

光学材料としてのカルコゲン化物ガラスに関する 最近の研究例

京都工芸繊維大学大学院

角 野 広 平

Recent researches on chalcogenide glasses as optical materials

Kohei Kadono

Kyoto Institute of Technology

1. はじめに

イオウ，セレン，テルルもしくはその化合物を主成分とするガラスは，カルコゲン化物ガラスと呼ばれる。カルコゲン化物ガラスは，酸化物ガラスにはない多くの特異的な物性のゆえに，これまでに物性物理学やガラス材料科学などの分野で様々な研究が行われてきた。特に，光伝導性やアモルファス半導体としての特性に加えて，光誘起相転移やフォトドーピングなど顕著な光誘起現象を示す物質として1950年代以降活発に研究が進められている[1, 2]。また，1980年代以降になるとフッ化物ガラスに代表される非酸化物ガラスの研究が非常に活発になり，それにともなって，カルコゲン化物ガラスでも赤外透過材料や発光中心である希土類イオンのホスト材料としての有用性が再認識され，

赤外材料としての研究も進展した[2-4]。そこで，本稿では，光誘起効果に関する研究例，及び赤外域での光学材料としての研究とそれに関連した最近の研究例について紹介したい。

2. バルク硫化物ガラスにおける銀のフォトドーピング

カルコゲン化物ガラス，あるいはアモルファスカルコゲナイドの光誘起効果に関してはこれまで活発に研究がなされてきた。光誘起効果に関する総合的な解説は専門家によりまとめられている[5]。ここでは，バルクカルコゲン化物ガラスにおける銀のフォトドーピングに関する研究例を紹介する。

カルコゲン化物ガラスの光誘起効果の中で，フォトドーピングはよく研究されてきた現象の一つである。フォトドーピングの研究は薄膜を用いた例が多く報告されており，それに比べるとバルクガラスを用いた研究は多くはない[6, 7]。バルクガラスは，スパッタなどにより作製された薄膜に比べ欠陥が少なく，ガラス組

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎
TEL 075-724-7565
FAX 075-724-7565
E-mail: kadono@kit.ac.jp

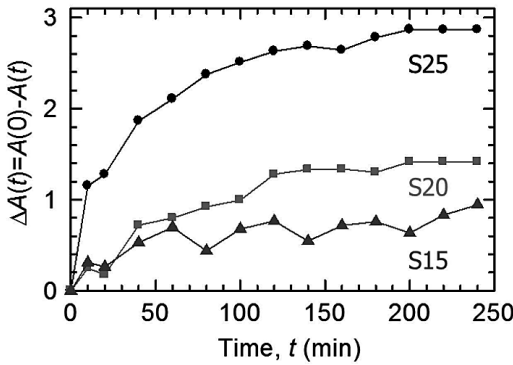


図1. 銀を蒸着したバルク硫化物ガラスに蒸着面から紫外線（高圧水銀ランプ）を照射した場合の照射時間に対する波長 800 nm での吸光度 $A(t)$ （蒸着された銀の厚みに比例すると仮定）の変化。紫外線照射による $\Delta A(t) = A(0) - A(t)$ ($A(0)$ は照射前の吸光度) の増加，すなわち吸光度 $A(t)$ の減少は，蒸着された銀がガラスに導入され，銀蒸着膜の膜厚が減少したことによる。S 15: 60 GeS₂・40 SbSi_{1.5} ガラス，S 20: 60 GeS₂・40 SbS_{2.0} ガラス，S 25: 60 GeS₂・40 SbS_{2.5} ガラス。S 25, S 20 ガラスはイオウが化学量論組成よりも過剰に含む。S 15, S 20, S 25 の順で銀導入手量，及び照射初期の導入速度（曲線の傾き）が増加している[8]。

成によるフォトリートピング挙動の違いやフォトリートピング前後での構造変化などについて研究しやすいという利点がある。

Kitagawa らは，Ge-S 系，Ge-Sb-S 系ガラス，Ga₂S₃ 系ガラスなど広範囲のバルク硫化物ガラスについて，銀のフォトリートピング挙動を調査した[7]。化学量論組成の GeS₂ 系ガラスや Ga₂S₃ 系ガラス，あるいはゲルマニウムが過剰の Ge₄₀S₆₀ ガラスではフォトリートピングが非常に起こりにくいのにに対し，イオウが過剰の非化学量論組成のガラスで顕著なフォトリートピングが起こることを報告している。また，我々も図1に示すように，同様の組成（GeS₂-SbS_x, $x = 1.5, 2.0, 2.5$ ）のバルクガラスに銀を蒸着し，紫外線を照射した[8]。照射時間に対する吸光度の変化から，イオウが過剰に，すなわち， x が 1.5 から 2.5 になるほどドーピング量が多くなり，また，速くフォトリートピングが起こることを確かめた。図2に示すように，これらの実験結果は，光化学反応による銀とイオウの酸化還

光化学反応: $2\text{Ag} + \text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$

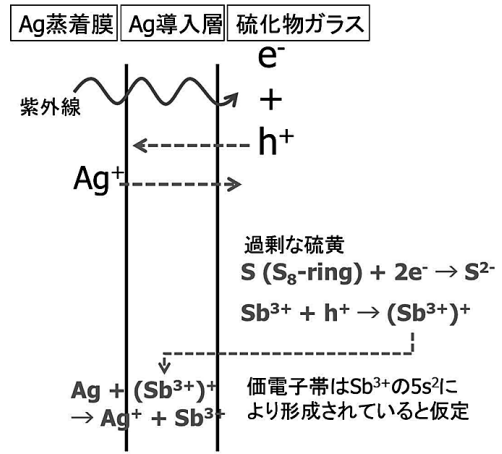


図2. バルク Ge-Sb-S ガラスへの銀のフォトリートピングのモデル。光照射によりガラス中で電子-ホールペアが生成する。電子は，原子状もしくは S₈ リングなどとして存在するイオウにトラップされ，ホールは Sb³⁺ にトラップされた後，ガラスと Ag 蒸着膜界面に移動し，銀を酸化する。生成した Ag⁺ は Ag 導入層を拡散しガラスとの界面に到達する。全反応は， $2\text{Ag} + \text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ と書き表すことができ，Ag⁺ の拡散が律速となる[8]。

元と，Ag⁺ イオンのガラス内部への拡散によって説明できる。このモデルは，Tanaka らによるフォトリートピングの基本的なメカニズムに従っている[5, 9]。

3. 赤外材料としてのカルコハライド系ガラス

カルコゲン化物ガラスにハロゲンを導入したカルコハライド系でのガラス形成は，1980 年代以降に研究が進められてきた。特にフッ化物以外の塩化物，臭化物，ヨウ化物の導入は，カルコゲン化物ガラスの赤外特性を損なうことなく，ガラス形成領域の拡大や短波長側吸収端のブルーシフトなどの特性変化が期待できる。また，カルコゲン化物ガラスを赤外材料として利用していく上で重要となる屈折率などの光学的な特性に加えて，ガラス転移温度や軟化温度，熱膨張係数などの熱的特性が，ハロゲンの導入によって大幅に変化することが期待される。こ

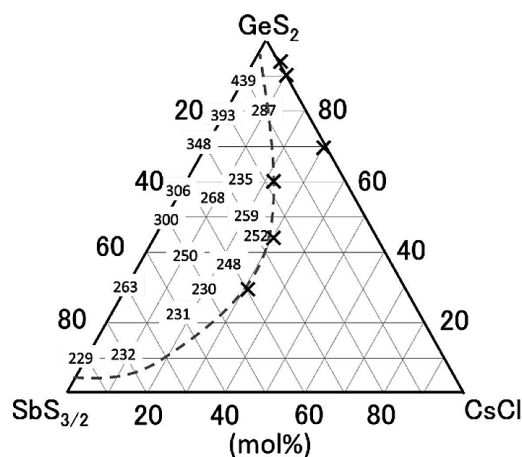


図3. GeS_2 - Sb_2S_3 - CsCl 系におけるガラス形成領域 (数字はガラス転移温度, $\times$ は結晶化) [12].

れによって、これらの特性を用途に合わせて最適化する場合に、その調整範囲が広がるという利点がある。

カルコハライド系ガラスの例として GeS_2 - Sb_2S_3 - CsX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を紹介する [10-12]。この3元素でガラス形成が系統的に調査され、図3に示すように CsX が20-30 mol%程度まで導入できることが報告されている。また、これらのハロゲン化物の導入によってガラス転移温度や屈折率は低下する。

ハロゲン化物を比較的多く含むカルコハライド系ガラスでは、短波長側吸収端が紫外領域に近いところまでブルーシフトし、ほぼ無色透明のガラスとなることが報告されている [13]。我々は、このようなガラスに可視域での発光が期待できる Pr^{3+} をドープし、その発光特性を調べた [14]。 Pr^{3+} は可視域で複数の遷移を有し、励起源として青色半導体レーザー (波長約440 nm) を用いることが可能であることから、可視固体レーザーへの応用が期待される [15, 16]。しかし、主な発光準位である $^3\text{P}_0$ は直ぐ下の準位 $^1\text{D}_2$ とのエネルギー差が 3500 cm^{-1} 程度しかないことから高効率に発光させるためには低フォノンエネルギー材料が求められている。まずは、フッ化物ガラスが考えられるが、

十分な発光効率を得るために、カルコハライドガラスもその候補として興味深い。

4. おわりに

バルクガラス材料としての硫化物ガラスのフォトドーピング挙動、さらには、赤外材料としてのカルコハライド系ガラスについての研究例を紹介した。特に、近年、民生用の赤外線カメラやセンサ、また、夜間、自動車における安全走行のための暗視システム (ナイトビジョン) など、赤外線を用いる場面が増えており、赤外材料に対する関心が高まっている。このような中で、カルコハライド系ガラスは、カルコゲン化物系、フッ化物系、フッ化物以外のハロゲン化物系に続く、第4の非酸化物系ガラスとも考えられ、今後様々な組成系での系統的なガラス形成の調査や物性、構造の調査が望まれる。

参考文献

- [1] 矢野哲司, “ガラス工学ハンドブック,” 山根正之他編, 朝倉書店, pp. 55-62 (1999).
- [2] 角野広平, セラミックス, 48, 935 (2013).
- [3] J. Nishii and T. Yamashita, “Chalcogenide Glass-Based Fibers,” in “Infrared Fiber Optics,” ed. by J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal, CRC Press, pp. 143-184 (1998).
- [4] K. Kadono, J. Ceram. Soc. Jpn., 115, 297, (2007).
- [5] K. Tanaka and K. Shimakawa, “Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials,” Springer (2011).
- [6] K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, 170, 27 (1994).
- [7] R. Kitagawa, H. Takebe, and M. Kuwabara, J. Non-Cryst. Solids, 352, 2643 (2006).
- [8] K. Kadono, R. Fujiwara, K. Takahiro, and T. Wakasugi, Phys. St. Solidi C, 9, 2570 (2012) / DOI 10.1002/pssc.201200330.
- [9] K. Tanaka and H. Sanjoh, J. Appl. Phys., 74, 1106 (1993).
- [10] 角野広平, 藤原力也, 市川学, 若杉隆, 材料 (J. Soc. Mater. Sci. Jpn), 60, 495 (2011).
- [11] 黒田邦義, 藤原力也, 若杉隆, 角野広平, 日本セラミックス協会 2012 年年会講演要旨集, pp. 49 (2012).
- [12] 奥村佳祐, 黒田邦義, 若杉隆, 角野広平, 第54回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, pp. 54 (2013).

- [13] Y. Ledemi, B. Bureau, L. Calvez, M. Le Floch, M. Rozé, C. Lin, X. Zhang, M. Allix, G. Matzen, Y. Messaddeq, J. Phys. Chem. B, 113, 14574 (2009).
- [14] 黒田邦義, 若杉隆, 角野広平, 藤本靖, 日本セラミックス協会 2013 年年会講演要旨集, 3 E 09 (2013).
- [15] Y. Fujimoto, O. Ishii, and M. Yamazaki, Electron. Lett. , 45, 1301 (2009).
- [16] J. Nakanishi, T. Yamada, Y. Fujimoto, O. Ishii, M. Yamazaki, Electron. Lett. , 46, 1285 (2010).