

光機能をもった透明結晶化ガラス

「テルライト系結晶化ガラスからの第二高調波発生」

長岡技術科学大学化学系

小 松 高 行、金 鉉 圭

Optical Functional Transparent Crystallized Glass —Second Harmonic Generation in Tellurite-Based Crystallized Glass—

Takayuki Komatsu, Hyun Gyu Kim

Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology

Abstract

Transparent tellurite-based crystallized glasses, such as $15\text{K}_2\text{O}-15\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2$, have been successfully fabricated, and second harmonic generations (SHG) are clearly observed in various transparent crystallized glasses. The values of refractive index, relative permittivity and third-order nonlinear susceptibility in transparent crystallized glasses are larger than those in the original glass. The particle size in transparent crystallized glasses is around 20-40 nm, and the basic structure of crystalline phase showing SHG is cubic with lattice constants of $a=0.55-0.56$ nm. A very small distortion from the cubic structure might be an origin of SHG. For transparent crystallized glasses in the Li_2O or $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ system, SHG has not been observed.

1. はじめに

最近、我々の研究グループは、新しい非線形光学ガラス材料の開発研究の中で、透明なテルライト系結晶化ガラス（ガラスセラミックス）の作製に初めて成功し、しかも、その結晶化ガラスから第二高調波が発生することを発見した。¹⁾ 現在のところ、第二高調波発生（SHG）を示す新しい結晶相の詳細な構造やSHGの機構は不明であるが、新しい光機能性材料として大いに可能性を秘めているので、研究経緯やいまままでに明らかになった点を紹介したい。

結晶化ガラスは、1959年の Corning社の

Stookey による発明以来、ガラスの基礎科学や材料開発技術において重要な位置を占めてきた。代表的な結晶化ガラスとして、ゼロ膨張結晶化ガラス、機械加工が可能なマイカ結晶化ガラス、人工骨用あるいは生体活性を示す結晶化ガラスなどがある。また、1988年のBi系酸化物高温超伝導結晶化ガラス（高温超伝導ガラスセラミックス）の発見と開発は、結晶化ガラスの領域に新たな1ページを開いた画期的な出来事であった。²⁾

半導体超微粒子分散ガラスが量子サイズ効果により顕著な非線形光学性を示すという発見は、多くのガラス研究者に光機能関連のガラス研究に改めて目を向けさせたことは周知の事実であ

ろう。我々が注目したのは、“テルライト系ガラス”である。テルライト系ガラスは、低融点、低軟化点、高屈折率、高誘電率などを示し、しかも非線形光学ガラスとして有望視されているガラスの中でも特異な存在である。なお、テルライト系ガラスの構造、非線形光学特性、新しい応用に関しては、横尾および井上の両氏がすでに本誌に解説しているので参照されたい。³⁾

⁴⁾ テルライト系ガラスはガラス自体としても非常に興味のある光機能関連の研究対象であり、それと同時にマトリックスガラスとしても優れた条件を備えていると言える。例えば、本稿では詳しい研究結果は省略するが、我々はすでに結晶化法や分散法を用いて、 LiNbO_3 、 KNbO_3 、 BaTiO_3 をかなり多量に含んだ透明なバルク体やファイバーを作製することに成功している。⁵⁻⁸⁾

⁸⁾ これは、フレネルの式から見積もられるように、強誘電体結晶とテルライト系ガラスとの屈折率がほぼ等しいことから、界面での光の散乱が極めて小さくなり、透明化が可能であろうという、我々の発想に基づいている。⁹⁾ もし、種々の強誘電体を自由にガラス中に閉じ込めることができれば、ガラスの加工性やファイバー化などの点から単結晶やセラミックスにない材料学的利点が生じしかもそのような複合体から光機能性を取り出すことが期待できるであろう。

2. $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 系ガラスの結晶化と透明化

SHGを示す結晶として有名な強誘電体 KNbO_3 をテルライト系ガラスの結晶化により析出させたり、あるいは分散法を用いて直接 KNbO_3 結晶をガラス中に分散させる研究のため、 $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 系ガラス（本稿では、KNT系ガラスと呼ぶ）を基本の母体ガラスとして選択した。当然、この系の基礎物性や結晶化挙動の知識が重要になることは言うまでもない。なお、ここで強調しておきたいことは、テルライト系ガラスのこれまでの研究はほとんどがガラス自体に関するものであり、結晶化に関する研究は極めて

少ないということである。

Fig. 1 にKNT系ガラスのガラス化範囲を、Fig. 2 に、例として $(30-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2$ ガラスのガラス転移温度及び結晶化温度を示す。この系は特に広いガラス化範囲を示すわけではないが、 TeO_2 量が70あるいは80mol%のガラスは熱的にかなり安定であり、バルク体やファイバーを作製することが可能である。熱的に安定なガラスからは残念ながら強誘電体 KNbO_3 は析出しにくい。また、 $35\text{K}_2\text{O}-15\text{Nb}_2\text{O}_5-50\text{TeO}_2$ 熔融急

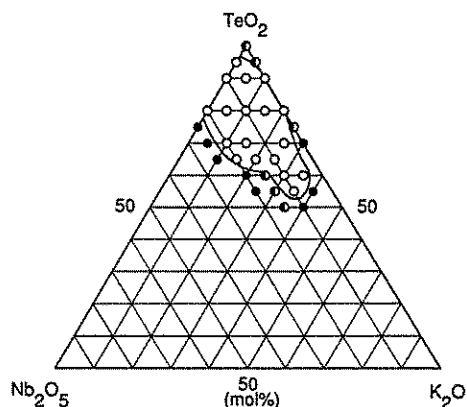


Fig. 1 Glass-forming region in $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ system: ○:glass, ◐:partially crystallized, ●:crystallized.

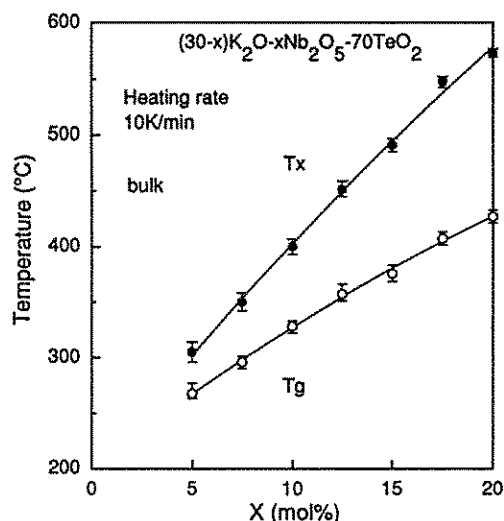


Fig. 2 Values of glass transition T_g and crystallization onset T_x temperatures for $(30-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2$ glasses.

冷試料のガラス部分を熱処理すると KNbO_3 結晶は析出するが、同時に $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ も生成し、透明化は無理である。

安定なガラスの結晶化はどうなるであろうか。Fig. 3 に $15\text{K}_2\text{O}-15\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2$ 母体ガラスと熱処理試料の示差熱分析 (DTA) パターンを、Fig. 4 には熱処理試料の XRD パターンを示す。これらの結果は、 435°C 以下で最初の結晶相が

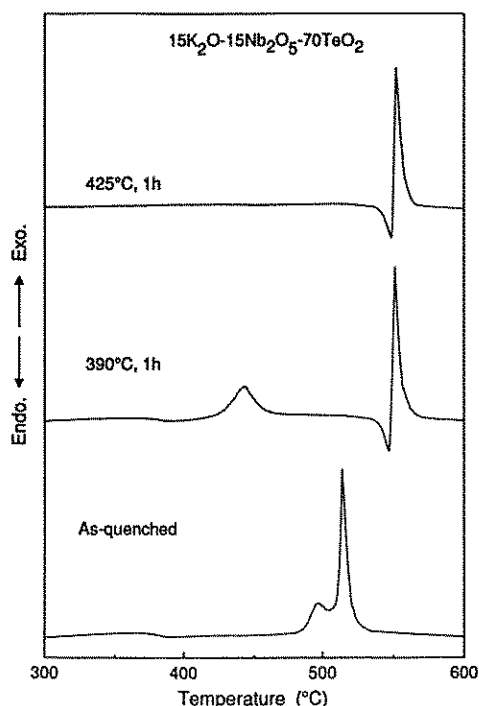


Fig. 3 DTA patterns for original glass and heat-treated samples in the TeO_2 -based system.

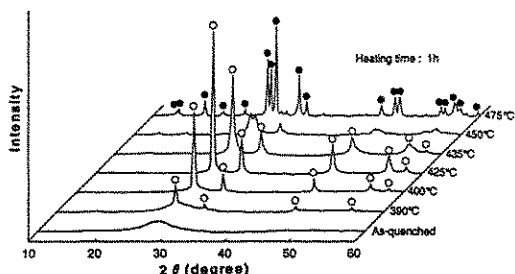


Fig. 4 Powder XRD patterns at room temperature for original glass and heat-treated samples in the $15\text{K}_2\text{O}-15\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2$ system.
○:cubic crystalline phase,
●:unidentified phase.

生成し、しかもその結晶相が 435°C 以上で別の結晶相に変わることを明確に示している。最初の結晶相 (初相) は、XRD パターンから格子定数 $a = 0.554\text{nm}$ の面心立方晶を基本構造にしていることがわかる。第二相は単斜晶系に帰属できそうであるが、いまのところははっきりしていない。透過電子顕微鏡観察および XRD ピークの半値幅から見積もった初相の粒径は $20-40\text{nm}$ と可視光の波長より短く、初相から成っている結晶化ガラスは光学的に透明である。これは、粒径の他に、立方晶を基本構造にしているということが一因であろう。一方、 435°C 以上の熱処理で得られる第二相からなる結晶化ガラスは全くの不透明である。このガラスの結晶化でもう 1 つ重要な点は、初相の析出に先だって相分離が起こることである。テルライト系ガラスでは相分離と結晶化の関係はどうなっているのだろうか、興味が持たれる課題である。通常の結晶化ガラスの作製プロセスの教えに従い、二段熱処理を行って粒径分布をさらに制御した初相からなる結晶化ガラスを作製した。その光透過スペクトルを Fig. 6 に示す。結晶化によって吸収端は若干長波長側にずれているが、透明性は母体ガラスとほとんど変わらない。母体ガラスおよび透明な結晶化ガラスの密度、屈折率、

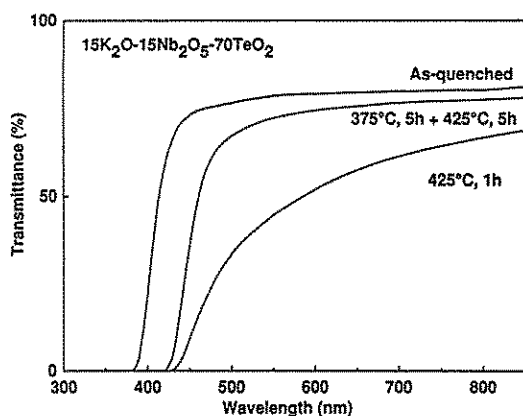


Fig. 5 Optical transmittance spectra for original glass and heat-treated samples in the TeO_2 -based system.

誘電率、三次非線形光学定数 $\chi^{(3)}$ の値を Table 1 にまとめて示す。これらの値は、結晶化ガラスの方が母体ガラスよりも大きくなる。ただし、残念ながら、 $\chi^{(3)}$ の値は結晶化によって特に大きくなるわけではない。 $\chi^{(3)}$ に関しては、結晶相の異なる種々のテルライト系結晶化ガラスでの検討が更に必要であろう。

Table 1 Values of density, ρ , refractive index ($\lambda=632.8\text{nm}$), n , relative permittivity (1kHz, 300K), ϵ_r , and third-order nonlinear optical susceptibility, $\chi^{(3)}$ for original glass and transparent crystallized glass (heat-treated: 425°C, 1h) in the $15\text{K}_2\text{O}-15\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2$ system.

	ρ (g/cm ³)	n	ϵ_r	$\chi^{(3)}$ (esu)
Glass	4.66	2.02	28	0.9×10^{-13}
Crystallized glass	4.95	2.11	44	3.3×10^{-13}

3. 透明なテルライト系結晶化ガラスからの第二高調波発生

当初、作製した透明な KNT 系結晶化ガラスは立方晶の構造に帰属できる結晶相からなっていることから、SHG など観測できるとは想像だにできなかった。ところが、Nd:YAG の基本波を照射すると肉眼で明瞭にグリーン光の発生、すなわち SHG が確認されたのである。母体ガラスおよび第二相からなる結晶化ガラスからは SHG は観測されないことから、SHG の原因は最初に生成する立方晶を基本構造とする初相であることは明らかである。この相の生成挙動については、以下のことがわかってきた。

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ や $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 系ガラスでも KNT 系ガラスと同様に熱処理により立方晶に帰属できる結晶相が初相として生成するが、SHG は観測されない。 $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 系ガラスからはそのような結晶相は生成しない。すなわち、いまのところ、SHG が観測されるのは KNT 系結晶化ガラスのみである。種々の組

成の KNT 系ガラス、例えば、 $10\text{K}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5-80\text{TeO}_2$ 、 $12.5\text{K}_2\text{O}-12.5\text{Nb}_2\text{O}_5-75\text{TeO}_2$ 、 $(30-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2$ ($x=10-18$)、から熱処理により立方晶系の結晶が生成し、しかもそれらは強度の差はあっても SHG を示す。従って、かなり広い組成範囲にわたって SHG を示す結晶が生成していることになる。

ガラスの結晶化において最初に準安定な立方晶系のパイロクロア型結晶が析出する場合がある。例えば、Martin¹⁰⁾ や伊藤ら¹¹⁾ により、 $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ や $\text{K}_{1.5}(\text{Ta}_{0.65}\text{Nb}_{0.35})_2\text{O}_{7.5}$ の準安定相の生成が報告されている。KNT 系結晶化ガラスにおける SHG を示す結晶相の化学組成は、エネルギー分散型 X 線分析より、確定的ではないが、ほぼ $\text{K}_2(\text{Nb}_{1/3}\text{Te}_{2/3})_2\text{O}_{1.8}$ に近い組成であろうと推測している。これは、酸素欠損型の蛍石型構造に対応する。なお、パイロクロア型結晶は酸素欠損型の蛍石型構造の連結を形成していると見なせるので、この推測は従来の結果と矛盾しないと考えている。しかし、いずれにしても、立方晶構造では反転対称性を有するので、SHG は現れないことになる。

これまで、 $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 三成分系において、 KNbTeO_6 という欠陥パイロクロア型結晶が知られているが、この結晶は SHG を示さない。¹²⁾ 一方、パイロクロア型関連結晶で SHG を示す化合物として TiNbWO_6 や RbNbWO_6 が報告されており、しかも、これらの結晶は、立方晶から非常にわずかにひずんで ($c/a=1.0018$) いることがわかっている。^{12, 13)} おそらく、KNT 系結晶化ガラスで SHG が観測されたのは、イオン半径の大きい K^+ イオンを含む結晶相が立方晶よりわずかにひずんだ構造を有している可能性が高い。ただし、Fig. 4 に見られるように、通常の XRD パターンでは回折線の分離は観測されないで、立方晶からのずれがどのくらいあるかは、いまのところ不明であり、今後の重要な研究課題である。もしこの考えが妥当だとすれば、 Li^+ や Na^+ イオンを含む結晶相では、これらのイオン半径が小さいために立方晶からの

ずれが生じず、従って、SHGが観測されないということになる。酸素欠陥の存在やイオン半径のほぼ等しい Nb^{5+} (0.069nm)と Te^{4+} (0.07nm)の配列状態についても検討が必要かも知れない。残念ながら、いまの我々の限られた手持ちの実験データだけでは、SHGの機構をこれ以上議論するのは無理である。

4. おわりに

透明なテルライト系結晶化ガラスの研究はいままさに始まったばかりである。SHGの定量化も必要であるし、ポーリング処理も試みて見たい。通常、基本的物性はガラスよりも結晶の方が優れている場合が多い。そういう意味では、テルライト系結晶化ガラスの研究は、光学的にも誘電的にも十分興味の持てる研究対象である。もちろん、第二高調波が発生するという事実は、この結晶化ガラスの研究価値を大いに高めている。最近、Kaoらは¹⁴⁾ $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_6$ 結晶からなる透明な $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 結晶化ガラスを作製し、SHGを確認している。 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_6$ はSHGを示す結晶としてすでに知られているが、配向制御などができれば有用かも知れない。また、Geドープ SiO_2 ガラスファイバーやポーリング処理したガラスでSHGが観測されており、その機構をめぐるホットな議論が展開されている。マクロ的に等方な物質であっても、微視的異方性とその周期的配列が存在する場合には、SHGが可能なことを示唆している。我々の発見したテルライト系結晶化ガラスでのSHGについても議論が深まることを期待したい。

参考文献

- 1) K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato & K. Matusita, J. Non-Cryst. Solids, 189 (1995) 16-24.
- 2) T. Komatsu, R. Sato, K. Imai, K. Matusita & T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L550-552.
- 3) 横尾俊信, NEW GLASS, 7(1992)6-12.
- 4) 井上 悟, NEW GLASS, 7(1992)96-101.
- 5) T. Komatsu, H. Tawarayama & K. Matusita, J. Ceram. Soc. Jpn., 101(1993)105-113.
- 6) H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato & K. Matusita, J. Non-Cryst. Solids, 162(1993)48-52.
- 7) T. Komatsu, K. Shioya & K. Matusita, J. Am. Ceram. Soc., 76(1993)2923-26.
- 8) H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato & K. Matusita, J. Ceram. Soc. Jpn., 103 (1995) 1073-1076.
- 9) T. Komatsu, H. Tawarayama, H. Mohri & K. Matusita, J. Non-Cryst. Solids, 135(1991) 105-113.
- 10) F. W. Martin, Phys. Chem. Glasses, 6 (1965)143-146.
- 11) S. Ito, T. Kokubo & M. Tashiro, J. Ceram. Soc. Jpn., 81(1973)327-333.
- 12) A. W. Sleight, F. C. Zumsteg, J. R. Barkley & J. E. Gulley, Mat. Res. Bull., 13(1978) 1247-50.
- 13) M. A. Subramanian, G. Aravamudan & G. V. S. Rao, Solid St. Chem., 15(1983)55-143.
- 14) Y. H. Kao, Y. Hu, H. Zheng, J. D. Mackenzie, K. Perry, G. Bourhill & J. W. Perry, J. Non-Cryst. Solids, 167(1994)247-254.