

TeO₂-Ag₂O 系ガラスの構造と 3 次非線形光学特性

Structures and third-order nonlinear optical properties of TeO₂-Ag₂O glasses

名古屋工業大¹, 仏リモージュ大学² °早川知克¹, (M1)加藤健太¹, (M1)村松廣亮¹,
山本勝宏¹, 林好一¹, J.-R. Duclère², P. Thomas²

Nagoya Inst. Tech.¹, Limoges Univ.², °Tomokatsu Hayakaya¹, Kenta Kato¹, Kenta Kato¹, Kosuke

Muramatsu¹, Katsuhiko Yamamoto¹, Koichi Hayashi¹, J.-R. Duclère², Philippe Thomas²

E-mail: hayatomo@nitech.ac.jp

テルライトガラスは低融点、広い光学窓、高屈折率、優れた非線形光学特性および低いフォノンエネルギーなど優れた特徴があり、光を光で制御する全光スイッチ等への応用が期待されている。これまで我々は 20Ag₂O-80TeO₂ ガラスがアルミナ坩堝での短時間の熔融で赤色を呈し、高い 3 次非線形光学特性を持つことを報告してきた[1]。熔融時間が長くなるとガラスは黄色に着色する。本研究では放射光実験によりガラスの構造を調べ、光学的バンドギャップ E_g 及び非線形光学特性との関係について調査することを目的とした。

まずガラスは組成 20Ag₂O-80TeO₂ (mol%)になるように原料粉末 TeO₂、Ag₂O を混合した。坩堝にはアルミナ坩堝を用い、大気中、850°Cで熔融時間を調整することにより、異なる光学的バンドギャップを持つ赤色及び黄色ガラスを得た[1]。作製した試料については、紫外可視分光法(UV-Vis)で吸収スペクトル、Z-scan 法で 3 次非線形光学感受率 $Re\chi^{(3)}$ (@800nm)、ラマンスペクトルからガラス構造を評価した。ガラス構造評価のために、あいちシンクロ BL11S2 ビームラインにて Ag-XAFS 測定を行った。また、Spring-8, ESRF にて異常 X線散乱測定[2]により Te および Ag 周りの 2 体間分布関数を測定した。

黄色ガラス ($E_g=2.6\text{eV}$) 及び赤色ガラス ($E_g=2.07\text{eV}$) の 3 次非線形光学感受率 $Re\chi^{(3)}$ はそれぞれ 6.15×10^{-13} , 7.85×10^{-13} esu であった。赤色ガラスでは光学的バンドギャップ E_g の低下により非線形光学感受率が増強したものと考えられる。ラマンスペクトルから得られた構造データからは両ガラス共に TeO₃₊₁ が主構造であるが、黄色ガラスの方が若干 TeO₄ 構造が多く、より連結性の高い構造であることが分かった。さらに構造上の差異を詳細に調査するために、放射光設備での実験を敢行した。Ag 周りの情報を得るために Ag-XAFS 測定を行ったところ、Ag₂O-TeO₂ ガラスのデータは Ag 金属とは明らかに異なるスペクトルを示し、Ag は酸化状態にあることが確認された。

異常 X線散乱実験データの初歩的な検討結果 (図 1 参照) では 1.9 Å 付近に Te-O の相関が、2.9 Å に Ag-Ag の相関がみられた。しかしながら、Ag クラスターの存在を証拠立てる結果は得られていない。一方、Te-O 距離は赤色ガラスの方が短く 1.81 Å となっている点は注目しておきたい。Ag-O 距離は両ガラスともに 2.4 Å 程度で大きな違いは見られていないが、熔融時間が短い試料で還元状態にあった Ag⁺イオンが、熔融時間が長くなると共に Ag との相関が強くなり Te-O は通常の 1.9 Å に戻ったことが光学的バンドギャップの増大に関与しているものと考えられる。

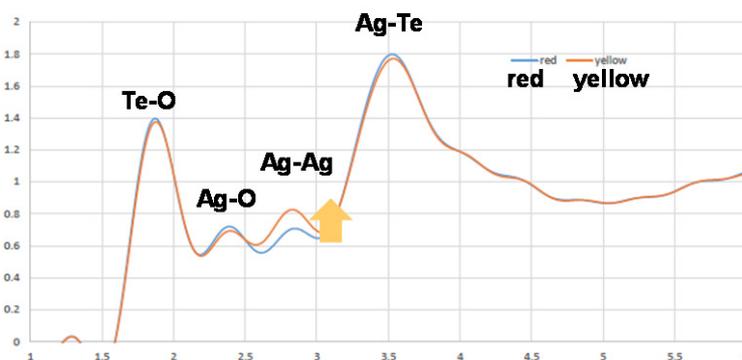


Fig.1 PDF functions of Ag₂O-TeO₂ glasses colored with red and yellow.

【参考文献】 [1] K.Kato, T.Hayakawa et al., *J.Non-Cryst.Solids* **431** (2016) 97.

[2] J.R.Stellhorn et al., *J.Non-Cryst.Solids* **431** (2016) 68.