

# カルコゲナイドガラスの光物性とフォトニクス応用

田 中 啓 司

## Chalcogenide Glass: Its Optical Properties and Related Applications to Photonics

Keiji TANAKA

Fundamental properties of chalcogenide glasses are summarized, and several optical characteristics are discussed from fundamental and application standpoints. Optical transparency is limited by wrong bonds. Marked nonlinear optical properties can be related with small optical gaps. Photoinduced phenomena can be suppressed in the glass in which chalcogen atoms have higher coordination numbers than 3. Rare-earth ions have unique features in chalcogenide glasses.

**Key words:** chalcogenide glass, nonlinearity, photoinduced phenomenon, rare earth, optical fiber

カルコゲナイドガラスの研究は1950年ごろから盛んになり、今や光メモリーや光伝導デバイス用薄膜などとしてなくてはならないものとなった<sup>1-4)</sup>。一方、光通信への応用をみると、酸化ガラスでは性能不足をきたすような素子に、ハライド (F, Cl, Br, I) ガラスとともに使われようとしている。どちらも酸化ガラスに比べて、重い元素で構成されるガラスを形成するので、カルコゲナイドガラスとハライドガラスは競合すると考えることもできる。もしくは、カルコハライドガラスとして融合する方向に発展するのかもしれない。ここでは、光通信などへの応用に関連するカルコゲナイドガラス物性を、それらの起因を含めて考える。なお原則として引用文献は、新しい論文のほかは総説 (概説) などとする。

### 1. 基本的特性

周期律表の6族は上から、O, S, Se, Teと並んでいるが、この中でS~Teを狭義のカルコゲン元素とよび、それらを多量に含むガラスをカルコゲナイドガラスと称する<sup>1-3)</sup>。いうまでもなく、これらの元素の最外殻電子配置は

$s^2p^4$ であり、原子結合の様子は似ている。したがって、OがSiやNaなどの元素と化合して安定な酸化物ガラスを形成するのと同様に、カルコゲン元素も安定な多種のガラスを形づくる。

6族ガラスの多くの物性は、構成原子の平均配位数  $Z$  と平均周期数  $P$  に支配されている<sup>1)</sup>。ここで  $Z$  は、たとえば  $(\text{Si, Ge})_x (\text{P, As, Sb})_y (\text{O, S, Se, Te})_{1-x-y}$  の組成に対して、おのおのの原子の配位数を考慮すると、 $Z=4x+3y+2(1-x-y)$  となる。一方  $P$  は、たとえば  $\text{Ge}_a\text{Sb}_b\text{Te}_{1-a-b}$  に対して、おのおのの周期数を考えて、 $P=4a+5b+5(1-a-b)$  となる。大雑把にいわば、 $Z$  は2~3、 $P$  は3~5の値をとる (表1)。この中でガラス安定性や弾性定数などの  $Z$  依存性については、Phillipsによる独創的解釈\*が与えられたのは記憶に新しい<sup>1,3)</sup>。彼のアイディアは、窓ガラスの安定性にまで拡張された<sup>5)</sup>。一方、 $P$  依存性を表1に掲げる。 $P$  依存性は、大雑把にいわば、結合のイオン (O) → 共有 (S, Se) → 金属 (Te) 的な変化である。金属性が増すと最外殻電子分布の方向性が弱くなり (共有結合は  $p$  軌道の影響で方向性が強い)、乱れたマイクロ構造を保持しづら

北海道大学大学院工学研究科量子物理工学専攻 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目) E-mail: keiji@eng.hokudai.ac.jp

\*短距離構造から生じる空間的束縛を考慮すると、共有性結合ガラスでは  $Z=2.4$  のものが安定となると考える。このモデルから、 $\text{As}_2\text{S}_3$  や  $74\text{SiO}_2 \cdot 16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$  (窓ガラス) の安定性が統一的に理解できる。

表1 6族ガラスの典型的な物性値と応用。光吸収端と格子振動吸収端はそれぞれバンドギャップエネルギー  $E_g$  と格子振動エネルギー  $E_{vib}$  に対応するので、波長 [ $\mu\text{m}$ ] でも示した。光吸収端と格子振動吸収端の間の波長域で透明となる。

構成原子	原子周期 $P$	密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	$E_g$ [eV, $\mu\text{m}$ ]	$E_{vib}$ [eV, $\mu\text{m}$ ]	屈折率	比抵抗 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	応用
O	2	2.5	5, 0.25	0.6, 2	1.5	$>10^{15}$	光ファイバーなど
S	3	3.2	2.5, 0.5	0.1, 10	2.5	$>10^{15}$	
Se	4	4.5	2.0, 0.6	0.08, 15	2.8	$10^{12}$	ビジコン, 感光体
Te	5	5.5	1.0, 1.2	0.06, 20	3.0	$10^4$	DVD

くなり、したがって結晶化しやすくなる。逆に、この構造不安定性を上手に制御して使ったのがDVDやCD-RWである。

## 2. 透明性は改善できるか

「カルコゲナイドガラスと光通信」というキーワードで最初に思いつくトピックは、いうまでもなく、光ファイバーであろう。そして、「カルコゲナイド光ファイバーの透明性は良くない」という問題をしばしば耳にする。確かに、光通信波長域での最小の減衰率は、酸化物ガラスで0.2 dB/km<sup>6)</sup>、ハライドガラスで0.5 dB/kmと報告されているのに対して<sup>7)</sup>、カルコゲナイドガラスでは50 dB/kmであって2桁も悪い<sup>8,9)</sup>。もちろん減衰率は散乱と吸収の寄与の和であるが、吸収係数だけみても、典型的なカルコゲナイドガラスであるAs<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の最小値は10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>であり<sup>10)</sup>、小さいとはいえない。この原因はどこにあるのだろうか。

Taucらは1970年代にカルコゲナイドガラスの光吸収特性について先駆的な研究を行い、以下のようなことを明らかにした<sup>11)</sup>。

- 1) 吸収端特性は3つの領域に分けられる。つまり低吸収側から、弱吸収裾、Urbach端、光子エネルギーの1/2乗に依存する領域からなる(図1(a))。そして $\hbar\omega \sim 1 \sim 2$  eVに分布する指数関数的な弱吸収裾( $\alpha(\hbar\omega) \propto \exp(\hbar\omega/E_w)$ で特性エネルギー $E_w \sim 250$  meV)が透明性を支配する。
- 2) 弱吸収裾の原因は、鉄などの不純物イオンである。しかし、不純物イオンによる解釈は問題が残る。カルコゲナイドガラスの高純度化はロシアのグループなどが精力的に進めており<sup>12)</sup>、近年合成された高純度As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>における弱吸収裾における吸収は、Taucらの最良のサンプルよりさらに1桁小さくなっている(図1(a))。しかし、このような高純度試料(不純物濃度は検出限界( $\sim 1$  ppm)以下)にさえ弱吸収裾は依然として存在しており<sup>10)</sup>、より本質的な原因があるように思える。

筆者は、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>ガラスにおける弱吸収裾の本質的原因はAs-Asなどの不正規(wrong)結合(図1(b))だと考えた<sup>13)</sup>。それは以下のような理由による。

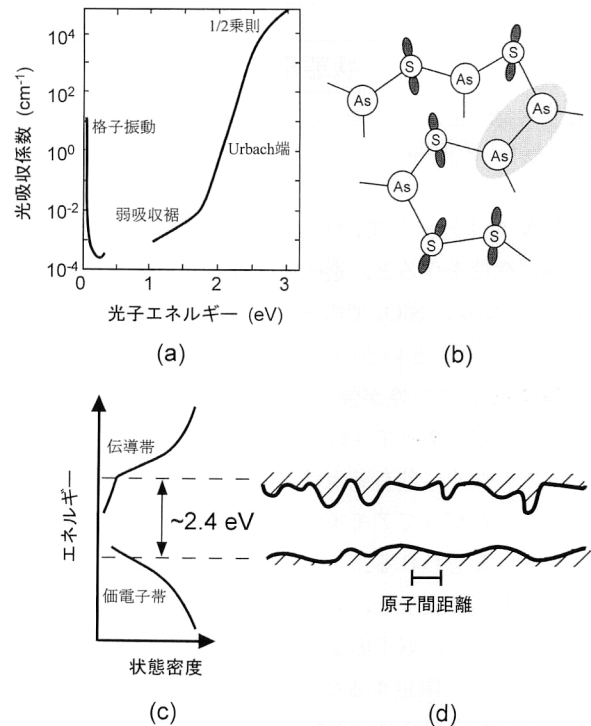


図1 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の吸収スペクトル(a)、マイクロ構造(b)、電子状態密度(c)、バンド端の空間乱れ(d)。

- 1) As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>にはAs-As結合が1%程度含まれていることが、ラマン散乱の実験などから確認されている(図1(b))。
- 2) 共鳴ラマン散乱の実験で、As-As結合による振動モードが弱吸収裾の光励起で強くなる。
- 3) As-Asの非結合軌道が伝導帯の下端近傍に準位を作ると考えられる。もちろん、構造のランダム性のゆえにエネルギー準位はばらつく(図1(c)と(d))。
- 4) As-S系ガラスでの弱吸収裾は、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の組成で最大になる。

これらの結果は、As-As結合が弱吸収裾を作り出している、と考えればつじつまが合う。では、なぜAs<sub>2</sub>S<sub>3</sub>には1%もの不正規結合が含まれるのだろうか。

そのように多くの不正規結合が存在するのは、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>が共有結合性の半導体だからである。つまり、As-S結合は共有性が強く、したがって純粋な共有結合であるAs-As結合もエネルギー的にそんなに不利にならない(エネルギー差

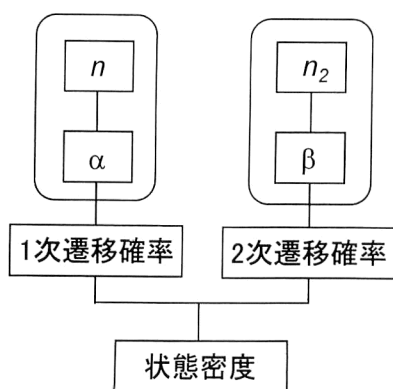


図2 一次 ( $n, \alpha$ ) と二次 ( $n_2, \beta$ ) の吸収係数 ( $\alpha, \beta$ ) と屈折率 ( $n, n_2$ ) の関係。

が 0.2 eV 以下). そして, たまたま不正規結合がバンドギャップ内に準位を作ると, 透明性の良くないガラスとなってしまう. ちなみに  $\text{SiO}_2$  での Si-Si などの不正規結合の濃度は ppm オーダーというのが常識であろう. その理由は, Si-O 結合はイオン性が強く, Si-Si 結合はエネルギー的に非常に不安定であって (約 1 eV) できにくいからである. いうまでもなく, 共有結合は半導体であることの必要条件であり, したがってアモルファス化合物半導体は不透明になりやすいと思われる.

以上の考えに従うと, カルコゲナイドガラスの透明性を向上させるには, 以下のような方策が考えられる.

- 1) As-S 系に限定するなら, S-rich な組成にして As-As 結合の数を減らす (経験的にすでに行われているようである). ただし S-rich にするとガラス転移温度が下がり, 熱的安定性は悪くなる. もちろん純粋な S や Se には, 不正規結合という概念が成立しえず, したがって透明性も良くなりうるかもしれないが, 熱的に不安定になる. ちなみに, S (単体) ガラスの実験はガラス転移温度が  $-30^\circ\text{C}$  であることから面倒であるし, Se (単体) ガラスの透明性はいまだ不純物で支配されているように思う<sup>10)</sup>.
- 2) 不正規結合ができて, それがギャップ状態を作らないような組成を考える.
- 3) イオン結合性カルコゲナイドガラスなら, 状況は  $\text{SiO}_2$  などと似たようになり, 不正規結合はできにくいはずである. たとえば, 高純度の  $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}$  ガラスなどは弱吸収帯を示さないのではないだろうか.

ただし不正規結合モデルも, すべての特性が十分に説明できるわけではない. たとえば, なぜ As-As 非結合軌道が指数関数的なスペクトルを与えるのか. つまり, As-As の状態密度がなぜ指数関数になるのか. さらに, なぜ  $E_w \approx 250$  meV なのか.

なお Lucas のグループは, カルコゲナイドガラスは中赤外域でも透明な光ファイバーとなりうる唯一のガラスであることから (表 1), 食品や生体などの赤外スペクトルプローブとして有用であることを示した<sup>14)</sup>.

### 3. 光非線形性は大きい

「カルコゲナイドガラスの光非線形性は酸化物ガラスのそれに比べて非常に大きい」とよくいわれる<sup>8,9,15-17)</sup>. 実際, 光通信波長での二次非線形屈折率  $n_2$  でみると,  $\text{As}_2\text{S}_3$  の値は  $\text{SiO}_2$  の約 100 倍であることが知られている<sup>1)</sup>. ちなみに線形屈折率  $n$  は,  $\text{As}_2\text{S}_3$  で 2.6,  $\text{SiO}_2$  で 1.5 であり,  $n_2$  ほどの差はない. もちろん光通信のような応用では, 考えている波長帯での光吸収がほとんど無視できることが大前提である.

一方, 固体物理として考えると, 吸収スペクトル  $\alpha(\hbar\omega)$  のほうがより基本的である (図 2). 吸収スペクトルは, いくつかの近似下で, 電子の状態密度や光照射下での電子遷移確率から計算できるからである. 吸収スペクトルがわかれば, 屈折率  $n$  は Kramers-Kronig 関係から計算できる. そして, このような手法は非線形の場合にも原則的には適用できて,  $n_2$  は二光子吸収スペクトル  $\beta(\hbar\omega)$  から計算できることが知られている<sup>18)</sup>. さらに,  $\alpha(\hbar\omega)$  と  $\beta(\hbar\omega)$  の違いはおもに遷移確率にあり, これは波動関数がわかれば計算できる. つまり, 光学特性は結局のところ, 関与する電子の性格と遷移で支配されているので, それらを通じて種々の物性量 ( $n, \alpha, n_2, \beta$ ) は相互に関連している (図 2). そして  $\text{As}_2\text{S}_3$  と  $\text{SiO}_2$  を比べると,  $E_g$  で規格化した  $\alpha(\hbar\omega)$  や  $\beta(\hbar\omega)$  の概形は, 非常に似ている<sup>4)</sup>.

もちろん実際の計算は面倒だが, 適当な仮定の下で, 簡単な関係式 (あるいは経験式) を導ける. たとえば, Sheik-Bahae らは  $n_2$  と  $E_g$  の間に,  $n_2 \times E_g^4 = \text{const}$  という関係式を導出しているが<sup>19)</sup>, これは  $\text{As}_2\text{S}_3$  と  $\text{SiO}_2$  に驚くほどよく当てはまる. つまり, 光通信波長で  $\text{As}_2\text{S}_3$  が  $\text{SiO}_2$  に比べて 100 倍もの  $n_2$  を示すこと理由は, 単に  $E_g$  の違い ( $\text{As}_2\text{S}_3$  で 2.4 eV,  $\text{SiO}_2$  で約 10 eV) を反映したものであり, その他の電子物性に際立った差があるわけではない. ちなみに,  $n$  と  $E_g$  の間にも多くの半導体において Moss 則<sup>20)</sup>,  $n^4 \times E_g = 77$  が成り立つことが知られているが, これも今の場合によく当てはまる.

「光の波長という, 原子間隔より十分に長いスケールでみると, どのガラスの電子分布も同じに見える」ということだろうか. 光集積素子などには非線形性のきわめて大きな材料が必要かもしれないが, ガラス組成を変えるのみでは, そのようなものは得られないように思える. フォトニ

ック結晶構造などとの組み合わせが有効かもしれない。

非線形性に関連して、二光子吸収についてふれたい。 $\hbar\omega \approx E_g/2$  の光が物質で吸収されたとき、「それは二光子吸収による」とよくいわれるが、そのように即断するのは危険な場合がある<sup>21)</sup>。単結晶半導体のようにバンドギャップ内の状態がゼロなら二光子吸収かもしれないが(図3(a))、ガラスの場合には何がしかのギャップ内準位が存在するのが普通である(必ずある?)。このような場合には、 $\hbar\omega \approx E_g/2$  の光子は1) 一光子吸収でも吸われるし、2) 2段階吸収ということもあるし(図3(b))<sup>22)</sup>、また3) ギャップ内準位へ光励起された後に熱励起される過程もある(図3(c))<sup>23)</sup>。さらにまた、単純な二光子吸収ではなく、4) ギャップ内準位で共鳴して増強された共鳴二光子吸収<sup>24)</sup>も考えねばならない。カルコゲナイドガラスの場合には2章に述べたようにギャップ内状態が多くなりがちなので、サブギャップ光が吸われたからといって、安易に二光子吸収と結論すべきでない。なお、2段階吸収などの(非線形)屈折率への影響の検討も残された問題である。以上の議論は多光子吸収にも拡張できるのはいうまでもない。

#### 4. 光誘起現象を抑えられるか

カルコゲナイドガラスの光誘起現象(準安定状態を作り出す一種の感光現象)は1970年ごろから研究されており、多種多彩な過程が知られている。中でも最も有名なのは、DVDに使われているTe系薄膜における光誘起相変化(アモルファス~結晶相)であろう。ただし、この現象の基本は照射による温度上昇であって、そのメカニズムは比較的によく理解されている。以下ではそうではなく光のフォトン効果を考えることにする。たとえば、光誘起屈折率増加を利用してBraggフィルターを作ることができるが<sup>25)</sup>、この現象は酸化ガラスの場合よりはるかに顕著である。また光誘起体積膨張で光ファイバー用マイクロレンズを作る<sup>25)</sup>などといったことは、現在のところ、カルコゲナイドガラスでしかできない。

しかし逆に、カルコゲナイドガラス(光ファイバー)中を伝播している光で光誘起現象が起きては困る場合もあるだろう。たとえば希土類イオン含有カルコゲナイドガラスは光増幅器として有望視されているが、PrドープAs-Sガラスでも光黒化するの是不便かもしれない(後述)。では、光誘起現象の出現しない(あるいは小さい)カルコゲナイドガラスはないだろうか。もっとも光誘起現象のメカニズム自体がいまだに明確ではないので、確固たる答えは得られない。しかし逆に、このような問題を考えることは、メカニズム解明にも寄与するはずである。

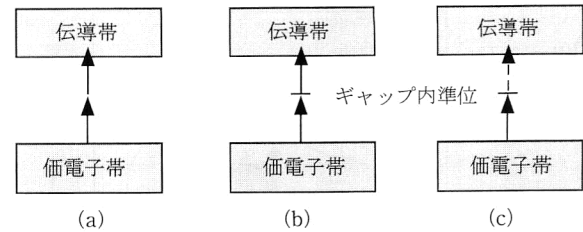


図3 サブギャップ光の吸収過程。(a) ギャップ内準位がない場合の二光子吸収、(b) ギャップ内準位を経る2段階吸収、(c) ギャップ内準位を経る熱励起。ただし、実線は光子吸収、破線は熱励起を表す。

1. S, Se, Teからなるカルコゲナイドガラスを比べると、この原子の順で光誘起現象は小さくなる<sup>26)</sup>。この理由は、Te系ガラスになると結合が金属性をおびた等方的なものとなり、光誘起現象の出現には不利に働くと考えられるからである。しかしTe系ガラスはバンドギャップが小さく(~1eV)、自由キャリアー吸収が生じる場合もある<sup>27)</sup>。したがって透明性は必ずしも良くないし、また結晶化しやすく熱的安定性も比較的に悪い。
2. Sの上に位置する6族元素Oは酸化物ガラスを形づくるが、光誘起現象は桁違いに小さい。この理由は、結合のイオン性にあると思う。したがって、オキシカルコゲナイドガラスでは光誘起現象が小さいかもしれない。
3. Taylorらは、Cu-As-S (Se)系では光黒化現象は現れないことを報告している。その原因は確定的ではないが、S原子が4配位になり、そのためにS原子の双安定的な移動が困難になると想像するのがもっともらしい<sup>28)</sup>。なお最近、Ga (Na)-As (Ge)-Sなどのガラスが希土類イオンを溶かす目的で研究されているが、この場合にも光誘起現象が出にくい<sup>29)</sup>、これもS原子の大きな配位数によると思う。ただし、GaやNaの濃度を増すと、潮解性が表れて化学的に不安定なガラスとなる。なお、試料を圧縮すると光誘起現象は小さくなることが知られている<sup>26)</sup>、これも等価的な配位数の増加によると解釈することができる。
4. これ以外にも光誘起現象が出ない例が知られているが、どれも実用的とは思えない。たとえば、ガラス転移温度が低い(約30°C)Seでは光誘起現象は室温では生じない。光誘起現象はガラス転移温度で緩和するから、これは当たり前である。

#### 5. 希土類イオン含有ガラス

希土類イオンを含んだガラスが光ファイバー増幅器とし

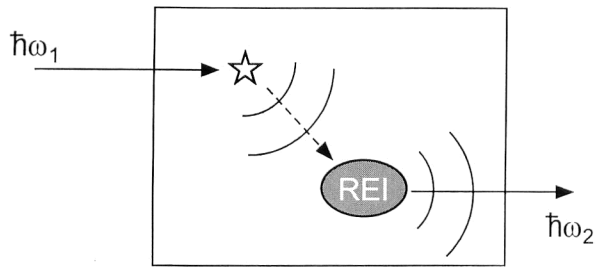


図4 希土類イオン REI (rare earth ion) を含有したカルコゲナイドガラスにおける母体励起発光。

て実用化され、いっそうの高性能化が要請されている。このような要請に対して、カルコゲナイドやハライドガラスは酸化物ガラスよりも有望な材料かもしれない<sup>8,9)</sup>。

なぜなら、これらの非酸化物ガラスでは希土類イオンの発光効率が高くなるからである。その理由は、母体ガラスへの非輻射過程によるエネルギー散逸が小さくなるからである。つまり、格子系へのエネルギー損失頻度は、光励起された準位とすぐ下の準位のエネルギー差を  $\Delta E$  として、 $\{1 - \exp(-\Delta E/kT)\}^{-\Delta E/\hbar\Omega}$  と書かれるが、この中の格子振動周波数  $\Omega$  がカルコゲナイドガラスのような重元素系では小さくなり ( $\Omega \propto 1/m^{1/2}$  で  $m$  は原子の質量)、したがって  $\Delta E/\hbar\Omega$  が大きくなり母体へのエネルギー散逸が小さくなるからである。実際、酸化物ガラスでは難しいとされている波長  $1.3 \mu\text{m}$  帯でのファイバー増幅器が  $\text{Pr}^{3+}$  イオンをドープした Ga-Na-S ガラスで成功している<sup>30)</sup>。

希土類イオンをドープしたガラスの次の目標は、1 cm 程度の大きさの光 IC 増幅器だろう。このような小さな素子での増幅は当然のことながら今以上の高ゲインが要求され、そのような目的にもカルコゲナイドガラスは適っていると考えられている<sup>31)</sup>。しかし素子の試作までには、さらなる利得増大が必要のようである。

ただしカルコゲナイドガラスでは、母体励起という他のガラスではみられない特有のエネルギー励起過程が存在する<sup>4,32)</sup>。つまり、酸化物ガラスなどでは母体は単に希土類イオンの分散母体であって、光励起と発光は希土類イオンのみで生じるのに対し、カルコゲナイドガラスでは「ガラス母体を励起して希土類イオンを光らせる (図4)」ことが可能である。何らかの機構で、ガラスから希土類イオンへエネルギーが伝えられ、その結果、希土類イオンが光と考えられるが、「何らか」は明確でない。類似の励起過程は水素化アモルファス Si などでも報告されており、構造との関係が調べられている<sup>33)</sup>。

カルコゲナイドガラスでの母体励起の特徴は何だろうか。利点と思えるのは、白色光による励起が可能なことである。母体励起は Urbach 端から弱吸収裾にかけての広い

スペクトル領域に広がった光子によって行われる ( $\text{As}_2\text{S}_3$  では赤から青にかけての  $0.5 \text{ eV}$  程度の幅 (図1(a)))。したがって、発光ダイオードのような幅広スペクトル光による励起でも、希土類イオンを光らせることができるはずである。ただし欠点は、Urbach 端の光を当てると、光黒化現象が生じて希土類イオンの発光強度が徐々に下がっていくことである<sup>34,35)</sup>。光黒化現象が生じないようなカルコゲナイドガラス (4章参照) で母体励起発光が可能かどうかは、私の知る限りで、調べられていない。

酸素を主成分とする酸化物ガラスに比べてカルコゲン元素は3つあり (表1)、それぞれの特徴を生かした応用が進んでいる<sup>4)</sup>。Te系薄膜は、カルコゲナイドガラス応用の最大の話題となっている DVD に使われている。Se系薄膜は光伝導素子 (超高感度ビジコンや X線検出器など) として商品化されている。S系ガラスはこれらに比べると影が薄いが、三次元光メモリーなどを指向した研究が進んでいる。これらの個別な素子が光 IC として集積化し、光通信と結びつけば、もっと多様な通信手段を作れるのではないだろうか。たとえば、「光ファイバーからの信号を光増幅して直接に DVD に記録する」などということも原理的には可能はずである。カルコゲナイドガラスがハライドガラスよりも化学的に安定であるのも、将来性を期待させる。

## 文 献

- 1) 田中啓司：“カルコゲナイド系材料”，アモルファス半導体，清水立生編 (培風館，1994) pp. 119-146。
- 2) M. A. Popescu: *Non-Crystalline Chalcogenides* (Kluwer, Dordrecht, 2000)。
- 3) K. Tanaka: “Chalcogenide glasses,” *Encyclopedia of Materials—Science and Technology—*, ed. K. H. J. Buschow (Elsevier, Amsterdam, 2001) pp. 1123-1131。
- 4) 田中啓司：“カルコゲナイドガラス：その応用と諸問題”，固体物理，**37** (2002) 983-992。
- 5) R. Kerner and J. C. Phillips: “Quantitative principles of silicate glass chemistry,” *Solid State Commun.*, **117** (2001) 47-51。
- 6) G. A. Thomas, B. I. Shraiman, P. F. Glodis and M. J. Stephen: “Towards the clarity limit in optical fibre,” *Nature*, **404** (2000) 262-264。
- 7) J. Lucas: “Fluoride glasses,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2** (1997) 405-411。
- 8) 遊部雅生，金森照寿：“カルコゲナイドガラスファイバーの能動的なデバイスへの応用”，応用物理，**69** (2000) 797-803。
- 9) I. D. Aggarwal and J. S. Sanghera: “Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **4** (2002) 665-678。
- 10) K. Tanaka, T. Gotoh, N. Yoshida and S. Nonomura: “Photothermal deflection spectroscopy of chalcogenide glasses,” *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 125-128。

- 11) J. Tauc: *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Plenum Press, New York, 1974).
- 12) M. F. Chubarov, I. V. Scripachev, G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev and V. G. Plotnichenko: "High-purity glasses based on arsenic chalcogenides," *J. Opt. Adv. Mater.*, **3** (2001) 341-349.
- 13) K. Tanaka: "Wrong bond in glasses: A comparative study on oxides and chalcogenides," *J. Opt. Adv. Mater.*, **4** (2002) 505.
- 14) J. Keirsse, C. Boussard-Pledel, O. Loreal, O. Sire, B. Bureau, B. Turlin, P. Leroyer and J. Lucas: "Developments of a new ir optical fiber biosensor," *13th International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses* (2002) pp. 701-703.
- 15) A. Jha, X. Liu, A. K. Kar and H. T. Bookey: "Inorganic glasses as Kerr-like media," *Curr. Opinion Sol. Mater. Sci.*, **5** (2001) 475-479.
- 16) J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise and B. G. Aitken: "Highly nonlinear Ge-As-Se and Ge-As-S-Se glasses for all-optical switching," *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **14** (2002) 822-824.
- 17) S. Spalter, H. Y. Hwang, J. Zimmermann, G. Lenz, T. Katsufuji, S.-W. Cheong and R. E. Slusher: "Strong self-phase modulation in planar chalcogenide glass waveguides," *Opt. Lett.*, **27** (2002) 363-365.
- 18) D. C. Hutchings, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland: "Kramers-Kronig relations in nonlinear optics," *Opt. Quantum Electron.*, **24** (1992) 1-30.
- 19) M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland: "Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption," *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 96-99.
- 20) J. I. Pankove: *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York, 1971) p. 89.
- 21) K. Tanaka: "Two-photon absorption spectroscopy of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass," *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 177-179.
- 22) R. A. Baltraneyunas, Yu. Yu. Vaikus and V. I. Gavryushin: "Light absorption by nonequilibrium, two-photon-generated, free and localized carriers in ZnTe single crystals," *Sov. Phys. JETP*, **60** (1984) 43-48.
- 23) K. Tanaka: "Free-carrier generation in amorphous semiconductors by intense subgap excitation," *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3435-3437.
- 24) T. Tsujibayashi, M. Watanabe, O. Arimoto, M. Itoh, S. Nakanishi, H. Itoh, S. Asaka and M. Kamada: "Resonant enhancement effect on two-photon absorption due to excitons in alkali-earth fluorides excited with synchrotron radiation and laser light," *Phys. Rev. B*, **60** (1999) R8442-R8445.
- 25) A. Saitoh, T. Gotoh and K. Tanaka: "Chalcogenide-glass microlenses for optical fibers," *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302** (2002) 983-987.
- 26) A. V. Kolobov and K. Tanaka: "Photoinduced phenomena in amorphous chalcogenides: From phenomenological to nanoscale," *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices Vol. 5*, ed. H. S. Nalwa (Academic, San Diego, 2001) pp. 47-90.
- 27) J. Nishii and T. Yamashita: "Chalcogenide glass-based fibers," *Infrared Fiber Optics*, eds. J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal (CRC Press, Boca Raton, 1998) pp. 143-184.
- 28) B. Yan, S. Giralani and P. C. Taylor: "Defect structure and conductivity in tetrahedrally coordinated metal chalcogenide amorphous semiconductors," *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 10249-10253.
- 29) S. H. Messaddeq, M. Siu Li, D. Lezal, S. J. L. Ribeiro and Y. Messaddeq: "Above bandgap induced photoexpansion and photobleaching in Ga-Ge-S glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **284** (2001) 282-287.
- 30) H. Tawarayama, E. Ishikawa, K. Yamanaka, K. Itoh, K. Okada, H. Aoki, H. Yanagita, Y. Matsuoka and H. Toratani: "Optical amplification at 1.3 μm in a praseodymium-doped sulfide-glass fiber," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 792-796.
- 31) J. Fick, É. J. Knystautas, A. Villeneuve, F. Schiettekatte, S. Roorda and K. A. Richardson: "High photoluminescence in erbium-doped chalcogenide thin films," *J. Non-Cryst. Solids*, **272** (2000) 200-208.
- 32) S. G. Bishop, D. A. Turnbull and B. G. Aitken: "Excitation of rare earth emission in chalcogenide glasses by broad-band Urbach edge absorption," *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269** (2000) 876-880.
- 33) 久米田稔, 清水立生: "エルビウムによる1.5ミクロン帯発光", *固体物理*, **37** (2002) 956-963.
- 34) H. Harada and K. Tanaka: "Photoluminescence from Pr<sup>3+</sup>-doped chalcogenide glasses excited by bandgap light," *J. Non-Cryst. Solids*, **246** (1999) 189-196.
- 35) V. K. Tikhomirov: "Photoinduced effects in undoped and rare-earth doped chalcogenide glasses: Review," *J. Non-Cryst. Solids*, **256/257** (1999) 328-336.

(2002年10月2日受理)