非酸化物ガラスの作製法と応用*

—カルコゲナイドガラス—

浅原慶之 **

Fabrication Process and Applications of Non-Oxide Glasses - Chalcogenide Glasses - / Yoshiyuki Asahara

Key words: chalcogenide glass, fabrication process, IR-transmitting fiber, nonlinear optics, optical amplifier

1. はじめに

カルコゲナイドガラスは、カルコゲン(親銅)元素と総称されるVI族元素のS, Se, Teと、V族元素のAs, Sb, あるいは、IV族元素のGeなどの組み合わせを基本的なガラス形成化合物とするガラスである。SおよびSeは、らせん状の鎖構造を有し、これらが絡み合って粘性を増加させ、単独でガラス化する。さらに、AsやGeは、鎖構造を架橋して網目を強化する役割をする¹⁾。

このガラスは、酸化物ガラスと比べて種々の特異な性質を持つ。酸化物ガラスがイオン電導性であるのに対して、カルコゲナイドガラスは正孔や電子などの素電荷が電導の担体となるいわゆる電子電導性である。しかも、一部の組成で電気的なスイッチ現象やメモリー現象が報じられ、固体物理の立場からそのバンド構造や電子構造の基礎理論が研究された。電気的には、その後、電子写真用感光膜や撮像管用光電導膜として利用された²⁾。

光学的には、このガラスは8-14 μm 波長帯の光を透過するレンズ材料や赤外透過材料として昔から良く知られた材料である^{1), 3)}。ごく最近では、この赤外透過性を活かした赤外ファイバ材料として、また、高速光スイッチ用の光非線形ファイバ材料、あるいは、希土類ドープ光増幅ファイバ用のホスト材料として注目されている。その他、光照射によって吸収端や屈折率の永続的变化を起こすいわゆる光誘起現象が^{2), 4)}、光導波路作製、3次元光メモリー形成、ガラスの微細加工などに⁵⁾、また、光照射による結晶・ガラス間の相転移現象が、書き換え可能な光ディスクやDVD用の記録薄膜材料として利用されている⁶⁾。本稿で

は、このような多様な用途を持つカルコゲナイドガラスのうちから、特にファイバ材料として利用される場合を取り上げ、その作製法と応用例を紹介する事にする。

2. 作製法

2.1 ガラスの製造方法^{7), 8)}

光ファイバ材料の基本的な特性である透過特性は、短波長側の電子遷移吸収や長波長側の赤外フォノン吸収に加えて、外的な要因である不純物吸収、微結晶による散乱に依存する。特に成分の酸化不純物は吸収や損失の原因となるので、原料と熔融工程の管理が重要である。このため、純度が6-7 Nの市販原料を、カルコゲン元素の場合は蒸留、Asの場合は昇華、Geの場合は水素ガス処理精製して使用する。AsやGeの酸化不純物は、原料精製の際に酸素親和性の高いAlやMgを微量に添加し、酸素をトラップすることによって減らすことが出来る。

ファイバの透過スペクトルには、微量に含まれる不純物のO-H, Se-H, あるいは、Se-H伸縮振動に起因して、3 μm 、4.1 μm 、及び4.6 μm に大きな吸収が観測される。この吸収は、SやSeをSe₂Cl₂ガス雰囲気中で蒸留することによって減らすことができる。

精製した原料は、アルゴンを満たしたグローブボックス中で秤量する。これを $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の真空中で石英ガラスアンブル中に封入し、揺籃炉で揺らしながら加熱熔融してガラスの均質化を促進する。ロッドインチューブ法で使用するコア用ロッドは、冷却過程でアンブルを垂直にして回転させて作製する。クラッド用のチューブは、アンブルを水平に保ちながら回転することで、アンブルの周囲にガラスが片寄ることを利用して作製する。

2.2 ファイバ作製法^{7), 8)}

カルコゲナイドガラスファイバは、酸化防止用のテフロンを直接被覆しながら、ガラスクラッドなしでコア用のロッドや坩堝から紡糸することもあるが、この場合、テフロンの強い固有吸収が7.5 μm と11 μm に現れ、ファイバの透過波長帯は7.5 μm 以下の波長域に限られる。

* 原稿受付 平成16年1月1日

** フォトニクス技術コンサルタント(東京都西多摩郡瑞穂町むさし野2-43-35)

浅原慶之

1964年、東京都立大学理学部物理学科卒、工学博士。～1996年HOYA(株)材料研究所、1998年九州大学客員教授、2000、2002年東京工業大学非常勤講師、現在フォトニクス技術コンサルタント。

著書: Glasses for Photonics(CUP)、他に分担執筆14編。

表1 各種カルコゲナイドガラスファイバーの屈折率と透過波長帯

材料	屈折率 [測定波長]	透過波長帯
As-S	2.41 (5 μ m)	1-7 μ m
As-S-Se	2.44 (5 μ m)	
Ge-As-Se	2.61 (10 μ m)	3-9 μ m
Ge-Se-Te	2.90 (10 μ m)	5-12 μ m

コアとクラッドからなるファイバの作製法には、ロッドインチューブ法や二重坩堝法があるが、カルコゲナイドガラスの場合、これらの方法ではコア・クラッド界面での融着不良や微結晶生成が起こり、透過損失の原因となる。そこで、両者を組み合わせた特殊な方法が採られる。

コアロッドとクラッドチューブは130℃で真空乾燥し、組み合わせて不活性ガスが満たされた石英管の中に挿入する。コア・クラッド界面の密着性を改善するために、管の中では、ロッドとチューブの隙間は1.3Paに減圧し、外側からはアルゴンガスで 2×10^5 Paの圧力をかける。ファイバノズルの近傍はアルゴン雰囲気にして、局部的に加熱すると同時に、紫外線硬化アクリル樹脂で外側を被覆しながら紡糸する。この方法によってコア径250-1000 μ mを持つファイバの作製が可能となる。

3. カルコゲナイドガラスファイバの応用

材料の赤外透過波長限界は、不純物吸収を除けば、構成する化合物のフォノン吸収に依存する。酸化物ガラスの場合、ガラス形成酸化物のフォノン吸収(B-O: 1400 cm^{-1} , Si-O: 1100 cm^{-1} , P-O: 1200 cm^{-1})によって赤外透過波長限界は制限される(石英ガラス: 0.16-4 μ m)。これに対してカルコゲナイドガラスの多くは、各構成元素間には弱い不規則等価結合から成り、そのフォノンエネルギーは低く(250-500 cm^{-1})、弗化物ガラスよりさらに長波長まで透過する能力を有する(表1)。このため、レーザ加工機やレーザメスに使われる一酸化炭素レーザ(5.2-5.4 μ m)や炭酸ガスレーザ(10.6 μ m)を伝送するファイバとして有用である^{8), 9)}。組成としては、透過波長域の関係から5 μ m帯にはAs-S系やGe-As-Se系が、また、10.6 μ m帯にはGe-Se-Te系が使用される。

高速光情報処理用の光スイッチ材料として、カルコゲナイドガラスの高い3次光非線形性(光照射による屈折率の瞬間的な変化)を利用する試みがある^{10), 11)}。As₂S₃ファイバの場合、非線形屈折率(屈折率の変化の程度を表す係数)は $2-4 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{W}$ であり、石英ファイバの $2.7 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{W}$ と比べると2桁以上大きく、低パワーで高速のスイッチを実現する可能性がある。

広帯域の光通信波長帯の一つである1.3 μ m帯に増幅波長域を有するPr³⁺やDy³⁺を含有する光ファイバのホストガラスとして、低フォノンのカルコゲナイドガラスが注目される^{10), 12)}。Pr³⁺イオンの場合、1.3 μ mの信号光の増幅には¹G₄-³H₅の誘導放出遷移を利用するが(図1参照)、

図1 Pr³⁺およびDy³⁺イオンのエネルギー準位と、ポンピングおよび増幅プロセス

¹G₄の直下にある³F₄とのエネルギー差が3000 cm^{-1} と小さいために、フォノンエネルギーの大きい石英ガラスの場合、¹G₄準位に励起されたPr³⁺イオンは多フォノン緩和を介して容易に³F₄に非輻射遷移し、誘導放出は殆ど起こらない。この事情は、ディスプロシウムの場合も同様である(図1参照)。一方、カルコゲナイドガラスの場合、多フォノン緩和は起こり難く効率の良い増幅が可能となる。ただ、ガラスとして安定なAs-S系、あるいは、Ge-S系ガラスは共有結合性が強く、希土類イオンの高濃度の溶解は難しい。このため、イオン性の高いGaやInなどの陽イオンやPrCl₃を添加したり、希土類硫化物と組み合わせて、10 mol %以上の高濃度の希土類イオンを溶解する工夫がなされる¹³⁾。

4. あとがき

以上、主にカルコゲナイドガラスファイバ作成法と応用例に関して解説した。さらに細かな情報を望まれる方の為に、参考文献には二次情報を記載した。興味のある方はこれを元に一次情報を検索されたい。

参考文献

- 1) 土橋正二: 泉谷徹郎監修, 新しいガラスとその物性, 経営システム研究所, (1984) 407.
- 2) 渡辺裕一: ニューガラスハンドブック, ニューガラスハンドブック編集委員会編, 丸善株式会社, (1991) 124.
- 3) 浅原慶之, 泉谷徹郎: 「アモルファス電子材料利用技術集成」 桜井良文, 浜川圭弘監修, サイエンスフォーラム, (1981) 511.
- 4) 田中啓司: カルコゲナイドガラス概観, セラミックス, **36**, 12 (2001) 80.
- 5) 三浦清貴: フェムト秒レーザによるガラスへの光導波路描画, セラミックス, **36**, 12 (2001) 67.
- 6) 太田威夫: 相変化メモリーのDVD光ディスクへの展開, セラミックス, **36**, 12 (2001) 92.
- 7) 山岸隆司: ニューガラスハンドブック, ニューガラスハンドブック編集委員会編, 丸善株式会社, (1991) 267.
- 8) J. Nishii, S. Morimoto, I. Inagawa, R. Iizuka, T. Yamashita and T. Yamagishi: Recent advances and trends in chalcogenide glass fiber technology: a review, J. Non-cryst. Solids **140** (1992) 199.
- 9) 山下俊晴: 赤外ファイバー開発の最前線, レーザ研究, **27**, 13 (1999) 167.
- 10) 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

デバイスへの応用, 応用物理, **69**, 7, (2000) 797.

- 11) M. Yamane and Y. Asahara: Glasses for Photonics, Cambridge University Press, Cambridge, (2000) 159.
- 12) M. Yamane and Y. Asahara: *ibid*, 106.
- 13) 武部博倫, 森永健次: 希土類イオンドープカルコゲナイドガラスの組成とその光学特性, セラミックス, **36**, 12 (2001) 84.