

# ガラスのポーリングと緩和現象

<sup>1</sup>京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科, <sup>2</sup>物質工学工業技術研究所  
<sup>3</sup>京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

田中 勝久<sup>1</sup>・奈良崎 愛子<sup>2</sup>・平尾 一之<sup>3</sup>

## Relaxation phenomena relevant to poling of glass

Katsuhisa Tanaka<sup>1</sup>, Aiko Narazaki<sup>2</sup> and Kazuyuki Hirao<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry and Materials Technology, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology

<sup>2</sup>National Institute of Materials and Chemical Research

<sup>3</sup>Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

### 1. ガラスのポーリングと2次非線形光学効果の誘起

強い直流電場やレーザーの光電場により固体内に電気双極子の配向を誘起し、結果的に現れる巨視的な異方性を永続的に凍結するプロセスをポーリングとよぶ。無機ガラス物質を対象とした材料科学の分野でこの手法が注目され出したのは、Österberg と Margulis が Ge 添加シリカガラスファイバーにレーザー照射を施すことにより光第二高調波が発生すること (Second-Harmonic Generation, SHG) を発見した1986年<sup>1)</sup>、さらに Myers らが熱ポーリングしたシリカガラスにおける光第二高調波発生を報告した1991年<sup>2)</sup>頃からであろう。特に後者の手法は、電気双極子の配向過程あるいは内部直流電場の形成過程が直感的に理解しやすく、装置が簡便であることも手伝って、その後広く利用されるようになった。現在では Österberg と Margulis が「偶然」用いた光ポーリングの

ほか、電子ビーム照射によるポーリングや、紫外光と直流電場の組合せによるポーリングなども流布している。こういった現象が興味を持たれたのは、元来光学的等方体であり巨視的反転対称性を持つことから2次非線形光学効果が現れないと考えられていたガラス物質において2次非線形光学過程の一つである光第二高調波発生が観察されたためである。これは基礎的に面白い現象であるという立場のみならず、ガラスに新たな光機能性を付与し得るという観点からも注目を集めてきた。ガラスのポーリングと2次非線形光学効果に関しては、既にいくつかの解説が著されている<sup>3)~7)</sup>。

著者らは1993年に熱ポーリングしたテルライトガラス (TeO<sub>2</sub>系ガラス) における光第二高調波発生を見出して以来、この系における2次非線形光学効果の発現とその誘起機構の解明を目標として実験を行ってきた<sup>8)~17)</sup>。特に初期の研究では2次非線形性を示すテルライトガラス組成の探索に注意が向けられ、SHGの起源に関しては推測の域を出なかったが、最近の研究により少しずつではあるが、テルライトガラスのSHGに見られる普遍的な傾向や、SHGの誘起および緩和機構の特徴などが明ら

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町  
京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科  
TEL 075-724-7576  
FAX 075-724-7580  
E-mail: katsu@ipc.kit.ac.jp

かになりつつある。たとえば、アルカリやアルカリ土類を含むテルライトガラスでは第二高調波強度の最大を与えるポーリング温度が存在し、その温度がガラス転移温度と相関すること<sup>14),15)</sup>、30ZnO・70TeO<sub>2</sub>組成のガラスでは第二高調波強度の室温での緩和時間が非常に長いこと(約10年)<sup>16)</sup>、20WO<sub>3</sub>・80TeO<sub>2</sub>ガラスが比較的大きな2次非線形感受率を示すこと( $\chi_{33}^{(2)}=2.1 \text{ pm/V}$ )<sup>17)</sup>などが明らかにされている。また、BaTiO<sub>3</sub>が析出する透明結晶化ガラスの組成(BaO-TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub>系)<sup>18)</sup>において、ポーリングによりBaTiO<sub>3</sub>の結晶化温度が低下し、かつ、強誘電体相(正方晶)が安定化して第二高調波強度が増加することが見出されている<sup>19),20)</sup>。このうち、ポーリングしたガラスの第二高調波強度の緩和に関わる現象は、実用的な見地から重要であることは言うまでもないが、基礎的にも多くの興味深い情報を提供してくれる。本稿では、著者らが調べたテルライトガラスにおける2次非線形光学効果の緩和現象を中心に、ポーリングしたガラス物質に見られる緩和現象に関して述べる。

## 2. ポーリングしたテルライトガラスにおける緩和現象

第二高調波強度の緩和の測定は以下のような手順で行った。厚さ1mm程度の平板状テルライトガラスを熱ポーリングしたあと、第二高調波強度の入射角依存性(Maker フリンジパターン<sup>21)</sup>)において高調波強度が最大となる角度に入射角を設定し、Nd:YAGパルスレーザーの基本波(波長:1064nm)を照射して、ガラス試料から発生する532nmの第二高調波の強度を検出して、その時間変化を見た。装置の概略図を図1に示す。ガラス試料は回転台の上に乗せられており、レーザー光の入射面はガラスの最大面積の表面に垂直である。高温での緩和挙動を調べる場合には、試料と回転台を電気炉内に入れて昇温した。

図2は熱ポーリングした18Na<sub>2</sub>O・82TeO<sub>2</sub>(図中の●)および30ZnO・70TeO<sub>2</sub>(○)ガラスにおいて観察された光第二高調波強度の時間依存性である。測定は室温で行われた。前者では測定時間範囲内で第二高調波強度が時間とともに単調に減少している様子が伺えるが、後者に

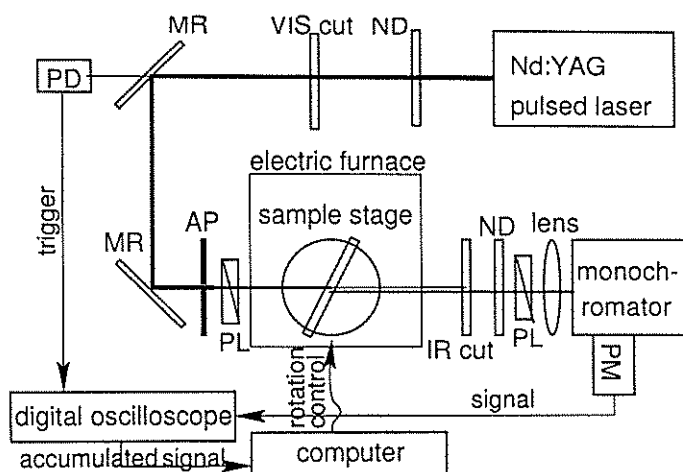


図1 Maker フリンジ法による光第二高調波発生測定装置の模式図。図中の記号の意味は以下のとおり。ND: ND フィルター, VIS cut: 可視光遮断用フィルター, MR: ミラー, PD: フォトダイオード, AP: アパーチャー, PL: 偏光子, IR cut: 赤外光遮断用フィルター, PM: 光電子増倍管

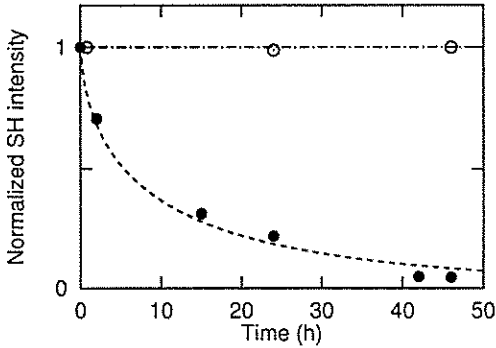


図2 熱ポーリングした $18\text{Na}_2\text{O}\cdot 82\text{TeO}_2$  (●)および $30\text{ZnO}\cdot 70\text{TeO}_2$  (○)ガラスにおける第二高調波強度の室温での時間変化。測定時間内で後者には減衰が見られない。

は減衰が見られない。 $30\text{ZnO}\cdot 70\text{TeO}_2$  ガラスは1年間室温に放置したあと第二高調波測定を行っても、ポーリング直後の値の90%を超える強度が得られた。このことに基づき、減衰が指数関数的であると仮定して概算すると、緩和時間は約10年と非常に長くなる。図2に見られる両ガラスの挙動の違いは、SHGの起源と考えられる $\text{Na}^+$  および $\text{Zn}^{2+}$  の易動度の相違に帰すことができそうである。ガラスに強い直流電場が加えられると、ガラス中に存在する易動度の高いカチオンが移動するためアノード側では酸化物イオンに局在化した負電荷が過剰になり、この領域に内部直流電場あるいは誘電分極が形成される。これがSHGを引き起こすと考えられるが、時間とともにカチオンが元の領域に戻ると2次非線形性は失われる。これが第二高調波強度の緩和に反映されると思われるが、室温において $\text{Zn}^{2+}$  の易動度は $\text{Na}^+$  と比較して小さいため、 $30\text{ZnO}\cdot 70\text{TeO}_2$  ガラスにおける緩和時間が非常に長くなる。

ところで、テルライトガラスはシリカガラスなどと比べると融解する温度が低く機械的にも弱いため、ガラス試料を直接電極(ステンレス鋼)で挟んでポーリングを施すと、放電やガラス-電極界面での電気化学反応などによりガラスが破損したり、析出物が現れたりする場合は

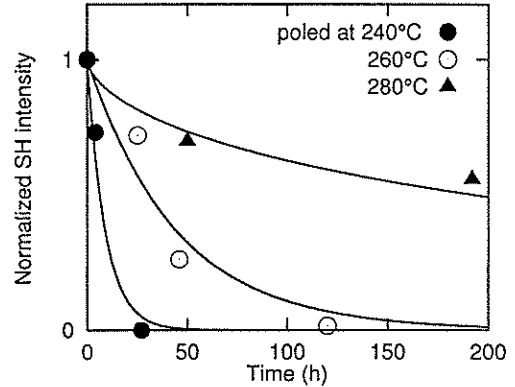


図3 種々の温度でポーリングした $20\text{WO}_3\cdot 80\text{TeO}_2$  ガラスの第二高調波強度の室温での緩和。実線は引き延ばされた指数関数(式(1))を用いて描かれている。

ある。特に高温でポーリングするほどそのような現象が多く見られる傾向がある。著者らの実験ではこれを防ぐためにテルライトガラス試料を2枚の市販のカバーガラスで挟み、その外側にステンレス鋼性の電極を接触させてポーリングを行っている。このため、カバーガラスに含まれる成分、特に $\text{Na}^+$  がポーリングによってアノード側からテルライトガラス内部に入り込む。このことはポーリング後のテルライトガラスのX線光電子分光(XPS)測定により確認されている。前述の大きな2次非線形感受率を持つ $20\text{WO}_3\cdot 80\text{TeO}_2$  ガラスの場合、この $\text{Na}^+$  の浸入がSHGの原因であると考えられている。著者らはこの $20\text{WO}_3\cdot 80\text{TeO}_2$  ガラスを対象に2次非線形性の緩和に関する実験を行った。図3は種々の温度でポーリングした $20\text{WO}_3\cdot 80\text{TeO}_2$  ガラスの室温での第二高調波強度の緩和の様子を表している。いずれの温度でポーリングしたガラスにおいても第二高調波強度の減衰が見られるが、高温でポーリングした試料ほど緩和の速度は遅い。ある時刻 $t$ における第二高調波の強度を $I(t)$ として、第二高調波強度の時間依存性をいわゆる引き延ばされた指数関数

$$I(t) = I(0) \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (1)$$

表1 種々の温度でポーリングした $20\text{WO}_3 \cdot 80\text{TeO}_2$  ガラスの第二高調波強度の室温での時間変化を引き延ばされた指数関数(式(1))を用いて解析した結果

ポーリング温度 (°C)	$\tau$ (h)	$\beta$
240	9.0	1
250	$3.2 \times 10$	1
260	$4.5 \times 10$	1
270	$3.0 \times 10^2$	1
280	$3.6 \times 10^2$	0.6

で表して実験値を解析した結果が図中の実線である。ここで $\tau$ は緩和時間であり、 $\beta (\leq 1)$ は緩和時間の分布を表すパラメーターである。 $\beta=1$ であれば式(1)は単純な指数型の緩和関数となり、 $\beta$ が1から遠ざかるほど緩和時間の分布が広がることになる。式(1)を用いて図3の実験値を解析した結果を表1にまとめた。ポーリングの温度が変わっても $\beta$ の値はほぼ1であり、緩和時間の分布はそれほど大きくないことがわかる。また、緩和時間はポーリング温度の増加とともに単調に長くなり、240°Cでポーリングした試料で9.0 h、280°Cでポーリングした試料で $3.6 \times 10^2$  h (15日)となった。高温でポーリングしたガラスほどより大きなエネルギーを得てカチオン(この場合は $\text{Na}^+$ であると思われる)の移動が起こりSHGの起源である内部直流電場や誘電分極を形成するので、室温でそれが元の状態にもどるためには時間がかかると考えれば、表1に見られる現象は定性的に理解できる。

図4は260°Cでポーリングした $20\text{WO}_3 \cdot 80\text{TeO}_2$  ガラスの第二高調波強度の減衰を100°Cおよび150°Cで測定した結果である。容易に予想されることではあるが、温度が高いほど緩和は速い。この第二高調波強度の時間変化を式(1)を用いて解析した結果を表2に示す。ここでも $\beta$ の値は1である。表2の結果を用いて $\ln \tau$ と $1/T$ の関係をプロットすると図5のようになる。アレニウスの関係

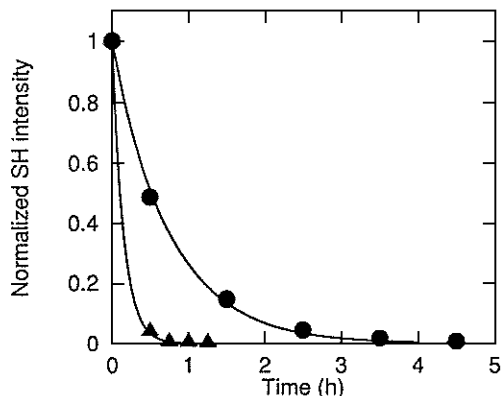


図4 260°Cでポーリングした $20\text{WO}_3 \cdot 80\text{TeO}_2$  ガラスの第二高調波強度の100°C(●)および150°C(▲)での緩和。実線は引き延ばされた指数関数(式(1))を用いて描かれている。

表2 260°Cでポーリングした $20\text{WO}_3 \cdot 80\text{TeO}_2$  ガラスの第二高調波強度の種々の温度での時間変化を引き延ばされた指数関数(式(1))を用いて解析した結果

測定温度 (°C)	$\tau$ (h)	$\beta$
24	$4.5 \times 10$	1
100	$7.5 \times 10^{-1}$	1
150	$1.5 \times 10^{-1}$	1

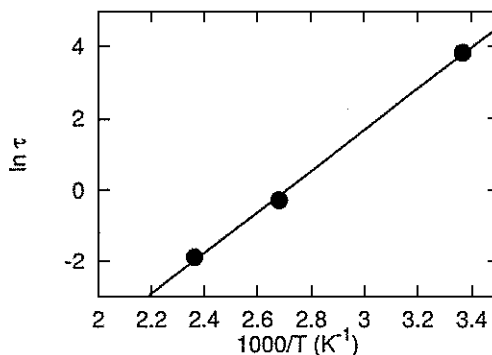


図5 260°Cでポーリングした $20\text{WO}_3 \cdot 80\text{TeO}_2$  ガラスの第二高調波強度の緩和時間を測定温度に対してプロットしたもののアレニウスの関係が成り立つ。

$$1/\tau = (1/\tau_0) \exp(-E/RT) \quad (2)$$

を用いて活性化エネルギー  $E$  を計算すると、 $E=47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  を得る。ここで  $R$  は気体定数である。現時点でこの活性化エネルギーの物理的な意味は不明であるが、 $\text{Na}^+$  の拡散に関連した量であると推測される。 $10\text{Na}_2\text{O}\cdot 90\text{TeO}_2$  ガラスの  $\text{Na}^+$  のイオン伝導における活性化エネルギーは  $102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  であり<sup>22)</sup>、 $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{TeO}_2$  ガラスの粘性流動に対する活性化エネルギーが  $503 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  であるから<sup>23)</sup>、 $47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  という値は前者に近いが、両者にはなお2倍の隔たりがある。

### 3. 紫外光ポーリングによる $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ガラスの SHG と緩和現象

ガラスのポーリングと SHG に関して、特に実用化の意味から特筆すべき現象は、Fujiwara らによって報告された  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  ガラスの紫外光ポーリングによる大きな2次非線形感受率の誘起である<sup>24)</sup>。彼らは VAD 法により作製した  $15.7\text{GeO}_2\cdot 84.3\text{SiO}_2$  (mol%) 組成のガラスに直流電場を加えながら ArF エキシマーレーザーを照射してポーリングを行った。ポーリング後のガラスの2次非線形感受率は最大で  $\chi_{33}^{(2)}=6.8 \text{ pm/V}$  となり、2次非線形光学材料として有名な  $\text{LiNbO}_3$  結晶の  $\chi_{22}^{(2)}=5.2 \text{ pm/V}$  を上回った。最近の研究では、紫外光ポーリングによりガラスに微結晶が析出し、結果としてガラスの3次非線形感受率が桁違いに大きくなることが示されている<sup>25)</sup>。このことから、直流電場によってガラスに形成された内部電場  $E_{dc}$  と大きな3次非線形感受率  $\chi^{(3)}$  とが

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{dc} \quad (3)$$

の関係によって大きな  $\chi^{(2)}$  を誘起すると考えられている<sup>7)</sup>。内部直流電場を形成するのは、紫外光照射によって進行する Ge 欠陥の光化学反応<sup>26)</sup>



で生成する電子 ( $e^-$ ) であることも示唆されている<sup>7)</sup>。ここで  $\text{GeE}'$  と  $\text{GeO}_3^+$  はそれぞれ Ge の  $E'$  中心と Ge の3配位中心である。ちなみに上で述べた微結晶の析出は紫外光照射のみでは観察されない。ガラスのポーリングによる結晶析出の促進は、前述のとおり著者らも  $\text{BaTiO}_3\text{-TeO}_2$  系において観察しており<sup>20)</sup>、基礎・応用両面から興味深い現象である。

このガラスの第二高調波強度は室温において減衰し、その緩和時間は約280日である<sup>27)</sup>。また、緩和時間の測定温度依存性はアレニウスの関係(式(2))によって記述され、直線の傾きから求められた活性化エネルギーは  $0.41 \text{ eV}$  となる<sup>28)</sup>。一方、このガラスの電気伝導度の温度依存性もアレニウスの関係に従い、活性化エネルギーは  $0.44 \text{ eV}$  と求められている<sup>7)</sup>。両者はよく一致しており、内部直流電場を形成する電子が元の状態へ緩和することにより  $E_{dc}$  が減少し、第二高調波強度の低下がもたらされると考えられる。

同じ組成のガラスを水素添加処理したのちに紫外光ポーリングを施すと、室温での緩和時間は280日から18年まで大幅に増加する<sup>29)</sup>。Ge 欠陥の光化学反応(式(4))の逆反応が水素添加により抑制されると考えられている。

### 4. 他の系で見られる緩和現象

ソーダ石灰ガラスの熱ポーリングによっても SHG が観察され、同時にその緩和過程も調べられている<sup>30)</sup>。緩和時間はポーリング温度が上がると長くなる。著者らの結果(表1)はこれに一致している。

また、大きな2次非線形感受率を持つ有機分子として知られているアゾベンゼンをシリカゲル中に分散した複合材料では、光ポーリングによりアゾベンゼンのトランス-シス体間の光異性化反応が起こり、位相整合の実現と同時に SHG が観察される<sup>31)</sup>。光ポーリングの際にシリカゲルを熱処理するとシリカ骨格内の結合が

強固になり、配向分極したアゾベンゼンの電気双極子の緩和を抑制できる。

## 5. おわりに

ポーリングしたガラスの SHG が発見されて以来約 15 年が経過したが、SHG の原子レベルでの起源と SHG の誘起機構に関しては未だに全貌が明らかにされたとは言い難い状況である。著者らは、ここで述べたガラスの SHG に関連した緩和現象は、実用的な観点から重要であるばかりでなく、SHG の起源と誘起プロセスの解明においても一役を担うと考えている。加えて、ガラスに代表されるアモルファス物質に及ぼすポーリングの効果には、ポーリング誘起結晶化や強誘電体相の安定化のような面白い現象が含まれることも強調しておきたい。

## 参考文献

- 1) U. Österberg and W. Margulis, *Opt. Lett.* 11 (1986) 516.
- 2) R. A. Myers, N. Mukherjee and S. R. J. Brueck, *Opt. Lett.* 16 (1991) 1732.
- 3) 田中勝久, “光機能材料マニュアル”, オプトロニクス社 (1997) p. 162; “新しいフォトニクス時代の材料とデバイス”, ティー・アイ・シー (2000) p. 293.
- 4) 那須弘行, “光機能材料マニュアル”, オプトロニクス社 (1997) p. 301; “新しいフォトニクス時代の材料とデバイス”, ティー・アイ・シー (2000) p. 137.
- 5) 藤原 巧, 高橋雅英, 生嶋 明, “光機能材料マニュアル”, オプトロニクス社 (1997) p. 497.
- 6) 北岡賢治, “新しいフォトニクス時代の材料とデバイス”, ティー・アイ・シー (2000) p. 355.
- 7) 生嶋 明, “新しいフォトニクス時代の材料とデバイス”, ティー・アイ・シー (2000) p. 386.
- 8) 田中勝久, *New Glass* 10 (1995) 16.
- 9) 田中勝久, 奈良崎愛子, 平尾一之, *New Glass* 14 (1999) 7.
- 10) K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L843.
- 11) K. Tanaka, K. Kashima, K. Kajihara, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu, *Proc. SPIE* 2289 (1994) 167.
- 12) K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao and N. Soga, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 3798.
- 13) K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* 203 (1996) 49.
- 14) A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3986.
- 15) A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2735.
- 16) A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 2046.
- 17) K. Tanaka, A. Narazaki and K. Hirao, *Opt. Lett.* 25 (2000) 251.
- 18) T. Komatsu, H. Tawarayama and K. Matusita, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 101 (1993) 48.
- 19) A. Narazaki, K. Tanaka and K. Hirao, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 3640.
- 20) A. Narazaki, K. Tanaka and K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3399.
- 21) P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 8 (1962) 21.
- 22) A. Pan and A. Ghosh, *Phys. Rev.* B59 (1999) 899.
- 23) T. Komatsu, R. Ike, R. Sato and K. Matusita, *Phys. Chem. Glasses* 36 (1995) 216.
- 24) T. Fujiwara, M. Takahashi and A. J. Ikushima, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1032; 参考文献 5) および 7) にも解説がある。
- 25) S. Matsumoto, T. Fujiwara, M. Ohama and A. J. Ikushima, *Opt. Lett.* 24 (1999) 1404.
- 26) H. Hosono, Y. Abe, D. L. Kinser, R. A. Weeks, K. Muta and H. Kawazoe, *Phys. Rev.* B46, 11445 (1992).
- 27) T. Fujiwara, M. Takahashi and A. J. Ikushima, *Electron. Lett.* 33 (1997) 980.
- 28) M. Takahashi, T. Fujiwara, T. Kawachi and A. J. Ikushima, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 993.
- 29) 藤原 巧, 吉田裕行, 大濱元嗣, 生嶋 明, 江島正毅, 阿部 淳, 第 39 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集 (1998), p. 87.
- 30) M. Qiu, F. Pi, G. Orriols and M. Bibiche, *J. Opt. Soc. Am.* B15 (1998) 1362.
- 31) K. Kitaoka, J. Si, T. Mitsuyu and K. Hirao, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 107 (1999) 522.