

表面結晶化ガラスにおける大きな光非線形性の発現

ガラスからの強弾性体 $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ の結晶化 およびその二次光非線形性

長岡技術科学大学 化学系

高橋 儀宏・小松 高行

Evolution of large optical nonlinearity in surface crystallized glasses

Crystallization of ferroelastic $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ from the corresponding glass and its second order optical nonlinearity

Yoshihiro Takahashi, Takayuki Komatsu

Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology

1. はじめに

一般に、ガラスは光学的に等方性であり、それゆえ電気光学効果や第二高調波発生 (SHG) といった二次の光非線形性に基づく現象は発現しない。しかし、光ファイバーに代表されるように、ガラスはオプトエレクトロニクスの根幹材料であり、二次非線形性を付与することができれば高度かつアクティブな光波制御デバイスへの展開が可能となる。そのためには、ガラスに強誘電体や非線形光学結晶と同様な分極構造を誘起させなければならない。その方法として、ひとつに熱ポーリング¹⁾および UV ポーリング²⁾に代表されるような外場誘起がある。特に、光ファイバーのプリフォームである Ge 添

加シリカガラスに UV ポーリングを施すことにより LiNbO_3 (LN) 単結晶に匹敵する大きな光非線形性が得られているとの報告がある²⁾。このようにポーリングガラスは光デバイスとして有用である一方、時間の経過や温度上昇に伴い非線形性が緩和するといった弱点があり、デバイスとして求められる長期安定作動は難しい。そこで恒久的な二次光非線形性の観点からは、分極結晶が析出したガラス—光非線形透明結晶化ガラス—が有利である。しかしながら、ポーリングガラスと比べてこの分野の研究は未だ発展途上の段階にある。

2. 光非線形透明結晶化ガラスの創製

これまでに光非線形透明結晶化ガラスがいくつか報告されているが^{3)~8)}、これら透明結晶化ガラスの前駆体ガラスの作製について二つのアプローチを挙げることができる。

〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1
長岡技術科学大学
TEL 0258-47-9313
FAX 0258-47-9300
E-mail: yocha@amorph.chem.nagaokaut.ac.jp

- 分極結晶をガラス形成酸化物に熔融しガラスを作製
- 目的結晶の量論もしくは類似組成でガラス化前者の手法の特徴としては、任意の結晶が選択でき、広範囲の組成のガラス作製が容易であるが、結晶化の際、目的結晶が析出するとは限らず、ガラス形成酸化物からなる多様な不純物相(目的以外の結晶相)が形成する可能性がある。後者は目的結晶の選択に制約を受けるが、ガラスと結晶の組成が一致していることから、両者の屈折率はほぼ一致し、結晶化ガラスの透明性が確保しやすい。さらにガラス構造は対応する結晶の構造を反映しやすいと考えられることから(無論、例外もある)、不純物相の形成が抑制されると考えられる。すなわち、結晶が有する光非線形性などの機能性を十分に引き出す意味で、後者の手法がより望ましいと考えている。例えば、本研究室において化学量論組成を有するガラスに熱処理を施すことにより、ガラス表面に配向薄膜状の非線形光学結晶 LaBGeO_5 および LiBGeO_4 が析出した透明結晶化ガラスの創製に成功し、SHG も確認している^{7),8)}。このように、ガラス形成酸化物を主成分とする強誘電体や非線形光学結晶は光非線形結晶化ガラスのターゲットとなり得る。筆者らは結晶化ガラスを利用した光機能結晶の探索とそのフォトンクス材料への応用を追及している。

3. $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 結晶

$\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 結晶 (BTG) は *fresnoite* ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) 型構造を有する強弾性体である⁹⁾。BTG は圧電体であり、誘電的性質についての報告はあるが¹⁰⁾、光非線形性についての研究は未だ成されていない。また BTG はガラス形成酸化物 GeO_2 を含むことから、BTG の量論組成付近でのガラス作製が可能である¹¹⁾。BTG 結晶化ガラス (不透明) に関しての報告は存在するが、誘電的性質のみしか調査されていない。

最近、著者らは BTG の量論組成に近いガラスを熱処理により結晶化させることで、ガラス表面に高い配向性の BTG 結晶薄膜を生成させることに成功し、それから LN 単結晶に匹敵する二次光非線形性を初めて見出した。本稿では、ガラスの表面結晶化による非線形光学結晶の析出および評価、特に透明 BTG 結晶化ガラスの創製および光機能性について述べることにする。

4. 透明 $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 表面結晶化ガラス

4.1 配向薄膜状 $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 結晶の生成

$\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$ 系ガラスのガラス形成範囲は今岡ら¹¹⁾によりすでに調査されており、BTG の量論組成はガラス化範囲より若干外側にある。実際、プレス急冷を用いても大部分は結晶化してしまう。しかし、量論組成に GeO_2 を小過剰に添加した $30\text{BaO} \cdot 15\text{TiO}_2 \cdot 55\text{GeO}_2$ 組成において大きなバルクガラス (BTG55 ガラス) が作製することができる¹²⁾。それゆえ、この BTG55 ガラスを用いて研究を行った。

BTG55 ガラスについては、結晶化により目的結晶相である BTG が生成すること、さらに不均一核形成が優位であることを DTA および XRD よりまず明らかにした¹²⁾。Fig. 1 は鏡面研磨を施した BTG55 ガラス (ガラス転移温度: 669°C , 結晶化開始温度: 809°C) を $T_{\text{HT}} = 700\text{--}750^\circ\text{C}$, 3 h で熱処理した試料の写真である。熱処理条件を制御することにより失透することなしに透明性を確保したまま、BTG をガラス表面のみ結晶化を行うことができる。Fig. 2 は $T_{\text{HT}} = 720^\circ\text{C}$ で作製した透明 BTG 表面結晶化ガラスの破断面の SEM 写真およびその表面の XRD パターンである。厚さ約 10 mm の薄膜上 BTG 結晶がガラス表面に形成しているのが見てとれる。また XRD パターンから、BTG 表面結晶層は *c* 軸方向への高い配向性を示すことが明らかとなった。これは BTG 結晶の結晶成長優位方向が *c* 軸であることが原因と考えら

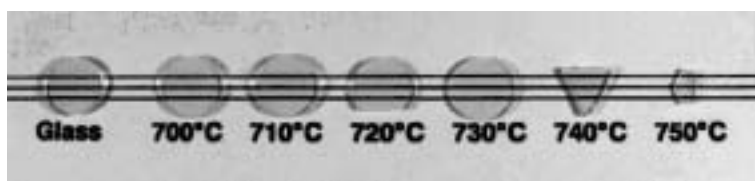


Fig. 1 透明 BTG 表面結晶化ガラス

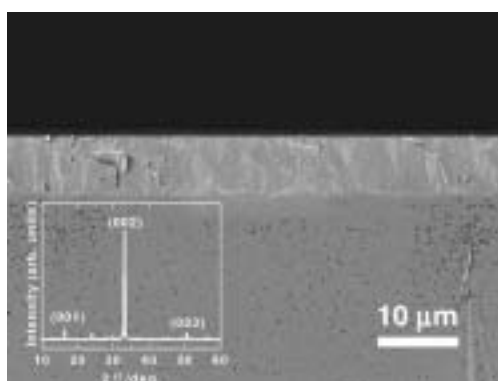
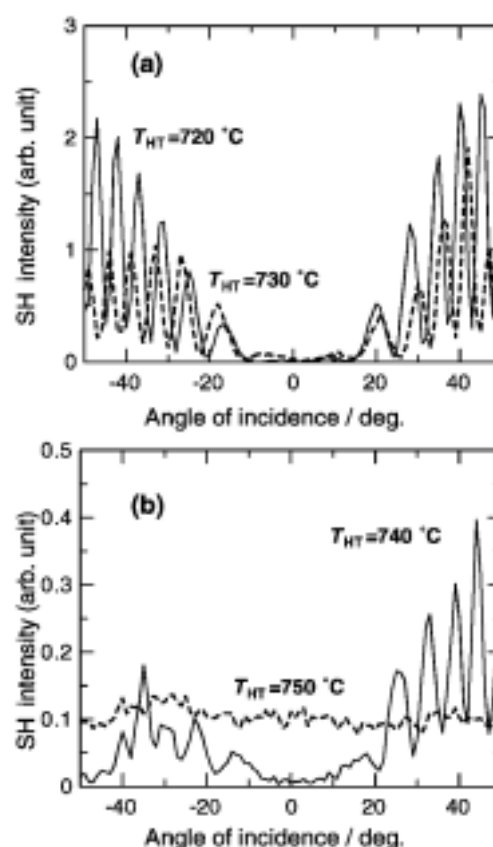


Fig. 2 透明 BTG 表面結晶化ガラスの破断面および表面の XRD パターン

れる。このように、透明性の高い、ほぼ完全な配向 BTG 表面結晶化試料を作製することにより膜厚や屈折率の制御が可能であり、さらにこの BTG 表面結晶層は平面導波路として機能することをプリズムカップラ法により確認している。

4.2 透明 $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 表面結晶化ガラスからの第二高調波発生

$T_{\text{HT}} = 700\text{--}750^\circ\text{C}$ で作製した透明 BTG 結晶化ガラスについて Maker フリンジ法により SH 強度測定を行った結果、すべての試料において明瞭な SHG を確認した。Fig. 3(a)に $T_{\text{HT}} = 720, 730^\circ\text{C}$, (b)に $T_{\text{HT}} = 740, 750^\circ\text{C}$ で作製した結晶化ガラスの Maker フリンジパターンを示す。Fig. 3(a)における細かいフリンジは試料の両面から発生した SH の干渉に相当し、コヒーレントな SHG が起きていることを示している。一方、(b)における試料では SH 強

Fig. 3 $T_{\text{HT}} = 720\text{--}750^\circ\text{C}$ で作製した透明 BTG 結晶化ガラスの Maker フリンジパターン

度が低下し、さらにフリンジが不鮮明もしくは完全に消失した。これら Maker フリンジパターンの変化は、試料内部の構造変化が原因と考えられる。そこでこれら透明結晶化ガラス内部の偏光顕微鏡観察を行った。

Fig. 4 は $T_{\text{HT}} = 750^\circ\text{C}$ で作製した透明結晶化ガラス内部の偏光顕微鏡写真である。試料内部

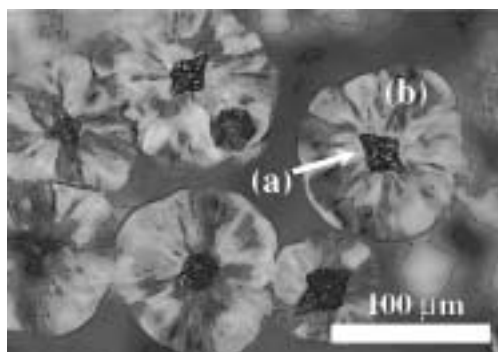


Fig. 4 透明 BTG 結晶化ガラス ($T_{HT}=750^{\circ}\text{C}$) 内部の偏光顕微鏡写真

に花状のモルフォロジーが見受けられた。 T_{HT} の上昇とともに結晶子サイズは増加し、結晶子の周りにさらに異なるモルフォロジーの結晶が析出しているのが見て取れる。顕微ラマン分析による調査を行った結果、結晶子の中心(a)と周囲の結晶(b)のスペクトルは明らかに違うことから、この結晶子は二種類の結晶相により構成されていることが分かる。またこのラマンスペクトルにより、中心結晶(a)は $\text{BaTiGe}_3\text{O}_9$ 、周囲の結晶(b)は BTG であることが判明した。よって、先の T_{HT} の上昇に伴うフリンジパターンの変化は、結晶子による SH の散乱および結晶子周囲に発生した BTG からのインコヒーレントな SHG が原因であると考えられる。そこでこの結晶化ガラスの非線形光学定数の評価には、内部結晶による散乱の影響を受けていない $T_{HT}=720^{\circ}\text{C}$ で作製した試料を用いることとした。

4.3 透明 $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 表面結晶化ガラスの非線形光学特性

BTG は結晶学的データから反転対称がない、つまり SH 活性を有することが確認できるが、それと非線形性の大きさはまた別問題である。そこでまず、粉末法による BTG の SH 強度の測定を行った。粉末法とは、粉末試料にレーザーを照射し、発生した SH 光のシグナル強度を測定する、SH 評価の簡便法である¹³⁾。

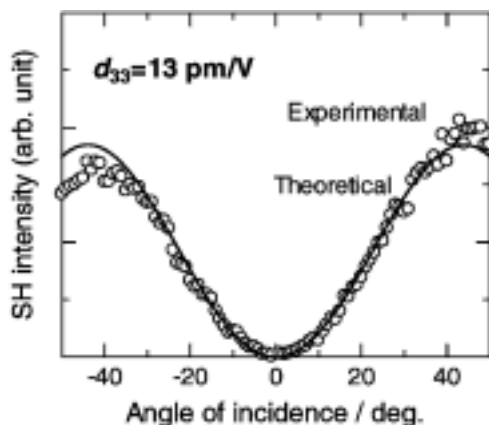


Fig. 5 透明 BTG 結晶化ガラス ($T_{HT}=720^{\circ}\text{C}$, 3 h) から得られた Maker フリンジパターンのフィッティング

BTG 粉末試料は量論組成の融液を徐冷することを得た。その結果、BTG 結晶の SH 強度は α -石英粉末のおよそ 100 倍であった。これは BaTiO_3 結晶 ($d_{15}=17 \text{ pm/V}$) に匹敵する¹³⁾。これにより、BTG 結晶は非常に高い二次非線形性を有することが示唆された。そこで次に、実際に透明 BTG 結晶化ガラスの二次光非線形性 d_{33} を測定した。

単結晶やポーリングガラス試料の二次非線形光学特性の評価には、Maker フリンジ法^{14),15)}がよく用いられる。本研究においてもそれを採用し、光源に Q スイッチ Nd: YAG レーザーの基本波 1064 nm、参照物質として α -石英単結晶を用いて結晶化ガラスの非線形光学定数 d_{33} の評価を行った。Fig. 5 に $T_{HT}=720^{\circ}\text{C}$, 3 h で得られた透明 BTG 結晶化ガラスの Maker フリンジパターンを示す。なお、この試料はフィッティングを簡単にするために、試料の一方の表面結晶層を取り除いている。理論式によるフィッティングの結果、結晶化ガラスの非線形性は $d_{33}\sim 10 \text{ pm/V}$ という、代表的な波長変換結晶である LN に匹敵する非常に大きい値であることを発見した¹⁶⁾。この BTG は優れた非線形光学結晶であると言える。BTG は Ge

四面体からなる Ge_2O_7 グループと Ti^{4+} からなる TiO_5 ピラミッド (5 配位 Ti) により構成されており, この非対称な TiO_5 ユニットの大きな非線形性の根源であると考えられる。Fig. 6 に BTG の結晶構造を示す。また Farges¹⁷⁾ は BTG 量論組成を有するガラスの Ti^{4+} の配位状態を XANES により調査しており, それによるとガラス中の Ti は大部分が 5 配位であることを報告している。このように, ガラスからの配向薄膜 BTG の形成は, 結晶とガラスの構造の類似性が深く関与している。

Table 1 は今までに報告されている光非線形結晶化ガラスおよび目的結晶の d 値である。これから, 結晶化ガラスの d_{33} は相当する単結晶と比較するとかなり小さい。例えば, $15\text{BaO} \cdot 15\text{TiO}_2 \cdot 70\text{TeO}_2$ ガラスから作製した透明 BaTiO_3 表面結晶化ガラスにおいては BaTiO_3 単結晶の $1/5$ 程度である⁵⁾。これらの結果は結晶化ガラスの非線形性は SiO_2 や

TeO_2 などガラス形成酸化物に影響を受けることを示唆している。しかし, 本研究の BTG55 ガラス組成は目的結晶 BTG のそれに近く, ガラス形成酸化物 GeO_2 は BaO や TiO_2 と同様, BTG の形成のために消費されることから, この透明結晶化ガラスから得られた d_{33} は単結晶の値を直接反映していると考えられる。本研究で得られた d_{33} の値は今まで報告されてきた結晶化ガラスの中では最も大きな値である。

5. おわりに

非線形光学結晶は確かに優れている。しかし光ネットワークおよびその関連デバイスの構築にはガラス材料が用いられる以上, ガラスに非線形性を発現させたいというのは至極当然のことである。ポーリングの手法はそれに応えるパワフルツールである, 一方, 結晶化による手法は未開拓のままである。これは【ガラス×結晶化=失透≠光学材料】といったことが頭をよぎるからだろうか? 本稿では, 【非線形光学結晶配向薄膜の作製】【平面導波路】【大きな半永久的非線形性】といった光非線形結晶化ガラスの可能性を示した。しかし, これはまだ一つの過渡に過ぎない—光誘起結晶化による光非線形結晶化ガラスからの光デバイスの構築—さらに新しい光非線形結晶化ガラスの創製が本研究室で今始まっている^{18),19)}。

参考文献

- 1) R. A. Myers, N. Mukherjee and S. R. J. Brueck, Opt. Lett. 16 (1991) 1732.
- 2) T. Fujiwara, M. Takahashi, A. J. Ikushima,

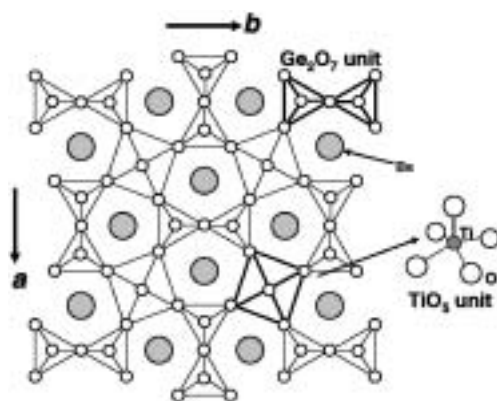


Fig. 6 $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ の結晶構造

Table 1 今までに報告されている光非線形結晶化ガラスの二次光非線形性

ガラス組成(目的結晶)	d_{33} / pmV ⁻¹	d_{122} / pmV ⁻¹	参考文献
$30\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 35\text{SiO}_2$ (LiNbO_3)	4.9	-32 (d_{33})	Ding 5 (1998) ⁶⁾
$15\text{BaO} \cdot 15\text{TiO}_2 \cdot 70\text{TeO}_2$ (BaTiO_3)	3.65	17 (d_{33})	Namiki 5 (1999) ⁵⁾
$53.31\text{Li}_2\text{O} \cdot 66.69\text{SiO}_2$ ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)	0.063	-	Ding 5 (1998) ⁶⁾
$25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ (LiBGeO_4)	0.13	0.3 (d_{122} , Type-I)	Takahashi 5 (1999) ⁷⁾
$25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ (LiBGeO_4)	0.37	-	Takahashi 5 (2002) ⁸⁾
$50\text{BaO} \cdot 15\text{TiO}_2 \cdot 55\text{GeO}_2$ ($\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$)	10	-	Takahashi 5 (2002) ¹⁰⁾

- Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1032.
- 3) T. Komatsu, H. Tawarayama and K. Matusita, J. Ceram. Soc. Jpn. 101 (1993) 48.
- 4) Y. Ding, A. Osaka, Y. Miura, H. Toratani and Y. Matsuoka, J. Appl. Phys. 77 (1995) 2208.
- 5) A. Narazaki, K. Tanaka and K. Hirao, J. Mater. Res. 14 (1999) 3640.
- 6) Y. Ding, Y. Miura and H. Yamaji, Phys. Chem. Glasses 39 (1998) 338.
- 7) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5282.
- 8) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, K. B. R. Varma and T. Komatsu, J. Ceram. Soc. Jpn. 110 (2002) 22.
- 9) M. Kimura, K. Doi, S. Nanamatsu and T. Kawamura, Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 531.
- 10) H. Schmid, P. Genequand, H. Tippmann, G. Pouilly and H. Guéguen, J. Mater. Sci. 13 (1978) 2257.
- 11) M. Imaoka and T. Yamazaki, J. Cream. Assoc. Jpn. 72 (1964) 182.
- 12) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, J. Non-Cryst. Solids (in press) .
- 13) S. K. Kurtz and T. T. Perry, J. Appl. Phys. 39 (1968) 3798.
- 14) P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenöš and C. M. Savage, Phys. Rev. Lett. 8 (1962) 21.
- 15) 紅野安彦, 藤原 巧, セラミックス, 37 (2002) 95.
- 16) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 223.
- 17) F. Farges, J. Non-Cryst. Solids 204 (1996) 53.
- 18) 小川, 高橋, 紅野, 藤原, 小松, “ガラスの光誘起ナノ結晶化とフォトニック構造形成”(第 48 回応用物理関係連合講演会予稿集, 2001)
- 19) T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato and T. Komatsu, J. Ceram. Soc. Jpn. 110 (2002) 298.