

熱ポーリング処理による珪酸および珪酸塩ガラスからの第2高調波発生

三重大学工学部

那 須 弘 行

Second Harmonic Generation from Silica and Silicate Glasses by Thermal Poling

Hiroyuki Nasu

Department of Chemistry for Materials, Mie University
Kamihama 1515, Tsu 514-8507, Japan

1. はじめに

本特集号は、ポーリング処理によるガラス等の特性変化を扱うと伺っているので熱ポーリング処理により、我々が観測した珪酸及び珪酸塩ガラスからの第2高調波発生高調波のみについての概説をさせて頂くことにしたい。

まず、第2高調波発生のことから簡単に説明させて頂きたい。第2高調波発生は、非線形光学効果の一つである。非線形光学効果は、強度 $\vec{E}$ の入射光が物質に引き起こす分極 $\vec{P}$ との関係から説明される。

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (1)$$

ここで $\chi^{(1)}$ は、線形光感受率。 $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ は、それぞれ二次と三次の非線形光感受率である。 $\chi^{(3)}$ が全ての物質で観測されるのに対し、 $\chi^{(2)}$ は、光の波長の領域で構造に反転対称性が欠如している物質のみから観測されることが、理論的に明らかになっている。従って、この範囲で

光学的に等方的なことからガラスには二次の非線形光学効果は存在しないと考えられてきた。従って、その二次の効果が引き起こす第2高調波発生はガラスには、存在しないと思われてきたわけである。

ところが、Ge を含有するガラスファイバーで、第2高調波発生が見られることが発見された。これは、照射時間が長くなるほど、強くなり、Ge の E' センターが関係していることが明らかにされた^{1),2)}。これで、ガラスにも第2高調波発生が存在することが、見つけられた。

一方、Myers らは³⁾、300°C 付近で高電圧をかけてやることにより、第2高調波発生が見られることを報告した。これは、ポーリングにより、第2高調波発生発生中心が生成したことを意味する。我々はこの報告に基づき様々の珪酸及び珪酸塩ガラスにポーリング処理を施すことにより、いくつかのガラス系から第2高調波発生を観測することができたのでここで報告したい。

〒514-8507 津市上浜町 1515
TEL 059-231-9435
FAX 059-231-9435
E-mail: nasu@chem-u.ac.jp

2. SiO₂ ガラスからの第2高調波発生

Myers らは³⁾原料の異なる SiO₂ ガラスを用いてポーリング処理を行い、第2高調波発生を観測したが、ピークはブロードで表面付近の何らかの変化が生じていることを示唆する。彼らは、それを Na⁺ イオンなどの不純物の拡散ではないかと推測した。一方、我々は、a-Si:H 等でみられる H⁺ や OH⁻ イオンの拡散が比較的低温で見られることからガラス中の OH⁻ イオンに着目し、VAD、熔融急冷、ゾル-ゲルの各方法で作製した様々の OH⁻ イオン濃度を持つ SiO₂ ガラスに熱ポーリング処理を行い、その第2高調波発生強度を調べた。図1にその結果を示す。尚、OH⁻ イオン濃度は赤外線吸収スペクトルから算出した。又、ゾル-ゲル法により作製したガラスは、ポーリング処理前に 1000°C で熱処理しており、縮重合反応や残留有機物はポーリング処理に影響しないと考えられる。図より明らかなように第2高調波発生強度は OH⁻ イオン濃度に依存して増加している。これより、OH⁻ イオンが第2高調波発生に関与していることが分かる。我々は、ESR 測定や極端紫外光吸収スペクトルから電子欠陥はこの第2高調波発生に関与していな

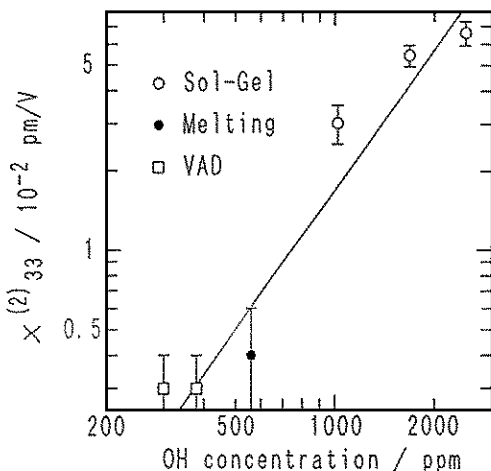


図1 第2高調波発生強度と OH⁻ イオン濃度との関係

いことを明らかにした^{4),5)}。我々は、更に様々の条件でポーリング処理することによる第2高調波発生強度の違いを明らかにすることによりゾル-ゲル法で得た SiO₂ ガラスの最適なポーリング条件を探索した。図2に第2高調波発生のポーリング時間依存性を示す。第2高調波発生強度は、ポーリング時間が長いほど大きくなる。しかし、ほぼ4時間で飽和する。しかし、その後の実験から長時間のポーリング処理の方が分極層が厚くなり、第2高調波発生のピークにより明確なフリンジパターンが見えることが明らかになってきている。フリンジパターンは、分極層の厚さがコヒーレンス長より厚いときに現れる。従って、長時間のポーリングにより分極層が厚くなっていくと結論づけられる。図3にポーリング電圧依存性を示す。第2高調波発生は1 kV 印加から見られ、電圧が増加するに従って増加する。試料厚は約1 mm なので第2高調波発生を生み出すには、10 kV/cm 以上の電圧が必要であることが分かる。図4はポーリング温度依存性である。第2高調波発生は、150°C 以上のポーリング処理によって得られ、200°C で極大値を示し、その後低下する。これは、次のように説明

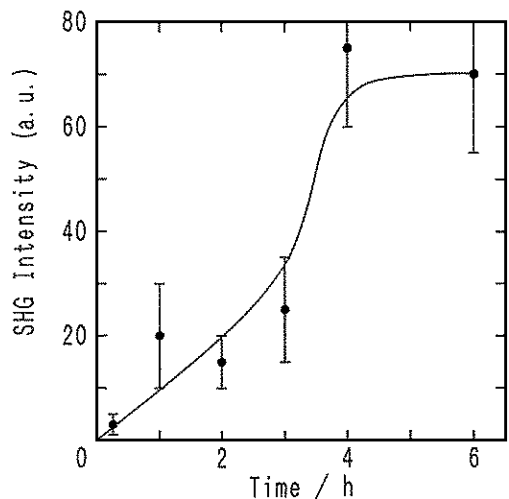


図2 ゾル-ゲル SiO₂ ガラスのポーリング時間と第2高調波発生強度の関係

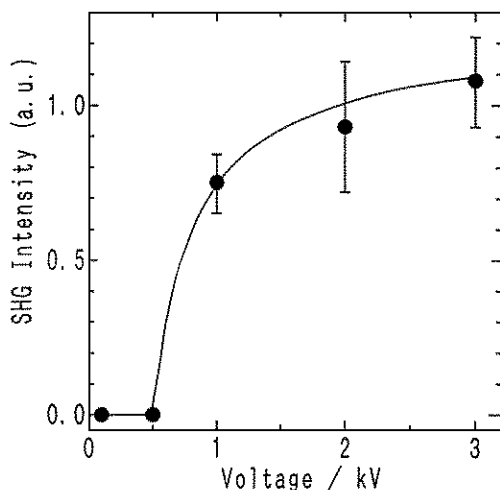


図3 ソルゲル SiO₂ ガラスのポーリング電圧と第2高調波発生強度の関係

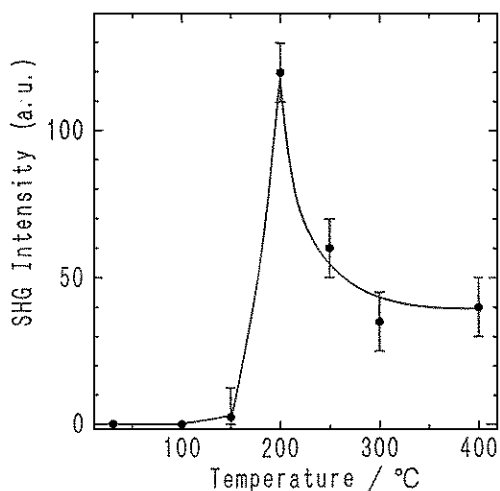


図4 ソルゲル SiO₂ ガラスのポーリング温度と第2高調波発生強度の関係

される。ポーリング処理により生成した OH⁻ イオン由来の双極子、或いは、空間電場がポーリング温度の上昇と共に最初は増加するものの温度上昇による熱ゆらぎの為、双極子または空間電荷分極の配向性が乱れたのではないかと考えられる。図5に最も強い第2高調波発生を示したガラスのメーカーフリンジパターンを示す。明確な振動パターンが観測される。振動周

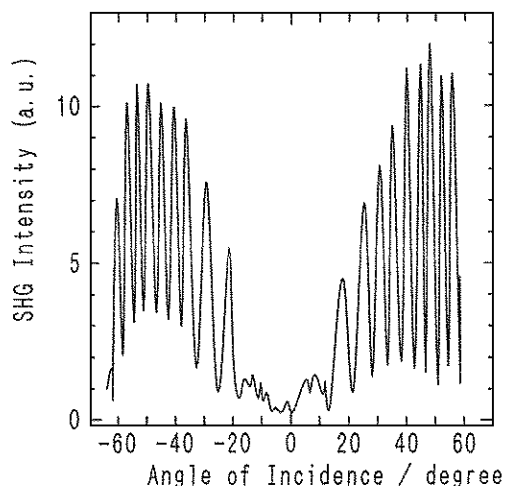


図5 ソルゲル SiO₂ ガラスの典型的なメーカーフリンジパターン

期から分極層の膜厚が計算される。それによると、この約1 mm厚のサンプルの分極層厚さは0.7 mmであり、殆ど全体がポーリングされていると言える。また得られた二次の非線形光学係数は、よく第2高調波発生に用いられる LiNbO₃ の d_{22} の約0.8%であり、比較的大きな非線形性を持つと判断される。

3. 混合アルカリチタノ珪酸塩ガラスからの第2高調波発生

我々は、OH⁻ イオンを含むガラス以外にもポーリング処理により第2高調波発生をするガラスがあるのではないかと考えいくつかの添加物を加えた珪酸塩ガラスを作製し、実験を試みた。その中の一つ TiO₂ 含有珪酸塩ガラスの第2高調波発生について述べる。TiO₂-SiO₂ 系は、融点が高く、通常の熔融急冷法では、作製が難しい。ゾルゲル法での作製例があるが、それでは OH⁻ イオンの影響と交錯してしまう。融点のみを下げるには、アルカリ酸化物を導入すれば良いが、単純に導入すれば、電気抵抗が下がり、高電圧が印加できない。そこで我々は、混合アルカリ効果を利用し、複数

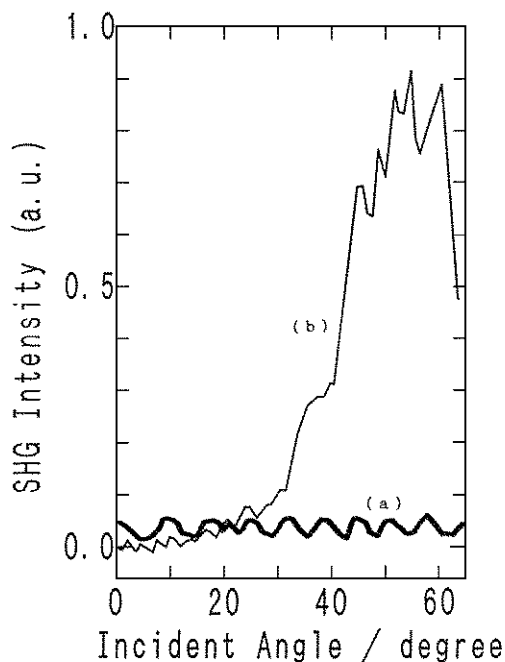


図6 (a) TiO_2 を含まない混合アルカリ珪酸塩ガラスと(b) TiO_2 を含むガラスのメーカーフリンジパターン

のアルカリ酸化物を添加して通常の熔融急冷法により TiO_2 を多量に含む珪酸塩ガラスを作製した。その結果ポーリング処理できるガラスを得ることができた。

図6(a), (b)に TiO_2 を含まない混合アルカリ珪酸塩ガラスと TiO_2 を含有するガラスのメーカーフリンジパターンをそれぞれ示す。図より明かなように TiO_2 を含まないガラスは、第2高調波発生を示さない。よって、 TiO_2 が第2高調波発生の発生源と密接に関わっていることが分かる。又、 TiO_2 含有量と第2高調波発生強度をプロットしてみると $\text{TiO}_2=25 \text{ mol}\%$ の所に極大値を持つことが分かった(図7)。更に詳しく検討してみると、ポーリング処理をする前とした後では屈折率の変化が $\text{TiO}_2=25 \text{ mol}\%$ の所で最大になっていることが分かった^{6),7)}。

そこで、この極大値を説明するため、X線吸収スペクトルを利用することにした。第2

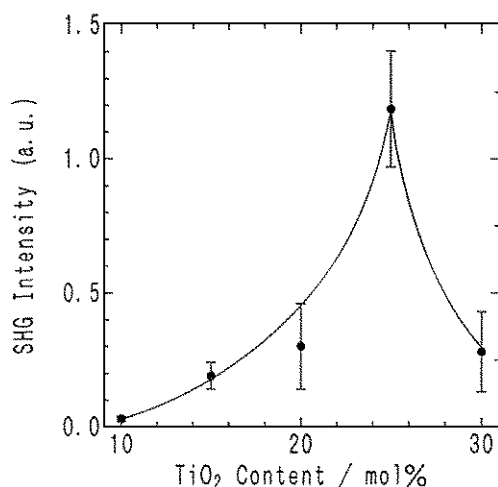


図7 TiO_2 含有量と第2高調波発生強度との関係

高調波発生源と考えられる Ti-K 吸収端のプリエッジピークは、その配位状態と密接に関係している。たとえば6配位 Ti^{4+} を含むアナターズのプリエッジピークは、3本に分かれる。必ずしも、6配位がそうなるわけでないがそのメインピークの位置は、4配位、5配位、6配位で明らかに異なる。ここで5配位構造とは、頂点の酸素を2重結合に持つ酸素四角錐からなる構造で、明らかに構造の反転対称性を欠く。実際の測定結果は、 Ti^{4+} が5配位から4配位へと含有量の増加と共に変化していくことを示している。しかし、濃度で見ても $\text{Ti}=25 \text{ mol}\%$ の所で5配位濃度の最大値を持つことが分かる。従って、構造反転対称性を欠く Ti^{4+} 5配位構造が双極子モーメントを持ち第2高調波発生源となっている可能性が高い。

尚、このガラスのポーリング条件依存性は OH^- イオン含有 SiO_2 ガラスと異なりポーリング温度は、図8に示すように測定範囲中では、高ければ高いほどよく、又、第2高調波発生が現れるのも 250°C 以上のポーリングによってである。このような違いは、第2高調波発生源が同一ではないことを示しているように思われる。

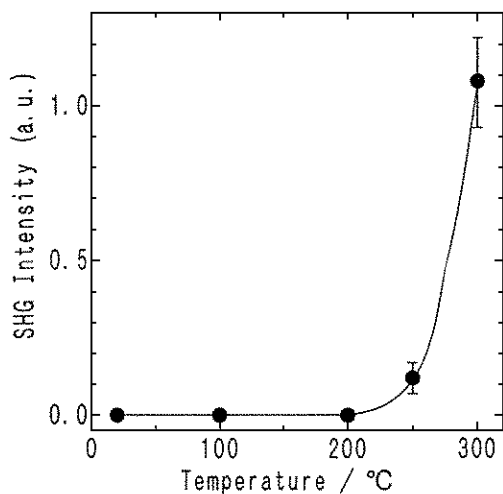


図8 混合アルカリチタン珪酸塩ガラスの第2高調波発生強度のポーリング温度依存性

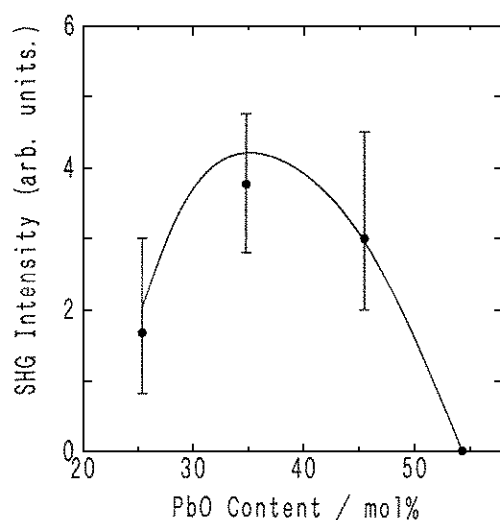


図10 PbO含有量と第2高調波発生強度との関係

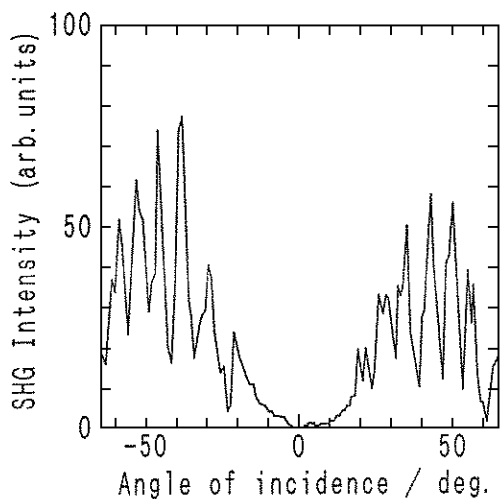


図9 PbO含有珪酸塩ガラスの典型的なメーカーフリンジパターン

4. PbOを含有するガラスからの第2高調波発生

PbOを含有する珪酸塩、ほう酸塩、ゲルマン酸塩ガラスもポーリング処理を行うと第2高調波発生が見られる。特に、PbO-SiO₂系ガラスには、特異なPbO濃度依存性があるので、その概略をここでのべる。図9に示すように、

得られるメーカーフリンジパターンは、明確な振動パターンを示しており、殆どバルク全体が分極されていると考えられる。この第2高調波発生強度は珪酸塩で最も強く観測された。次に、PbO濃度と第2高調波発生強度の関係を図10に示す。PbOを含まないSiO₂ガラスでは、第2高調波発生はない。初めはPbO含有量増加と共に発生強度も強くなる。が、PbO=50 mol%を超えると第2高調波発生強度は低下する。PbOは50 mol%以下でガラス修飾酸化物と考えられ、それ以上ではガラス骨格の形成に参加すると考えられている。このガラス中での結合性の違いが第2高調波発生強度に極大値をもたらしたと考えられる⁸⁾。

5. その他のガラスからの第2高調波発生

TiO₂やPbOの他にMgO, CaO, SrO, BaO, Ga₂O₃, Nb₂O₅等を添加した珪酸塩ガラスをポーリング処理する事により第2高調波発生を観測することができる。アルカリ土類金属では、表面の分極層が重要な役割を果たしているようである。Ga₂O₃やNb₂O₅では、TiO₂のよ

うな反転対称性の欠如した構造の存在がそのイオン半径の近さから推測される⁹⁾。

6. おわりに

以上、珪酸及び珪酸塩ガラスからの第2高調波発生の研究の現状を報告してきた。今回は、熱ポーリング現象をまとめてみたが、さらに、紫外線を使ったポーリングによる高い電気光学効果生成が報告されている¹⁰⁾。そのメカニズムについては、はっきりとしていないが、それぞれのガラスについてそれぞれの異なったメカニズムがあつていいと、私は考えている。それより問題は、いかに効率を上げるかである。どのガラスをどの方法でポーリングすればよいか？ それによって研究の流れも大きく変わってくると信じている。

参考文献

1) U. Osterberg and W. Margulis, Opt. Lett. 11

- (1986) 516.
 2) T. E. Tsai, E. J. Friebele and D. L. Griscom, Opt. Lett. 18 (1993) 935.
 3) R. A. Myers, N. Mukherjee and S. R. J. Brueck, Opt. Lett. 16 (1991) 1732.
 4) H. Nasu, H. Okamoto, A. Mito, J. Matsuoka and K. Kamiya, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L180.
 5) H. Nasu, H. Okamoto, K. Kurachi, J. Matsuoka, K. Kamiya, A. Mito and H. Hosono, J. Opt. Am. B12 (1995) 644.
 6) H. Nasu, K. Kurachi, A. Mito, H. Okamoto, J. Matsuoka and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids 181 (1995) 83.
 7) H. Nasu, K. Kurachi, A. Mito, J. Matsuoka and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids 217 (1997) 182.
 8) M. Miyata, H. Nasu, A. Mito, Y. Ohta and K. Kamiya, J. Ceram. Soc. Jpn. 106 (1998) 135.
 9) M. Miyata, H. Nasu, A. Mito, T. Hashimoto and K. Kamiya, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L865.
 10) T. Fujiwara, D. Wong, Y. Zao, S. Fleming, P. Poole and M. Sceats, Electron. Lett. 31 (1995) 573.