

無容器法による中赤外発光ガラスの開発

¹(株)ニコン 材料・要素技術研究所, ²弘前大学 理工学研究科, ³東京大学 生産技術研究所

吉本 幸平¹, 江面 嘉信¹, 上田 基¹, 増野 敦信^{2,3}, 井上 博之³

Mid-infrared emitting glasses prepared by a containerless processing

K. Yoshimoto¹, Y. Ezura¹, M. Ueda¹, A. Masuno^{2,3}, H. Inoue³

¹Materials & Advanced Research Laboratory, Nikon Corporation

²Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University

³Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

1. はじめに

希土類イオンを発光中心として含んだ材料は、固体レーザーや発光素子、波長変換など、幅広い分野で利用されている。中でも Er^{3+} の ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 遷移に伴う $2.7 \mu\text{m}$ 帯の発光は、その波長帯域が水の吸収帯域と一致することから、生体・医療分野を中心に潜在的用途が多数存在する。しかし Er^{3+} : $2.7 \mu\text{m}$ 帯を光源として利用するには、主として3つの課題がある。(i) ${}^4I_{11/2}$ 準位と直下の ${}^4I_{13/2}$ 準位とのエネルギー差が約 3700 cm^{-1} と小さく、多フォノン緩和損失が大きくなりやすいこと。(ii) 失活を招く OH 基の母材からの十分な除去が必要であること。(iii) ${}^4I_{11/2}$ 準位の寿命が ${}^4I_{13/2}$ 準位のそれよりも短い(自己終端型遷移)ため、反転分布形成が

困難であること。このため、上記課題を解決する適切な母材の選定が必要である。

ガラスは結晶と比べて生産性が高く、広い線幅や組成の自由度の高さなど、希土類イオンの母材として多くの利点を有している。しかし実状は、 Er^{3+} : $2.7 \mu\text{m}$ 帯の母材に適した実用的なガラス材料はほとんど報告されていない。例えば課題 (i), (ii) においてはフォノンエネルギーが小さいフッ化物ガラスが注目されてきたが、化学的耐久性が低いことが大きな問題である。一方課題 (iii) に対し、エネルギー移動型アップコンバージョン (ETU) を利用する方法が提案されている^[1]。この方法は、高い Er^{3+} 濃度で生じる ${}^4I_{13/2}$ 準位間の ETU により ${}^4I_{13/2}$ 準位が非占有化されると同時に、 ${}^4I_{9/2}$ 準位からの非輻射遷移を介してエネルギーの一部が ${}^4I_{11/2}$ 準位へ還元されるため(図1)、反転分布形成に有効である。しかしガラスへ希土類イオンを多量に加えると結晶化や濃度消光が生じやすくなるため、含有量は通常数 mol% 程度が限界である。このような背景の中、筆者らは無容器法^[2,3]

〒 252-0328

神奈川県相模原市南区麻溝台 1-10-1

TEL 042-740-6491

FAX 042-740-6333

E-mail: Kohei.Yoshimoto@nikon.com

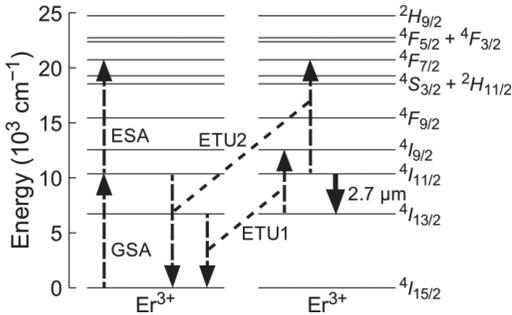


図1 Er³⁺ イオンのエネルギー単位図.

を用いて新規ガラス材料の開発を行い、上記課題に対する一つのアプローチを提案した。

2. 無容器法

無容器法とは、文字通り容器を使用せず融液を冷却・凝固させる手法である。具体的には試料を浮遊させながらレーザー等により加熱・熔融し、非接触状態を保ったまま冷却・凝固させる。容器-融液界面で生じやすい不均一核生成を最大限抑制するため、ガラス形成を大幅に促進できるという特徴がある^[23]。筆者らは無容器法の一つであるガス浮遊法を用いて、La₂O₃-Ga₂O₃の二成分系でガラスが得られることを報告している^[4]。このガラスは1.9を超える高い屈折率や、紫外～中赤外におよぶ広い透過帯域といった特異な光学特性に加え、最大フォノンエネルギーが約650 cm⁻¹と酸化ガラスとしては極めて低い値を示す。さらに不純物OH基濃度も低く、希土類を多量に導入できる点など、Er³⁺の中赤外発光用母材として優れた特性を示すことが期待できる。本稿では、Er³⁺を高濃度含有したLa₂O₃-Ga₂O₃ガラスの中赤外発光に関する研究結果^[5]を紹介する。

3. Er₂O₃-La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスの中赤外発光特性

$x\text{Er}_2\text{O}_3-(50-x)\text{La}_2\text{O}_3-50\text{Ga}_2\text{O}_3$ (mol%) の組成となるよう秤量・混合した原料をガス浮遊炉で熔解し、 $x = 0 \sim 20$ で直径約3 mmの球状ガラスを得た。ガラスの密度から求めた平均Er³⁺

濃度は、 $x = 20$ で $5.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と極めて高いことを確認した。このガラスを波長976 nmの光で励起(励起密度 6.9 kW/cm^{-2}) すると、 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ と ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ の輻射遷移に対応した1.5, 2.7 μm帯の発光が得られる(図2(a))。Judd-Ofelt解析の結果、 $x = 10$ における ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 遷移の輻射遷移確率 A_{rad} と分岐比 β は、それぞれ 46 s^{-1} , 21%と算出された。これはテルライト (34 s^{-1} , 16%)^[6] や ZBLAN (29 s^{-1} , 16%)^[7] など他の低フォノンガラスと比べても特に大きい。以下のFüchtbauer-Ladenburg式^[8]のように、誘導放出断面積 σ_{em} は A_{rad} に依存するため、2.7 μm帯の σ_{em} はピーク値で $9.05 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ とやはり高い値を示す。

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^4 A_{\text{rad}}}{8\pi c n^2} \cdot \frac{\lambda I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}$$

ここで λ は光の波長、 c は光速、 n はガラスの屈折率、 $I(\lambda)$ は発光強度である。さらに有効線幅も約100 nmと広く、その高い誘導放出断面積と合せて優れたレーザー特性が推測される。

図2(b)に1.5, 2.7 μm帯の発光強度とEr₂O₃量との関係を示す。2.7 μm帯の発光強度は $x = 10$ 付近まで x に伴い上昇しており、高いEr³⁺濃度にも関わらず濃度消光の影響が小さいことがわかる。さらに興味深いことに、1.5 μm帯の発光強度は $x > 1$ で急激に低下しており、2.7 μm帯と大きく異なる挙動を示した。この発光挙動の違いは、 ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ 準位で生じるETU過程で説明できる。まず x が小さくEr³⁺同士の距離も十分離れている場合($x < 1$)、ETUの影響はほぼ無視できる。しかし x が上昇しEr³⁺間距離が短くなると、 ${}^4I_{13/2}$ 準位間でETUが発生して ${}^4I_{13/2}$ 準位が非占有化される。これが $x > 1$ において1.5 μm帯の濃度消光を招いた主要因と考えられる。さらに x が上昇すると($x > 10$)、 ${}^4I_{11/2}$ 準位間でもETUが発生して2.7 μm帯の消光を引き起こしたと考察される。このように、図2(b)に示す結果は ${}^4I_{13/2}$ 準位におけるETUの

発生を強く示唆している。これは冒頭で述べたように、 ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 遷移の反転分布形成において有利に働くことが期待される。

一方、蛍光寿命 τ 、輻射遷移確率 A_{rad} 、非輻射遷移確率 W_{nr} には $\tau^{-1} = A_{\text{rad}} + W_{\text{nr}}$ の関係が成り立つ。つまり蛍光寿命を実測して W_{nr} が分かれば、蛍光量子効率は $\eta = A_{\text{rad}} / (A_{\text{rad}} + W_{\text{nr}})$ として求まる。しかし実際に我々が測定した蛍光寿命の値を用いると、量子効率が計算上 100% を超えてしまうことがわかった。これは Er^{3+} の自己吸収の影響で、蛍光寿命を過大評価しているためと考えられる。このため現状では W_{nr} の正確な値は不明であるが、いくつかの非輻射遷移過程については定性的な考察ができる。まず、赤外吸収スペクトルから求めた OH 基の吸収係数は、ピーク値 (3.0 μm) で 0.15 cm^{-1} と ZBLAN ガラスの報告値 (0.13 cm^{-1})^[9] とほぼ同等であるため、OH 基による失活の影響は小さいと予想される。また、図 3 は $x = 10$ のアップコンバージョン発光スペクトル (976 nm 励起下) であり、410, 550, 660 nm においてそれぞれ ${}^2H_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$ (${}^4S_{3/2}$), ${}^4F_{9/2}$ から基底準位へ

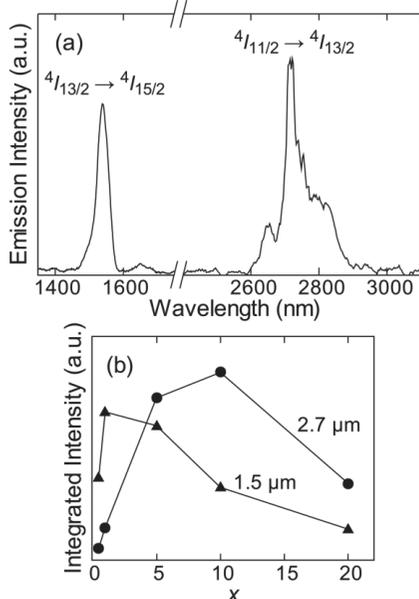


図 2 (a) $10\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}40\text{La}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの赤外発光スペクトル. (b) 1.5, 2.7 μm 帯発光バンドの相対積分強度と Er_2O_3 含有量の関係.

の遷移に伴う発光ピークが確認できる。ここで注目すべきは ${}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{9/2}$ 準位からの発光である。この 2 準位は直下準位とのエネルギー差がそれぞれ約 2000, 2800 cm^{-1} と小さいため、通常酸化ガラスでは多フォノン緩和損失の影響で発光はほとんど観測されない^[10]。すなわち、図 3 中の 410, 660 nm の明瞭な発光は、当ガラスの多フォノン緩和速度が極めて小さいことを示唆している。

4. おわりに

Er^{3+} を含有した $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスを無容器法によって作製し、その 2.7 μm 帯発光について以下の性質を明らかにした。① Er^{3+} を高濃度含有でき、尚且つ濃度消光の影響が小さいこと。②高い輻射遷移確率に加え、酸化ガラスでは輻射損失となりやすい OH 基の低減と、多フォノン緩和の抑制を同時に達成していること。③高い誘導放出断面積、広い利得帯域、ETU の効果から、レーザー発振に好ましい条件が満たされていること。これらの特性をいずれも有するガラスは、通常のもつば熔融法では実現されていないため、無容器法は新たな発光材料の開発にも有効な手段であるといえる。今後 2.7 μm の発振を確認し、その性能まで明らかにできれば、応用開発に向けて大きな前進になると期待される。

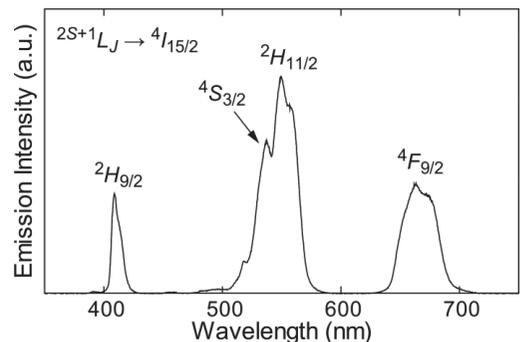


図 3 $10\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}40\text{La}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスのアップコンバージョン発光スペクトル.

参考文献

- [1] B. Srinivasan, E. Poppe, J. Tafoya, R. K. Jain, *Electron. Lett.* 35, 1338 (1999).
- [2] 増野敦信, *NEW GLASS* 24, 37 (2009).
- [3] 増野敦信, グスタボ ロサレス, 井上博之, *NEW GLASS* 31, 20 (2016).
- [4] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, T. Kawashima, *Sci. Rep.* 7, 45600 (2017).
- [5] K. Yoshimoto, Y. Ezura, M. Ueda, A. Masuno, H. Inoue, *Adv. Opt. Mater.* 6, 1701283 (2018).
- [6] L. Gomes, M. Oermann, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ottaway, T. Monro, A. F. H. Librantz, S. Jackson, *J. Appl. Phys.* 110, 083111 (2011).
- [7] F. Huang, X. Liu, L. Hu, D. Chen, *Sci. Rep.* 4, 05053 (2014).
- [8] V. K. Tikhomirov, J. Méndez-Ramos, V. D. Rodríguez, D. Furniss, A. B. Seddon, *Opt. Mater.* 28, 1143 (2006).
- [9] F. Huang, Y. Guo, Y. Ma, L. Zhang, J. Zhang, *Appl. Opt.* 52, 1399 (2013).
- [10] Z. Pan, S. H. Morgan, A. Loper, V. King, B. H. Long, W. E. Collins, *J. Appl. Phys.* 77, 4688 (1995).