

UDC : 666.225

2. 光制御とニューガラス Photonics Glasses

杉本直樹*
Naoki Sugimoto

光学的機能を有するガラスは、2015年のニューガラス市場の半分を占めると予測されている。本項では、ガラスの光学的特性の中で最も基本的な特性である、屈折率を制御したニューガラスについて紹介する。まず、石英ガラス中にフッ素をドーピングすることによって、膨張係数を保持したまま屈折率の温度変化が小さくなり、その結果、光路長の温度変化が純石英ガラスに比べて小さくすることが可能になり、環境の温度変化に対してシビアな要求がある光デバイスに好適であることを示した。また、半導体製造プロセスにおける液浸露光レンズ用に要求されている高屈折率材料として、Laドーピング石英ガラスが有望であることを示した。一方、デジタルカメラ等のコンパクト化に寄与する高屈折率・低分散な光学ガラスを得るためには、ガラス構造中での充填因子を高めることができるLaイオンが好適であることを示した。最後に、屈折率が2.2を超えるビスマス系ガラスを用いて、次世代光ネットワークで必要となる高い非線形特性を有するファイバーが得られることを紹介した。

Glass products which have optical functions will be prospected to have a half share in the new glass market. In this paper, several examples of new glasses for photonics applications concerning the refractive index controll, which is the most fundamental optical property, are introduced. First, silica glass containing fluorine is introduced to show less temperature dependence of optical path length change, and this characteristics is preffer for advnced photonic devices whose requirement for environmental temperature change is extreamlly severe. Second, La-doped silica glass is introduced to exhibit higher refractive index compared to pure silica glass. This high index characteristics is required for the immersion lithography lens materials. On the other hand, optical glasses preferable to compact digital camera lens are discussed. Lower refractive index dispersion and higher refractive index can be obtained simultaneously in $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses because La ion shows advantageous for increasing packing density in glass structure. Finally nonlinear optical fiber which is required for next generation photonic network is introduced. Bismuth-based optical fiber using ultra high refractive index glass is fabricated to have high optical nonlinearity and low group-velocity-dispersion.

1. 緒 言

日本における2015年のニューガラス市場として、トータルで2兆4千億円が予測されている。ニュー

ガラスの内訳として、①光学的機能、②電気電子的機能、③熱機械的機能、④化学生体機能に分類されている。これらのうち、2015年の時点で光学的機能が占める割合が49%、電気電子的機能が占める割合

*中央研究所 調査役 (E-mail : naoki-sugimoto@agc.co.jp)
General Manager, Research Center

が46%になり、これら二つの用途が支配的であることがわかる。光学的機能としては、光ファイバー、マイクロレンズ、フォトマスク、選択吸収透過ガラス等が挙げられる。一方、電気電子的機能としては、ディスプレイ用ガラス、磁気ディスク用ガラス等が代表的である。後者のディスプレイ用ガラスについては、本書の「ディスプレイカンパニーの技術展望」を参照されたい。本稿では、①の光学的機能に関係するガラスについて紹介する。

ガラスの光学特性を示す指標のうち、「屈折率」は最も基本的な物性である。その名の通り光の屈折角を決めるのはもちろんのこと、反射率や透過率も屈折率に依存する。これは、屈折率とは、実は光とガラスの相互作用を示す最も基本的な特性であるためであり、ガラスの光学的な振る舞いの基本となっているからである。物質中の光の速度 v は、光速を c 、屈折率を n とすると、 $v=c/n$ で表されることから屈折率が光とガラスの相互作用の強さを表していることが理解できる。したがって、反射率や透過率以外にも、非線形光学特性や発光特性なども屈折率に支配される。本稿では、この「屈折率」をキーワードにした当社のガラス開発の例として、①石英ガラスの屈折率の制御について、②光学ガラスの屈折率の波長依存性の制御について、③超高屈折率ガラスを用いた機能性光ファイバーについて紹介する。

2. 石英ガラスの屈折率制御

2.1 光路長温度変化の制御

2.1.1 はじめに

ある光学媒質中を光が透過するとき、光が感じる媒質の長さを光路長 L と言う。

$$L = n \times l \quad [1]$$

で表すことができる。ここで、 n は屈折率、 l は媒質の長さを示す。様々な干渉型の光デバイスを想定した場合、光が入ってから出てくるまでの時間（タイミング）が、非常に重要になるが、光路長がそれを決めることになる。もしある温度変化 ΔT が生じた場合、熱膨張によって l が変化するため、光路長が変化することは容易に予想できる。さらに、屈折率も温度依存性を持つために、光路長の温度依存性は、膨張係数と屈折率温度変化の両者に依存し、[2]のように表される。

$$\Delta L = (n\alpha + dn/dT) \cdot l \cdot \Delta T \quad [2]$$

ここで、 α は線膨張係数である。したがって、単位長さあたりの光路長（ $S=L/l$ ）の温度変化 dS/dT は、下記のように表される。

$$dS/dT = n\alpha + dn/dT \quad [3]$$

実用的な光デバイスを考えてとき、周囲の温度変化に対してロバスト性が重要になるため、 dS/dT が小さければ小さいほど良い。例えば、光通信システムでは、使用温度範囲はマイナス5℃から50℃と規定されている例もあるため、この温度範囲での光路長温度変化が小さいことが重要になる。[3]式の右辺

を小さくするためには、 α も dn/dT も小さくする方法、負の膨張係数によって正の dn/dT を補償する方法、正の膨張によって負の dn/dT を補償する方法が考えられる。現在、実用的に使用されている材料の中で最も dS/dT が小さな材料は、石英ガラスであり、その理由は、主に膨張が小さいことによる。そこで、石英ガラスをベースにして、さらに dS/dT を小さくする検討を行った⁽¹⁾。

2.1.2 ドープ石英ガラスの特性

ドープ石英ガラスとして、ゼロ膨張ガラスとして知られているチタンをドープした石英ガラス（Tiドープ石英ガラス）、屈折率低下成分として知られているフッ素をドープした石英ガラス（Fドープ石英ガラス）の二種類の特性を純石英ガラスと比較した。Table 1に、純石英ガラス、Tiドープ石英ガラス（TiO₂: 7 mol%）、Fドープ石英ガラス（F: 3000 ppm）の、屈折率、光路長温度特性及び膨張係数を示す。Tiドープガラスは、膨張係数が石英ガラスよりも一桁近く小さいにもかかわらず、 dS/dT の値は大きくなっている。これは、 dn/dT が増加していることから説明できる。一方、Fドープ石英ガラスは、 dS/dT の値が石英ガラスに比べて減少していることがわかる。 dn/dT 、膨張係数ともに石英ガラスよりも小さいことが理由である。もう少し詳しく調べるために、Fドープ量を変えた石英ガラスの特性を調べた。

光路長の温度変化と石英ガラス中にドープしたF量との関係をFig.1に示す。F量が増えるにつれて、光路長の温度変化が減少していくことがわかった。

Table 1 Obtained thermo-optic data in various silica glasses.

Sample	n_{1550}	dn/dT (ppm/°C)	α (ppm/°C)	dS/dT (ppm/°C)
Silica glass	1.4441	8.75	0.443	9.39
Ti-Silica glass	1.4651	9.74	0.061	9.83
F-Silica glass	1.4432	8.66	0.436	9.29

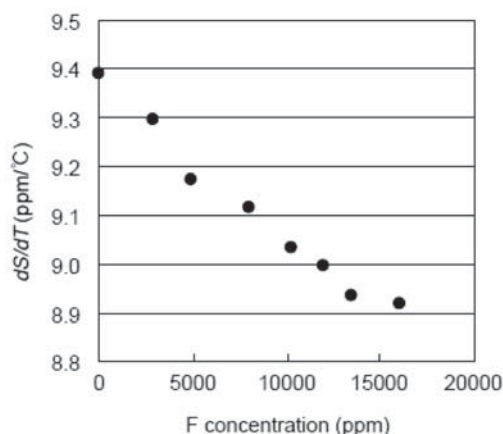


Fig. 1 Temperature coefficients of optical path length (dS/dT) of various concentrations of F-doped silica glasses.

この理由を考察するために、 dn/dT 及び膨張係数のFドーピング量依存性を調べた結果をFig. 2及びFig. 3に示す。図から明らかなように石英ガラス中にドーピングしたF量が増加するにつれて、屈折率の温度変化は減少していく一方で、膨張係数は変化しない。[3]式と合わせて考えると、これらのことにより、Fドーピング量が増加するにしたがって光路長の温度変化が小さくなると考えられる。

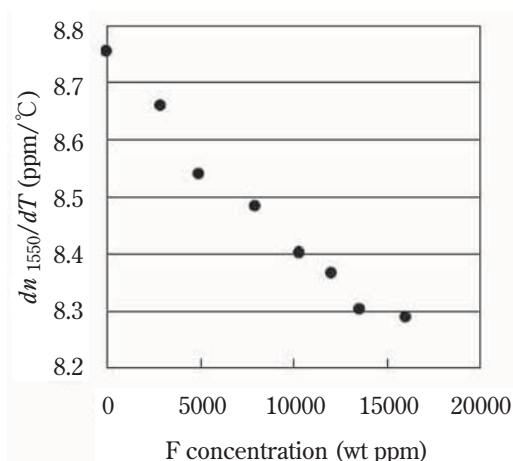


Fig. 2 Temperature coefficients of refractive index (dn_{1550}/dT) of various concentrations of F-doped silica glasses.

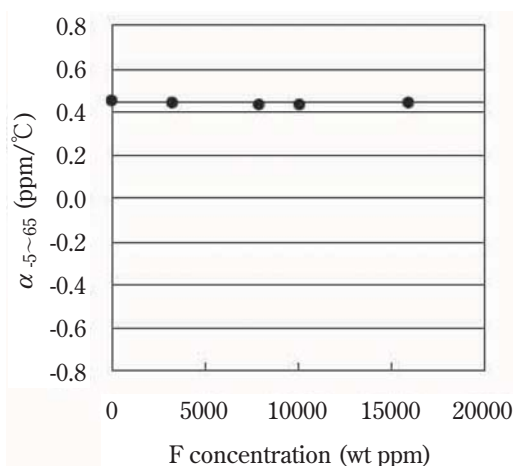


Fig. 3 Coefficient of average thermal expansion from -5°C to 65°C of various concentrations of F-doped silica glasses.

従来知られている実用材料の中で、最も光路長の温度変化が小さな石英ガラスに、フッ素をドーピングすることによって、光路長温度変化をさらに小さくできることを明らかにした。温度変化に対してシビアな要求特性を有する、波長選択素子、エタロン等の光デバイスには好適な材料であると考えられる。

2.2 石英ガラスの高屈折率化

石英ガラスは、半導体露光装置（ステッパー）の投影レンズとして用いられている。光源として波長193 nmのArFレーザーを用いることによって実用的

には90 nmの解像度が得られている。この解像度は、レンズの開口数をNAとすると、(波長/NA) で表され、さらに解像度を精細にするためには、波長を短くするか、NAを大きくすれば良い。レンズとウェハの間の媒質の屈折率を n 、集光角を θ とすると、NAは、($NA = n \times \sin \theta$) で求められる。通常は空気中なので、 $n = 1$ でありNAの理論値は最高でも1.0になる。この限界を超えるために、液浸露光技術の実用化が始まっている。液浸露光技術は、ステッパーの投影レンズとウェハの間に、液体を満たして露光する技術であり、屈折率1.44の純水を利用することによって、NAを1.44倍にまで増やすことができる。これにより、ArFステッパーの限界といわれる線幅65ナノメートルを越えて45 nmまでの微細加工に対応できる。さらに屈折率の高い媒質を用いれば、さらに大きなNAが得られるため、水に替わる液体の開発も精力的に進められている。このような高屈折率の液体を生かすためには、レンズの屈折率が高いことも必要であり、レンズ用の高屈折率材料の開発も進められている。高屈折率の結晶材料が報告されている⁽²⁾が、光学的均質性、複屈折性、成形性の観点からガラス材料への期待が大きい。

我々は、そのような観点から、従来のレンズ材料として用いられている石英ガラスをベースにして、高屈折率化の検討を進めている。まず、バンドギャップができるだけ大きく（＝吸収端が短波長）、屈折率を高くできるドーパントの探索を行った。その結果、 La_2O_3 成分は、波長193 nmの透過率を確保した上で、屈折率を高くするには有効であることがわかった。このLaドーピングガラスを、まずは熔融法で作製し、屈折率が予想通り石英ガラスより0.1高くなることを確認した。高純度化を目指し、現在新規合成法の検討を進めている⁽³⁾。

3. 光学ガラスの屈折率波長依存性の制御

3.1 はじめに

近年、デジタルカメラやカメラ付き携帯電話で、非常にコンパクトかつ軽量でありながら高精細、高画質を実現した製品が次々と実現されてきている。CCDやCMOS素子の進歩による画素数の向上に加え、ガラス非球面レンズの高機能化による効果も大きい。特に、高屈折率でありながらアッペ数が大きい（屈折率分散が小さい）特性を持つ高屈折率・低分散硝材はレンズ構成に必要な枚数を減らすことができるため、コンパクト化への寄与は大きい。ガラスにおいて高屈折率化と低分散化の関係はトレードオフになっている事は良く知られている。しかし、その中でも La_2O_3 - B_2O_3 をベースとするガラスでは高屈折率・低分散特性を両立することが可能になる。我々は、このガラス系の組成と構造に着目し、高屈折率と低分散を両立するための材料設計手法について検討を進めている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

3.2 La₂O₃-B₂O₃系ガラスの屈折率制御因子

La₂O₃-B₂O₃-RO (R=Ca, Sr, Ba, Zn) からなるガラスを溶融法で作製し、その屈折率 n_d (546.1 nm)、 n_F (488.0 nm)、 n_C (643.9 nm) を測定し、アッペ数 v_d を次式により算出した。

$$v_d = (n_d - 1/n_F - n_C) \quad [4]$$

Fig. 4に示すように、屈折率とアッペ数の間には高屈折率のものほどアッペ数が小さいという直線関係がほぼ成り立っていることがわかる⁽⁴⁾。これらのガラスにおいては酸素の充填密度 N と屈折率の関係が単振動子の場合の Drude-Voigt の分散式 [5] から予想されるとおり、 N と屈折率の2乗の間にはほぼ比例関数が成り立つことがわかった。[5]式で、 e は電子の荷電、 m は電子の質量、 N は単位体積あたりの分子数、 ω_0 は紫外域の共鳴振動数、 f は振動子強度を示している。

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad [5]$$

一方Fig. 4からもわかるように、同じ屈折率であってもアッペ数の値にはばらつきがある。そこで、アッペ数とガラス構造の関係を次のように考察した。それぞれのガラスの分子容 V_m 、充填率(pf)を次式により求めた。ここで、 M はガラスの平均分子量、 ρ は密度、 r_i および n_i はイオン種 i のイオン半径および濃度である。

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad [6]$$

$$pf = \sum \frac{4}{3} \pi r_i^3 n_i / V_m \quad [7]$$

Fig. 5(a)にアッペ数 v_d と酸素の充填密度 N および pf の関係を示すが、前者では $n_d=1.70$ を境にして挙動の変化が見られていて、 $n_d>1.7$ の領域では N の増加と

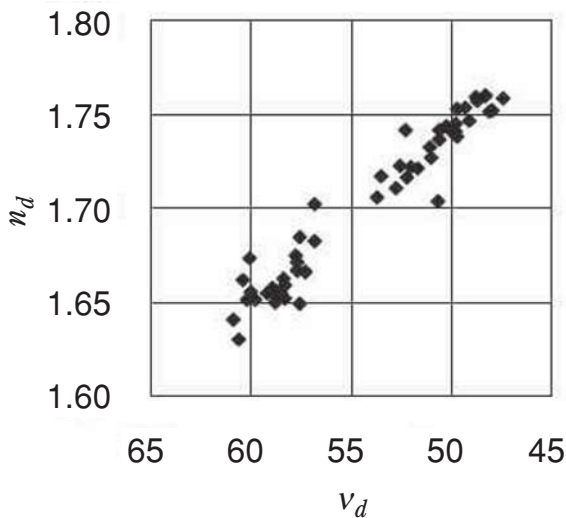


Fig. 4 Relation between n_d and v_d in La₂O₃-B₂O₃ glass system.

もに v_d が減少するが、 $n_d<1.70$ の領域では逆の傾向が見られている。一方で pf に関しては、Fig. 5(b)に示されるとおり、すべての領域で同程度の屈折率を持つものの中では pf が大きいほどアッペ数が大きいという傾向が見られる。したがって、低分散を維持したまま屈折率を高くするという材料設計を行う場合

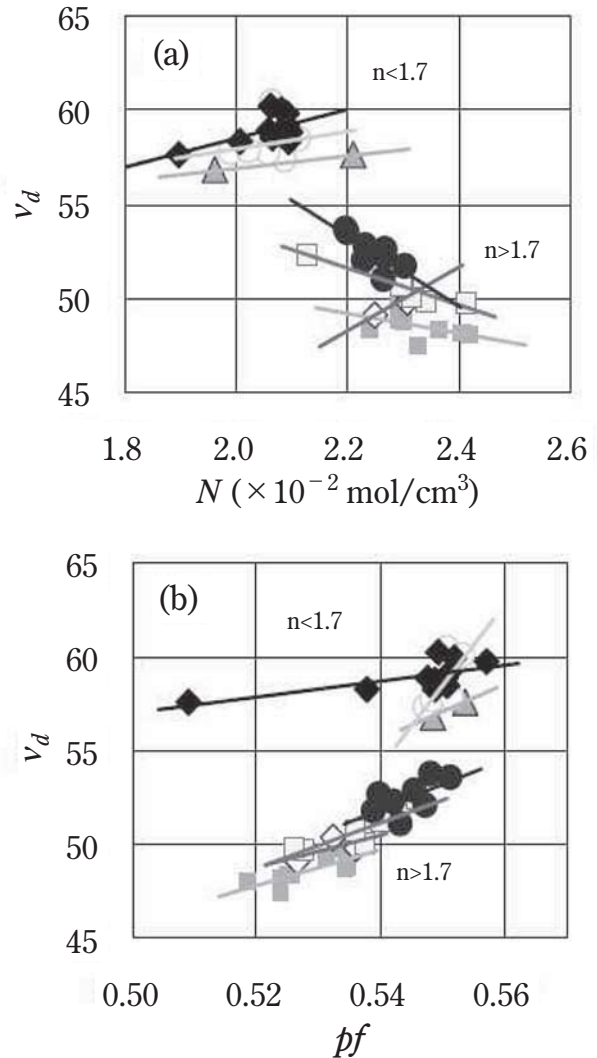


Fig. 5 Relation between v_d and N (a), and v_d and pf (b). Each mark represents the data of glasses whose refractive indices are similar.

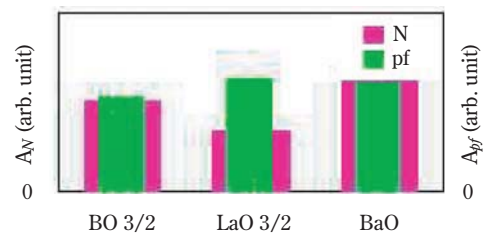


Fig. 6 Regression calculated effect of component in La₂O₃-B₂O₃-RO glass system on N and pf .

は、充填密度のような原子数密度上昇による因子よりも充填率のような空間的な充填による因子のほうが重要であると考えられる。

実際にこれらのガラスに関して、線形回帰により求めた各成分の物性への影響因子をFig. 6に示す⁽⁵⁾。ROに属するアルカリ土類元素は、酸素充填密度と pf の両者の向上に寄与するが、Laのような希土類元素は特に pf 上昇への寄与のみが大きい。このことから、希土類元素は(1)吸収端が短波長にある、(2)充填率への寄与が大きい、の2つの特性を満たすために、高屈折率・低分散特性を得るために重要な役割を担っていると考えられる。

4. 超高屈折率ガラスの作製と応用

4.1 はじめに

先に述べたように、ガラスの屈折率は、光とガラスの相互作用を示す最も基本的な特性であり、非線形光学特性や発光特性などを支配する因子である。特に非線形光学特性は、超高速の光スイッチ等、光を光で制御するためには必要不可欠な特性であり、次世代の情報ネットワークの実現のために使われる特性である。高い屈折率のガラスは、非線形効果を利用した光スイッチや波長変換器への応用が期待できるが、屈折率が1.9を超える実用的なガラスはあまり知られていない。我々は、酸化ビスマス系を主成分とする屈折率が2を超えるガラスを新たに作製し、その超高速非線形特性と広帯域な発光特性を明らかにしてきた。本項では、これら酸化ビスマス系ガラスの非線形ファイバーへの応用について紹介する。

4.2 ビスマス系ガラスの非線形特性

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスを熔融法で作製し、三次非線形特性： $\chi^{(3)}$ をTHG法（第三高調波発生法）で測定した結果、組成中の Bi_2O_3 量が増加するにつれて

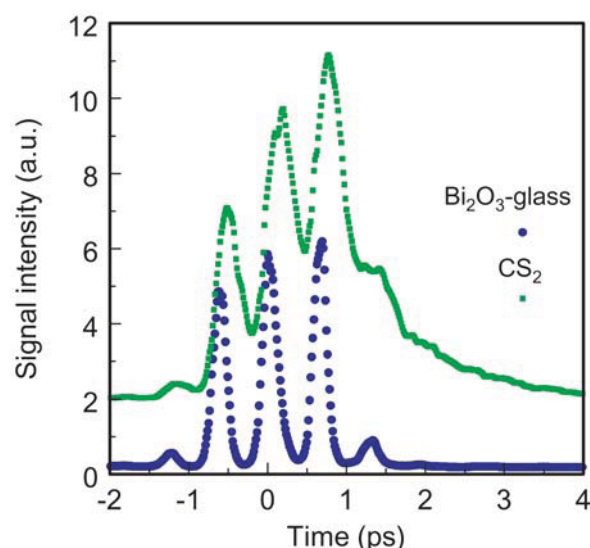


Fig. 7 1.5-Hz optical switching using Bi_2O_3 based glass and CS_2 .

$\chi^{(3)}$ は増加した⁽⁶⁾。この理由は、 Bi_2O_3 量が増加するにつれて屈折率が増加した効果と吸収端波長が長波長側にシフトした効果のためであると考えられる。この非線形性の応答速度を調べるために、実際に厚さ0.7 mmのビスマス系のガラスを用いて、フェムト秒オーダーのON/OFFスイッチの実験を光カースイッチ配置により行った。Fig. 7に、制御光として1.5 THzの繰り返しの光パルスを用いた場合のビスマス系ガラスを用いた光カースイッチの実験結果を示す。比較のために用いた二硫化炭素 (CS_2) の場合は、1 ps程度の遅い応答成分のためにスイッチされた信号パルス列が重なってしまうのに対して、ビスマス系ガラスの場合は、完全に分離できていることがわかる⁽⁷⁾。このことは、ビスマス系ガラスを用いることによってTbit/sを超える繰り返しの超高速光スイッチングが本質的に実現できることを示している。

4.3 ビスマス系非線形ファイバー

フォトニックネットワークにおける全光信号処理においては、SPM (Self Phase Modulation)、XPM (Cross Phase Modulation)、FWM (Four Wave Mixing) などの三次非線形効果を利用する。それを実現するデバイスとして、高い光強度のまま相互作用長を長くすることが可能な光ファイバーが最も期待されている。ファイバーの非線形性が高ければ、光信号処理に必要なファイバー長を短くすること、駆動パワーを小さくすることが可能になる。ファイバーの非線形性 γ は、以下のように表される。

$$\gamma = 2\pi n_2 / \lambda A_{\text{eff}} \quad [8]$$

ここで、 n_2 はガラスの非線形屈折率、 λ は波長、 A_{eff} はファイバーの有効コア面積である。したがって非線形性を高くするためには、①高い非線形屈折率（三次非線形性）のガラスを使う、②有効コア径の小さなファイバーを設計する、ことが必要である。このような観点から、種々の高非線形ファイバーが報告されている。例えば、通常の石英ファイバーの

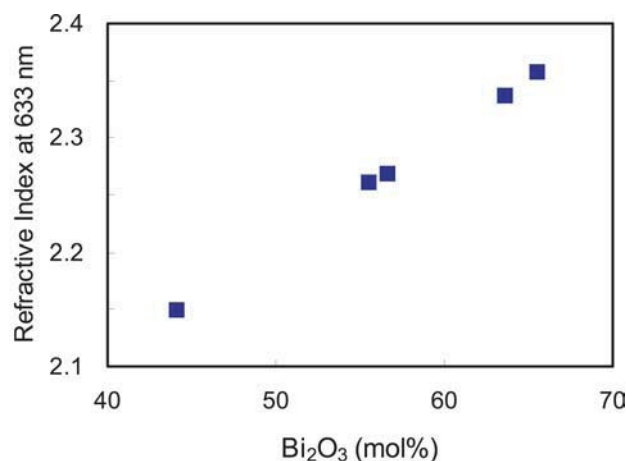


Fig. 8 Relation between Bi_2O_3 concentration and refractive index in Bi_2O_3 based glasses.

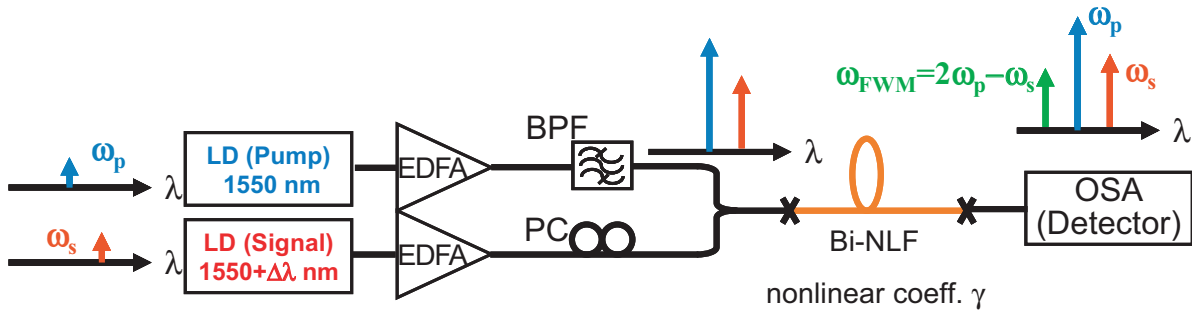


Fig. 9 Measurement system of nonlinearity with degenerated four wave mixing method.

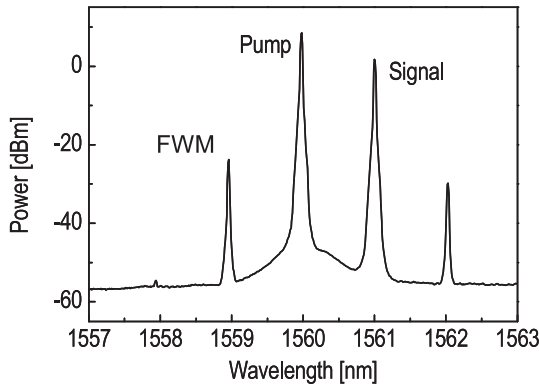


Fig. 10 Four wave mixing (FWM) signal is generated by nonlinear effect using Pump beam and Signal beam.

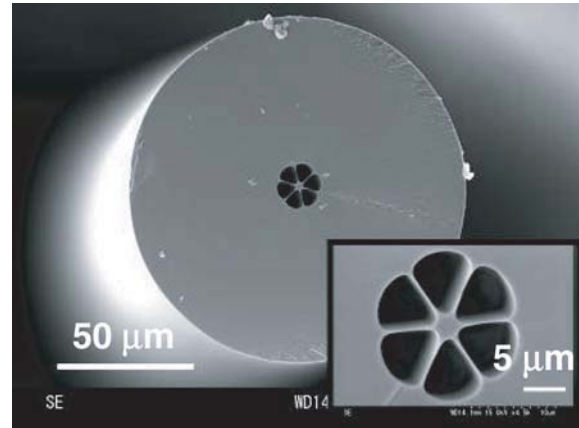


Fig. 11 Cross section of Bi-PCF. Inset shows enlargement around core.

γ は、 $2.7 \text{ W}^{-1} \text{ km}^{-1}$ であるのに対して、同じ石英系ガラスでも A_{eff} を小さくした高非線形石英ファイバー⁽⁸⁾で $20 \text{ W}^{-1} \text{ km}^{-1}$ 、Holeyファイバーと呼ばれる構造によって更に A_{eff} を小さくすることによって $60 \text{ W}^{-1} \text{ km}^{-1}$ の値が報告されている⁽⁹⁾。一方、高い n_2 を有するガラスを用いることによって、筆者らのグループは Bi_2O_3 系ファイバーで $64 \text{ W}^{-1} \text{ km}^{-1}$ の値を報告している⁽¹⁰⁾。

また、我々はさらに高い屈折率を有するガラスの探索を進めた。Fig. 8にガラス中の Bi_2O_3 含有量と633 nmの波長における屈折率の関係を示す。 Bi_2O_3 量が増加するにつれて屈折率は増加し、約65モル%の場合には2.3に達する。このガラスは、1550 nmの波長における屈折率が2.2を上回り⁽¹¹⁾、ファイバー線引き可能な熱的安定性（線引き時の結晶化のしにくさ）を有するガラスの中では、最も高い屈折率を示す酸化ガラスであると考えられる。そこでこのガラスを用いてファイバーを作製し、その非線形性を調べた⁽¹²⁾。

コア用及びクラッド用ガラスとして、1550 nmにおける屈折率が各々2.22、2.13のガラスを使用した。したがって、開口数NAは0.61に相当する。これらのガラスは、屈折率差が非常に大きいにもかかわらず、ファイバー線引きをするために、熱膨張係数や軟化温度等の熱特性が同一になるように設計されている。コア径は $1.7 \mu\text{m}$ 、クラッド径は $125 \mu\text{m}$ であり、 A_{eff} は $3.3 \mu\text{m}^2$ になる。このビスマス系非線形ファイバー（Bi-NLF）の非線形性は、Fig. 9に示すような

四光波混合（FWM: Four Wave Mixing）によって求めた。ポンプ光（1560 nm）と1560 nmより長波長の信号光を長さ2 mのBi-NLFに入射した。Bi-NLFから出射されたスペクトルを光スペクトラムアナライザーで測定した結果をFig. 10に示す。ファイバー中で新たに発生したFWM光（1559 nm）、入射した信号光（1561 nm）及びポンプ光（1560 nm）が各々確認できる。

ここで、ファイバー長さ z において発生するFWM光の信号光に対する比 $r(z)$ は、

$$r(z) = (\gamma P_{av} z)^2 \quad [9]$$

$$P_{av} = P_0 [1 - \exp(-\alpha z)] / \alpha z \quad [10]$$

のように表される⁽¹³⁾。 P_{av} は、ファイバーの伝搬損失 α を考慮に入れた平均ポンプ光強度、 P_0 は、入射ポンプ光強度である。これらの式から計算したBi-NLFの非線形性 γ は $1360 \text{ W}^{-1} \text{ km}^{-1}$ になることがわかった。この値は、前述した各種非線形ファイバーの値と比べて非常に大きい。式[1]から計算した非線形屈折率 n_2 は、 $1.1 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ であり、コアに用いたビスマス系ガラスの n_2 は石英ガラスの40倍であることがわかった。

非線形ファイバーをフォトニックネットワークに応用するうえで、非線形性ととも重要な特性として、分散が挙げられる。分散とは光の波長によるファイバー中を伝搬する速度の違いを表すパラメーターであり、ps/nm/kmの単位で示される。FWMのように波長の異なる光パルスが関与する際には、

光パルス間のファイバー内での時間的なずれが問題になる。ファイバーの分散は、材料分散と構造分散とからなるが、ビスマス系のような高屈折率ガラスでは、材料分散が大きいので、ファイバーの分散は大きくなってしまふ。この分散を小さくするために、フォトニック結晶ファイバー (PCF) と呼ばれる、断面に孔を有する構造にすることによって、材料分散をキャンセルするような構造分散が提案されている。ビスマス系非線形ファイバーの場合も、通常のコアクラッド型構造の分散が -300 ps/nm/km 程度であるのに対して、Fig. 11に示すようにPCF構造にすることによって -20 ps/nm/km 程度の分散のファイバーが得られている⁽¹⁴⁾。非線形光学材料として、ガラスの加工性がアドバンテージであると考えられるが、まさにその特徴を最大限に活かした応用である。

5. 結 言

ガラスの特徴を語るとき、必ず最初に出てくる言葉は「透明」ではないだろうか。5000年前に人類が手にした「透明な成形固体」、それがガラスである。実際、窓ガラス、ディスプレイ、電球、レンズ、光ファイバーなど多くのガラス製品は、「透明」という光学特性を生かして、科学技術、医学へのブレークスルーを提供し、人類の生活に安心と豊かさを与えてきている。本稿では、その光学特性の基礎となるガラスの「屈折率」について様々な視点から材料設計することによって新しい光機能が創出され、それが新しい応用につながる例を紹介した。これからも、様々な光を操るガラスによって安心と豊かさを提供し続けていきたい。

一参考文献一

- (1) A. Koike and N. Sugimoto, *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.*, 56 (2006).
- (2) J.H. Burnett et al., *Proc. SPIE*, 6154, 615418 (2006).
- (3) H. Hayashi, M. Kawata, N. Sugimoto and S. Kikugawa, Digest of Abstracts, 3rd International Symposium on Immersion Lithography, 44 (2006).
- (4) 笹井淳, 杉本直樹, 第47回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演予稿集, pp.6-7 (2006).
- (5) 笹井淳, 杉本直樹, The 16th Meeting on Glasses for Photonics講演予稿集, pp.3-4 (2006).
- (6) N. Sugimoto, H. Kanbara, S. Fujiwara, K. Tanaka, Y. Shimizugawa and K. Hirao, *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 1904 (1999).
- (7) N. Sugimoto, S. Ito, S. Fujiwara, T. Suzuki, H. Kanbara and K. Hirao, *Opt. Commun.*, **161**, 47-50 (1999).
- (8) M. Onishi, T. Okuno, T. Kashiwada, S. Ishikawa, N. Akasaka and M. Nishimura, *Optical Fiber Technology*, **4**, 204-214 (1998).
- (9) J. H. Lee, Z. Yusoff, W. Belardi, T. M. Monro, P. C. Thh and D. J. Richardson, ECOC2001 Amsterdam, 2001, PDA1.1.
- (10) K. Kikuchi, K. Taira and N. Sugimoto, OFC2002 Anaheim, 2002, ThY6.
- (11) T. Nagashima, T. Hasegawa, S. Ohara, N. Sugimoto, K. Taira and K. Kikuchi, Photonic West 2004 San Jose, 2004, 5350-7.
- (12) N. Sugimoto, T. Hasegawa, T. Hasegawa, S. Ohara, K. Taira and K. Kikuchi, OFC2004 Los Angeles, 2004, PD26.
- (13) K. Kikuchi and C. Lorattanasane, "Design of highly efficient four-wave mixing devices using optical fibers", *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **6**, 992-994 (1994).
- (14) T. Nagashima, T. Hasegawa, S. Ohara and N. Sugimoto: ECOC2006, We.1.3.2, (2006).