研 究

ポーリングしたテルライトガラスの2次非線形光学効果とガラス構造

田中 勝久^{☆1}, 鹿島 謙一^{☆1}, 梶原 浩一^{☆1}
 平尾 一之^{☆1}, 曾我 直弘^{☆1}, 三戸 章裕^{☆2}
 那須 弘行^{☆3}

^{☆1} 京都大学工学部材料化学教室, 〒606-01 京都市左京区吉田本町.

^{☆2} 計量研究所熱物性部, 〒305 つくば市梅園1-1-4.

^{☆3} 三重大学工学部分子素材工学科, 〒514 津市上浜町1515.

Optical Second-order Nonlinearity and Glass Structure of Poled Tellurite Glasses

Katsuhisa Tanaka^{☆1}, Kenichi Kashima^{☆1}, Koichi Kajihara^{☆1}
 Kazuyuki Hirao^{☆1}, Naohiro Soga^{☆1}
 Akihiro Mito^{☆2} and Hiroyuki Nasu^{☆3}

^{☆1} Division of Material Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi Sakyo-ku, Kyoto 606-01.

^{☆2} National Research Laboratory of Metrology, Umesono, Tsukuba 905.

^{☆3} Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu 514.

Received August 25, 1994

Glass transition temperature of ZnO-BaO-TeO₂ glasses, which show optical second harmonic generation after the electrical poling, has been measured in order to discuss the relationship between second harmonic intensity and glass structure. The glass transition temperature decreases with a replacement of BaO by ZnO, indicating that the flexibility of glass structure increases with an increase in the content of ZnO. Hence, an orientation of ensemble of electric dipoles due to TeO₄ trigonal bipyramid and TeO₃ trigonal pyramid can take place more readily in the tellurite glass with high concentration of ZnO, leading to the high optical second harmonic intensity and large second-order nonlinear coefficient in the glasses with ZnO-rich composition. Furthermore, it is thought that preferential occurrence of electron polarization of Ba²⁺ hinders the orientation of tellurite structural units when the external electric field is applied. The very low second harmonic intensity of poled 15PbO-85TeO₂ glass supports this speculation.

1 緒言

TeO₂を構成単位の基本とするガラス, すなわちテルライトガラスは, ガラス形成能, ガラス構造, および種々の物理的性質に関して, きわめて興味深い挙動を示す. Stanworth¹⁾が初めて明らかにしたように, 通常の融液急冷法を用いた場合には, TeO₂単独ではガラス化せず, 数mol%のアルカリ酸化物やアルカリ土類酸化物などのいわゆる網目修飾酸化物を添加してはじめて

ガラスが生成する. 超急冷法を用いれば, TeO₂単独でのガラス化が可能になる²⁾. また, LiClやLiBrのようなハロゲン化アルカリとTeO₂の2成分系も容易にガラス化する^{3,4)}. このような観点から, HfZn₂のような「強磁性寸前の金属 (nearly ferromagnetic metal)」に準えて, TeO₂はnearly network-forming oxide (網目形成寸前の酸化物) とでも呼ばれるべき独特のガラス構成物質となっている. このガラスはその構造にお

いても他の網目形成酸化物とは一線を画している。典型的な網目形成酸化物である SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 などではガラス網目の構成単位が SiO_4 正四面体や BO_3 正三角形など比較的高い対称性を有するのに対して, テルライトガラスでは TeO_4 三方両錐および TeO_3 三方錐といった対称性の低い構造が単位となる⁵⁾。これらの構造単位においてTeは dsp^3 混成軌道を形成し, 3つのエクソトリアル位置のうちの1つを非共有電子対が占める。

一方, テルライトガラスの電気的および光学的性質に関しても興味深い報告がなされている。遷移金属酸化物を含有するテルライトガラスは, 同じ組成の他の系のガラス, すなわち, ケイ酸塩, ホウ酸塩, リン酸塩ガラスに比べて3桁程度高い電気伝導度を示す⁶⁻⁹⁾。また, Li^+ や Ag^+ を多量に含有するテルライトガラスでは高いイオン導電率が報告されている¹⁰⁻¹²⁾。さらに, テルライトガラスは, 高い屈折率¹⁾, 優れた赤外透過性¹³⁾, 高い3次非線形感受率^{14, 16)}を持つことが知られている。最近著者らはポーリングを施した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 系のテルライトガラスが2次非線形光学効果を示すことを見いだした¹⁶⁾。これにより, テルライトガラスに新たな興味深い物性が付け加えられたことになる。

ところで, 酸化物ガラスにおける2次非線形光学効果は, OsterbergとMargulis¹⁷⁾により, Geをドーブしたシリカガラスファイバーにおいて初めて見いだされた。彼らの報告によると, GeドーブシリカガラスファイバーにNd:YAGレーザーの基本波である1064nmの光を照射し続けたところ, 第二高調波である532nmの光がガラスファイバーから発生し始め, 約10時間後にその強度が飽和した。その後, Myersら¹⁸⁾は, 直流電場下でポーリングされたバルクのシリカガラスにおいて第二高調波発生が観察されることを報告した。元来, ガラスは光学的等方体であり, 巨視的に中心対称性を有していることから, 2次非線形光学過程は禁制となるはずである。したがって, 上記の2つの発見は, 光あるいは電場のような外部刺激によりガラス中に光学的異方性が誘起されたことを示すものであり, 基礎的見地からきわめて興味深い。また, 実用的観点からも, 短波長光の導波路としての応用が期待される。この現象の機構に関しては, 光電界あるいは直流外部電場により永久電気双極子の長距離的な秩序配向が形成され, これが光学的異方性を生じさせ2次非線形光学効果を引き起こすと考えられている。テルライトガラスに関して言えば, この永久双極子の起源は, 中心対称性を

欠く構造単位である TeO_4 三方両錐および TeO_3 三方錐であると推測されている¹⁹⁾。著者らは最近, $\text{ZnO}-\text{TeO}_2$, $\text{BaO}-\text{TeO}_2$, WO_3-TeO_2 および $\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{TeO}_2$ 系のテルライトガラスを作製し, これらにポーリングを施したのちに第二高調波発生の観察を試みた²⁰⁾。 $\text{ZnO}-\text{TeO}_2$ 系および WO_3-TeO_2 系では第二高調波の発生が見られ, 特に前者ではZnO含有量の増加にともない第二高調波強度が増加した。また, BaOを多く含有する組成のガラスでは第二高調波の発生が見られず, これはポーリングの際に Ba^{2+} イオンの電子分極が優先的に起こるためであると推測した。しかし, これらのガラス組成, ガラス構造と2次非線形光学効果の大きさとの関係は十分に明らかにされているとは言えない。本研究では, $\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{TeO}_2$ 系ガラスのガラス構造の柔軟性をガラス転移温度の観点から検討し, ガラス構造と第二高調波強度および2次非線形感受率との関係を考察した。また, 新たに $\text{PbO}-\text{TeO}_2$ 系ガラスを作製し, 電子分極の大きなイオンと2次非線形光学効果との関係を明らかにすることを試みた。

2 実験

$x\text{ZnO} \cdot (35-x)\text{BaO} \cdot 65\text{TeO}_2$ ($x=5 \sim 35\text{mol}\%$) および $15\text{PbO} \cdot 85\text{TeO}_2$ 組成のガラスを通常の融液急冷法を用いて作製した。出発原料としてZnO, BaCO_3 , PbOおよび TeO_2 を用いた。これらの原料を目的の組成となるように混合したのち, 白金坩堝を用いて, 空气中, 750から900℃で30分間熔融した。融液をステンレス鋼製の板上に流し出し, 鉄板で押さえることにより急冷した。得られた試料がアモルファスであることを, $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折により確認した。また, ガラス転移温度を調べるために, 粉末試料を用いて示差熱分析(DTA)を行った。昇温速度は $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。

$15\text{PbO} \cdot 85\text{TeO}_2$ ガラスに関しては, ポーリングを施したのちに, 第二高調波強度の測定を行った。バルクのガラス試料を厚さが約1mmとなるように研磨したのち, ステンレス鋼製の電極で挟み, 電気炉中に設置した。試料を昇温したのち外部から直流電場を加え, 30分間放置した。その後, 電場を印加したまま試料を冷却し, 試料の温度が室温まで下がったのちに電極を取り外した。ポーリングの条件は3kV, 250℃とした。このようにして得られた試料の2次非線形光学効果をMakerフリンジ法を用いて測定した。試料を回転台の上に取り付け, Nd:YAGパルスレーザーを光源として1064nmの光を入射した。入射角を変化させながら, 発生する532nmの

Fig.1 Compositional dependence of second harmonic intensity for ZnO-BaO-TeO₂ system.²⁰⁾ The content of TeO₂ is constant (65mol%), and BaO is replaced by ZnO. The poling was carried out at 280°C for 30 min under an applied dc electric field of 3 kV.

Fig.2 Compositional dependence of second-order nonlinear coefficient, d_{33} , for ZnO-BaO-TeO₂ system.²⁰⁾ The content of TeO₂ is constant (65mol%), and BaO is replaced by ZnO. The poling was carried out at 280°C for 30 min under an applied dc electric field of 3 kV.

第二高調波を検出した。

3 結果と考察

先に報告したように、ZnO-BaO-TeO₂系ガラスにおいて、ZnO含有量の多い組成のガラスからは第二高調波発生が見られたが、BaO含有量の多い組成のガラスでは第二高調波発生が観察されなかった。ZnO-BaO-TeO₂系ガラスにおいてTeO₂の含有量を一定(65mol%)とし、ZnOとBaOのモル比を変化させた場合の第二高調波強度の組成依存性をFig. 1に示す²⁰⁾。また、第二高調波強度から求められた2次非線形光学定数 d_{33} の組成変化をFig. 2に示す²⁰⁾。 d_{33} の算出に際して、ポーリングした平板状ガラスが平面に垂直な方向に一軸性の異方性を有すると仮定し、電気双極子はisotropic systemで取り扱えるとした²¹⁾。また、Kleinman対称性²²⁾が成り立つと仮定した。このとき、分極 P と電場 E の関係は次のようになる。

$$P_x = (2/3) d_{33} E_z E_x$$

$$P_y = (2/3) d_{33} E_y E_z \quad (1)$$

$$P_z = (d_{33} E_x^2 + d_{33} E_y^2) / 3 + d_{33} E_z^2$$

また、Makerフリンジパターン²³⁾は以下の式で与えられる²⁴⁾。

$$P_{2\omega} \propto \frac{C d^2 t_{\omega}^4 T_{2\omega}^n R(\theta) p^2(\theta) P_{\omega}^2 \sin^2 \Psi}{(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)^2} \quad (2)$$

$$\Psi = (\pi L/2) (4/\lambda) (n_{\omega} \cos \theta_{\omega}' - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}') \quad (3)$$

ここで $P_{2\omega}$ は第二高調波出力、 P_{ω} は基本波入力、 d は2次非線形光学定数、 n_{ω} および $n_{2\omega}$ は基本波および第二高調波における屈折率、 t_{ω}' および $T_{2\omega}'$ は透過因子、 $R(\theta)$ は多重反射補正、 $p(\theta)$ は投影因子、 C はレーザーのビーム径に依存する定数、 L は試料の厚さ、 λ は基本波の波長、 θ_{ω}' および $\theta_{2\omega}'$ は基本波および第二高調波の屈折角である。

今回作製したZnO-BaO-TeO₂系ガラスのガラス転移温度の組成依存性をFig. 3に示す。Fig. 1およびFig. 2と同様、TeO₂の含有量を65mol%で一定とし、ZnOとBaOのモ

Fig. 3 Compositional dependence of glass transition temperature for the ZnO-BaO-TeO₂ glass system. The content of TeO₂ is constant (65mol%), and BaO is replaced by ZnO.

Table 1 Relative second harmonic intensity, I_{SH} , of several poled binary tellurite glasses.

Glass system	I_{SH}
PbO-TeO ₂	< 0.5
BaO-TeO ₂	~0
Li ₂ O-TeO ₂	1~2
ZnO-TeO ₂	2~10
Nb ₂ O ₅ -TeO ₂	2~3
WO ₃ -TeO ₂	~10

ル比を変化させている。ガラス転移温度は約320-340℃の範囲にあり、ZnO含有量の増加にともない単調に減少している。このことは、ガラス構造がZnO濃度の増加にともない柔軟性を増すことを示唆する。

さて、Fig. 1およびFig. 2より、第二高調波強度ならびに2次非線形光学定数 d_{33} はBaO含有量の多いガラスではほぼゼロであり、BaOのZnOによる置換量が増えるにしたがって単調に増加していることが分かる。この系のガラスの構造は、これまで、IRやラマン分光法を用いて調べられている²⁵⁻²⁷⁾。尾坂らはZnOやBaOなど

を含む2成分系のテルライトガラスのラマンスペクトルを測定し、TeO₄三方両錐およびTeO₃三方錐に対応するバンドの面積強度を解析した²⁵⁾。その結果、Zn²⁺やBa²⁺のような網目修飾イオン濃度の増加にともない、三方両錐の割合は減少し、逆に三方錐の割合が増加することが明らかとなった²⁵⁾。また、網目修飾イオンの導入により非架橋酸素の生成が見られた。同様の解析結果がSekiyaら²⁷⁾によっても提出されている。また、尾坂ら²⁵⁾によると、三方錐と三方両錐の数の比の組成依存性は、ZnO-TeO₂とBaO-TeO₂系において相違が見られない。すなわち、組成が同じであれば、両者のガラスに含まれる三方錐と三方両錐との割合は互いに等しくなる。一方、Sekiyaら²⁷⁾によると、35MO・65TeO₂組成近傍のガラス(MはZnあるいはBa)では、そのラマンスペクトルの比較から、テルル-酸素多面体からなる連続網目構造はBaO系のガラスにおいてより多く切断されていると考えられる。これらの観点からすれば、BaO含有量の多いテルライトガラスほどガラス網目骨格の柔軟性は大きい、あるいはBaO-TeO₂系とZnO-TeO₂系において網目骨格の柔軟性はほとんど変わらないと考えることができる。ところが、Fig. 3に示すように、ガラス転移温度はBaOのZnOによる置換が進むにつれて低くなっている。すなわち、BaOのZnOによる置換により、ガラス構造の柔軟性は増加すると考えられる。これは、網目修飾酸化物の濃度が大きくなると、ガラス構造の柔軟性はガラス網目骨格の柔軟性のみならず、網目修飾イオンの局所構造の影響も受けることを表している。おそらく、Zn²⁺とBa²⁺のイオン半径の違いや配位数の違いがこのような差をもたらしているものと思われる。ガラス構造の柔軟性が高ければ、外部からの電場の印加に対して、構造単位の再配列、すなわち、永久電気双極子を有する三方両錐および三方錐の再配列は容易に起こると考えられる。したがって、ZnO-BaO-TeO₂系ガラスではBaOのZnOによる置換にともない第二高調波強度および2次非線形光学定数が増加したと推測される。また、Fig. 1, Fig. 2におけるポーリングの温度は280℃であり、Fig. 3に示されたガラス転移温度に近い。したがって、ポーリングの際にガラスの構造緩和が起こり、それがテルライトガラス構造単位の再配列を引き起こすことは十分に考えられる。

ところで、著者らは先に、BaO-TeO₂系ガラスにおいて第二高調波の発生が見られない原因を、外部電場によりBa²⁺の電子分極が優先的に起こるためであると考えた²⁰⁾。電子分極は緩和時間が短いため、試料を室温

に冷却後外部電場を取り除いたあとすぐ緩和が起こり、永久双極子の凍結には到らない。一方、上述の結果より、BaOの導入によるガラス構造の柔軟性の低下も、第二高調波強度を下げる原因となりうる。どちらが主たる原因であるかは現時点では不明であるが、 Ba^{2+} 以外の電子分極の大きな陽イオンを含むテルライトガラスの2次非線形光学効果に関して考察することは意味があると思われる。そこで本研究では $15PbO \cdot 85TeO_2$ ガラスを作製し、ポーリングを施したのちに第二高調波の測定を行った。得られた第二高調波強度を、これまでに調べられた他の系のテルライトガラスの結果とともにTable 1に示す。この表に示された第二高調波強度は相対的な値である。Table 1より、電子分極の大きな Pb^{2+} 、 Ba^{2+} を含むテルライトガラスでは第二高調波強度はきわめて小さくなっていることが分かる。これらのガラスでは Pb^{2+} や Ba^{2+} の電子分極のためテルライトガラス構造単位の配向が妨げられていると考えられる。一方、 Li^+ を含むガラスの第二高調波強度も比較的小さい。このガラスでは外部電場に対して Li^+ が容易に移動し得る^{10, 11)}。したがって、 Li^+ の移動にともなって誘起される電気双極子がテルライトガラス構造単位の配向に優先する。 Li^+ は室温でも比較的易動度が大きいので^{10, 11)}、 Li^+ による電気双極子は室温においては凍結されない。この結果、第二高調波強度が小さくなる。これらに対して、 ZnO - TeO_2 系、 Nb_2O_5 - TeO_2 系、 WO_3 - TeO_2 系では、組成に応じて値が変化するものの、第二高調波強度が比較的大きい。以上のことから、電子分極が小さく、イオン伝導への寄与が少ない陽イオンを含むテルライトガラスにおいて、大きな第二高調波強度が得られると期待される。

4 結論

電気的なポーリングを施すことによって光第二高調波発生が見られることの知られている ZnO - BaO - TeO_2 系ガラスのガラス構造の柔軟性を知る目的で、この系のガラスのガラス転移温度を測定し、第二高調波強度および2次非線形光学定数との関係を考察した。 TeO_2 含有量を一定とし、 BaO を ZnO で置換するにつれて、ガラス転移温度は低下した。このことは ZnO 含有量の増加にともないガラス構造の柔軟性が増加したことを示唆し、構造の柔軟性に富んだガラスにおいて、電気双極子を有する TeO_4 三方両錐および TeO_3 三方錐の長距離秩序配向が起こり易いと仮定することで、第二高調波強度の組成依存性を定性的に説明した。また、 BaO 含有量の多

い組成のガラスおよび PbO - TeO_2 系のガラスでは、第二高調波発生は観察されないか、観察されてもその強度はきわめて小さいものであった。これらのガラスでは外部電場により Ba^{2+} や Pb^{2+} の電子分極が優先的に起こり、テルライトガラス構造単位の配向分極が起こりにくくなっていると考えられ、ガラスの柔軟性に加えて、陽イオンの分極率が、テルライトガラスの第二高調波強度に影響をおよぼす因子であると推測される。

参考文献

- 1) J. E. Stanworth: *Nature*, **169** (1952) 581.
- 2) P. T. Sarjeant and R. Roy: *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (1967) 500.
- 3) T. Yoko, K. Kamiya, H. Yamada and K. Tanaka: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988) C-70.
- 4) T. Yoko, K. Kamiya, K. Tanaka, H. Yamada and S. Sakka: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97** (1989) 289.
- 5) N. Mochida, K. Takahashi, K. Nakato and S. Shibusawa: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **86** (1978) 317.
- 6) H. Binczycka, O. Gzowski, L. Murawski and J. Sawicki: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **70** (1982) 51.
- 7) V. K. Dhawan, A. Mansingh and M. Sayer: *J. Non-Cryst. Solids*, **51** (1982) 87.
- 8) L. Murawski: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982) 2155.
- 9) K. Tanaka, T. Yoko, M. Nakano, M. Nakamura and K. Kamiya: *J. Non-Cryst. Solids*, **125** (1990) 264.
- 10) K. Tanaka, T. Yoko, H. Yamada and K. Kamiya: *J. Non-Cryst. Solids*, **103** (1988) 250.
- 11) K. Tanaka, T. Yoko, K. Kamiya, H. Yamada and S. Sakka: *J. Non-Cryst. Solids*, **135** (1991) 211.
- 12) S. Rossignol, J. M. Reau, B. Tanguy, J. J. Videau and J. Portier: *J. Non-Cryst. Solids*, **155** (1993) 77.
- 13) H. Burger, W. Vogel and V. Kozhukharov: *Infrared Phys.*, **25** (1985) 395.
- 14) H. Nasu, O. Matsushita, K. Kamiya, H. Kobayashi and K. Kubodera: *J. Non-Cryst. Solids*, **124** (1990) 275.
- 15) S.-H. Kim, T. Yoko and S. Sakka: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 2486.

- 16) K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) L843.
- 17) U. Osterberg and W. Margulis: Opt. Lett., **11** (1986) 516.
- 18) R. A. Myers, N. Mukherjee and S. R. J. Brueck: Opt. Lett., **16** (1991) 1732.
- 19) K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu: J. Non-Cryst. Solids, submitted.
- 20) K. Tanaka, K. Kashima, K. Kajihara, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu: SPIE Proceedings, **2289**, Doped Fiber Devices and Systems, in press.
- 21) K. D. Singer, M. G. Kuzyk and J. E. Sohn: J. Opt. Soc. Am., **4** (1987) 968.
- 22) D. A. Kleinman: Phys. Rev., **126** (1962) 1977.
- 23) P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff and C. M. Savage: Phys. Rev. Lett., **8** (1962) 21.
- 24) J. Jerphagnon and S. K. Kurtz: J. Appl. Phys., **41** (1970) 1667.
- 25) 尾坂明義, 邱建榮, 藤井達生, 難波徳郎, 高田潤, 三浦嘉也: 材料, **42** (1993) 473.
- 26) H. Burger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel, V. Kozhukharov and S. Neov: J. Non-Cryst. Solids, **151** (1992) 134.
- 27) T. Sekiya, N. Mochida and A. Ohtsuka: J. Non-Cryst. Solids, **168** (1994) 106.