

# TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO (M=Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) ガラスの ラマンスペクトルと三次非線形光学 Z-scan 特性

早 川 知 克\*

## Raman Spectra and Third-Order Nonlinear Optical Z-scan Properties of TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO (M=Zn, Mg, Ca, Sr, Ba)

Tomokatsu HAYAKAWA

The third-order nonlinear optical susceptibilities,  $\chi^{(3)}$ , of tellurite glasses with TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO system (M=Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) were investigated by Z-scan measurement using Ti: Sapphire femtosecond laser pulses. The relationship between the nonlinear optical properties and the glass structures, estimated by Raman spectroscopy, was discussed. The value  $\chi^{(3)}$  of these tellurite glasses increased as the stretching Raman band of Te-O<sub>ax</sub> in TeO<sub>4</sub> (trigonal bipyramids; tbp) increased, while the stretching band of Te-O in TeO<sub>3</sub> (trigonal pyramid; tp) decreased. This indicates that the amount of Te-O<sub>ax</sub> in TeO<sub>4</sub> (tbp) is deeply related to  $\chi^{(3)}$ , which is consistent with the theoretical prediction of higher hyperpolarizabilities for TeO<sub>4</sub> than for TeO<sub>3</sub>.

### 1. はじめに

高い三次非線形光学特性を有するガラスは、超高速光スイッチング、ラマン増幅器などへの応用が検討されており、オール光通信網の構築において大変重要な材料である。我々はこれまで TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO ガラスの非線形光学特性について検討を進めてきた<sup>1)2)</sup>。本稿では、Z-scan 法を用いて TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO ガラス (M=Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) の三次非線形光学特性を調べた結果を報告する。また、ラマンスペクトルからガラス構造についての知見を得たところ、TeO<sub>4</sub> (trigonal bipyramids; tbp) 構造に起因する 670 cm<sup>-1</sup> に現れるラマン散乱強度が強いガラスほど、高い三次非線形光学特性を有することが分かった。第二章ではテルライト結晶およびテルライトガラスの構造を議論するとき重要となる考え方を Noguera らの論文<sup>3)</sup>に従い解説し、第三章にて実験方法および結果を報告する。

### 2. テルライトガラスの構造

テルライトはイオン-共有結合性錯体の酸化物のカテゴリに属している。これらの構造の形成は次の反応式にて形式的に記述できる。



ここで、B 原子は A 原子よりも大きな電気陰性度をもつものとする。このような場合、修飾酸化物 A<sub>p</sub>O<sub>r</sub> によって運ばれた酸素原子は A 原子とよりも B 原子と強く結合することができる。もしそうであるならば、最終的な構造は B<sub>mi</sub>O<sub>nr+mj</sub> 錯体型陰イオンと A 陽イオンで成り立つだろう。

ケイ酸塩のような古典的なイオン-共有結合性酸化物のいくつかの構造的・結晶化学的特性にまず注目してみよう。その場合、式 (1) は



となる。ここで、シリカ SiO<sub>2</sub> は基底状態: 石英格子をとっているとする。シリコン (Si) 原子の周りの配位球は式 (2) の両辺で最大の配位数 4 で飽和していることに気づいてほしい。だから Si 原子-酸素配位多面体の形 (SiO<sub>4</sub> 四面体) は反応の途中いつも維持され、Si-O 結合の総数は変わらない。A 陽イオンの酸素配位多面体についても同じことが言える。

まず最初に、式 (2) の左辺では SiO<sub>2</sub> 構造中のすべての酸素原子は“架橋酸素”であり、各 Si に対する酸素原子の数 (O/Si 比) は 2 であることに注意しておこう。式 (2) で示されるようなケイ酸塩構造の形成の間、A<sub>p</sub>O<sub>r</sub> 修飾酸化物によって運ばれた nr 個の酸素原子は Si 原子の配位球に入り込み、結果的に構造のポテンシャルエネルギーを下げる。そのことを踏まえると、式 (2) の右辺で各

2009年2月3日受理

\*豊田理化学研究所研究嘱託

(名古屋工業大学大学院工学研究科)

SiO<sub>4</sub>四面体の酸素原子のうち  $2nr/m$  個は末端の酸素になり、従って Si-O 結合の総数は変化することなく O/Si 比が増える。やがて、SiO<sub>4</sub>四面体中の全酸素原子が末端になる、すなわち、初めの SiO<sub>2</sub>の骨組み(式(2)の左辺)がオルト構造(島状構造) SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>に変化し、すべての SiO<sub>4</sub>四面体が孤立したとき、O/Si 比がその最大値である 4 を獲得することとなるだろう。このような変化の間、SiO<sub>4</sub>四面体の形式的な電荷は 0 から  $-4e$  に変化する。(原則として、与えられたシリカ構造中のすべての四面体は同一である。すなわち、Si<sub>m</sub>O<sub>nr+2m</sub>陰イオンの全電荷はこれらの中で一様に割り当てられる)。しかし、もし A-O 結合が Si-O 結合よりも強いならば、反応式(2)はそんなにエネルギー的に有利となることはない。このような「カチオン力(cation force)」の概念はシリカの結晶化学で頻繁に使われる<sup>4)</sup>。この考えによると、陽イオン A が弱くなればなるほど反応式(2)はより起こりやすくなる。

式(2)と同様にして、テルライト構造の形成は次のように表すことができる。



ここで、二酸化テルルは基底状態:  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> パラテルライト格子をとっていること、A<sub>p</sub>O<sub>r</sub> 修飾酸化物は弱い酸素結合性の陽イオン A を含んでいることを仮定している。

式(2)とは対照的に、TeO<sub>n</sub>多面体の形と Te-O 結合の数が式(3)の右辺と左辺で異なることは特に強調すべきことである。事実、テルライトはテルル酸 H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>の塩であり、錯体型テルライト陰イオンは約 1.85 Å と推定される長さを持ち、高い共有結合性を示す三つの Te-O 結合によって形成されるピラミッド型 TeO<sub>3</sub> グループ(trigonal pyramid (tp)とも呼ばれている; 図1参照)からなっている。だから、定義により、これらのグループに属するものがいくつかはテルライト陰イオン(式(3)の右辺)中に出現する必要があるが、一方でそれらは  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> 格子(式(3)の左辺)中には存在しない。TeO<sub>3</sub> グループの形成はテルル(Te)原子周りの配位球の飽和に対応しているので、式(3)の  $(nr+2m)/m$  比の最大値は 3 である。実際に、これらのことが 1 価の(弱い)陽イオン A をもつ修飾酸化物が TeO<sub>2</sub> と等モル量で導入されるならば、そのようなことは確かに正しくて、そのとき式(3)は次のように書き直される。



これは Te 原子あたり三つの Te-O 結合の形成を保障している。結果として、式(4)右辺でのテルライト格子の陰イオンサブシステムはただ (TeO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> オルトグループのみ含んでいるということになる。

次の二つの疑問はここまでの考察をより深めていくのに重要である。

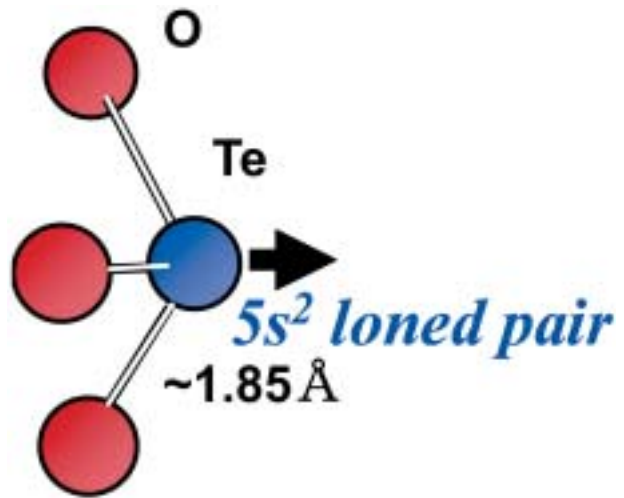


Fig. 1. TeO<sub>3</sub> structure (trigonal pyramid; tp)

(i) 式(4)の左辺で Te 原子一個あたりの Te-O 結合の数がいくつなのか?

(ii) パラテルライト格子のどの部分とその基本構造のユニットとして考えられるべきか?

である。伝統的に、 $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> 構造は *disphenoids* と呼ばれる TeO<sub>4</sub> ユニットで作られた (SiO<sub>4</sub>多面体のような) 共有結合性の三次元的骨組みからなると見なされてきた。これは一つの Te 原子あたりの四つの Te-O 化学結合(二つの *equatorial* 結合は短く  $\sim 1.87$  Å, 残りの二つの *axial* 結合は長く  $\sim 2.12$  Å)を持ち、これら全ての結合は Te-O-Te 架橋を形成しているとされている(図2参照; trigonal bipyramids (tbp)とも呼ばれている)。化学の基本法則によると、これらの結合の存在は格子エネルギー最小化に必要な要因であり、その結合数は式(4)で表される反応の間、下がるべきではない。しかし、このような  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> 格子の骨組みの記述では、式(4)で示されるように、テルライト格子の形成が Te 原子一個あたりの

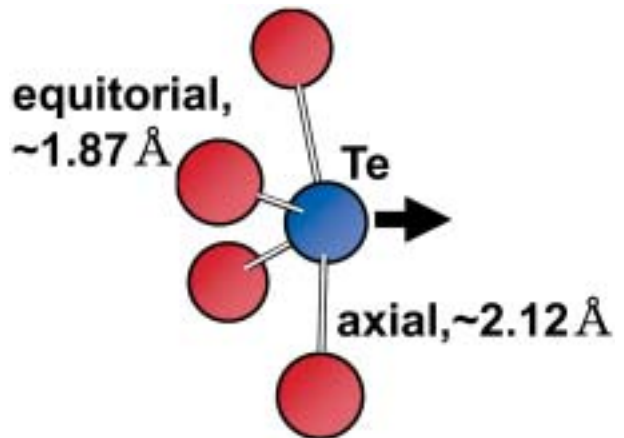


Fig. 2. TeO<sub>4</sub> structure (disphenoids/trigonal bipyramid; tbp)

Te-O 結合の数を 4 から 3 に下げる必要があることを意味しており, したがって, このような記述の妥当性, つまりそのようなことが化学反応として本当に起こりうるのかという意味で, 少なくとも議論の余地があるように思われる.

別の考え方として,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> 格子が TeO<sub>4</sub> 構造の一組の短い *equatorial* 結合に対応する TeO<sub>2</sub> 分子から構成されていた巨大分子性結晶であるというものである. この立場では, *disphenoids* の 2 つの長い *axial* 結合は隣り合う分子の反対に帯電した極の間の (主に静電的な) 接触とみなされるものである. したがって, 上記の記述とは対照的に, この分子論的記述では Te 原子一個あたり共有結合は 2 つだけであると言うことができ, これらの結合は本質的に末端的 (非架橋) である (図 3 参照).

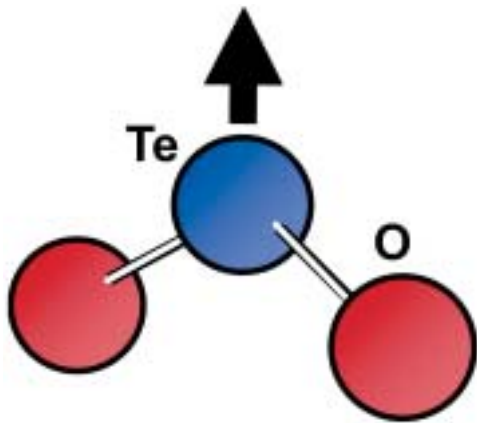


Fig. 3. TeO<sub>2</sub> molecular structure (O=Te=O)

これら二つの記述のどちらがより化学的に矛盾しないかを判定するために (つまりは, パラテルライト格子中の Te-O 結合は架橋なのか? 非架橋なのか? という疑問に答えるために),  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> のラマンスペクトルに注目してみよう (図 4). 酸素原子よりも固い X 原子を持つ非直線性の X-O-X 結合から組み立てられている, 均一に連結している XO<sub>2</sub> 骨格ではラマンスペクトルにおいて必ず二つの固有な特徴を持つということを再考することは XO<sub>2</sub> 酸化物の構造を理解する上で大変役立つ<sup>5)</sup>. その一つは, ラマンスペクトルの高波数領域が X-O-X 結合の“非対称”な伸縮振動によって占有されており, ラマン

ペクトルではその強度が大変弱いか, ほとんど観測されなくなるということで, 2 つ目はこれらの結合の“対称”伸縮振動に起源を持つ強いバンドが中波数領域を支配するということである. このような XO<sub>2</sub> 構造の典型的な例はシリカの多型である. それらはいつも 450~480 cm<sup>-1</sup> の範囲にもっとも強いラマン散乱を持ち 800 cm<sup>-1</sup> より高波数側ではほんの少しの弱いバンドしか観測できない<sup>6)</sup>.

このことを踏まえると, もし X-O 共有結合を含んでいる酸化物構造のラマンスペクトルが高波数側に最も強いバンドを持つならば, 中波数領域ではほんの弱いバンドか, またはシグナル自体観測されなければ, X-O-X 結合は構造中になく, 高波数領域の強いバンドは末端の X-O 結合の振動と関係があると考えてよいだろう. (オルトケイ酸塩格子, すなわち ZrSiO<sub>4</sub> や Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> のスペクトルが, 見事にこれを証明している.)

$\alpha$ -TeO<sub>2</sub> のスペクトルは高波数領域のバンドによって支配され, 中波数領域ではほんの弱いバンドしかみられない. それゆえ, 上記のことを念頭に置くと, パラテルライト格子での Te-O 結合は主に末端のものであり, Te<sub>eq</sub>O<sub>ax</sub>-Te 結合の重合は事実上ないと結論付けられる. これと一致して,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> 格子から切り出されたクラスターの第一原理電子状態計算<sup>7)</sup>において Te-O *axial* 結合の結合次数が *equatorial* 結合と比べて低いということが明らかにされている (それぞれ 0.3 と 1.7).

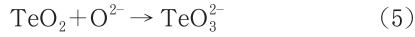
$\alpha$ -TeO<sub>2</sub> 構造の分子論的記述では Te 原子一個あたりの Te-O 結合数が式 (4) によって表されているテルライト格子の形成にわたり必然的に 2 から 3 へ増加する. 上記の実験事実とここで述べた推測を考慮すると, 分子論的記述がより化学的に矛盾しないものであると考えてよさそうである.

どのくらい  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> 格子が分子性結晶とみなしてよいに関係なく, 式 (3) の左辺で示される化合物が溶融し始める時まず始めに破壊されるのは,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> の弱い *axial* Te-O 結合と修飾酸化物の A-O 結合であると考えるのが自然である. 理論的に, 修飾酸化物によって運び込まれた  $nr$  個のマイナスイオン O<sup>2-</sup> と  $np$  個のプラスイオン A<sup>2r/p+</sup>,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> によって運び込まれた  $m$  個の中性双極子 TeO<sub>2</sub> 分子は式 (4) で表される反応過程の間,

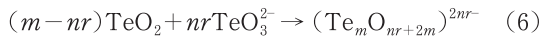


Fig. 4. Raman spectrum of  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> crystal (Noguera *et al.*<sup>3)</sup>)

融液中に出現することになる。Te 原子の周りの配位球を飽和させるために、O<sup>2-</sup> 陰イオンは TeO<sub>2</sub> 分子と反応し、結果として、 $nr$  個の TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ピラミッド型双極子オルト陰イオンを形成する。



O<sup>2-</sup> イオンの数がすべての TeO<sub>2</sub> 分子を式 (5) に従い変換させるのに十分な量、存在する、つまり  $nr = m$  のとき、溶融物は結局  $np$  個の陽イオン A<sup>2r/p+</sup> と  $m$  個のオルト陰イオン TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> で構成されることになる。そして、陽イオンの性質に依存し、後者のものが空間的に隔離されるか、もしくは (双極子-双極子相互作用により) 互いに結合することとなり、それゆえ、 $m$  個の TeO<sub>3</sub> ピラミッドから組み上げられた錯体型陰イオンになる。O<sup>2-</sup> イオンが十分な量、存在しない場合、つまり  $nr < m$  のとき、そのとき  $nr$  個のオルト陰イオン TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> と  $(m-nr)$  個の中性分子 TeO<sub>2</sub> が溶融物中に存在する。結晶化の過程で、双極子-双極子相互作用によって、これらの構造ユニットは (Te<sub>m</sub>O<sub>nr+2m</sub>)<sup>2-</sup> 錯体型陰イオンへ導かれる傾向がある (式 (3))。



実際、(TeO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> ユニットに属する Te-O 共有結合のマイナス極 (-O<sup>-</sup>) が近隣のユニットのプラスの頂点 (Te<sup>4+</sup>) に近づき、その結果 Te-O-Te 結合が形成される。そして、TeO<sub>2</sub> 分子と TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> オルトイオンは Te-O-Te 結合を介してそこで重合すると考えられる。しかし、300—500 cm<sup>-1</sup> の強いバンドは、原則として、弱い陽イオンを持つテルライト格子のラマン散乱では存在せず、これはこのような重合は事実上ないということの意味し、式 (6) の左辺に対応するテルライト陰イオンについては、TeO<sub>2</sub> 分子 + TeO<sub>3</sub> グループの記述が妥当である。

テルライトガラスの短距離原子配列の原理を理解するために、我々にとってまず始めに興味ある問題は、

- (i) 微構造でプールのされているテルライトガラス中の TeO<sub>2</sub> と (TeO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> は対応する結晶構造に似ているのか？
- (ii) もしそうでないならば、これらはどのように分布しているのか？

上述したことと同様に、一般的な場合では (式 (3) の  $m > nr$  のとき)、三つのタイプの構造ユニット TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、TeO<sub>2</sub> と A<sup>2r/p+</sup> が式 (3) で示されているテルライト融液中で見つかっている。溶融物の静電気エネルギーを最小にするため、マイナスに帯電したオルトグループ TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> が (中性分子 TeO<sub>2</sub> よりも) 陽イオン A<sup>2r/p+</sup> に近づく傾向にあるだろう。したがってこの過程を妨げる TeO<sub>2</sub> 分子を排除する。理論的に、これは化学組成 A<sub>p</sub>(TeO<sub>3</sub>)<sub>r</sub> を持っている領域が出現するという結果になるだろう。同

時に、純粋な二酸化物 TeO<sub>2</sub> をリッチに含んだ領域も出現するだろう。従って、テルライトの溶融物は必然的に不均一な系になりやすいであろう。このことからテルライトガラスにおいては  $m = nr$  のときを除いて、不均一性は本質的なものであると仮定して良さそうである。それを踏まえると、A<sub>np</sub>Te<sub>m</sub>O<sub>nr+2m</sub> ガラスでは A<sub>p</sub>(TeO<sub>3</sub>)<sub>r</sub> と TeO<sub>2</sub> ドメインへの相分離が一般的に期待でき、(形式的に式 (3) で与えられる) これらの組成は二相として記述することがより適切であることになる。



上記の考えによれば、テルライトガラスの不混和性は一般的にその溶融物中に存在する構造ユニットの間に働く二種類の引力による。これらの力は、中性 TeO<sub>2</sub> 分子を結合して純粋な TeO<sub>2</sub> 相にする分子間双極子-双極子相互作用の力と、A<sup>2r/p+</sup> 陽イオンと TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 陰イオンを結合して A<sub>p</sub>(TeO<sub>3</sub>)<sub>r</sub> オルトテルライトにする単極子-単極子 (帯電-帯電) の力、である。典型的な酸化物ガラスであるケイ酸塩やリン酸塩の形成中にはいかなる中性分子も存在しないことを最後に指摘しておきたい。

### 3. TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO ガラスの合成と非線形光学特性

#### 3.1. 試料作成および実験方法

TeO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO ガラスは ZnO, MgO, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TeO<sub>2</sub> の原料を所定比にて混合し、900°C で 1 時間溶融したのち、カーボン板上に流し出して作製した。そして、400°C、4 時間の条件にてアニールを行った。TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 2 成分ガラスでは、20 mol% の Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が上限であり、そのガラスの屈折率は 2.06 (@ 632.8 nm) であった。MO 添加量は M=Zn でもっとも 3 次非線形感受率が大きかった 4 mol% とし、ガラス組成を 76TeO<sub>2</sub>-20Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-4MO と決定した。

光吸収スペクトルは 300—900 nm の範囲で UV-VIS-NIR 分光光度計 (Jasco, V-570) を用いて測定した。ガラスの屈折率は自動エリプソメータ (FiveLab, Mary-102; 632.8 nm) にて測定した。ガラス構造を調べるために、顕微ラマン分光計 (Jasco, NRS-2000) と Ar<sup>+</sup> レーザー (514.5 nm, ~20 mW) を用いてラマンスペクトルを測定した。Z-scan 法による三次非線形感受率の測定では、再生増幅チタンサファイアレーザー (SpectraPhysics, Hurricane) を光源に用い、波長 800 nm, パルス幅 170 fs, 繰り返し周波数 1 kHz で操作した。図 5 に Z-scan 法の装置概略図を示す。試料は焦点距離 200 mm レンズの後ろの焦点位置を前後に光軸上を 1.0 mm 間隔で移動させながら、透過光強度を後方のパワーメータ D2 (NewPort, 818-SL) にて検出した。入射光パワーはパワーメータ D1 にて測定し、Z-scan データとした。D2 検出器

の前には, close 配置として光軸上に 400  $\mu\text{m}$  ピンホールを入れ, open 配置ではピンホールを取り除き, 透過光強度をそのままモニターした. 入射光はレイリー長  $z_R = 11.2 \text{ mm}$ , ビームウエスト  $\omega_0 = 53 \mu\text{m}$  のガウスビームであり, 試料の厚さは  $L \ll n_0 z_R$  を満足するように十分薄くした. 我々の Z-scan 測定系の精度を確かめるため, ZnSe 単結晶の測定も行い, 3 次非線形感受率の実部  $1.22 \times 10^{-11} \text{ esu}$  ( $\gamma = 6.60 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ ), 虚部  $4.98 \times 10^{-12} \text{ esu}$  ( $\beta = 6.69 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ ) という, 文献値とよく一致した値を得た. (ここで,  $\gamma$  および  $\beta$  はそれぞれ非線形屈折率係数, 非線形吸収係数であり,  $n = n_0 + \gamma I$ ,  $\alpha = \alpha_0 + \beta I$  で定義される.  $\chi^{(3)}$  (esu) への変換は R. W. Boyd の著書 “Nonlinear Optics”<sup>8)</sup> に従った).

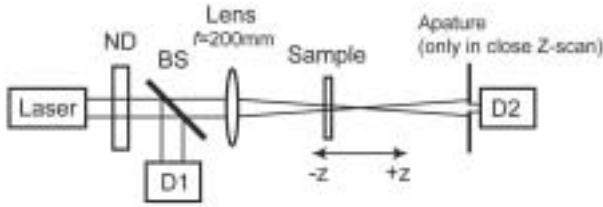


Fig. 5. Femtosecond Z-scan measurement setting for nonlinear refractive index coefficient ( $\gamma$ ) and nonlinear absorption coefficient ( $\beta$ ) measurements. ND: neutral density filter, D1, D2: optical power meters, BS: beam splitter (50:50).

### 3.2. 結果と考察

図 6 に 76TeO<sub>2</sub>-20Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-4ZnO ガラスの Z-scan データを一例として示す. 図 6(a) は  $\chi^{(3)}$  の実部に関するデータであり, 次の理論式に従う<sup>9)</sup>.

$$T(z, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0(z/z_R)}{((z/z_R)^2 + 9)(z/z_R)^2 + 1} \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{\lambda}{2\pi I_0 L_{\text{eff}}} \Delta\Phi_0 \quad (9)$$

ここで,  $\Delta\Phi_0$  は位相変調である.  $L_{\text{eff}}$  は有効試料長であり,  $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$  で与えられる.  $I_0$  はレーザーパワー密度であり, 40GW/cm<sup>2</sup> の条件にて実験を行っ

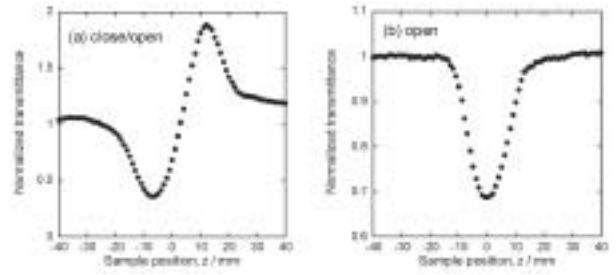


Fig. 6. Typical Z-scan transmittance curves ((a) close/open and (b) open)

た. また, 図 6(b) は open 配置におけるデータであり,  $\chi^{(3)}$  の虚部に関するデータである. 理論式

$$T(z, s = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (10)$$

から最小二乗フィッティングを行い,  $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_R^2)$  から非線形吸収係数  $\beta$  を得た. 76TeO<sub>2</sub>-20Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-4ZnO での値は,  $\text{Re}(\chi^{(3)}) = 2.71 \times 10^{-12} \text{ esu}$ ,  $\text{Im}(\chi^{(3)}) = 1.62 \times 10^{-13} \text{ esu}$  であった. 今回用意したガラスの非線形光学特性は表 1 にまとめてある.

また, ガラスの構造を調べる手法として今回ラマンスペクトルを測定した. 結果を図 7 に示す. TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスでは, 2 様式の NbO<sub>6</sub>, TeO<sub>4</sub> (trigonal bipyramids; tbp), TeO<sub>3</sub> (trigonal pyramid; tp), TeO<sub>3+1</sub> (Intermediate) 構造をとり, それぞれ, 250 cm<sup>-1</sup>, 850 cm<sup>-1</sup>, 670 cm<sup>-1</sup>, 780 cm<sup>-1</sup>, 710 cm<sup>-1</sup> にラマンピークを持つ. 得られたガラスは主に TeO<sub>4</sub>, TeO<sub>3</sub> の骨格構造からなり, 250 cm<sup>-1</sup> には 3 次元連結化 NbO<sub>6</sub>, 850 cm<sup>-1</sup> には一次元鎖 NbO<sub>6</sub> に対応するピーク, そして 440 cm<sup>-1</sup> には Te<sub>eq</sub>O<sub>ax</sub>-Te 結合の変角振動に対するピークが現れることが分かった. TeO<sub>4</sub>, TeO<sub>3</sub> 構造および Te<sub>eq</sub>O<sub>ax</sub>-Te 結合の比率をラマンスペクトルのガウス波形分離により調べた結果は  $\chi^{(3)}$  の結果とともに表 1 に示す.

TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスでは  $1.43 \sim 1.61 \times 10^{-12} \text{ esu}$  であった実部  $\chi^{(3)}$  が ZnO やアルカリ土類金属酸化物を添加することにより向上することが分かった. 非線形分極率は

Table 1. Linear and Third-order nonlinear optical properties of TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO, glass together with a fractional numbers of TeO<sub>2</sub>, structural units obtained by Raman spectra

Sample	n <sub>0</sub> @632.8nm	$\gamma$ /10 <sup>-18</sup> m <sup>2</sup> W <sup>-1</sup>	Re( $\chi^{(3)}$ ) /10 <sup>-12</sup> esu	$\beta$ /10 <sup>-12</sup> mW <sup>-1</sup>	Im( $\chi^{(3)}$ ) /10 <sup>-13</sup> esu	Te <sub>eq</sub> O <sub>ax</sub> -Te	TeO <sub>4</sub> (tbp)	TeO <sub>3</sub> (tp)
						@440cm <sup>-1</sup> %	@670cm <sup>-1</sup> %	@780cm <sup>-1</sup> %
90TeO <sub>2</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.04 <sub>1</sub>	1.35	1.43	0.852	0.634	32.8	39.4	27.8
80TeO <sub>2</sub> -20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.06 <sub>1</sub>	1.49	1.61	0.772	0.576	26.9	50.7	22.4
76TeO <sub>2</sub> -20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -4ZnO	2.15 <sub>1</sub>	2.51	2.71	2.17	1.62	21.3	62.1	16.7
76TeO <sub>2</sub> -20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -4MgO	2.06 <sub>1</sub>	2.51	2.71	2.17	1.62	24.5	58.3	25.3
76TeO <sub>2</sub> -20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -4CaO	2.06 <sub>1</sub>	2.86	3.10	2.45	1.83	22.4	54.4	23.1
76TeO <sub>2</sub> -20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -4SrO	2.06 <sub>1</sub>	2.01	2.18	2.02	1.51	25.5	54.1	20.3
76TeO <sub>2</sub> -20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -4BaO	2.07 <sub>1</sub>	2.71	2.95	1.72	1.28	21.4	57.8	20.7

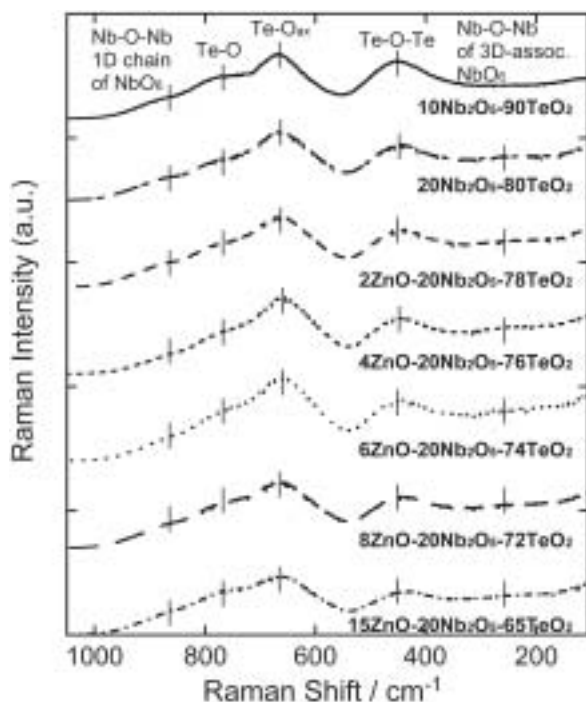


Fig. 7. Raman spectra of TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO glasses

非局在化した  $5s^2$  ローンペアを持つ TeO<sub>4</sub> 構造 (図 2 参照) においてとても大きいことが理論的に予測されており,  $(76-y)\text{TeO}_2-20\text{Nb}_2\text{O}_5-y\text{ZnO}$  では TeO<sub>4</sub> 構造の増加と共に  $\chi^{(3)}$  が高くなることも分かった (図 8 参照). それゆえ, 今回の  $76\text{TeO}_2-20\text{Nb}_2\text{O}_5-4\text{MO}$  でも TeO<sub>4</sub> 構造の比率が多くなることで  $\chi^{(3)}$  が向上していると考えられる. また,  $80\text{TeO}_2-20\text{Nb}_2\text{O}_5$  と比べると Te-<sub>eq</sub>O<sub>ax</sub>-Te 結合の減少と TeO<sub>4</sub> 構造の増加が同時に起こっていることから, NbO<sub>6</sub> 多面体が M<sup>2+</sup> イオンとともに Te-O-Te ネットワークの末端に位置し TeO<sub>4</sub> 構造を多くする役割を担っていることが考えられる.

#### 4. おわりに

テルライトガラスの情報通信分野への使用は現在の光情報処理スピードの限界を超える技術を提供する可能性

があり, 今後ますます研究が進むと期待できる. そして, ガラスの熱的安定性を考慮して適切なガラス組成の検討や, それによりフォトニック結晶ファイバーへの展開が進むことで光を光で制御する新しい情報通信ネットワークの構築が間近に迫ってくることとなろう. 今回, TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO 系のガラスを報告したが, TeO<sub>2</sub> に TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> などの  $d^0$  電子系酸化物を導入することで,  $5s^2$  ローンペアの非局在化を促進し TeO<sub>4</sub> 構造のもつ非線形分極は上がるという結果を得ている. 今後の研究をこの線に沿って進めていくことが革新的な材料開発にもっとも近づく方法であると確信している. さらに研究を進めていきたいと思う.

**謝辞** 本研究の一部は豊田理化学研究所の研究嘱託を受けて行われた. 助成ならびに事務局の手厚い支援に深く感謝いたします.

#### 参考文献

- 1) T. Hayakawa, M. Hayakawa, and M. Nogami, *J. Alloys and Comp.*, **451** (2008) 77-80.
- 2) T. Hayakawa, M. Hayakawa, and M. Nogami, *J. Ceram. Soc. Japan*, **116** (2008) 1092-1095.
- 3) O. Noguera, T. Merle-Méjean, A. P. Mirgorodsky, P. Thomas, J. -C. Champarnaud-Mesjard, *J. Phys. Chem. Solids*, **65** (2004) 981-993.
- 4) A. N. Lazarev, "Vibrational Spectra and Structures of Silicates", Consultants bureau, NY 1972.
- 5) A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J. -C. Champarnaud, P. Thomas, B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (2000) 501.
- 6) K. J. Kingma, R. J. Hemley, *Am. Mineralog.*, **79** (1994) 269.
- 7) D. S. Yakovlev, A. P. Mirgorodsky, A. V. Tulub, B. F. Sschegolev, *Opt. Spectrosc.* **92** (2002) 449.
- 8) Boyd, R. W. "Nonlinear Optics" (second edition) Academic Press, San Diego, (2003).
- 9) B-M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.* **QE-26** (1990) 760-769.

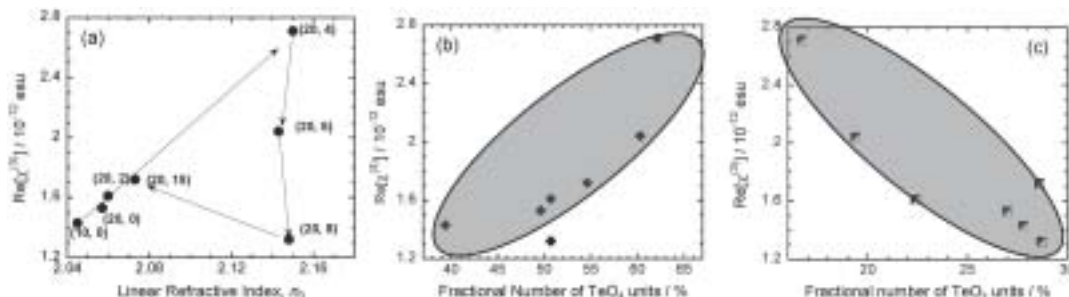


Fig. 8. Correlation between linear refractive index ( $x, y$ ) and  $\text{Re}[\chi^{(3)}]$  (a), fractional number of TeO<sub>4</sub> and  $\text{Re}[\chi^{(3)}]$  (b) and fractional number of TeO<sub>3</sub> units and  $\text{Re}[\chi^{(3)}]$  (c) for  $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $x = 10, 20$ ) glasses and  $(100-x-y)\text{TeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-y\text{ZnO}$  ( $x = 20, y = 2, 4, 6, 8, 15$ ) glasses.