

# ハロゲン化物ガラス中の希土類イオンの光遷移特性

神戸大学大学院自然科学研究科

高橋雅英、小路谷将範

河本洋二

## Optical transition properties of rare-earth-ions in halide glass systems

Masahide Takahashi, Masanori Shojiya, Yoji Kawamoto

Graduate School of Science & Technology, Kobe University

### Abstract

Phonon frequencies of halide glass systems are considerably lower than those of oxide glass systems. This characteristic contributes largely to the emission efficiencies of optical transitions of rare-earth ions. In this article, the multi-phonon relaxation rates, fluorescence properties and frequency up-conversion characteristics of  $\text{Er}^{3+}$  in halide glass systems are reviewed.

### 1. はじめに

種々の3価希土類イオンを含有したガラスは、適当な波長の光励起によって、4f内遷移による線幅の狭い発光を示す。この光遷移は、レーザ、光増幅器などに広く応用利用されている。希土類イオンを利用した材料の光学的性能は、発光の量子効率、すなわち全遷移確率に占める輻射遷移確率の割合で評価されることが多い。このため、主として「材料」を扱う研究者らは、発光のメカニズムや制御方法の確立という目的以外に、希土類イオンがより高効率で発光し得るホストガラスそのものについてもまた追求してきた。

高い発光の量子効率を得るためには、どのような観点から希土類イオンのホスト材料を選択すべきであろうか。高効率化のためには、(1)高い輻射遷移確率、(2)低い非輻射損失の実現が必

要であり、このいずれか（あるいは両方）を考慮した材料設計が可能である。(1)の設計に基づくならば、輻射遷移理論から、例えば、屈折率の高いガラスを希土類イオンのホストとして選択することは効果が期待できる。また、輻射遷移確率を規定するJudd-Ofeltパラメータと呼ばれる因子を、ホスト材料の側から最適化する手法も確立されつつある。一方、以下に主として述べる(2)の方法に基づく材料設計は、その効果が格段に大きいと期待されるため、特に近年になって研究が盛んである。

非輻射損失を可能な限り少なくするためには、どのような組成のガラス材料を選択すれば良いのだろうか。励起状態にある希土類イオンの非輻射緩和過程には、大別すると2種類の過程がある。ひとつは隣接する失活中心へのエネルギー移動（主として交差緩和）であり、他方は励起エネルギーを複数個のフォノンとして放出する多フォノン緩和である。このうち、前者はイ

オン-イオン間相互作用に起因し、希土類イオン同士の距離（すなわち希土類イオン濃度）に大きく依存するが、ホストの種類には比較的鈍感である。一方、後者はイオン-格子間相互作用が引き起こす緩和過程であるため、その緩和速度はホストの振動特性に極めて敏感である。特に、ホストマトリクスが持つ最大の振動エネルギーが大きい系ほどフォノン放出による緩和速度は急激に増大することが知られ、その依存性は指数関数的である[1]。このことから、振動エネルギーの小さなガラス系をホストとして選択することが、高い発光効率を得るための材料設計指針のひとつとして挙げられる。

通常の酸化物ガラス系に限れば、 $\text{TeO}_2$ 系、 $\text{GeO}_2$ 系などは、振動エネルギーの比較的小さなガラス系といえる。一方、「ハロゲン化物ガラス」と呼ばれる、フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物からなるガラスは、酸化物系と比較してはるかに低いフォノンエネルギーを持ち（表1）、多フォノン緩和による励起エネルギーの損失低減といった側面からみて、極めて魅力的な材料である。

希土類含有ハロゲン化物ガラスの発光の量子効率、実際の程度高いのだろうか。また、塩化物系などの超低フォノンエネルギー系においては、希土類イオンがそもそもどのような光

遷移特性を示すのであろうか。これらを明らかにすることは、基礎物理化学的な観点からも興味深いテーマである。本稿では、ハロゲン化物ガラス中の $\text{Er}^{3+}$ の多フォノン緩和、蛍光スペクトル、アップコンバージョン特性について、筆者らの研究を紹介する。

## 2. 希土類イオン含有ハロゲン化物ガラスの研究

ハロゲン化物ガラス中の希土類イオンの基礎的な分光学的研究は、フッ化物ガラス系についての研究が他の系に一步先んじている。フッ化物ガラスは、 $0.25\sim 7\mu\text{m}$ 程度の波長範囲で高い透光性を示し、また希土類イオンを高濃度で含有し得るなど、ホスト材料として多くの利点を持っている。他のハロゲン化物系と比較して熱的、化学的にも安定であり、このためファイバー化などの加工技術、不純物除去などによる低損失化技術も進歩している。医療や通信分野などへの現実的な利用も着実に進んでおり[2]、例えば、 $1.3\mu\text{m}$ 帯光通信用の光アンプは、唯一、 $\text{Pr}^{3+}$ 含有ZBLANガラスファイバーで実用化されている[3]。

フッ化物以外のハロゲン化物ガラスの持つ最も大きな特徴のひとつは、赤外域の光透過性であり、透過限界波長は $15\sim 30\mu\text{m}$ とフッ化物ガラスよりもさらに長波長である[4]。フォノンエネルギーはフッ化物ガラスよりもさらに小さく（表1）、希土類イオンのホストとしては有利な条件を持っている。しかし、ガラス形成が確認されている系の多くは $100^\circ\text{C}$ 以下のガラス転移点を示し、熱的な安定性に若干欠けている。また、吸湿性が激しく、空気中において容易に失透するという欠点を持ち、ガラス合成や各種測定は不活性雰囲気下で行わなければならない。このような実用上不利な条件および実験上の制約から、これらをホストとした研究例は極めて数少ないのが現状である。

筆者らの知る限り、フッ化物以外のハロゲン化物ガラスを希土類イオンのホストとした最初

Table 1. Maximum phonon energies in various hosts

Host	Maximum phonon energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	Reference
Phosphate glass	1100	[5]
Silicate glass	1000	[5]
Germanate glass	850	[6]
Tellurite glass	800	[6]
YAG	700	[7]
$\text{ZrF}_4$ -system glass	460	[8]
$\text{ZnCl}_2$ -system glass	300	[9]
$\text{CdCl}_2$ -system glass	250	[10]
$\text{ZnBr}_2$ -system glass	174	[11]
$\text{CdBr}_2$ -system glass	155	[12]
$\text{ZnI}_2$ -system glass	124	[13]
$\text{CdI}_2$ -system glass	119	[12]

の研究成果は、1982年、Weberらのグループにより報告された[14]。Nd<sup>3+</sup>含有BiCl<sub>3</sub>-KCl系およびZnCl<sub>2</sub>-KI系ガラスの分光特性についての、いわばパイオニア的研究である。その後、フッ化物系の分光学的研究が盛んとなり研究の空白期が続くが、1992年、GharaviとMcPhersonが、Br<sup>3+</sup>含有ZnCl<sub>2</sub>系およびCdCl<sub>2</sub>系ガラスの合成に成功し、緑色パルスレーザー励起による紫外アップコンバージョン発光を観測した[15]。筆者らのグループは、Br<sup>3+</sup>含有ZnCl<sub>2</sub>系およびCdX<sub>2</sub>(X=Cl, Br, I)系ガラスにおける800nmLD励起可視アップコンバージョン特性について報告している[16, 17]。最近では、Dussardierらによって、Tm<sup>3+</sup>含有ZnCl<sub>2</sub>-KBr-PbBr<sub>2</sub>系ガラスのアップコンバージョン発光が確認された[18]。このように、フッ化物系以外のハロゲン化物ガラスの光機能性もまた、徐々にではあるが明らかにされつつある。

### 3. ハロゲン化物ガラス中の希土類イオンの光遷移特性

#### 3-1. 多フォノン緩和速度

ハロゲン化物ガラス中の希土類イオンの多フォノン緩和速度は、実際にはどの程度小さな値をとるのだろうか。また、系によってどの程度の差があるのだろうか。本節では、酸化物系、フッ化物系、あるいは塩化物系にドーブされたBr<sup>3+</sup>の多フォノン緩和速度を比較してみる(本研究で使用したハロゲン化物ガラス試料の組成は表2参照)。

希土類イオンの励起準位の多フォノン緩和速

Table 2. Glass compositions

Glass system	Glass composition(mol%)
ZrF <sub>4</sub>	58ZrF <sub>4</sub> ·39BaF <sub>2</sub> ·(3-x)LaF <sub>3</sub> ·xErF <sub>3</sub> 50ZrF <sub>4</sub> ·30BaF <sub>2</sub> ·15YF <sub>3</sub> ·5ErF <sub>3</sub>
ZnCl <sub>2</sub>	50ZnCl <sub>2</sub> ·20BaCl <sub>2</sub> ·30KCl+yErCl <sub>3</sub>
CdCl <sub>2</sub>	50CdCl <sub>2</sub> ·40BaCl <sub>2</sub> ·10KCl+yErCl <sub>3</sub>
CdBr <sub>2</sub>	50CdBr <sub>2</sub> ·10BaBr <sub>2</sub> ·20KBr·20CsBr+3ErBr <sub>3</sub>
CdI <sub>2</sub>	50CdI <sub>2</sub> ·10BaI <sub>2</sub> ·40CsI+3ErI <sub>3</sub>

x=0.3, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0; y=1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0

度は、注目する準位の蛍光寿命解析から算出することができる。準位*i*の蛍光寿命をτ<sub>*i*</sub>とすると、準位*i*の全遷移確率1/τ<sub>*i*</sub>は以下のように表される。

$$1 / \tau_i = \Sigma A_i + W_{MPR} + W_{ET}$$

ここで、ΣA<sub>*i*</sub>は準位*i*からの全輻射遷移確率、W<sub>MPR</sub>は準位*i*の多フォノン緩和速度、W<sub>ET</sub>はエネルギー移動による非輻射緩和確率である。W<sub>ET</sub>は単一希土類イオンドーブ系の場合、希土類イオン濃度のべき乗に比例することが分かっている。また、ΣA<sub>*i*</sub>は、吸収スペクトルに対して、Judd-Ofelt理論と呼ばれる輻射遷移確率論を適用することによって求められる。従って、蛍光寿命のBr<sup>3+</sup>濃度依存性を測定し、Br<sup>3+</sup>濃度がゼロにおける全遷移確率1/τ<sub>*i0*</sub>を外挿して求めると、次式から多フォノン緩和速度を算出することができる。

$$W_{MPR} = 1 / \tau_{i0} - \Sigma A_i$$

表3に、各系におけるBr<sup>3+</sup>の<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>準位の蛍光寿命、全輻射遷移確率、多フォノン緩和速度、発光の量子効率、消光濃度(3-2節参照)を示す。なお、Br<sup>3+</sup>の<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>準位は、近赤外光励起緑色アップコンバージョンレーザーにおける発振遷移の始準位である。酸化物系と比較すると、フッ化物ガラスでの量子効率は75%程度と十分に高い値であることが分かる。さらに塩化物ガラスでは、実験誤差範囲内ではほぼ100%の量子効率を示している。この結果は、多フォノン緩和が十分に小さなマトリクスをホストとして選択することが、発光効率の飛躍的な向上に大きく寄与した例といえる。

上記の例では、Br<sup>3+</sup>の<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>準位の多フォノン緩和についてのみ比較考察した。しかし、希土類の種類は多く、また各希土類イオンには通常数種の4f発光準位が存在する。希土類イオンの種類に関係なく、一見してホストの性質が分かるような比較を行うためには、多フォノン緩和速度のエネルギー差依存性を考慮する必要が

Table 3. Fluorescence lifetime at  $\text{Br}^{3+}$  concentration, total radiative rate, multi-phonon decay rate, quenching concentration and quantum efficiency of emission for various hosts.

Host	Fluorescence lifetime ( $\mu\text{s}$ )	Total radiative rate ( $\text{s}^{-1}$ )	Multi-phonon decay rate ( $\text{s}^{-1}$ )	Quenching concentration ( $\text{atom}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Quantum efficiency (%)
Silicate [13]	-----	-----	$\geq 10^6$	-----	-----
Germanate [31]	8.9	6290	$1.06 \times 10^5$	-----	5.6
Tellurite [31]	34.7	15500	$1.34 \times 10^4$	-----	53.6
$\text{ZrF}_4$	532	1370	$5 \times 10^2$	$2.68 \times 10^{20}$	73
$\text{ZnCl}_2$	$\sim 800$	1210	$\leq \sim 10^2$	$\sim 6 \times 10^{20}$	$\sim 100$
$\text{CdCl}_2$	$\sim 550$	1740	$\leq \sim 10^2$	$\sim 6 \times 10^{20}$	$\sim 100$

ある。多フォノン緩和速度と希土類イオンの4f単位間のエネルギー差の間には、以下のような関係式が成り立つことが知られている[19]。

$$W_{\text{MPR}} = C \exp(-\alpha \Delta E)$$

式中 $\Delta E$ は、発光単位とその直下単位間のエネルギー差、 $C$ および $\alpha$ は、ホストマトリクスの種類にのみ依存する定数である。 $\alpha$ はマトリクス依存性が小さく、すべてのガラス系でほぼ一定( $3 \sim 6 \times 10^{-3} \text{cm}$ )であることが知られている(硫化物系は例外であるが、この系の光物性については本誌の別の稿に詳しい)。一方 $C$ 値は、エネルギー差がゼロのときの多フォノン緩和速度の値であり、大きなホストマトリクス依存性を示す。 $\text{ZrF}_4$ 系、 $\text{CdCl}_2$ 系ガラスのマトリクス定数を、過去に報告された酸化物ガラスの値と併せて表4に示す。塩化物ガラス中の希土類イオンの多フォノン緩和速度は、ほう酸塩ガラスやリン酸塩ガラスの実に $1/10^3 \sim 1/10^4$ であり、フッ化物ガラスと比較しても $1/10^2$ 程度に抑えられていることが分かる。

### 3-2 濃度消光

希土類イオンの多フォノン緩和についての話題からは少々脇道にそれるが、前述した蛍光寿命の希土類イオン濃度依存性からは、消光濃度と呼ばれるホストマトリクス固有の値を求める

ことができる。消光濃度は、蛍光寿命が $\tau_{10}$ の1/2になるときの希土類イオン濃度として定義されるが、この値が大きなマトリクスほど濃度消光の影響が少ない。従って、そのような材料では、発光強度を増加させる手段として、単純に発光中心のドーパ量を増やすという方法を採用することができる。

$\text{ZrF}_4$ 系ガラス中の $\text{Br}^{3+}$ の $^4\text{S}_{3/2}$ 準位の消光濃度は、約 $3 \times 10^{20} \text{atom}\cdot\text{cm}^{-3}$ (表3参照)である。この値は、多くの酸化物ガラスと比較してもかなり大きい。この結果は、800nm光励起によるアップコンバージョン緑色発光( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^1\text{I}_{15/2}$ )にも反映され、例えば、 $\text{SiO}_2$ - $\text{PbO}$ 系ガラスでは $\text{Br}^{3+}$ 濃度2mol%程度で発光強度の頭打ちが見られるが、 $\text{ZrF}_4$ 系ガラスでは5mol%程度まで濃度消光は観測されない。一方、塩化物ガラス系では、消光濃度はさらに大きい。このような消光濃度のホストマトリクス依存性には、

Table 4. Multi-phonon decay parameters for various hosts.

Host	$C$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\alpha$ (cm)
Borate [13]	$2.9 \times 10^{12}$	$3.8 \times 10^{-3}$
Phosphate [21]	$5.4 \times 10^{12}$	$4.7 \times 10^{-3}$
$\text{ZrF}_4$ -system	$2.9 \times 10^{11}$	$6.3 \times 10^{-3}$
$\text{CdCl}_2$ -system	$10^7 \sim 10^8$	$\sim 4 \times 10^{-3}$

配位子場の変化による微妙な準位間のエネルギー差変化の関与などが推測される。

### 3-3 蛍光スペクトル

3-1節では、異なるホストにドーブされた $\text{Br}^{3+}$ の多フォノン緩和現象について概説した。さて、多フォノン緩和速度の低下は、実際の蛍光スペクトルにどのような変化をもたらすのであろうか。本節では、各ハロゲン化物ガラスにドーブされた $\text{Br}^{3+}$ イオンの蛍光スペクトルを取り上げ、その影響を考察する。

図1は、様々な波長で励起した場合の、 $\text{Br}^{3+}$ 蛍光スペクトルのホストマトリクス依存性である[17]。 $\text{ZrF}_4$ 系ガラスでは、あらゆる励起波長で同一プロファイルのスペクトルが得られ、かつ全てのピークは基底状態への遷移による発光に帰属される。一方、フッ化物以外のハロゲン化物ガラスでは、励起波長によって550nm付近の蛍光プロファイルに大きな変化が見られる。また、フッ化物系では見られない（あるいは非

常に弱い）発光が数本明瞭に観測されている。このような極端なスペクトルの変化は、ホストによる輻射遷移確率の違い（せいぜい数倍程度）だけでは説明できない。

具体的に、440~460nm励起における各ガラスの蛍光スペクトルを、ホストによる多フォノン緩和速度の違いといった点から検証する。一見して分かるスペクトルの違いは、490nmピーク（ ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ）の有無であろう。フッ化物系、塩化物系では観測されず、臭化物系、ヨウ化物系において観測されることから、この蛍光が見られるかどうかはフォノンエネルギーの大小に左右されると仮定できる。発光単位 ${}^4F_{7/2}$ は直下単位 ${}^2H_{9/2}$ とのエネルギー差がかなり小さい（ $\sim 1300\text{cm}^{-1}$ ）。従ってフォノンエネルギーの大きな系での ${}^4F_{7/2}$ 準位からの緩和は、多フォノン緩和過程が圧倒的に支配的となる（3-1節参照）。一方、フォノンエネルギーが極めて小さい臭化物系およびヨウ化物系では、たとえ準位間のエネルギー差が小さくても、十分に多フォノン緩和が抑制されるであろう。そのためこれらの系では量子効率が高く、490nmの発光が観測されると考えれば納得がいく。

フッ化物以外のハロゲン化物ガラスにおいて観測される、550nm付近の蛍光プロファイル変化の理由についても簡単に触れておこう。一見、蛍光の形が励起波長によって変わるように見えるこの現象は、励起状態間遷移による発光のピークが、励起状態から基底状態への遷移による通常の発光ピークに重なり込むために起こる。すなわち、 ${}^4F_{3/2, 5/2}$ 準位がポピュレートされると ${}^4F_{3/2, 5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ （ ${}^4I_{13/2}$ は基底状態 ${}^4I_{15/2}$ の直上の励起準位）輻射遷移が起こり、この発光のピーク位置が ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 遷移による発光位置に近いので、スペクトル上では両者が重なって見えるのである。このような励起状態間遷移による発光が高効率で起こる理由もまた、ホストのフォノンエネルギーが小さいためであることに他ならない。

各ホスト中での $\text{Br}^{3+}$ の蛍光に対応した遷移を

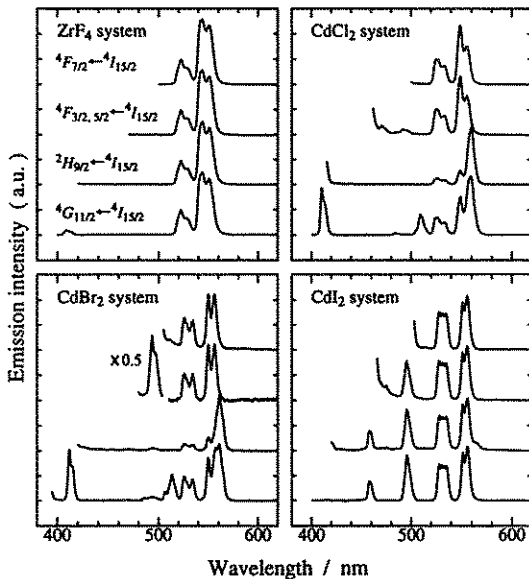


Fig.1 Fluorescence spectra of  $\text{Br}^{3+}$  in the  $\text{ZrF}_4$  system and  $\text{CdX}_2$  system glasses ( $X=\text{Cl, Br or I}$ ) under the  ${}^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$  (380nm),  ${}^2H_{9/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$  (410nm),  ${}^4F_{3/2, 5/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$  (440-460nm), and  ${}^4F_{9/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$  (490nm) excitation.

整理すると図2のようになる。通常観測されにくい発光も、超低フォノンエネルギー系では高効率で起こり得る様子がうかがえる。

### 3-4 アップコンバージョン特性

非線形効果に依らない波長上方変換現象、すなわちアップコンバージョンが、希土類を含有した酸化物およびフッ化物のガラスにおいて観測されることはよく知られている。ここでは、 $\text{Br}^{3+}$ 含有ハロゲン化物ガラスのアップコンバージョン特性について簡単に触れる。

図3は、各ガラス系における800nmLD励起アップコンバージョン蛍光スペクトルである[17]。図3に見られる各系でのスペクトルプロファイルの差は、例えば、フッ化物系での大幅な組成変動（ガラス形成成分を変えるなど）によるスペクトル変化よりもはるかに大きい[17, 21]。第一に、強度の大きな550nmの緑色発光の線幅は、F、Cl、Br、Iの系の順に狭くなる。不均一幅の減少が主たる原因と考えられるが、線幅の狭さはレーザー材料の性能を決定する誘導放出断面積の増加にも寄与する。従ってハロゲン化物ガラス系は、低い多フォノン緩和速度および

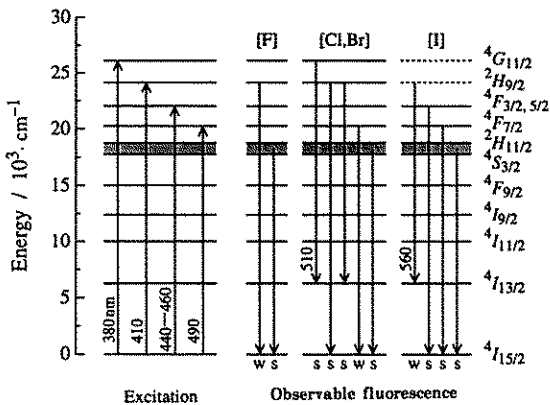


Fig.2 Schematic energy diagram showing transitions for excitations and observable fluorescence of  $\text{Br}^{3+}$ -doped halide glasses (s: strong line; w: weak line): [F] fluoride system, [Cl, Br] chloride and bromide systems, and [I] iodide system.

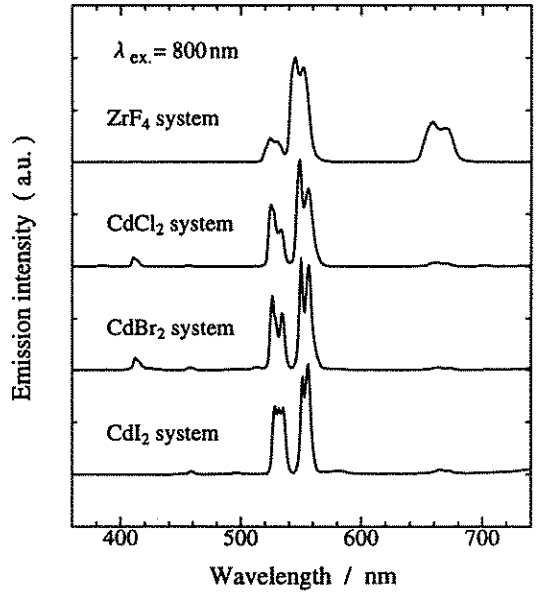


Fig.3 Up-conversion luminescence spectra of  $\text{Br}^{3+}$  in the  $\text{ZrF}_4$  system and  $\text{CdX}_2$  system glasses ( $X=\text{Cl, Br or I}$ ) under 800nm excitation.

狭い線幅という両性質により、優れた希土類含有レーザー材料のための有望なホスト材料といえるだろう。第二に、塩化物系、臭化物系では、410nmの青色発光が明確に見られる。さらに、希土類イオン濃度の高いフッ化物系において特に顕著な660nmの赤色発光は、塩化物系、臭化物系、ヨウ化物系においてほとんど観測されない。このように、超低フォノンエネルギー性ホスト材料の利用は、より短波長への光変換を可能とする。

これらのスペクトルと、アップコンバージョン発光強度の励起光強度依存性から、各ガラス中での $\text{Er}^{3+}$ アップコンバージョン機構を推測すると図4のようになる。特筆すべきは、塩化物系、臭化物系において見られる青色発光が、多フォノン緩和過程を間に挟まない二光子関与の励起過程によって発現していることである。これらのガラス系では多フォノン緩和速度が小さいため、基底状態吸収によりポピュレートされた $^4I_{9/2}$ 準位と直下準位 $^4I_{11/2}$ とのエネルギー差が小さい( $\sim 2500\text{cm}^{-1}$ )にも関わらず、

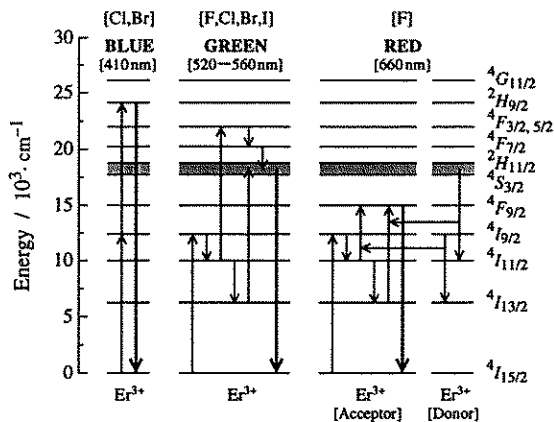


Fig. 4 Up-conversion processes of  $\text{Er}^{3+}$  for the 410nm, 550nm and 660nm emission bands. Solid, dotted and bold arrows represent the excitation, multi-phonon relaxation or energy transfer, and up-conversion emission processes, respectively.

$^4I_{9/2}$ 準位が第二段階励起の始準位となるに十分な長さの寿命を持つことが可能なのである。

#### 4. まとめ

本稿では、ハロゲン化物ガラス系の低フォノンエネルギー性に着目し、各系での多フォノン緩和速度の違いから、希土類イオンの光遷移特性の記述を試みた。最後に、最近の報告の中から、光機能性材料に関する興味深い研究のいくつかを紹介しよう。

近年、安定性（化学的、熱的）かつ高光機能性を合わせ持った材料として、混合ハロゲン系ガラスへの期待が高まりつつある。特に $\text{CdF}_2\text{-CdCl}_2$ 系ガラスは、高いガラス形成能および低フォノンエネルギー（ $280\text{cm}^{-1}$ 程度）性を持つホスト材料として注目され、既に光アンプ材料としての可能性も模索され始めている[21]。また、 $\text{Er}^{3+}$ 含有 $\text{ZrF}_4$ 系ガラスへの少量の $\text{Cl}^-$ イオン添加によって、800nm光励起のアップコンバージョン発光強度が増大することも報告されている[23, 24]。一方、純ハロゲン化物系とはいえないが、ハロゲン化物系の低フォノンエネルギー性を利用した材料として、酸化物-ハロゲン

化物混合透明結晶化ガラスの光機能性が検討されている。例えば、マトリクス中に希土類含有ハロゲン化物微結晶を含む $\text{Br}^{3+}$ 含有 $\text{SiO}_2(\text{GeO}_2)\text{-PbF}_2$ 系結晶化ガラスは、フッ化物ガラスと同程度のアップコンバージョン発光性能を持つことが報告されている[25, 26]。

なお、紙面の都合上本稿では言及できなかったが、希土類イオンの光機能性についてさらに詳しく検討するためには、ホストであるガラスの構造、特に希土類イオン周りの局所構造に関する情報が必要不可欠である。最近では、種々の分光学的方法の他、EXAFSや分子動力学シミュレーションなど、比較的新しい手法によってハロゲン化物ガラスの構造解析が行われている[27-31]。

今後、低フォノンエネルギー系における基礎的な光物性についての理解が深まるとともに、このようなフロンティアフォトニクス材料が、広い分野において応用実用化されることを切に望みたい。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり終始御助言、御協力をいただいた大阪工業技術研究所光機能材料部の角野広平氏、北村直之氏、西井準治氏に深く感謝いたします。

#### References

- [1] T. Miyakawa and D.L. Dexter, Phys. Rev. B 1, 2961.(1970).
- [2] 大西正志, NEW GLASS 10(3), 8(1996).
- [3] Y. Ohishi, T. Kanamori, M. Shimizu, M. Yamada, Y. Terumura, J. Temmyo, M. Wada and S. Sudo, IECE Trans. Commun. E77-B, 421(1994)
- [4] 角野広平, NEW GLASS 5(2), 179 (1990).
- [5] C.B. Layne, W.H. Lowdermilk and M.J. Weber, Phys. Rev. B 16, 10 (1977).
- [6] G.M. Zverev, G.Y. Kolodnyi and A.M. Onishchenko, Sov. Phys. JETP 33, 497 (1971).
- [7] M.D. Shinn, W.A. Sibley, M.G. Drexhage and

- R.N. Brown, *Phys. Rev B* 27, 6635(1983).
- [8] K. Kadono, K. Kinugawa, H. Kageyama, N. Kamijo and H. Tanaka, in *GLASS RESEARCH AT GIRI-OSAKA 1992*, edited by H. Wakabayashi, 270 (1992).
- [9] 角野広平, 中道弘, 田中博史, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 97, 262 (1989).
- [10] K. Kadono, T. Shimomura, K. Kinugawa, H. Kageyama and H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* 116, 33 (1990).
- [11] J. Haochuan, Y. Biao, S. Hongwei and G. Fuxi, *J. Mater. Sci. Lett.* 10, 1326 (1991).
- [12] K. Kadono, T. Shimomura and H. Tanaka, *Phys. Chem. Glasses* 32, 29 (1991).
- [13] C.B. Layne, W.H. Lowdermilk and M.J. Weber, *Phys. Rev. B* 16(1), 10 (1977).
- [14] M.J. Weber, D.C. Ziegler and C.A. Angell, *J. Appl. Phys.* 53(6), 4344 (1982).
- [15] A. Gharavi and G. L. McPherson, *Appl. Phys. Lett.* 61, 2635 (1992).
- [16] M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto and K. Kadono, *Appl. Phys. Lett.* 65(15), 1874 (1994).
- [17] M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto and K. Kadono, *Appl. Phys. Lett.* 67(17), 2453 (1995).
- [18] B. Dussardier, J. Wang, D.C. Hanna, D.N. Payne, *Opt. Mat.* 4, 565 (1995).
- [19] L.A. Reisfeld and Y. Eckstein, *J. Chem. Phys.* 63, 4001 (1975).
- [20] R. Reisfeld, in *Radiationless Processes*, eds. B. Dibandjo & V. Goldberg (Plenum, New York, 1980), p.486.
- [21] S. Tanabe, K. Takahara, M. Takahashi and Y. Kawamoto, *J. Opt. Soc. Am. B* 12, 786 (1995).
- [22] J.-L. Adam, M. Matecki and H. L' Helgoualch, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31, 337 (1994).
- [23] S. Inoue, K. Soga and A. Makishima, *J. Am. Cer. Soc.* 76(6), 1591 (1993).
- [24] Y. Kawamoto, R. Kanno, R. Yokoto, M. Takahashi, S. Tanabe and K. Hirao, *J. Solid State Chem.* 103, 334 (1993).
- [25] Y. Wang and J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.* 63(24), 3268 (1993).
- [26] W. Wu, J.P. Dennis, G.Özen, Ph. Goldner and F. Pellé, *Solid State Commun.* 85(4), 351 (1993).
- [27] W. Wen-cai, C. Yu and H. Tian-dou, *J. Non-Cryst. Solids* 152, 172(1993).
- [28] R.M. Almeida, M.I. de Barros Marques and M.C. Gonçalves, *J. Non-Cryst. Solids* 168, 144 (1994).
- [29] M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto and K. Kadono, *J. Phys.: Condens. Matter* 7, 7797 (1995).
- [30] M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto and K. Kadono, *J. Phys.: Condens. Matter* 7, 4583 (1995).
- [31] R. Reisfeld and Y. Eckstein, *J. Non-Cryst. Solids* 15, 125 (1974).