

#### (4) - 3 希土類イオンドーパガラスの開発

研究機関 九州大学大学院総合理工学研究院 森永健次、武部博倫、藤野 茂、村田貴広

##### ①研究概要

光機能性ガラス材料の開発の中で「極紫外用光学部材の開発」がフェーズⅠにおいて一定の成果を達成できた。そこで、フェーズⅡでは、新規ニーズの確立を目的としてテーマを展開し、希土類イオンドーパガラスの光機能に関する2つの基礎研究を行った、その成果について以下に示す。

##### ②光通信用ドーパントの開発 (H13年4月～H14年3月)

###### ②-1 目的

近年、光技術の高度化に伴い、多種多様な希土類イオンドーパガラスの開発が行われている。希土類イオンドーパガラスの光学特性を評価する上で、自然放出確率 (A 係数) は基礎的かつ重要な物性値である。マトリクスガラス組成依存性を示す A 係数は希土類イオンの局所構造と密接な関係がある。本研究では、光機能性ガラス材料設計指針の確立として、WDM (波長分割多重) 光通信システムの広帯域化に伴う光ファイバー増幅器に用いられる光通信用ドーパントの開発のため、希土類イオンドーパガラスの吸収および発光特性に及ぼすガラスマトリクス効果について酸化物ガラスにドーパした  $\text{Er}^{3+}$  および  $\text{Yb}^{3+}$  の局所構造を広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 法により解析し、A 係数および蛍光特性との関係について考察した。

###### ②-2 実験方法

希土類イオンドーパケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩およびガリウム酸塩系ガラスを熔融法で調製した。 $\text{Er}_2\text{O}_3$  および  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  の添加量をそれぞれ EXAFS 測定用は 2mol%、吸収・蛍光特性測定では 0.3mol% で一定とした。アニールしたバルクガラスを一方は、アルミナ乳鉢、乳棒を用いて十分細かく粉碎して EXAFS 測定用試料とし、他方は平行平面に切削、鏡面研磨を行い吸収・蛍光特性測定用試料とした。

希土類イオンドーパ酸化物ガラスにおける  $L_3$ -edge EXAFS の測定を X 線吸収分光装置 (リガク製、R-EXAFS 2000) を用い、室温で透過法または蛍光法にて行った。X 線源は最大定格 18kW の回転対陰極型装置であり、フィラメントに  $\text{LaB}_6$ 、管球に Mo を用い、管電圧を 17kV、管電流を 120mA とした。また、Mo 対陰極からの連続 X 線の集光および分光には湾曲結晶の Ge(220) および Ge(311) を使用した。試料透過前後および蛍光 X 線強度をそれぞれ Ar ガス封入型の電離箱、シンチレーションカウンタ、SSD を用いて測定した。 $L_3$ -edge EXAFS の測定については、一試料あたりの測定点数を約 520 点とし、一測定点あたり約 100 秒間の定時間積分を行い、測定精度の向上を図った。EXAFS 解析のための標準試料として  $\text{Er}_2\text{O}_3$  および  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉末結晶の  $L_3$ -edge EXAFS も測定した。

希土類イオンドーパ酸化物ガラスの吸収および蛍光スペクトルをそれぞれ自記分光光度

計（日立製、U-3500S）および時間分解蓄光・蛍光測定装置により測定し、Judd-Ofelt 理論に基づいて A 係数を算出した。

### ②-3 結果および考察

Yb<sup>3+</sup>ドープ酸化物ガラスの動径構造関数を測定した。図 4-3-1 に示すように、40Na<sub>2</sub>O-60SiO<sub>2</sub> ガラスに比べ、40K<sub>2</sub>O-30Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスでは、第一近接イオンピークが幅広く、第二近接イオンピークが Yb<sup>3+</sup>に接近していることが分かる。EXAFS 解析より、酸化物ガラスにドープした Er<sup>3+</sup>と Yb<sup>3+</sup>の局所構造は同じであった。典型的網目形成酸化物であるケイ酸塩、ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスでの希土類イオンは、系や組成によらずネットワークが切断された末端サイトもしくはネットワークに隣接したサイトに存在していた。一方、Ⅲ-V化合物型構造を有する K<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラス中での希土類イオンは、Ga<sup>3+</sup>と Nb<sup>5+</sup>のルチル型陰イオンによってガラス骨格を形成している Ga<sup>3+</sup>サイトに置換して存在した。これらの EXAFS 解析に基づいて、酸化物ガラスにドープした希土類イオンの配位する形態を次の2つに分類した（図 4-3-2）。典型的網目形成酸化物ガラスでは、希土類イオンはネットワークが切断された隙間にしか存在できないので、このような配位形態を『侵入型』と定義した。一方、K<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスでは、希土類イオンはガラス骨格構造を形成するイオンと置換して存在することから、このような配位形態を『置換型』と定義した。

過去の研究によって、酸化物ガラスにドープした Er<sup>3+</sup>の <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 遷移および Yb<sup>3+</sup>の <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 遷移における A 係数はそれぞれ主に Er-O 結合の共有結合性および Yb<sup>3+</sup>周囲の局所構造の対称性によって影響を受けることが報告されている。そこで、Er-O 結合の共有結合性と関係する局所構造パラメータとして EXAFS 解析によって求めた Er-O 平均結合距離と Er<sup>3+</sup>の <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 遷移の A 係数の関係を調べた。図 4-3-3 に示すように、Er<sup>3+</sup>の <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 遷移の A 係数は Er-O 平均結合距離が約 2.32 Å で最大となった。Er<sup>3+</sup>と O<sup>2-</sup>のイオン半径（1.03 Å、1.26 Å）から、Er-O 最適結合距離である 2.3 Å 付近において Er-O 結合の共有結合性が最大になると推定される。従って、Er-O 平均結合距離が 2.32 Å 付近で Er<sup>3+</sup>における <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 遷移の A 係数が最大値を示したと考えられる。

次に、Yb<sup>3+</sup>ドープ酸化物ガラスの A 係数の組成依存性と局所構造の関係を考察するために、Yb<sup>3+</sup>周囲の局所構造の位置的、電気的な非対称性を表す実験パラメータ D を EXAFS 解析結果に基づいて求めた。その結果、置換型のマトリックス効果を示すⅢ-V化合物型の K<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスを用いることにより、Yb<sup>3+</sup>周囲の対称性が崩れ、局所場の電荷バランスが歪むため高い A 係数を示したことを明らかにできた（図 4-3-4）。さらに、希土類イオンドープガラスの蛍光特性と希土類イオンの局所構造の関係は概ね吸収スペクトル測定結果から予想することが可能となる材料設計指針を確立できた。

### ③室温 PHB 用 $\text{Sm}^{2+}$ ドープ硫化物ガラスの開発（H14年4月～H14年11月）

#### ③-1 目的

$\text{Sm}^{2+}$  イオンドープガラスは、通常の吸収・蛍光特性とは異なる、PHB 特性などの優れた光機能性を示すため、次世代の光デバイス材料としてその開発が切望されている。従来のガラスでは強還元雰囲気下で試料を調製しても  $\text{Sm}^{2+}$  と  $\text{Sm}^{3+}$  が共存するため、 $\text{Sm}^{2+}$  のみを存在させるための新規なガラス及び非晶質材料の開発が必要である。本研究の目的は  $\text{Sm}^{2+}$  イオンを含有する硫化物系非晶質薄膜を新たに創製し、その特性を評価することである。

#### ③-2 実験方法

$\text{Sm}^{2+}$  の吸収及び発光帯で透明なマトリックスとして  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  系を選び、スパッタ法により非晶質薄膜を作製した。薄膜の光透過及び蛍光スペクトルを分光および蛍光光度計で測定した。

#### ③-3 結果および考察

作製した  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  非晶質薄膜の光吸収端としては 400nm 付近に存在することがわかった。また、波長 380nm の光で励起した場合に  $\text{Sm}^{2+}$  の 4f-4f5d 軌道間電子遷移に基づく、波長 680nm にピークを示す幅広い発光スペクトルが得られ、薄膜中のサマリウムはほぼ全て  $\text{Sm}^{2+}$ （2価）の状態に含まれていることが確認できた。

さらに新たな光機能の探索のために、作製した薄膜に対して波長 800nm、パルス幅 120fs のチタン：サファイアフェムト秒(fs)レーザーの照射を行った。fs レーザー（繰り返し周波数 10Hz）の 1パルス毎に対応し、照射部分に高さ 100nm、幅 20 $\mu\text{m}$  のレンズ状凸部（マイクロレンズ）を連続的に形成可能であることがわかった。

#### ③-4 成果の達成度

光機能性ガラス材料において新たなシーズの確立を目的として希土類イオンドープガラス材料の光機能に関する基礎研究を行った。各種ガラスにドープした希土類イオンの光機能の組成依存性をその局所構造および電子状態から考察し、新しい光機能発現の組成設計の基礎を明らかにした。

#### ③-5 今後の課題

今回蓄積した希土類イオンドープガラスの光学特性を活用した新規フォトニクスデバイスの実用化のために、化学的安定性、耐久性など光学特性以外の基礎データ集積も必要である。

#### ③-6 フェーズⅢへの取り組み

希土類イオンドープガラスの実用化へ向けた研究を大学で継続して行う。

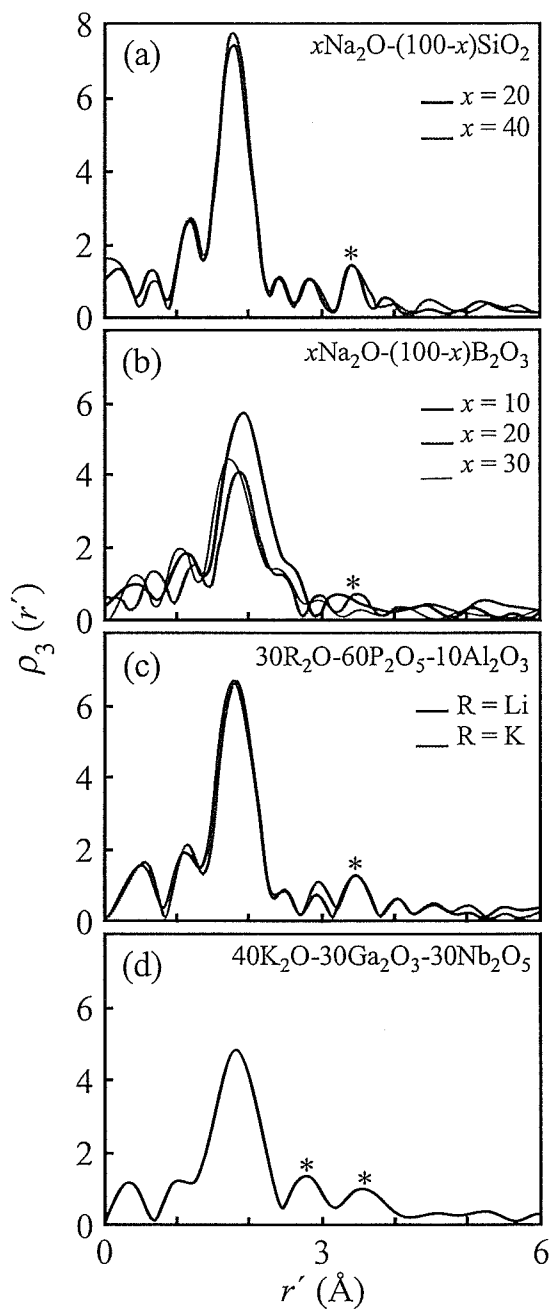
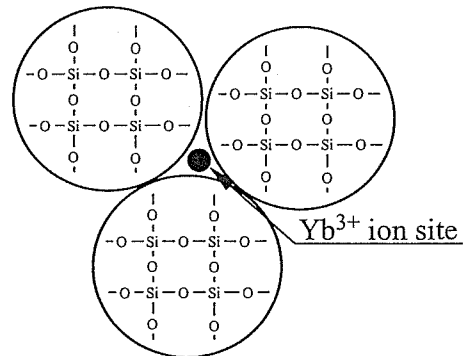


図4-3-1 酸化物系ガラスにドーブした Yb<sup>3+</sup> の同径構造関数

(a) interstitial type



(b) substitutive type

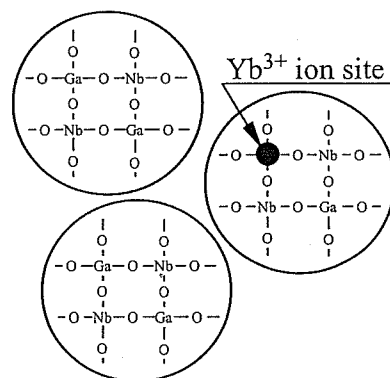


図4-3-2 酸化物系ガラスにドーブした希土類イオンの配位形態 (a)侵入型, (b)置換型

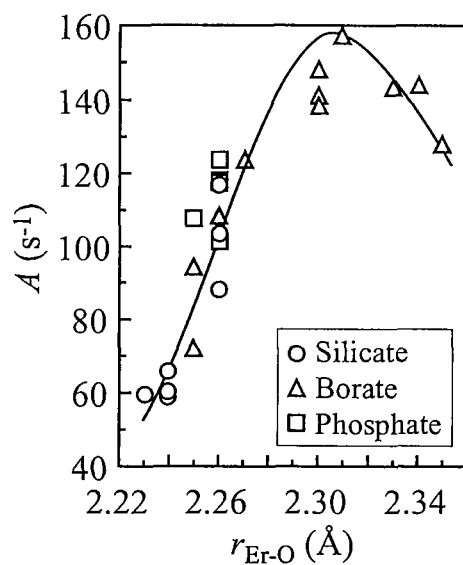


図 4-3-3 Er<sup>3+</sup>の<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>遷移におけるA係数とEXAFS解析から求めたEr-O平均結合距離の関係

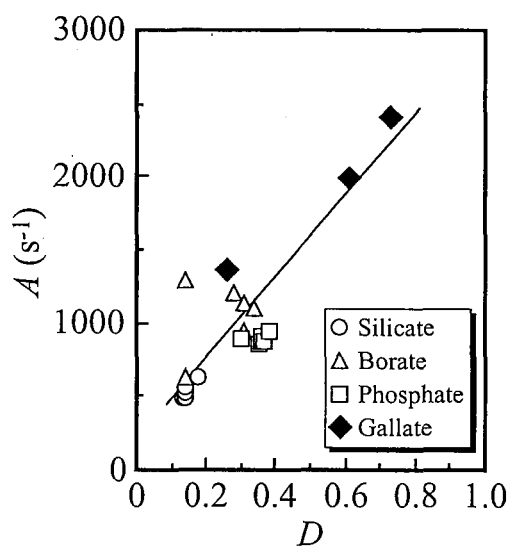


図 4-3-4 Yb<sup>3+</sup>ドープ酸化物ガラスの<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>遷移におけるA係数とYb<sup>3+</sup>周囲の局所構造の非対称性を表す実験パラメータの関係