ 2005).
 - (11) T. Sassa, T. Muto, Y. Takeda, T. Fujihara, S. Umegaki, and T. Wada, “Emission characteristics of a fanning beam from a high gain photorefractive polymer”, SPIE Optics and Photonics 2005, Nanophotonics, Organic Holographic Materials and Applications III , (San Diego, 07/2005).
 - (12) T. Fujihara, T. Sassa, J. Mamiya, S. Umegaki, and T. Wada, “Application of photorefractive polymers for broad-band distributed Bragg reflectors”, The 5th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-5), (Jena, 10/2005).
 - (13) T. Fujihara, T. Sassa, J. Mamiya, S. Umegaki, and T. Wada, “Photorefractive polymeric DBR devices for WDM application”, International Symposium on Frontiers,” in Organic Photonics (ISFOP), (Sendai, March 1-2, 2006).
 - (14) T. Wada, T. Fujihara, T. Sassa, J. Mamiya, and S. Umegaki, “Tunable broad-band DBR using Photorefractive Polymers”, SPIE Optics and Photonics 2006, Nonlinear Optical Transmission and Multiphoton Processes in Organics IV **3U33** (San Diego, 08/2006).
 - (15) T. Wada, T. Fujihara, T. Muto, and J. Gu, “Development of Noncontact Thermal Rewritable System using Laser Light”, The International Symp. 2007 Materials & Processes for Advanced Microlithography and Nanotechnology on 24th Photopolymer Conf., (Chiba, 06/2007).

国内会議発表

- (1) 藤原 隆, 佐々高史, 小沢和敏, 梅垣真祐, “フォトリフラクティブポリマーにおける非導波路の形成”, 第 60 回応用物理学会学術講演会, **2a-D-4** (09/1999).
- (2) 徳植雅弘, 藤原 隆, 佐々高史, 梅垣真祐, 横山正明, 和田達夫, 雀部博之, “フォトリフラクティブポリマーにおけるアンチガイド構造構築の解明”, 第 61 回応用物理学会学術講演会 **7a-ZG-6** (09/2000).
- (3) 藤原 隆, 徳植雅弘, 佐々高史, 梅垣真祐, “フォトリフラクティブ材料における光形成非導波路構築”, 第 62 回応用物理学会学術講演会, **7a-ZG-6** (09/2001).
- (4) 徳植雅弘, 藤原 隆, 梅垣真祐, 佐々高史, “Fe ドープLiNbO₃中の非導波路構造による SHG 増大”, 第 49 回応用物理学関係連合講演会, **27a-S-4** (03/2002).

-
- (5) 相原達哉, 武田洋典, 徳植雅弘, 岩村 朋, 藤原 隆, 梅垣真祐, 佐々高史, “FeドーブLiNbO₃中の非導波路構造のZ掃引法による評価”, 第49回応用物理学関係連合講演会, **27a-S-3** (03/2002).
- (6) 小見門利行, 紀 香苗, 藤原 隆, 梅垣真祐, “ポリマー多層膜ミラーの設計”, 第49回応用物理学関係連合講演会, **29a-YQ-5** (03/2002).
- (7) 川波健太郎, 安川航司, 藤原 隆, 梅垣真祐, “有機DMNP結晶コア・ファイバーを用いたパラメトリック発生”, 第49回応用物理学関係連合講演会, **30p-ZS-8** (03/2002).
- (8) 岡田哲弥, 井上 梓, 萩原徹治, 藤原 隆, 梅垣真祐, 谷田貝豊彦: “バイモルフミラーによるNd³⁺:YVO₄レーザーのQスイッチングの可能性”, 第49回応用物理学関係連合講演会, **30p-ZS-9** (03/2002).
- (9) T. SASSA, T. FUJIHARA, S. UMEGAKI, M. YOKOYAMA, H. SASABE, T. WADA, “Enhancement of Optical Second-Harmonic Generation Due to Anti-Guide Structure Formation”, Sen'i Gakkai International Exchange Fund Symposium, 16th Symposium on Optical and Electrical Properties of Organic Materials, **2AS12** (Tokyo, 05/2002).
- (10) 佐々高史, 藤原 隆, 梅垣真祐, 横山正明, 雀部博之, 和田達夫, “フォトリフラクティブ媒質における光第2高調波増強”, 電子情報通信学会 OME研究会 (和光, 05/2002).
- (11) 藤原 隆, 小見門利行, 井上 梓, 木下一樹, 岩村朋, 梅垣真祐, “レーザー用ポリマー多層膜ミラーの評価”, 第50回応用物理学関係連合講演会, **27a-D-8** (神奈川大, 03/2003).
- (12) 小見門利行, 藤原 隆, 梅垣真祐, “有機ポリマーを用いた多層膜ミラーの作製”, 第50回応用物理学関係連合講演会, **27a-D-7** (神奈川大, 03/2003).
- (13) 井上 梓, 藤原 隆, 木下一樹, 小見門利行, 梅垣真祐, “多層膜ミラー付きバイモルフポリマーによるLD励起小型Nd³⁺:YVO₄レーザーのQスイッチ”, 第50回応用物理学関係連合講演会, **27a-W-11** (神奈川大, 03/2003).
- (14) 岩村 朋, 相原達也, 藤原 隆, 梅垣真祐, 長岡一聡, 安達宏昭, 吉村政志, 森 勇介, 佐々木孝友, “有機結晶DASTの3次非線形光学特性のZ掃引法による評価”, 第50回応用物理学関係連合講演会 **28p-D-8** (神奈川大, 03/2003).
- (15) 小見門利行, 藤原 隆, 井上 梓, 梅垣真祐, “スピコート法によるポリマー多層膜ミラーの作製”, 電子情報通信学会 OME研究会 (和光, 05/2003).
- (16) 藤原 隆, 小見門利行, 井上 梓, 梅垣真祐, “圧電バイモルフ・ポリマーによるマイクロチップ・レーザーのQスイッチ”, 電子情報通信学会 OME研究会 (和光, 05/2003).
- (17) 藤原 隆, 武田洋典, 佐々高史, 武藤豪志, 和田達夫, 梅垣真祐, “2光波混合のためのプリズムカプラー型素子の最適化に関する研究”, 電子情報通信学会 OME研究会 (和光, 05/2004).
- (18) 佐々高史, 武田洋典, 小林隆史, 藤原 隆, 武藤豪志, 梅垣真祐, 和田達夫, “高利得フォトリフラクティブポリマーにおけるファンニング光の伝播特性”, 秋季第 65 回応用物理

学会学術講演会, **3p-ZW-15** (仙台, 09/2004).

- (19) 佐々高史, 藤原 隆, 武田洋典, 武藤豪志, 梅垣真祐, 和田達夫, “フォトリフラクティブポリマーを用いた光素子の設計と応用”, 第 53 回高分子討論会 (札幌, 09/2004).
- (20) 佐々高史, 武藤豪志, 和田達夫, 藤原 隆, 武田洋典, 梅垣真祐, “フォトリフラクティブ材料における光変化の特徴と素子化”, (依頼講演), 日本化学会第 85 春季年会 (横浜, 03/2005).
- (21) 藤原 隆, 佐々高史, 間宮純一, 梅垣真祐, 和田達夫, “有機フォトリフラクティブ材料による DBR 素子の作製”, 春季第 52 回応用物理学関係連合講演会, **31a-YB-12** (さいたま, 03/2005).
- (22) 藤原 隆, 佐々高史, 間宮純一, 梅垣真祐, 和田達夫, “フォトリフラクティブポリマーを用いた通信帯バンドセレクターの検討”, 第 66 回応用物理学会学術講演会, **8p-V-1** (徳島, 09/2005).
- (23) 佐々高史, 藤原 隆, 和田達夫, “フォトリフラクティブポリマーによる光リミッター素子の検討”, 第 66 回応用物理学会学術講演会, **8p-V-2** (徳島, 09/2005).
- (24) 藤原 隆, 佐々高史, 間宮純一, 梅垣真祐, 和田達夫, “フォトリフラクティブポリマーによる通信帯波長光制御の検討”, 第 54 回高分子討論会, 2013 (山形, 09/2005).
- (25) 藤原 隆, 佐々高史, 間宮純一, 梅垣真祐, 和田達夫, “ポリマーフォトリフラクティブ効果を用いた広帯域バンドパスフィルターの検討”, OME研究会 (東京, 10/2005).
- (26) 佐々高史, 藤原 隆, 和田達夫, “フォトリフラクティブポリマーにおけるファニング光の効率的発生と応用”, 日本化学会 第 86 春季年会, **2A4-41** (船橋, 03/2006).
- (27) 佐々高史, 藤原 隆, 梅垣真祐, 和田達夫, “PR ポリマーにおけるプリズムカプラ励起によるファニング光の発生と伝搬”, 秋季第 67 回応用物理学会学術講演会, **31p-P-2** (草津, 08/2006).
- (28) 佐々高史, 藤原 隆, 梅垣真祐, 和田達夫, “フォトリフラクティブポリマーにおける散乱光増幅”, 第 55 回高分子学会討論会, **3U03** (富山, 09/2006).
- (29) 藤原 隆, 武藤豪志, 和田達夫, “半導体レーザーによる非接触光書き込みリライトシステムの開発”, (依頼講演), 日本化学会第 87 春季年会, (吹田, 03/2007).
- (30) 武藤豪志, 谷 杰, 藤原 隆, 和田達夫, “半導体レーザーを利用した非接触光書き込みシステム”, 平成 19 年度繊維学会年次大会「第 21 回オプティクスとエレクトロニクス有機材料に関するシンポジウム」, **2E13** (東京, 06/2007).
- (31) 藤原 隆, 佐々高史, 武藤豪志, 梅垣真祐, 和田達夫, “フォトリフラクティブポリマーにおける表面波発生”, 第 70 回応用物理学会学術講演会, **8aZN5** (富山大学, 09/2009).

その他

- (1) 佐々高史, 藤原 隆, 梅垣真祐, 横山正明, 雀部博之, 和田達夫, “フォトリフラクティブ媒質における光第 2 高調波増強”, 信学技報 **OME2002-19** (2002) 37.

- (2) 小見門利行, 藤原 隆, 井上 梓, 梅垣真祐, “スピコート法によるポリマー多層膜ミラーの作製”, 信学技報**OME2003-17**(2003) 5.
- (3) 藤原 隆, 小見門利行, 井上 梓, 梅垣真祐, “圧電バイモルフ・ポリマーによるマイクロチップ・レーザーのQスイッチ”, 信学技報**OME2003- 21** (2003) 29.
- (4) 藤原 隆, 武田洋典, 佐々高史, 武藤豪志, 和田達夫, 梅垣真祐, “2光波混合のためのブリズムカプラー型素子の最適化に関する研究”, 信学技報, **OME2004-21** (2004) 35.
- (5) 小見門利行, 井上 梓, 増田康一, 藤原 隆, 梅垣真祐, “非真空蒸着による高反射膜作製”, **O plus E, 26** (2004) 171.