

光学的異方性のあるガラス

京都大学工学部材料化学教室 田 中 勝 久

Glass with optical anisotropy

Katsuhisa Tanaka

*Division of Material Chemistry, Faculty of
Engineering, Kyoto University*

Abstract

Optical second harmonic generation observed in poled silica and tellurite glasses is described. This phenomenon indicates that a macroscopic optical anisotropy is induced in oxide glass which has been considered to be an optically isotropic material. We have found that the γ -irradiation and Ti-doping increase the second-order nonlinear coefficient, d_{33} , as well as the second harmonic intensity of poled silica glass. In particular, the d_{33} value of Ti-doped silica glass is higher by one order of magnitude than that of silica glass. For the tellurite glasses, the second harmonic intensity is discussed in connection with the glass structure.

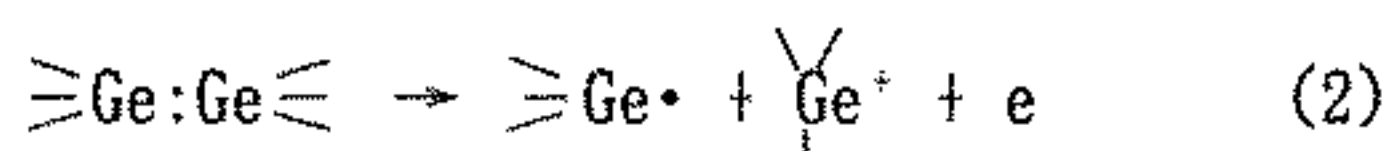
1. はじめに

よく知られているように、誘電分極と電場の基本的な関係

$$P_i = x_{ij}^{(1)} E_j + x_{ijk}^{(2)} E_j E_k + x_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (1)$$

に基づけば、反転対称性を有する物質では2次非線形光学効果は生じない。光学的等方体であるガラスは巨視的に中心対称性を持ち、この条件に当てはまる典型的な物質である。ところが、従来光学的等方体であると考えられてきた酸化物ガラスに適切な外部刺激を与えると、ガラス中に巨視的な光学的異方性が誘起され、それが凍結されて2次非線形光学効果が現れることが最近明らかにされた。それを実証する一つの例はガラスからの光第二高調波発生 (Optical Second Harmonic Generation, SHG) であり、

この現象の存在は現在では広く認知されている。端緒となった研究は1986年にÖsterbergとMargulisが報告したGe-Pドープシリカガラスファイバーにおける光第二高調波発生である。¹⁾ 彼らの実験では、Nd:YAGレーザーの基本波(1064nm)のファイバーへの照射により、532nmの第二高調波が発生し約10時間後にその強度が飽和に達した。StolenとTomは、²⁾ 基本波とともに532nmの光 (seed光) を同時に照射しその後基本波のみを入射すると、第二高調波発生までの時間が大幅に短縮されることを明らかにした。また、Tsaiらは電子スピン共鳴測定により第二高調波変換効率がGeE' センター濃度に比例することを見出した。³⁾ さらにHosonoら⁴⁾ によると、SiO₂-GeO₂系ガラスに5eVの光が照射されると以下の反応が進行し、GeE' センターと電気双極子が生成する。



以上の事実から、Ge-PドープシリカガラスファイバーにおけるSHGは次のような過程で発現すると考えられている³⁾。基本波 ($\omega=1064\text{nm}$) は、seed光あるいは基本波の2次非線形光学過程 (たとえば四極子相互作用²⁾) で生じた第二高調波と、 $\chi^{(3)}$ ($0=-2\omega+\omega+\omega$) という3次非線形光学過程を通じてファイバー内にレーザーの周期に応じた直流電場の周期を形成する。これが式(2)により生成した電気双極子の周期配列を誘起して自動的に位相整合が起こり、SHGが観察される。

一方、1991年にMyersらはポーリングを施したバルクのシリカガラスにおける光第二高調波発生を報告した。⁶⁾ ここでポーリングとは、板状のガラスに高温で直流電場を加え、電場を印加したまま所定の温度で一定時間保持した後降温し、試料が室温まで冷却された後に直流電場を除去するという過程である。第二高調波発生的事实は、ポーリング過程によりガラス中の電気双極子集団の配列に巨視的な異方性が誘起され、かつそれが構造中に凍結されたことを明確に示唆する。すなわち、酸化物ガラスという不規則格子中に、電気双極子の配向の長距離秩序が導入されたことになる。本稿では、このように基礎的観点から非常に興味深い現象であるポーリングによる酸化物ガラスの光学的異方性誘起と光第二高調波発生に関して、著者らの研究結果を中心に紹介する。

2. ポーリングしたシリカガラスのSHG

上で述べたMyersらの発見の後、いくつかのグループがポーリングを施したシリカ系ガラスからの光第二高調波発生の観察に成功しているが、その起源に関しては十分に明らかにされたとは言いがたい。Myersらの最初の報告⁶⁾ では、効果的にSHGに寄与するのは正極側に接していたガラス表面のみであり、実際、表面層をエッチングすると、それに応じて第二高調波強度は単調に減少する。また、第二高調波強度の入射角依存性に明確なMakerフリンジパターン⁷⁾ が

現れないことも、ポーリングされた領域がコヒーレンス長に比べて短いことを意味する。彼らは、 Na^+ イオンのような荷電した不純物の移動による空間電荷層の生成が本質的にSHGの原因であると考えている。^{8), 9)} Okadaら^{9), 10)} は種々の基板上に成膜したガラス薄膜 (Corning 7059) にコロナポーリングを施しSHG測定を行った。彼らが観察した第二高調波強度の入射角依存性にも明確なフリンジパターンは現れていない。彼らは基板とガラス薄膜の界面に生成した空間電荷がSHGに寄与すると推察した。Kazanskyら^{11), 12)} は電子線照射したガラスからのSHGを観察している。彼らも空間電荷層の重要性を指摘した。一方Nasuら¹³⁾ は種々の方法を用いて作製したシリカガラスをポーリングし、SHGを測定した。作製方法の相違は結果的に含有されるOH基の量の違いをもたらし、第二高調波強度がOH基の含有量に比例して増加することが明らかにされた。このことから、彼らはSHGの起源をOH基に関連した電気双極子の生成に結び付けた。また、第二高調波強度の角度依存性に明確なMakerフリンジが現れたことから、ポーリングされた領域を計算し、それが試料の厚さとほぼ一致することを示した。すなわち、ポーリングの効果は試料全体にわたって有効であることになり、Myersらの結果とは相違を示す。この他、SHGの原子レベルでの起源として、パーオキシ結合やnon-bridging oxygen hole centerに起因する電気双極子の誘起などのモデル^{8), 14)} が考案されている。

著者らはポーリングを施したシリカガラスの光第二高調波強度に及ぼす γ 線照射の効果およびTiドープの影響を調べた。^{15), 16)} 測定に際してはMakerフリンジ法⁷⁾ を用いた。入射光にはNd:YAGパルスレーザーの基本波を使用し、出射光である第二高調波を分光器を通して検出した後、光電子増倍管により増幅した信号をボックスカー積分器を用いて積算した。入力の基本波および出力の第二高調波はともにp偏光とした。測定系の概略図をFig. 1に示す。現在著者

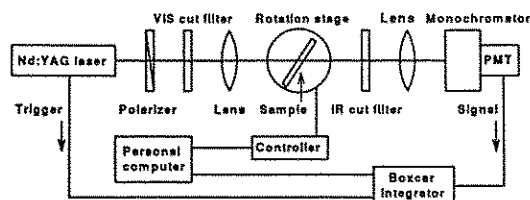


Fig.1 Schematic illustration of equipment for measurements of optical second harmonic intensity.

らが測定に利用している装置ではIRカットフィルターとともにプリズムを用いて基本波を除いている。Fig. 2に測定結果の一例を示す。¹⁵⁾ 図は γ 線を照射したシリカガラスにおける第二高調波強度の入射角依存性である。 γ 線照射量の増加とともに第二高調波強度は単調に増加している。シリカガラスでは γ 線照射により式(1)と同様の反応が進行することが知られている。したがって、 γ 線照射によって生成した欠陥が第二高調波強度の増加に寄与すると考えられる。一方、Table 1はTiをドーピングしたシリカガラスの2次非線形光学定数 d_{33} を示す。¹⁶⁾

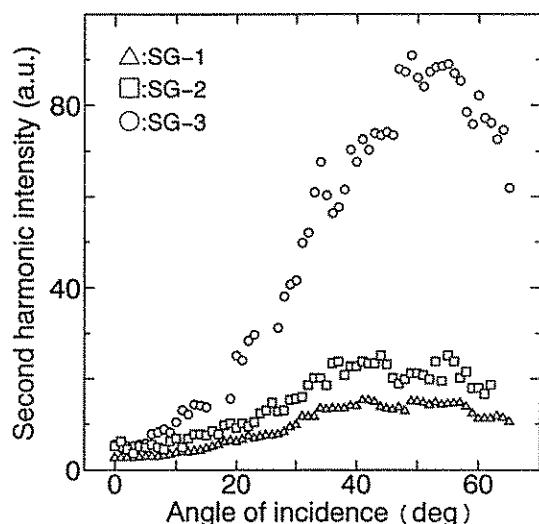


Fig. 2 Variation of second harmonic intensity with angle of incidence for γ -irradiated and unirradiated silica glasses. The SG-1, SG-2 and SG-3 indicated in the figure represent the unirradiated, 1×10^8 R γ -irradiated and 1×10^7 R γ -irradiated silica glasses, respectively.

Table 1 Second-order nonlinear coefficient (d_{33}) of poled silica and Ti-doped silica glasses. The poling temperature and applied voltage are 300 °C and 4kV, respectively.

Glass sample	d_{33} (pm/V)
SiO ₂	0.02
Ti-doped SiO ₂	
100 wt ppm Ti	0.3
1000 wt ppm Ti	0.5

d_{33} の算出に際しては、ポーリングしたガラスが直流外部電場方向に一軸性の異方性を有するものとし、電気双極子はisotropic system¹⁷⁾で近似できると考え、さらにKleinman対称性¹⁸⁾を仮定している。Tiのドーピングにより d_{33} が一桁上昇していることが分かる。TiO₂の添加による第二高調波強度の増加はアルカリケイ酸塩ガラスにおいても観察されている。¹⁹⁾しかし、その原因は明確ではない。

以上のように、シリカガラスのSHGを解釈するモデルはいくつか報告されているものの、全ての現象を矛盾なく説明する統一的理解は得られていない。那須²⁰⁾が指摘したように、ガラスに含まれる不純物の種類と量、前処理の有無、ポーリングの条件などによりガラス中に誘起される電気双極子の種類が異なる可能性がある。今後、シリカガラスにおけるSHG活性な中心の同定とそれによる光学的異方性誘起のメカニズムの解明が急務であろう。

3. ポーリングしたテルライトガラスのSHG

テルライトガラスは、ガラス形成能、構造、電氣的・光学的性質において興味深い挙動を示す。最近、著者らはポーリングを施したテルライトガラスにおいて光第二高調波発生を観察した。^{21)~24)}これまで、Li₂O-Nb₂O₅-TeO₂系、WO₃-TeO₂系、ZnO-BaO-TeO₂系、MgO-ZnO-TeO₂系、B₂O₃-TeO₂系でSHGが観察されている。一例として15MgO・15ZnO・70TeO₂ガラスの第二高調

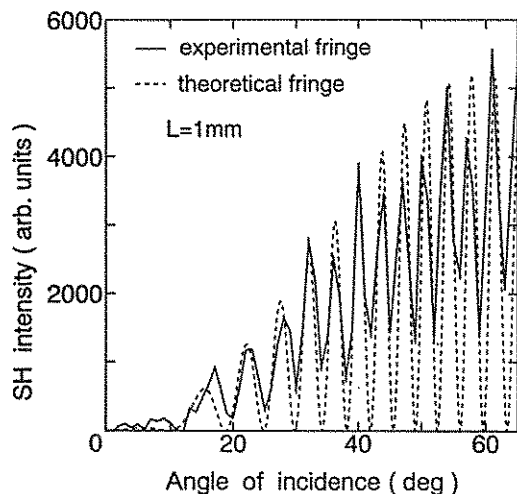


Fig. 3 Maker fringe pattern of 15MgO·15ZnO·70TeO₂ glass. The solid curve denotes the dependence of second harmonic intensity on the angle of incidence obtained experimentally. The broken curve is the theoretical Maker fringe pattern. L represents the sample thickness obtained from the analysis.

波強度の入射角依存性をFig. 3に示す。²⁴⁾ 実線は実験で得られた結果で、明確なMakerフリッジパターンが観察される。また、波線は実験結果を再現するべく理論的に描いたMakerフリッジパターンである。両者は良く一致している。この解析から得られたポーリング領域の長さは1mmであり、これは実際の試料の厚さにほぼ等しい。すなわち、ポーリング領域は試料全体にわたっている。Fig. 4はいろいろな組成のMgO-ZnO-TeO₂系ガラスにおける第二高調波強度のポーリング温度依存性である。図には各ガラスのガラス転移温度 (T_g) を同時に示す。いずれのポーリング温度においても T_g の低いガラスほど第二高調波強度は大きくなる傾向がある。また、最もガラス転移温度の低い30ZnO·70TeO₂ ガラスでは、第二高調波強度のポーリング温度依存性に極大が現れている。このような極大の出現はシリカ系ガラスでも報告されている。⁸⁾ この現象は、ポーリング温度が高い場合に熱的ゆらぎが外部電場に打ち勝ち、電気双極

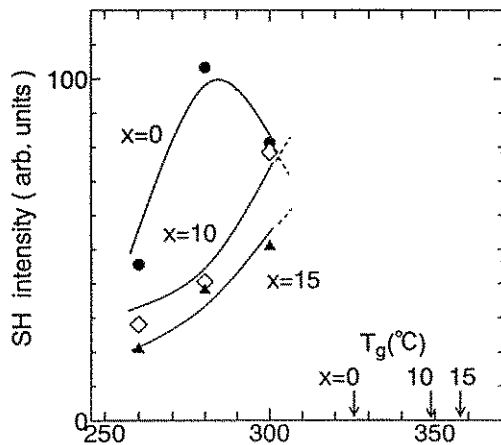


Fig. 4 Variation of second harmonic intensity with poling temperature for 30ZnO·70TeO₂, 10MgO·20ZnO·70TeO₂ and 15MgO·15ZnO·70TeO₂ glasses. Three arrows indicate the glass transition temperatures of these glasses. x denotes the concentration of MgO.

子の配向が妨げられるために起こると推測される。以上の実験事実から、この系のガラスでは、ガラス転移温度近傍での構造緩和により電気双極子が内在する構造単位が変位し、それが外部電場方向に配向することによって巨視的な光学的異方性を誘起すると考えられる。テルライトガラスにおいて微視的な電気双極子モーメントの起源として考えられているのは反転対称性を欠く構造を持つTeO₄三方両錐およびTeO₃三方錐である。これらの構造単位の配向における長距離秩序がSHGの起源であると類推される。

ポーリングしたZnO-TeO₂系ガラスの第二高調波強度の組成依存性をFig. 5に示す。²²⁾ 強度はZnO含有量の増加にともない単調に増加する。この系のガラスの構造はIRおよびラマン分光法を用いて調べられている。^{25) - 27)} 尾坂ら²⁵⁾ はZnO-TeO₂系ガラスのラマンスペクトルを測定し、TeO₄三方両錐およびTeO₃三方錐に相当するバンドの面積強度を解析した。その結果、ZnO含有量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、また、非架橋酸素の割合が増加することを見出した。同様の結果がSekiyaら²⁷⁾ のラマン分光法によ

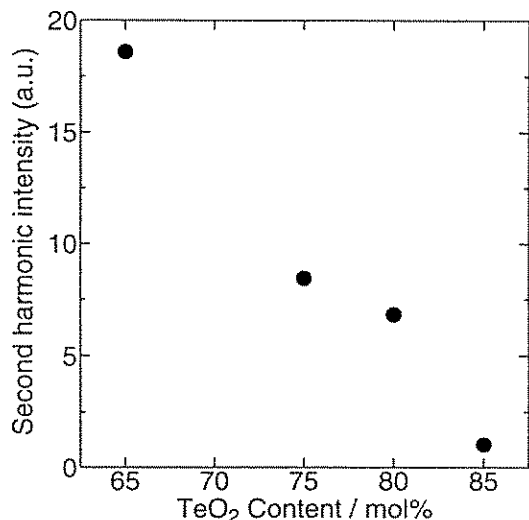


Fig. 5 Compositional dependence of second harmonic intensity for ZnO-TeO₂ system.

っても得られている。したがって、ZnO-TeO₂系ガラスにおいてZnO濃度が増加するにともないガラス網目骨格を担うTe-O-Te結合の切断が起こり、ガラス構造の柔軟性が増加すると考えられる。つまり、Fig. 5の結果は、ZnO含有量が増加するほどガラスの骨格構造が柔軟になり、テルライト構造単位の配向が起こり易くなって、第二高調波強度が増加したと解釈できる。一方、ZnO-BaO-TeO₂系ガラスにおいてTeO₂の含有量を65mol%で一定とし、ZnOとBaOのモル比を変化させた時の2次非線形光学定数 d_{33} の変化をFig. 6に示す。²²⁾ BaO含有量の多い組成ではSHGは観察されず、 d_{33} はゼロである。BaO-TeO₂およびPbO-TeO₂ 2成分系においてもSHGは観察されないか、観察されてもその強度は非常に小さい。先の尾坂らによるラマン分光の結果によると、ZnO-TeO₂系とBaO-TeO₂系において、組成が同じであればそこに含まれる三方錐と三方両錐との割合は等しくなる。一方、Sekiyaらによると、35MO・65TeO₂組成近傍のガラス(MはZnあるいはBa)では、Te-O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。よって、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

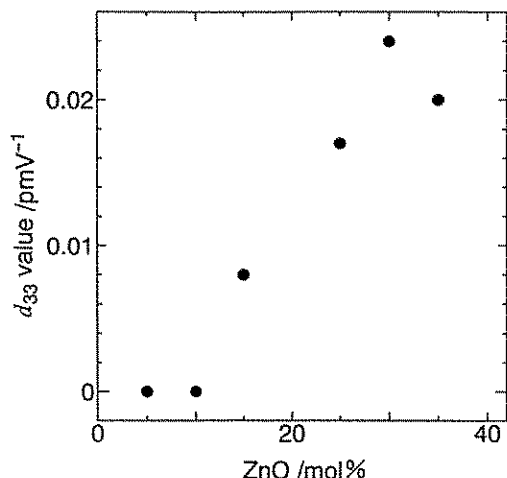


Fig. 6 Compositional dependence of second-order nonlinear coefficient, d_{33} , for ZnO-BaO-TeO₂ system. The content of TeO₂ is constant (65 mol%), and BaO is replaced by ZnO.

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言える。ところが第二高調波強度はZnO-TeO₂系の方が大きい。BaO-TeO₂系ガラスにおいて第二高調波の発生が見られない理由について著者らは外部電場によりBa²⁺の電子分極が優先的に起こるためであると考えている。²²⁾ 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。この結果、第二高調波は発生しないと推測される。

4. おわりに

ガラスのSHGは現象そのものが面白い。いみじくもP. W. Andersonが述べたように不思議な現象はそれだけの理由で追求する価値がある。一方、この現象の応用にも注目が注がれている。ガラスの形状付与性に加えてポーリング条件により任意に非線形性を導入できる点がガラスの材料としての優位性であろう。²⁸⁾ 特にバンドギャップの広いシリカガラスでは紫外および遠紫外領域でのデバイスが期待される。研究は始まったばかりである。今後の進展を期待したい。

謝 辞

日頃から議論を頂いている京都大学工学部、曾我直弘教授ならびに平尾一之助教授に感謝致します。SHG測定に際しては、計量研究所、三戸章裕博士にお世話になりました。また、SHG測定データの解釈に関して、三重大学工学部、那須弘行助教授に有意義な議論を頂きました。シリカガラスは信越石英株式会社、山形茂博士にご提供頂きました。ここに各氏に感謝の意を表します。また、実験にあたって、京都大学大学院、鹿島謙一氏（現、日本電気）、梶原浩一氏、奈良崎愛子氏に御協力頂きましたことをここに記して感謝致します。

参考文献

- 1) U. Österberg and W. Margulis, *Opt. Lett.* 11, 516 (1986).
- 2) R. H. Stolen and H. W. K. Tom, *Opt. Lett.* 12, 585 (1987).
- 3) T. E. Tsai, M. A. Saifi, E. J. Friebele, D. L. Griscom and U. Österberg, *Opt. Lett.* 14, 1023 (1989).
- 4) H. Hosono, Y. Abe, D. L. Kinser, R. A. Weeks, K. Muta and H. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 46, 11445 (1992).
- 5) 川副博司他, “アモスタル材料の研究開発に関する調査研究” (ニューガラスフォーラム, 1993), P. 7.
- 6) R. A. Myers, N. Mukherjee and S. R. J. Brueck, *Opt. Lett.* 16, 1732 (1991).
- 7) P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 8, 21 (1962).
- 8) R. A. Myers, X. Long and S. R. J. Brueck, *SPIE* 2289, 98 (1994).
- 9) A. Okada, K. Ishii, K. Mito and K. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* 60, 2853 (1992).
- 10) A. Okada, K. Ishii, K. Mito and K. Sasaki, *J. Appl. Phys.* 74, 531 (1993).
- 11) P. G. Kazansky, A. Kamal and P. St. J. Russell, *Opt. Lett.* 18, 693 (1993).
- 12) P. St. J. Russell, P. G. Kazansky and A. Kamal, *SPIE* 2044, 192 (1993).
- 13) H. Nasu, H. Okamoto, A. Mito, J. Matsuoka and K. Kamiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, L406 (1993).
- 14) L. J. Henry, A. DeVilbiss, T. Tsai and D. L. Griscom, *SPIE* 2289, 177 (1994).
- 15) K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, S. Yamagata, A. Mito and H. Nasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, 173 (1995).
- 16) K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, S. Yamagata, A. Mito and H. Nasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, 175 (1995).
- 17) K. D. Singer, M. G. Kuzyk and J. E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am.* 4, 968 (1987).
- 18) D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* 126, 1977 (1962).
- 19) H. Nasu, K. Kurachi, A. Mito, H. Okamoto, J. Matsuoka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* 181, 83 (1995).
- 20) 那須弘行, *化学* 49, 594 (1994).
- 21) K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, L843 (1993).
- 22) K. Tanaka, K. Kashima, K. Kajihara, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu, *SPIE* 2289, 167 (1994).
- 23) K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids* 185, 123 (1995).
- 24) K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao and N. Soga, submitted.
- 25) 尾坂明義, 邱建栄, 藤井達生, 難波徳郎, 高田潤, 三浦嘉也, *材料* 42, 473 (1993).
- 26) H. Burger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel, V. Kozhukharov and S. Neov, *J. Non-Cryst. Solids* 151, 134 (1992).
- 27) T. Sekiya, N. Mochida and A. Ohtsuka, *J. Non-Cryst. Solids* 168, 106 (1994).
- 28) 栖原敏明, *光技術コンタクト* 33, 261 (1995).