

Ag₂O-TeO₂ ガラスのガラス構造と線形／非線形光学特性

Glass structure and linear / nonlinear optical properties of Ag₂O-TeO₂ glasses

°早川 知克¹、加藤 圭一¹、M. Colas²、J.R. Duclère²、P. Thomas²

(1.名工大、2.リモージュ大学 SPCTS)

°Tomokatsu Hayakawa¹, Keiichi Kato¹, Maggy Colas², Jean Réne Duclère², Philippe Thomas²

(1.Nagoya Inst. Tech., 2.Limoges Univ. SPCTS lab.)

E-mail: hayatomo@nitech.ac.jp

【はじめに】テルライト(TeO₂)ガラスは可視から赤外までの良好な透明性、高い屈折率、高い 3 次非線形光学特性 $Re\chi^{(3)}$ を持つため、光機能性ファイバーなどへの応用が期待される材料である。そこで我々は $Re\chi^{(3)}$ の向上が期待される Ag₂O を含むテルライト系非線形光学ガラス（赤から黄色の着色を呈する）をアルミナ坩堝により作製している[1,2]。ガラス構造はグリーンレーザー励起のラマン分光計で調べていたが、光学的バンドギャップ E_{opt} が 2.3eV 以下の赤色ガラス試料は蛍光を発するため、黄色ガラス試料のみが分析対象であった。本研究では近赤外レーザーを用いた赤色ガラス試料のラマン測定よりガラス構造を調べると共に、 $Re\chi^{(3)}$ を評価したので報告する。

【実験方法】 試料となる 20Ag₂O-80TeO₂ ガラスは溶融時間を 10~240 分と変化させた溶融急冷法によって作製した[2]。溶融はアルミナ坩堝を用いて 800°C の電気炉で行い、溶融雰囲気は大気とした。融液を金型に流し込み大気中で急冷した後、両面に光学研磨を施した。作製した試料は紫外可視分光法(UV-Vis)及びエリプソメーターで線形光学特性、785nm 近赤外レーザー励起のラマンスペクトルからガラス構造、800nm フェムト秒レーザーで Z-scan 法により $Re\chi^{(3)}$ を評価した。

【結果及び考察】 溶融時間 180 分のガラス試料(a)のラマンスペクトルから調べたガラス構造割合([Te-O-Te], [TeO₄], [TeO₃₊₁], [TeO₃])を Table1 に示す。本ガラスは中間構造[TeO₃₊₁]が優位であり、次に[TeO₄]構造が多いことがわかった。Fig.1 は各ガラス構造の割合を溶融時間の関数として示したものである。TeO₂ 系ガラスは[TeO₄]構造が多いほど $Re\chi^{(3)}$ が大きくなることが知られており、Z-scan 法によりこれら試料の $Re\chi^{(3)}$ を測定したところ、[TeO₄]構造の多い溶融時間 180 分のガラスが最大の $Re\chi^{(3)}$ (6.15×10^{-13} esu)を持つことがわかった。なお、溶融時間 20 分のガラス（呈色は赤）も[TeO₄]構造は多いことがわかるが、試料が不均質であったため $Re\chi^{(3)}$ 測定には適さなかった。

そこで、赤色ガラス試料の $Re\chi^{(3)}$ を評価するため、ガラスの均質化を図った。まず、アルミナ坩堝を用いて 60 分溶融したガラスを粉碎しさらに 60 分溶融し、より均質な赤色ガラス試料(b)を得た。また、坩堝からの Al₂O₃ の混入を防ぐために白金坩堝を用いてガラス作製を行ったところ、透明なガラスを得ることが困難であることがわかった。そこで、アルミナ坩堝を利用して作製したガラスとほぼ同等の組成になるように 2.5mol%Al₂O₃ を添加してガラス試料(c)を作製した。得られたガラスは透明であり、黄色を呈した。これら 2 つのガラス試料を含めた $Re\chi^{(3)}$ の結果を Table 1 に示す。試料(b)については 7.85×10^{-12} esu の値であり、試料(a)よりも高い値を示した。これは光学的バンドギャップの低下により、 $Re\chi^{(3)}$ が増加したものと考えられる。さらには試料(c)の $Re\chi^{(3)}$ が最も高く、 1.19×10^{-12} esu という値であり、この値は SiO₂ ガラスの 44 倍、 α -TeO₂ 単結晶と同等の値であることがわかった。これは、[TeO₃]構造を抑えつつ、[TeO₄]構造を増やすことが可能となったためと考えられる。

【参考文献】 [1] Y.Kasuya, T.Suhara, T.Hayakawa, P.Thomas, *Key Engin. Mater.* **617**, 141 (2014).
[2] K. Kato, T. Hayakawa, Y. Kasuya, P. Thomas, *J. Non-Cryst. Solids*, **431** (2016) 97.

Table 1 E_g^{opt} , ratio of [TeO _n] unit structures, $Re\chi^{(3)}$ of the glasses.						
Sample	E_g^{opt} / eV	TeO ₄	TeO ₃₊₁	TeO ₃ (I)	TeO ₃ (II)	$Re\chi^{(3)}$ / $\times 10^{-12}$ esu
(a)	2.60	33.0	38.2	22.7	6.0	0.62
(b)	2.07	28.7	26.4	22.3	11.7	0.79
(c)	2.67	36.8	36.6	24.5	2.1	1.19

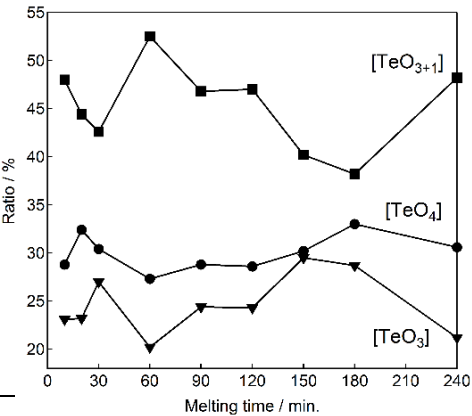


Fig.1 Ratio of [TeO_n] unit structures as a function of the melting time of 20Ag₂O-80TeO₂ glasses, estimated from Raman spectra excited by 785 nm laser.