

赤外光機能性カルコゲン化物ガラス

角野 広平

Chalcogenide Glasses with Optical Functionality in Infrared Region

Kohei KADONO

A half century has already passed since the intensive research on chalcogenide glasses was started. The commercialization of phase-change memory and photoconductive devices based on the chalcogenide glasses has been well developed. On the other hand, recently, practical application as optical materials in infrared region seems to be gradually expanded in spite of their long history. Here, optical functionality of the chalcogenide glasses in infrared region, not only related to the passive but also to the active properties, is summarized.

Key words: chalcogenide glass, infrared transmission, optical fiber, rare earth, emission, optical nonlinearity

カルコゲン元素（硫黄，セレン，テルル）や，これらの化合物（カルコゲン化物）を主成分とするガラスをカルコゲン（化物）ガラスという。文献^{1,2)}によれば，カルコゲン化物（ As_2S_3 ）がガラスを形成することは，すでに1870年代に報告されている³⁾。しかし，これらのガラスが本格的に研究されるようになったのは，1950年代における As_2S_3 ガラスの $12\mu m$ までの赤外透過性の指摘⁴⁾， $TlAsSe_2$ 系ガラスにおける半導体としての性質の発見⁵⁾，さらには，1960年代におけるメモリー・スイッチング機能の発見⁶⁾以降である²⁾。なお，硫黄やセレンは単体でもガラス化すること，また図1の例⁷⁾に示すように，しばしば元素をガラスの構成成分と考えガラス形成系を $As-Sb-S$ などと表記することから，カルコゲンガラスとよばれることもある。しかし，本稿では，カルコゲン化物がガラスの構成成分と考え，カルコゲン化物（硫化物，セレン化物，テルル化物）ガラスと記すことにする。

カルコゲン化物ガラスは，すでに述べた特性以外にも，光伝導性，イオン伝導性，高速の非晶質-結晶相変化などの光誘起現象といった，同じ16族（VIb族）の酸化物ガラスではあまりみられない多くの興味深い物性を示す。参

考のため，表1に16族元素の性質をいくつかまとめた。以下でふれるカルコゲン化物ガラスにおける共有結合性や，大きな線形（ >2 ）および非線形屈折率は，カルコゲン元素の高い分極率に帰される。

本稿では，特に赤外光学用材料，赤外域での光機能性材料としてのカルコゲン化物ガラスについて，赤外透過，赤外発光，非線形光学効果についてまとめた。なお，カルコゲン化物ガラスについては，多くの解説・総説記事が書かれている。最近のものについて，いくつかあげておく⁸⁻¹¹⁾。

1. 赤外用光学素子としてのカルコゲン化物ガラス

カルコゲン化物ガラスは，酸化物ガラスに比べて，ガラスを構成するイオンが大きいためイオン間の結合エネルギーが小さく（すなわち，振動エネルギーが低波数になる。これを低フォノンエネルギー性という），したがって，多フォノン吸収による赤外域の透過限界波長が酸化物ガラスに比べて長波長になる。図2に，代表的なガラス系の赤外域での透過スペクトルを示す¹²⁾。カルコゲン化物ガラスは，大気の窓とよばれる $3\sim 5\mu m$ ， $8\sim 14\mu m$ の波長帯域で透明であることがわかる。現在，赤外線用窓材やレンズ

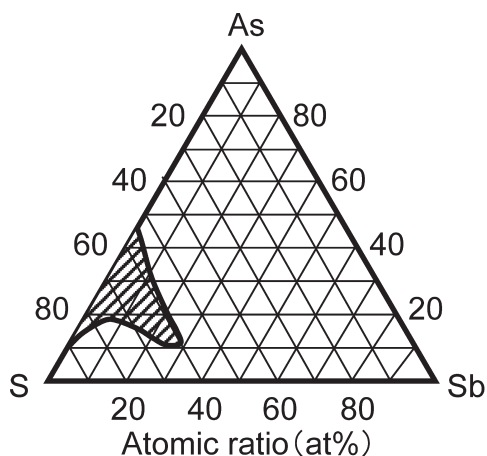


図1 As-Sb-S系ガラスのガラス形成領域(斜線)⁷⁾.

表1 16族(VIb族)元素の性質.

元素	原子番号	2価の陰イオン半径(6配位)(pm)	電気陰性度	分極率(10^{-30} m^3)
O	8	140	3.44	3.0
S	16	184	2.58	8.9
Se	34	198	2.55	11.4
Te	52	221	2.1	16.1

としては、シリコンやゲルマニウム、あるいはフッ化物(CaF_2 など)やカルコゲン化物(ZnSe など)などの結晶材料がおもに用いられているが、材料が高価であるうえ、レンズの成形加工にもコストがかかる。これに対して、カルコゲン化物ガラスを用いて、図3に示すようなプレス加工による安価なレンズが作製され、赤外線カメラなどへ用いられようとしている¹⁰⁾。表2に、ホームページから抜粋した光学定数を従来の赤外光学材料と比較した[†]。

また、カルコゲン化物ガラスを用いて、レンズなどバルクのガラスだけではなく、光ファイバーも作製されている。これら赤外用の光ファイバーの用途としては、①赤外線イメージや熱輻射など赤外線を用いた情報伝送、②COレーザー($5.4 \mu\text{m}$)やCO₂レーザー($10.6 \mu\text{m}$)光のエネルギー伝送、③ファイバー側壁でのエバネセント波による分子の振動吸収を利用した赤外センサー等がある。

表2 赤外域で使われる光学材料の諸物性値.

	カルコゲン化物ガラス (GASIR® 1)	ゲルマニウム結晶	ZnSe 結晶
密度 (g/cm^3)	4.40	5.323	5.27
ガラス転移温度 (K)	565		
熱膨張係数 (10^{-6} K^{-1})	17	5.90	7.6
熱伝導度 ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	0.28	60	18
屈折率 (波長)	2.5267 ($2 \mu\text{m}$) 2.4944 ($10 \mu\text{m}$)	4.005 ($8 \mu\text{m}$)	2.444 ($2.2 \mu\text{m}$) 2.416 ($8.2 \mu\text{m}$)

[†] <http://www.optics.unicore.com>

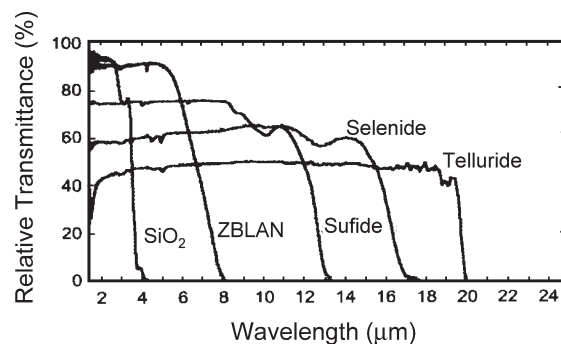


図2 種々のガラスの赤外透過スペクトル⁹⁾. ZBLAN: ZrF_4 系ガラス(フッ化物).

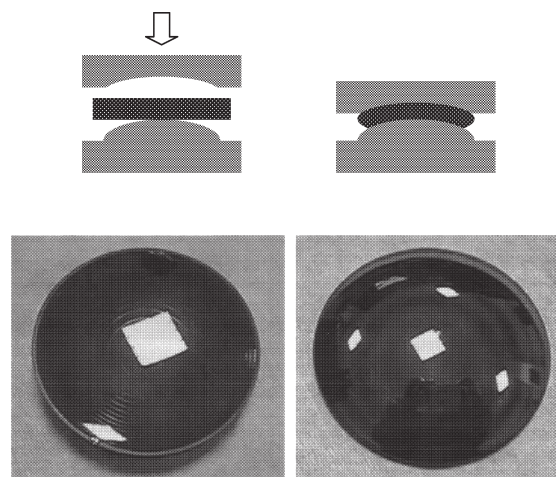


図3 プレス加工によるカルコゲン化物ガラスレンズ¹⁰⁾.

③について、紹介する。図4に示すようなテーパをつけたファイバーを作製し、細い部分をループ状にし、センサーヘッドにした¹⁰⁾。このファイバーにFT-IRからの光源を入射し、センサーヘッド部分のファイバー側壁でのエバネセント波を利用し、C=O結合による吸収の変化を測定した例が図5である¹³⁾。食品工業や生体への *in situ* での計測などへの応用が考えられている。

2. 希土類ドーパカルコゲン化物ガラス

カルコゲン化物ガラスにドーパされた希土類イオンの蛍

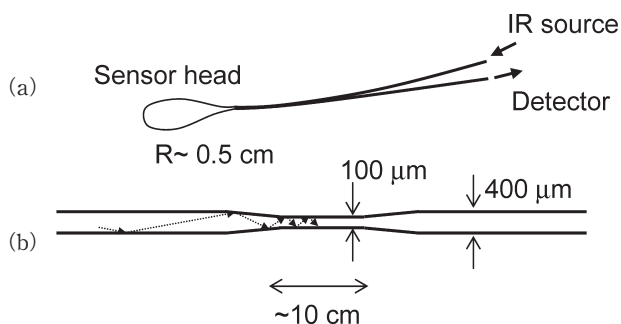


図4 赤外センサー用カルコゲン化合物ガラスファイバー¹⁰⁾。(a) ループ状にしたセンサーヘッド。(b) ファイバーにテーパをつけセンサーヘッドの部分をもくくすることによって感度を上げている。

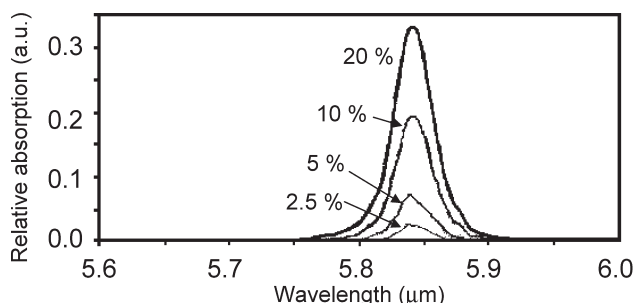
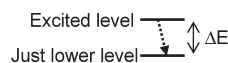


図5 図4のファイバーを用いたエバネセント波における塩化メチレン (methylene chloride) 中の種々の濃度のアセトン (C=O) による吸収¹³⁾。

光などの分光学的な特性は、1980年前後にすでに報告されているが^{14,15)}、特に注目を集め本格的に研究がなされたのは、光通信の波長帯である $1.3 \mu\text{m}$ の発光イオンである Pr^{3+} や Dy^{3+} のホスト材料としてである^{16,17)}。

希土類イオンのホスト材料として、カルコゲン化合物ガラスの特徴は、すでに述べたガラスの高い屈折率と、低フォノンエネルギー性に由来する。前者は、励起された希土類イオンの輻射緩和速度を大きくし、後者は、熱による失活(熱緩和速度、多フォノン緩和速度)を低く抑える。したがって、両者はともに、発光の量子効率を大きくする方向に働く。輻射緩和速度は、 n^5 ないし n^3 に比例して変化するので、酸化物 ($n \sim 1.5$) 中にある希土類イオンに対してカルコゲン化合物 ($n \sim 2.5$) ではせいぜい10倍大きくなる程度であるが、一方、熱緩和速度は、イオン間の結合エネルギーに対してより大きな依存性を示すことが実験的にも理論的にも示されている。図6に、種々のガラスマトリックス中にドーピングされた希土類イオンの励起準位の熱緩和速度を、その準位とすぐ下の準位とのエネルギー差に対してプロットした。この図からわかるように、硫化物ガラスにドーピングされた希土類イオンは、エネルギー差が約 3000 cm^{-1} 以下の励起準位に対して、フッ化物ガラスに比較し



Example of 4f levels of rare-earth ions

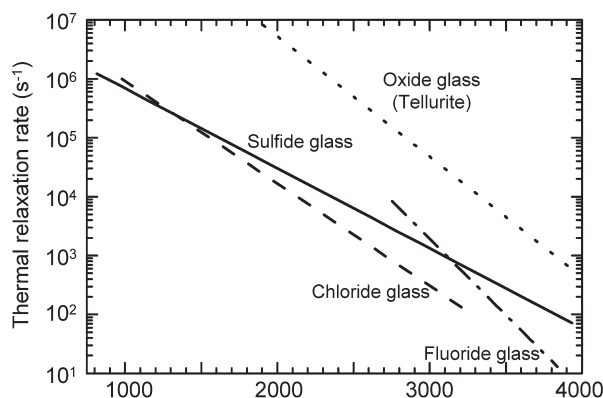


図6 種々のガラス中での希土類イオンの励起準位の熱緩和速度¹⁸⁾。

でも小さな熱緩和速度となることがわかる¹⁸⁾。このエネルギー差を発光として用いるとすれば、発光波長は約 $3 \mu\text{m}$ 以上となり、硫化物ガラスもしくはカルコゲン化合物ガラスは、約 $3 \mu\text{m}$ 以上の中赤外域の発光を利用する希土類イオンのホスト材料として最適であるといえる。図7に、代表的な希土類イオンの中赤外域での発光準位と発光波長を示した¹⁹⁾。これら中赤外域での発光は、環境中の気体分子の赤外分光分析のための簡便な光源として利用できると期待されている。

カルコゲン化合物ガラスのように共有結合性の高いガラス中には、通常、希土類イオンのように高い価数のイオンはあまり溶けないと考えられている。たとえば、 As_2S_3 ガラスには数十 ppm 程度しか含有しない。これに対して、Ga や Ge を加えることによって、希土類イオンの溶解度が増加することが報告されている²⁰⁾。また、Ge-S 系ガラスについて Dy^{3+} イオンの溶解度が系統的に研究され、図8に示すように、S が 62 mol% 以下で劇的に Dy^{3+} の溶解度が増すことが示された²¹⁾。これは、この組成領域で、 Ge^{2+} が存在し、 Ge(IV)S_4 を構造単位としたガラスネットワーク構造が、6配位の Ge^{2+} により修飾されるからであると考えられている。さらに、 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$ (Ln は希土類元素) を基本組成とするガラスが知られており、希土類イオンの種類にもよるが、図9に示すように Ln が 15~50 mol% の範囲内でガラスが形成される²²⁾。 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ 系に GeS_2 を加えた三成分系は、非常に安定なガラスを形成する。Laの一部を Er に置き換えて、図10に示すような Er^{3+}

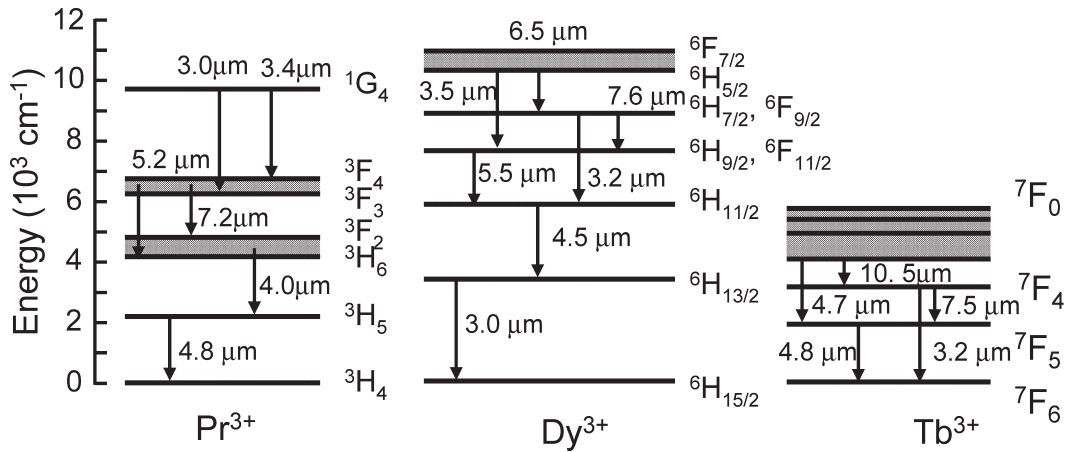


図7 中赤外域での希土類イオンの発光準位と波長の例¹⁹⁾。

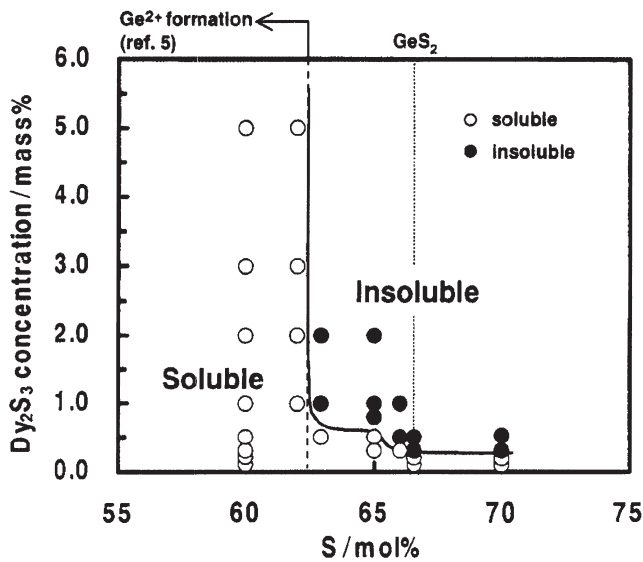


図8 Ge-SガラスにおけるSの量比に対する、ガラスへのDy₂S₃の溶解度²¹⁾。

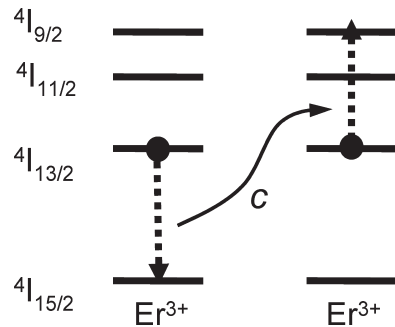


図10 励起準位にある2つのEr³⁺イオン間のエネルギー移動の例(協同的アップコンバージョン)。このようなエネルギー移動が双極子-双極子相互作用で起こり、イオンがガラス中に均一に分布しているとき、エネルギー移動の係数 c [cm³/s]は希土類イオンの濃度に依存しない²³⁾。(この準位に励起されたイオンの数密度 n [cm⁻³]は、このエネルギー移動によって、 $dn/dt = -2cn^2$ で変化する。ここで、係数2は、1回のエネルギー移動で2つのイオンがデポピュレートされるため。)

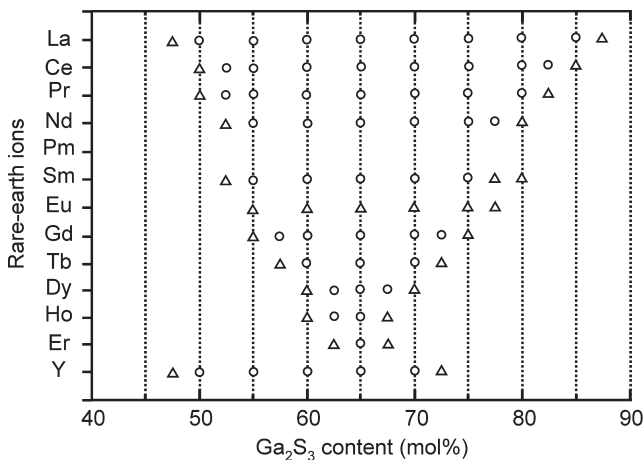


図9 Ga₂S₃-Ln₂S₃系ガラスにおけるガラス形成域²²⁾。○：ガラス化，△：一部結晶化。

イオンどうしのエネルギー移動の係数が調べられている。その結果、Er³⁺の濃度が0.5 cation mol%から5 cation mol%の10倍になっても、エネルギー移動係数は、わずかに1.3倍程度(30×10⁻¹⁸から40×10⁻¹⁸ cm³/s)にしかならなかった。このことより、Er³⁺が5 cation mol%でもほぼ均一に分散していることが示唆されている²³⁾。

3. 非線形光学効果

高速の光スイッチ実現のためには、大きな光学非線形性をもつ材料が不可欠である。カルコゲン化物ガラスは、シリカガラスに比べ10²~10³倍大きな三次非線形光学感受率をもち、1.5 μmの通信帯で、ピコ秒でのスイッチングが実証されている²⁴⁾。非線形性の要因としては、二光子吸収が最も有力であるが、三光子以上の多光子吸収も示唆されている⁹⁾。また、図11に示すように、1.06 μmでoptical

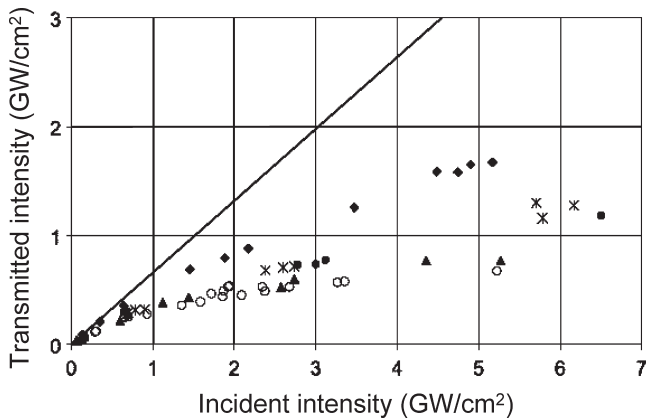


図11 各種ガラスの optical limiter としての振る舞い²⁵⁾.
 ◆: $(\text{GeSe}_4)_{1/2}(\text{AsSe}_3)_{1/2}$, ▲: As_2Se_3 , ○: GeAs_2Se_3 ,
 *: $(\text{As}_2\text{S}_3)_{45}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{45}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{10}$, ●: $(\text{PbI}_2)_{30}(\text{As}_2\text{S}_3)_{30}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{30}$
 $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{10}$, 実線: $T=60\%$ の場合.

limiter としての作用が報告されている²⁵⁾. この作用も理論とよく合うことから、二光子吸収に基づくものであると考えられている.

実用化の面で、カルコゲン化物ガラスの最も重要な物性は、本稿ではふれなかったが、光誘起効果であろう (光誘起効果については、文献 8 とその引用文献に詳しい). しかし、この光誘起効果が、本稿で述べた赤外域光機能材料としてカルコゲン化物ガラスを利用する場合、実用化のうえで、かえって妨げになっていると考えられる. 光誘起効果が大きいことの原因として、カルコゲン化物ガラスにおける結合の異方性 (共有結合性) があげられている. 実際、 Ga_2S_3 系ガラスは他のカルコゲン化物ガラスに比べて光誘起効果が小さいとされているが、これは、Ga-S 結合が、他のカルコゲン化物ガラスを形成するカチオンとカルコゲン化物イオンとの結合に比べてイオン性であることによると考えられる (Ga の電気陰性度は 1.60 で、他のカルコゲン化物ガラスを形成するおもなカチオン、Si, Ge, P, As などに比べて最も小さい). したがって、より光誘起効果を抑える方法として、酸化物との混合が提案されている⁸⁾. また、ハロゲン化物との混合も、カルコゲン化物ガラスの低フォノンエネルギー性が維持されるので有効かもしれない.

光材料としてのガラスの長所は、成形性のほかに、光に対しての透明性とその安定性 (信頼性) であるが、今後、カルコゲン化物ガラスについても、その大きな特徴である光誘起効果をマテリアルデザインによって制御し (抑えて)、その用途がより拡大することを期待したい.

(図 1, 2, 3, 4, 5, 8, 11 については、掲載許可済み (一部筆者の責任で変更))

文 献

- 1) J. Nishii and T. Yamashita: "Chalcogenide glass-based fibers," *Infrared Fiber Optics*, eds. J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal (CRC Press, Washington, 1998) pp. 143-207.
- 2) M. A. Popescu: *Non-Crystalline Chalcogenides* (Kluwer Academic Publishers, London, 2000).
- 3) C. Shultz-Sellack: *Ann. Phys.*, **139** (1870) 182.
- 4) R. Frerichs: "New optical glasses with good transparency in the infrared," *J. Opt. Soc. Am.*, **43** (1953) 1153-1157.
- 5) N. A. Goriunova and B. T. Kolomiets: *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, **25** (1955) 2069.
- 6) S. R. Ovshinsky: "Reversible electrical switching phenomena in disordered structures," *Phys. Rev. Lett.*, **21** (1968) 1450-1453.
- 7) Y. Kawamoto and S. Tsuchihashi: "The properties and structure of glasses in the system $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **77** (1969) 328-335.
- 8) 田中啓司: "カルコゲナイドガラスの光物性とフォトニクス応用", *光学*, **32** (2003) 294-299.
- 9) A. Zakery and S. R. Elliott: "Optical properties and applications of chalcogenide glasses: A review," *J. Non-Cryst. Solids*, **330** (2003) 1-12.
- 10) B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H. Ma, C. B.-Plèdel, J. Lucas, P. Lucas, D. L. Coq, M. R. Riley and J. Simmons: "Recent advances in chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **345&346** (2004) 276-283.
- 11) H. Takebe, R. Kitagawa and D. W. Hewak: "Non-toxic sulfide glasses and thin films for optical applications," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113** (2005) 37-43.
- 12) J. S. Sanghera, L. B. Shaw and I. D. Aggarwal: "Applications of chalcogenide glass optical fibers," *C. R. Chimie*, **5** (2002) 873-883.
- 13) S. Hocdé, C. Boussard-Plèdel, G. Fonteneau, D. Lecoq, H.-L. Ma and J. Lucas: "Recent developments in chemical sensing using infrared glass fibers," *J. Non-Cryst. Solids*, **274** (2000) 17-22.
- 14) R. Reisfeld and A. Bornstein: "Absorption and emission spectra in chalcogenide glass," *Chem. Phys. Lett.*, **47** (1977) 194-196.
- 15) A. Bornstein and R. Reisfeld: "Laser emission cross-section and threshold power for laser operation at 1077 nm and 1370 nm; Chalcogenide mini-lasers doped by Nd^{3+} ," *J. Non-Cryst. Solids*, **50** (1982) 23-27.
- 16) Y. Nishida, M. Yamada, T. Kanamori, K. Kobayashi, J. Temmyo, S. Sudo and Y. Ohishi: "Development of an efficient praseodymium-doped fiber amplifier," *IEEE J. Quantum Electron.*, **34** (1998) 1332-1339.
- 17) T. Schweizer, R. Goutaland, E. Martins, D. W. Hewak and W. S. Brocklesby: "Site-selective spectroscopy in dysprosium-doped chalcogenide glasses for 1.3- μm optical-fiber amplifiers," *J. Opt. Soc. Am. B*, **18** (2001) 1436-1442, and literatures cited therein.
- 18) K. Kadono, M. Shojiya, M. Takahashi, H. Higuchi and Y. Kawamoto: "Radiative and non-radiative relaxation of rare-earth ions in $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$ glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **259** (1999) 39-44.
- 19) L. B. Shaw, B. Cole, P. A. Thielen, J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal: "Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber," *IEEE J. Quantum Electron.*, **48** (2001) 1127-1137.
- 20) M. Scheffler, J. Kirchhof, J. Kobelke, K. Schuster and A. Schwuchow: "Increased rare earth solubility in As-S

- glasses," J. Non-Cryst. Solids, **256&257** (1999) 59-62.
- 21) H. Takebe, T. Ishibashi, T. Murata and K. Morinaga: "Solubility of dysprosium in germanium sulfide glasses," J. Ceram. Soc. Jpn., **111** (2003) 168-170.
- 22) A.-M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard and J. Flahaut: "Verres formes par les sulfures L_2S_3 des terres rares avec le sulfure de gallium Ga_2S_3 ," Mater. Res. Bull., **11** (1976) 1489-1496.
- 23) K. Kadono, T. Yazawa, S. Jiang, J. Porque, B.-C. Hwang and N. Peyghambarian: "Rate equation analysis and energy transfer of Er^{3+} -doped Ga_2S_3 - GeS_2 - La_2S_3 glasses," J. Non-Cryst. Solids, **331** (2003) 79-90.
- 24) M. Asobe, T. Kanamori, K. Naganuma, H. Itoh and T. Kaino: "Third-order nonlinear spectroscopy in As_2S_3 chalcogenide glasses fibers," J. Appl. Phys., **77** (1995) 5518-5523.
- 25) J. Troles, F. Smektala, G. Boudebs, A. Monteil, B. Bureau and J. Lucas: "Chalcogenide glasses as solid state optical limiters at $1.06 \mu m$," Opt. Mater., **25** (2004) 231-237.

(2005年12月7日受理)