

希土類含有硫化物ガラス

大阪工業技術研究所 光機能材料部
角野広平

Sulfide glasses containing rare-earth ions

Kohei Kadono

Department of Optical Materials,
Osaka National Research Institute, AIST

Abstract

Because of the low phonon energy and high refractive index, sulfide glasses are attractive host materials for rare-earth ions. In this review paper, the glass formation, properties and structure of the glasses in $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ based system are briefly described. Optical properties of Er^{3+} , Pr^{3+} and Dy^{3+} in the sulfide glasses are reviewed.

1. はじめに

カルコゲン化物ガラス、とりわけ、硫化物ガラスが、希土類イオンのホスト材料として、近年にわかに注目を集めている。それは、主に、硫化物ガラスのフォノンエネルギーが、低フォノンエネルギー材料としてこれまでに多くの研究がなされてきたフッ化物ガラスと比べても、同程度か、あるいはより低いこと、そして、酸化物ガラスやフッ化物ガラスに比べて大きな屈折率を持つという特徴による。前者は、励起された希土類イオンが熱的に緩和（多フォノン緩和）することにより失活する確率を低くおさえることになり、後者は、発光の遷移確率を大きくする。従って、この2つの特徴は、ともに希土類イオンの発光の量子効率を大きくすると期待される。

本稿では、希土類含有硫化物ガラスとして、

$\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ 系を中心に、ガラス形成、物性、構造について、筆者らの研究も含めて概略を述べた後、光学的特性について、 Er^{3+} ドープ硫化物ガラスに関する最近の筆者らの研究、及び、 Pr^{3+} , Dy^{3+} ドープ硫化物ガラスについての研究を紹介する。

本論に入る前に、希土類含有硫化物ガラスについてのこれまでの研究の経緯を簡単にたどってみたい。希土類含有硫化物ガラスは、既に20年以上も前にフランスの研究者らによって Ga_2S_3 (or Al_2S_3)- La_2S_3 (or Ln_2S_3 , Ln=希土類元素) を基本組成とした系、及び、As-Bu-S 系が報告され¹⁾、その後、同じグループによって、ガラス形成、基本的な物性、構造などの研究がなされている。²⁾

Reisfeldらは、これらのガラス系について、上に述べた希土類イオンのホスト材料としての特徴をいち早く認識し、ガラスにドープされたいくつかの希土類イオンについて吸収スペクト

ル、蛍光スペクトル等を報告した。³⁾しかし、その後、しばらくの間、これらのガラス系の光材料としての特徴を意識した研究は報告されず、忘れ去られたかにもえた。1980年代後半になって旧ソ連の研究者らによって再び、蛍光寿命などの測定がなされ⁴⁾、また、Kumtaらによって、希土類含有硫化物ガラスの主として赤外透過材料としての新規性が紹介された。²⁾その中で、彼らはまた、蛍光材料、レーザ材料としての有用性についても言及している。

折しも、光通信に使われる1.55 μm 帯の Er^{3+} ドープ光ファイバ増幅器の開発が成功し、もう一つの波長帯である1.3 μm 帯の光ファイバ増幅器の材料として、 Pr^{3+} ドープフッ化物ガラスファイバがデビューした時期である。⁵⁾しかし、 Pr^{3+} の1.3 μm の発光は、始準位と直ぐ下の準位とのエネルギー差が小さいので、フッ化物ガラスをもってしても、多フォノン緩和による非輻射遷移確率が非常に大きくなる。そのため、発光の量子効率僅か数%に過ぎない。研究者達は、十分な利得を達成するため、より低いフォノンエネルギーの材料を必要とし、希土類ドープ硫化物ガラスが、一つの候補として再び脚光を浴びるに至った。⁶⁾

2. 希土類含有硫化物系のガラス形成、ガラスの特性、構造

希土類元素を重要な構成成分とする硫化物ガラス系としては、大きく分けて、 Ga_2S_3 (or Al_2S_3)- Ln_2S_3 (Ln =希土類元素)系を基本組成とするもの、及び、As-Eu-S系が報告されている。²⁾Loireau-Lozac'hらは、 Ga_2S_3 - Ln_2S_3 系について、種々の希土類元素でガラス形成を調べ、図1のような結果を得た。⁷⁾希土類元素が、Yおよび、La~Smの軽希土において比較的広い範囲でガラスが得られるが、重希土元素ではガラス形成しにくいことがわかる。一方、筆者らは、 A_xS_y - La_2S_3 ($\text{A}=\text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$)系についてガラス形成を調べ、このうち、単独ではガラス化しない Ga_2S_3 のみが、 La_2S_3 との2成分系でガラス

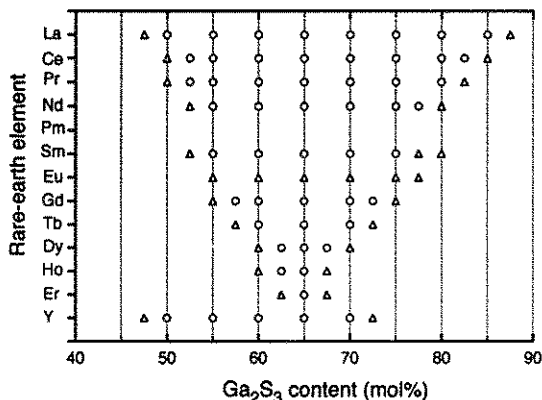


Fig. 1. Glass formation in Ga_2S_3 - Ln_2S_3 systems: open circle; vitrified, open triangle; partly vitrified (Ref. 7).

化すること、また、 Ga_2S_3 の一部(10~20mol%程度)を Ge_2S_4 に置き換えることによって大幅にガラス化が容易なることを報告している。⁸⁾更に、この Ga_2S_3 - Ge_2S_4 - La_2S_3 の3成分系においてLaの一部を他の希土類元素に置き換えることによって、Pmを除くいずれの希土類元素も10 mol%以上含有させ得ることがわかった。⁹⁾これらのガラスは、空気中においても安定であり、ガラス転移温度は540 $^{\circ}\text{C}$ 、結晶化温度は650 $^{\circ}\text{C}$ ($50\text{GaS}_{3/2} \cdot 20\text{GeS}_2 \cdot 30\text{LaS}_{3/2}$)と、熱的にも安定である。 $50\text{GaS}_{3/2} \cdot 20\text{GeS}_2 \cdot 20\text{LaS}_{3/2} \cdot 10\text{LnS}_{3/2}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La} \sim \text{Lu}$)ガラスについて希土類イオンの違いに対する物理化学的な性質や、希土類イオンのまわりの構造を詳しく調べた結果、諸物性において例えば図2に示すように、 $\text{Ln}=\text{Eu}$ で特異的な変化が見いだされた。これは、硫化物において、Euは3価よりも2価の方が安定なために、他の希土類元素とは異なって、ガラス中ではほとんどのEuが2価として存在することによると考えられる。実際メスパワースペクトルで調べた結果、ガラス中のEuのアイソマーシフトは2価のEu結晶(EuS)とほぼ同じであった。⁹⁾

Ga_2S_3 - La_2S_3 系ガラスの構造について、Benzethらは、EXAFS解析から GaS_4 四面体がガラスのネットワーク構成単位であることを報告している。⁹⁾この中で、彼らは、 Ga_2S_3 が単独では

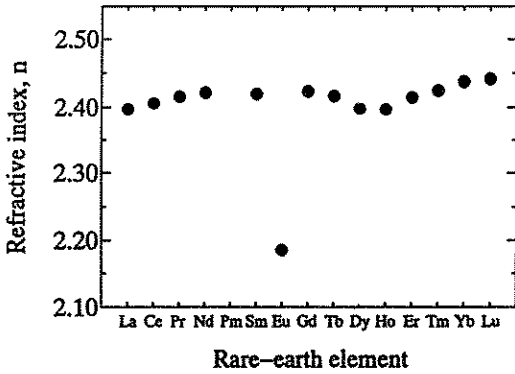


Fig. 2. Dependence of refractive index on the rare-earth ion in $50\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 20\text{GeS}_2 \cdot 20\text{LaS}_{3/2} \cdot 10\text{LnS}_{3/2}$ glasses (Ln=rare-earth).

ガラスにはならず、 La_2S_3 を加えることによってガラスが形成される理由を図3のようなモデルで説明した。即ち、 Ga_2S_3 結晶では、図に示すように3つのGaに配位されたSが存在するために、(Zachariasenのガラス形成条件が満たされず)単独ではガラスにならない。これに La_2S_3 を加えると、3配位Sが少なくなり、頂点を共有した GaS_4 ランダムネットワークが形成される。と、いうものである。実際、Yamamotoらによって、X線動径分布解析、逆モンテカルロ法による計算機シミュレーションにより、このモデルの妥当性が確かめられている。¹⁰⁾

3. 硫化物ガラス中の希土類イオンの光物性

Er^{3+} ドープ硫化物ガラスの分光特性

硫化物ガラス中の希土類イオンの光物性について、Judd-Ofelt解析等も含めた詳細な研究は、 Nd^{3+} についてのReisfeldらの先駆的な研究と³⁾、次節で述べる $1.3 \mu\text{m}$ 帯光増幅との関連での Pr^{3+} ^{6, 11-13)}、 Dy^{3+} ^{14, 15)}についての研究がなされているのみである。これに対して、酸化物ガラス、フッ化物ガラスについて $1.5 \mu\text{m}$ 帯での光増幅特性、あるいはアップコンバージョン蛍光等々の観点から多くの研究が行われてきた Br^{3+} の分光特性についてはほとんど研究されていない。^{4, 16)}硫化物ガラス中の Br^{3+} の分光特性を明らかにし、他のガラス系と比較することは、硫化物ガラスの低フォノンエネルギー特性、高屈折率性に加えて、他のガラス系と比べてより共有性の高い結合の性質などが、希土類イオンの発光特性に具体的にどのような影響を及ぼすのかを理解する上で興味深い。筆者らは、 Br^{3+} ドープ $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$ ガラスについて、吸収スペクトルの測定、Judd-Ofelt解析、いくつかの単位の蛍光寿命の測定を行い、以下に述べるような興味深い結果を得ている。^{17, 18)}図4に Br^{3+} ドープ $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$

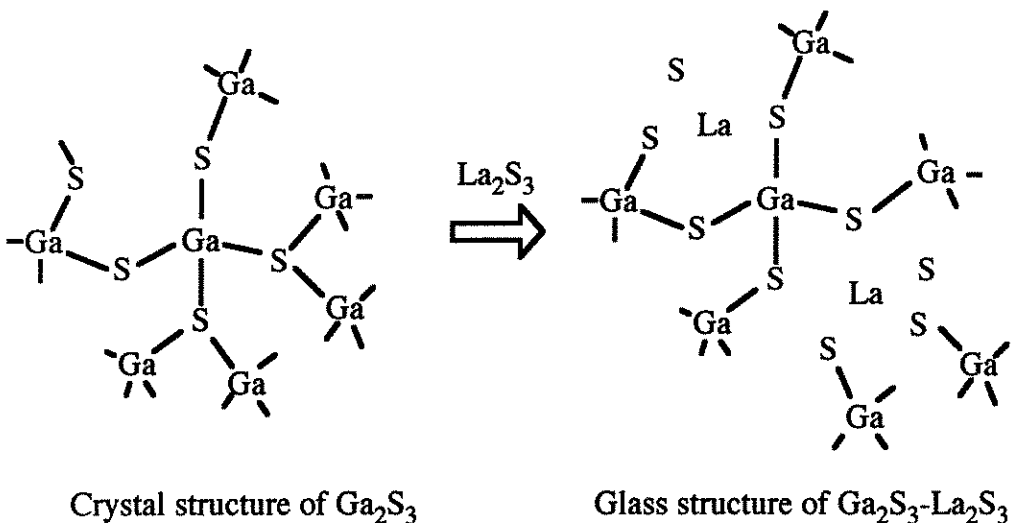


Fig. 3. Structural model of the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ glass.

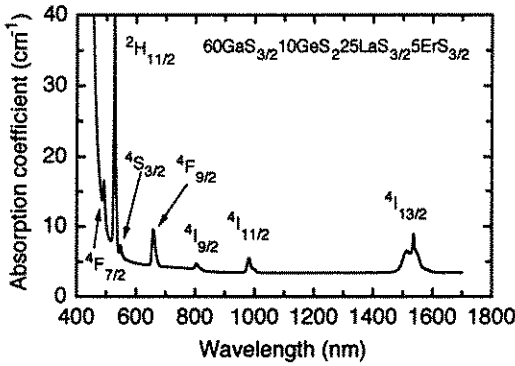


Fig. 4. Absorption spectrum of $60\text{GaS}_{3/2} \cdot 10\text{GeS}_2 \cdot 25\text{LaS}_{3/2} \cdot 5\text{ErS}_{3/2}$ glass.

ガラスの吸収スペクトルを示す。これらのガラスは、それ自体黄色から茶色を呈しており、ガラスマトリックス自身によるバンド吸収は500 nm付近にある。 Er^{3+} の吸収バンドの中で磁気双極子遷移の寄与を含まない、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 準位への吸収バンドを用いて Judd-Ofelt 解析を行った。 $60\text{GaS}_{3/2} \cdot 10\text{GeS}_2 \cdot 27\text{LaS}_{3/2} \cdot 3\text{ErS}_{3/2}$ ガラスについて求めた Judd-Ofelt パラメータは、 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 それぞれ 6.58×10^{-20} 、 2.11×10^{-20} 、 $1.00 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ であった。これを用いて計算した各遷移の自然放出確率は、酸化ガラスやフッ化物ガラスのそれに比べて5~10倍以上大きな値になった。これは、1つにはこのガラスの屈折率が2.44と大きいこと、また、 Ω_2 パラメータが大きいこと、行列要素 $\|U^{(2)}\|$ の寄与が大きな遷移に対しては、その効果も現れている。

表1に $^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 準位の蛍光特性を示す。 $^4\text{I}_{13/2}$ 準位の蛍光寿命は1.9 nsと酸化ガラス、フッ化物ガラスのそれ(10 ns程度)に比べてかなり短い。これは、自然放出確率が大きいこと、この準位の量子効率ほぼ100%であった。大きな自然放出確率は、即ち、大きな発光の断面積を意味し、このガラスの1.5 μm 帯の光増幅素子用材料としての有用性を予想させる。実際、擬2準位モデルを用いてゲイン係数を計算したところ、図5に示すように、導波路型Erドープ光増幅素子用材料として注目されるリン酸塩系ガラスのそれと比較

Table 1. Luminescence characteristics of excited levels of Er^{3+} in $60\text{GaS}_{3/2} \cdot 10\text{GeS}_2 \cdot 30\text{LaS}_{3/2}$ glass

	$^4\text{I}_{13/2}$	$^4\text{I}_{11/2}$	$^4\text{F}_{9/2}$	$^4\text{S}_{3/2}$
Lifetime (μs)	1920	892	90	34
Total transition probability (s^{-1})	521	1120	11100	29400
Calculated spontaneous emission probability (s^{-1})	591	723	8004	9188 ^{b)}
Quantum efficiency (%)	~100	65	72	31
Nonradiative transition probability (s^{-1})	-0	397	3110	20200
Energy gap ^{a)} (cm^{-1})	6506	3667	2768	3107

^{a)}Energy gap between the level and the next lowest-lying level.

^{b)}The spontaneous emission probability is calculated on account of the thermalization effect of the $^2\text{H}_{11/2}$ state.

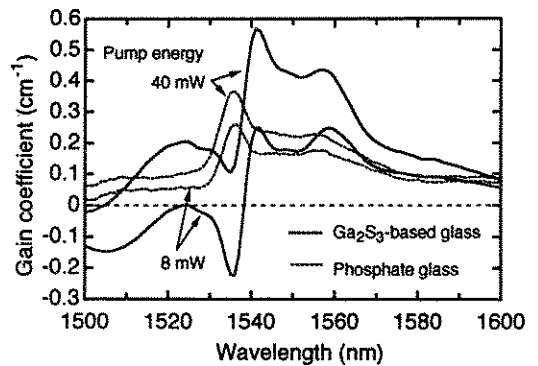


Fig. 5. Calculated gain coefficients of Br^{3+} doped Ga_2S_3 -based and phosphate glasses.

しても1.54 μm 以上でより大きなゲイン係数をもち得ることが示唆された。¹⁷⁾

$^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 準位の量子効率は、それぞれ65%、72%、31%であった。前2者の量子効率はフッ化物ガラスのそれと比べて、同程度($^4\text{I}_{11/2}$)か2倍以上大きい($^4\text{F}_{9/2}$)。¹⁹⁾これに対して注目すべきは、 $^4\text{S}_{3/2}$ 準位の量子効率が非常に小さいということである。本誌別稿(高橋他)にも述べられているように、この準位の量子効率は、フッ化物ガラスでは75%程度、塩化物ガラスではほぼ100%である。硫化物ガラスのこの小さな量子効率の原因は、この準位の非常に大きな非輻射遷移確率による。図6に各準位の非輻射遷移確率を、その準位と直ぐ下の準位とのエネルギー差(ΔE)に対して対数プロットした。本誌別稿(高橋他)に詳しく

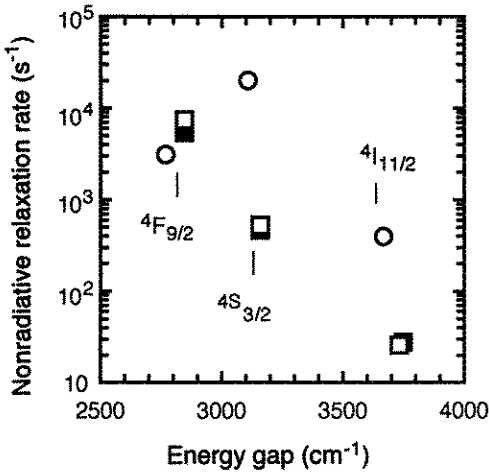


Fig. 6. Dependence of nonradiative transition probability on the energy gap to the next lowest level (ΔE): open circle; Ga_2S_3 -based glass, open square; ZrF_4 -based glass, closed square; InF_3 -based glass.

述べられているように、希土類イオン間のエネルギー移動が無視できる濃度域での非輻射緩和は、大部分が多フォノン緩和によるものであり、多フォノン緩和速度 W_{MPR} は ΔE が小さくなるに従って指数関数的に大きくなる ($W_{\text{MPR}} = C \exp(-\alpha \Delta E)$)。実際、この図に示すようにフッ化物ガラス系ではこの関係がよく成立する。しかし、硫化物ガラスでは $^1\text{S}_{3/2}$ 準位の ΔE は $^1\text{F}_{9/2}$ のそれより大きいにもかかわらず、非輻射遷移確率は大きくなった。これは $^1\text{S}_{3/2}$ 準位の (基底状態からの) エネルギーがガラスマトリックスのバンドギャップエネルギーに近く、励起された $^1\text{S}_{3/2}$ 準位が多フォノン緩和以外に、マトリックスを電子励起することによっても緩和するからと考えている。

図6において、マトリックスの電子励起による緩和が無視できると考えられる、 $^1\text{I}_{11/2}$ 、 $^1\text{F}_{9/2}$ の2点について $W_{\text{MPR}} = C \exp(-\alpha \Delta E)$ が成り立つとして見積もったマトリックス定数 C と α は、それぞれ、 $1.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、 $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ となった。 C の値は非常に小さく、塩化物ガラスと比較しても1桁から2桁小さい (本誌、高橋他、参照)。このことは、 ΔE の小さな始準位から

の発光を利用する希土類イオンのホスト材料として、このガラスが非常に有利であることを示唆している。 C の値が小さいのは、 α が他のガラス系と比べて約1/2程度と小さいためである。 α 値は希土類イオンとマトリックスとの電子-フォノン結合強度を含むパラメータであり、このことは、硫化物ガラスにおける共有結合性によるものと考えられる。

Er³⁺ドープ硫化物ガラスのアップコンバージョン

図7に980nmでの励起によるBr³⁺ドープGa₂S₃-GeS₂-La₂S₃ガラスのアップコンバージョン蛍光スペクトルを、フッ化物ガラスのそれとともに示す。注目すべき点は、緑(533, 552nm)、赤(665 nm)の発光に加えて、497 nmの $^1\text{F}_{7/2}$ からの発光がはっきりと観察されるということである。 $^1\text{F}_{7/2}$ は直ぐ下の準位とのエネルギー差が非常に小さいので、フッ化物ガラスでも多フォノン緩和が大きく (10^7 s^{-1} 程度、これに対し、輻射遷移確率は $2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ と計算された。¹⁹⁾、発光は見られない。一方、硫化物ガラスでは、この準位の多フォノン緩和速度は上で述べた理由で、非常に小さく (フッ化物ガラスの1/100程度と見積もられた。) 非輻射遷移

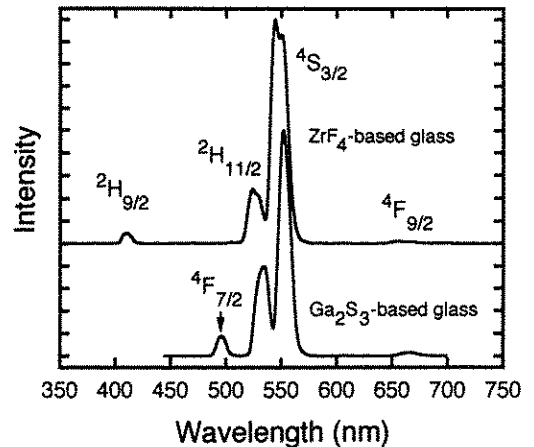


Fig. 7. Upconversion spectra of Br^{3+} doped Ga_2S_3 -based and ZrF_4 -based glasses pumped at 980 nm.

は、上で述べたマトリックスのバンドへのエネルギー移動緩和が支配的となる。しかし、それでも輻射遷移確率が大きいために発光が観察されたと考えられる。

Pr³⁺, Dy³⁺ ドープ硫化物ガラスの分光特性と 1.3 μm 帯での光増幅

既に述べたように、Pr³⁺を使った1.3 μm 帯の発光 (¹G₄ → ³H₅)を用いて光増幅器を達成するためには、十分に低いフォノンエネルギーを持った材料を必要とする。Hewak らは、70以上の低フォノンエネルギーガラスの中からフッ化物系、塩化物系、硫化物系のいくつかの組成を選び、¹G₄ → ³H₅ 遷移の発光スペクトルや量子効率等を比較した。⁸⁾ その結果、Ga₂S₃-La₂S₃系ガラス、CdF₂-CdCl₂系ガラスにおいて高い量子効率を達成し得ることを報告し、Pr₂S₃を1000ppm/wt含む70Ga₂S₃・30La₂S₃ガラスについて58%の量子効率を得た。¹¹⁾ しかし、この値は、理論的に予想される値(80%)よりもかなり低く、その主な理由として、彼らは、ガラス中のOH⁻不純物によるクエンチングの影響であるとしている。実際、図8に見られるようにOH⁻の量が少なくなるに従って寿命が長くなることがわかる。OH⁻の量を0に外挿したときの

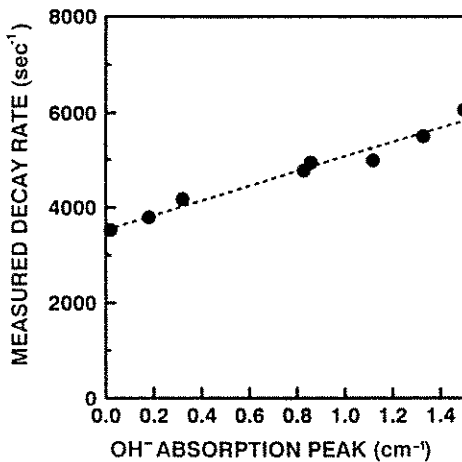


Fig. 8. OH⁻ impurity dependence of decay rate of 1.3 μm emission in Pr³⁺ doped Ga:La:S glass (Ref. 11).

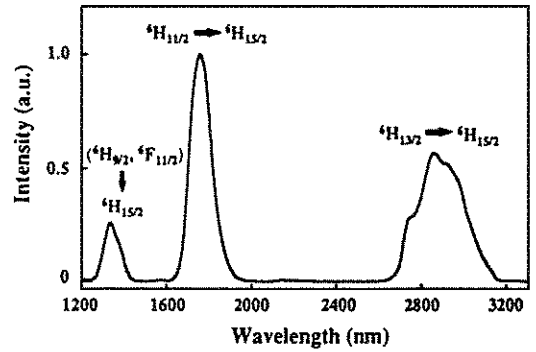


Fig. 9. Fluorescence spectrum of Dy³⁺ doped Ge-Ga-S glass pumped at 810nm (Ref. 14).

量子効率は70%であり、依然として理論予想値よりも小さい。これは、他の希土類不純物によるクロス緩和、イオウ欠損などのガラスマトリックスの欠陥によるクエンチングの影響であるとしている。¹¹⁾

1.3 μm 帯光増幅のための第3の希土類元素として提案されているのがDyである。これについて詳細は田部氏の総説²⁰⁾等を参照されたい。Wei らは、図9に示すように、硫化物ガラス中のDy³⁺において、1.3 μm 帯 (⁶F_{11/2} + ⁶H_{9/2} → ⁶H_{15/2}) の発光の他に、1.76 μm (⁶H_{11/2} → ⁶H_{15/2})、2.86 μm (⁶H_{13/2} → ⁶H_{15/2})にも強い発光が観察されることを報告している。量子効率は、それぞれ38%、82%であり、医療用等のレーザ光源の材料としての有用性も指摘している。¹⁴⁾

4. おわりに

希土類含有硫化物ガラスについて、Ga₂S₃-La₂S₃系を中心にガラス形成、及び、ガラスの特性、構造を概観し、硫化物ガラス中の希土類イオンの光物性として、Br³⁺、Pr³⁺、Dy³⁺の蛍光特性についてまとめた。近年、光機能材料としてのガラスの研究は、ガラス構成成分について言えば、例えば、O → F → Cl, Br, I、また、O → S, Se, Te といったように、研究対象の広がりはますます着実なものとなりつつある。これは、よりデバイスに近い側の研究者にとっては、デバイスに要求される特性に答えるために、

ある意味では、(より低フォノンエネルギーの材質を求めて) やむを得ない選択でもあった。しかし材料(物質)の側に立つ研究者にとっては、元素の広がりはそのだけで興味深いテーマであり、今後、光学的な特性を理解するためにも、ガラスの構造や諸物性に関する基礎的研究がより一層進むことを期待したい。もちろん、このような流れが確実なものとなるためには、材料研究者は、デバイス側から投げ掛けられてたボールを、上手に投げ返さなければならない。

謝辞

本稿で紹介した筆者らの研究は、全て神戸大学との共同でなされたものであり、また、そのうち一部はアリゾナ大光科学研究所でなされたものです。議論、実験、適切なお世話等でお世話になっている神戸大学理学部河本教授はじめ、研究室の方々、特に、高橋雅英氏(現、豊田工大)、小路谷将範氏、樋口博人氏(現、リコー)、及び、アリゾナ大学のN. Peyghambarian教授、大槻朋子氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) A.M. Lozac'h, S. Barnier, M. Guittard, P. Besançon and J. Flahaut, *Ann. Chim.*, 9, 127 (1974).
- 2) P.N. Kumta and S.H. Risbud, *Cer. Bull.*, 69, 1977(1990), and references cited therein.
- 3) A. Bornstein and R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids*, 50, 23(1982), and references cited therein.
- 4) E.B. Sveshnikova, V.V. Sokolov and A.A. Stroganov, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 63, 83 (1987).
- 5) 大石泰文, 天明二郎, 須藤昭一, *応用物理*, 62, 36 (1993), and references cited therein.
- 6) D.W. Hewak, R.S. Deol, J. Wang, G. Wylangowski, J.A. Medeiros Neto, B.N. Samson, R.I. Laming, W.S. Brocklesby, D.N. Payne, A. Jha, M. Poulain, S. Otero, S. Surinach and M.D. Baro, *Electron. Lett.*, 29, 237(1993), and references cited therein.
- 7) A.-M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard and J. Flahaut, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1489(1976).
- 8) 樋口博人, 高橋雅英, 菅野了次, 河本洋二, 角野広平, 第35回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, P7(1994).
- 9) S. Benazeth, M.H. Tuilier, A.M. Loireau-Lozac'h, H. Dexpert, P. Lagarde and J. Flahaut, *J. Non-Cryst. Solids*, 110, 89(1989).
- 10) R. Yamamoto, H. Higuchi and Y. Kawamoto, to be submitted.
- 11) D.W. Hewak, J.A. Medeiros Neto, B. Samson, R.S. Brown, K.P. Jedrzejewski, J. Wang, E. Taylor, R.I. Laming, G. Wylangowski and D.N. Payne, *IEEE Photonics Tech. Lett.*, 6, 609(1994).
- 12) Y. Ohishi, A. Mori, T. Kanamori, K. Fujiura and S. Sudo, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 13(1994).
- 13) D.R. Simons, A.J. Faber and H. de Waal, *Opt. Lett.*, 20, 468(1995).
- 14) K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer and G.H. Sigel, Jr., *Opt. Lett.*, 19, 904(1994).
- 15) D.W. Hewak, B.N. Samson, J.A. Medeiros Neto, R.I. Laming and D.N. Payne, *Electron. Lett.*, 30, 968(1994).
- 16) R. Reisfeld and A. Bornstein, *J. Non-Cryst. Solids*, 27, 143(1978).
- 17) T. Ohtsuki, K. Kadono, N. Peyghambarian, H. Higuchi, M. Takahashi and Y. Kawamoto, submitted to *Opt. Lett.*
- 18) 樋口博人, 高橋雅英, 河本洋二, 角野広平, 大槻朋子, N. Peyghambarian, 北村直之, 第36回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, P45(1995).
- 19) M. Takahashi et al., to be submitted.
- 20) 田部勢津久, *化学と工業*, 49, 54(1996).