

## Er 添加カルコゲナイドガラスのフォトルミネッセンス法による評価

有馬 孝之<sup>1)</sup>・境 貴洋<sup>1)</sup>・生田 譲<sup>1)</sup>・碓 哲雄<sup>2)</sup>・  
D. Tonchev<sup>4)</sup>・M. Munzar<sup>4)</sup>・S. O. Kasap<sup>5)</sup>・前田 幸治<sup>3)</sup>

## Characterization of Er-Doped Chalcogenide Glasses by Photoluminescence Measurement

Takayuki ARIMA, Takahiro SAKAI, Jo IKUTA, Tetsuo IKARI,  
D. TONCHEV, M. MUNZAR, S. O. KASAP, Kouji MAEDA

### Abstract

Erbium doped chalcogenide glasses ( $((\text{Ge}_{30}(\text{Se}+\text{S})_{70})_{100-x}\text{Ga}_x)_{100-y}\text{Er}_y$  ( $x=3, 6, 9$  and  $12, y=0.3\sim 3.0$  at. %)) were prepared by melt quenching methods. We observed the absorption coefficient of  $\text{Er}^{3+}$  ions at 976nm and 1540nm, and the intensity of 1550 nm band photoluminescence (PL), which was excited by a 976nm laser. Raman scattering spectra were also observed. These results were obtained as a function of Ga and Er contents. The absorption spectra shapes of  $\text{Er}^{3+}$  ions didn't change with Ga and Er contents. The absorption coefficients proportionally increased with increasing Er contents, and were saturated at the ratio of atomic % in which Er/Ga ratio equal to 1/5 except for  $x=12$  samples. We found that the PL intensity increased with increasing Er contents, then reached a maximum at about the same atomic ratio. In the Raman spectra, the structure of glasses changed with Ga contents. These results imply that  $\text{Er}^{3+}$  ions and Ga atoms form domains which included high ionicity bonds with  $\text{Er}^{3+}$  in the matrix. The structure would be influenced the solubility of  $\text{Er}^{3+}$  ions in the host glass.

Key word:

Er-doped chalcogenide glasses, PL intensity, Absorption coefficient, Raman spectra, Solubility

### 1. はじめに

現在、希土類イオンを添加したガラスは主に 1550nm 帯で発光する Er を添加した石英ガラスが光ファイバ増幅器や赤外レーザーとして実用化されている。しかし、光スイッチング素子に組み込まれる平面導波路用光増

幅器など小型化したデバイス等に用いるためには高濃度に希土類を添加できない石英ガラスは不向きである。そこで、希土類イオンを均一かつ高濃度で分散させる材料が探索されている。カルコゲナイドガラスは、低フォノンエネルギー、優れた赤外透過性、高屈折率などの特性からフォトニクスデバイス材料として有望である。そこで本研究では、Er 溶解性が高いと言われていた Ga を添加した Ge-Se 系ガラスを作製し、光吸収と発光の関係から Ga 添加量に対しての Er 溶解状態について実験、考察を行った。

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科教授

3) 電気電子工学科助教授

4) サスカチュワン大学電子工学科 Ph.D

5) サスカチュワン大学電子工学科教授

## 2. 実験

Er 添加 Ge-Se-Ga ガラスサンプルは Ge(99.999%), Se(99.999%), Ga(99.9999%),  $\text{Er}_2\text{S}_3$ (99.9%)を原料に用いて作製した。 $((\text{Ge}_{30}(\text{Se+S})_{70})_{100-x}\text{Ga}_x)_{100-y}\text{Er}_y$  という組成で、 $x : 3, 6, 9, 12, y : 0.3 \sim 3.0 \text{ at. } \%$  ( $\text{Ga}3, 6, 9, 12, \text{Er}0.3 \sim 3.0$  と表記)と変化させた。原料をモル比で混合し全体で 4g になるよう秤量し、石英ガラス管に入れ約  $10^{-5}$  torr で真空封入した。そのガラス管を回転電気炉により  $1000^\circ\text{C}$  で 10 時間熱し原料を融解させた。また、加熱中、原料が良く混ざるように 30 分おきにその電気炉を  $90^\circ$  回転させ、10 時間後水中で急冷し、ガラスサンプルを得た。

サンプルはX線回折やラマン散乱測定によってガラス化状態を判断した。そのガラスサンプルの両面を鏡面研磨し、厚さ 0.6mm 以下として各評価測定に用いた。光吸収測定は Perkin Elmer Lambda 900 スペクトルフォトメーターで測定した。

フォトルミネッセンス(PL)測定は分光器の入射スリットに対し、試料の後方からレーザー光を照射する前方散乱配置で行った。励起光源は 976nm レーザーダイオード(出力: 50mW)を用いた。このレーザー光をレンズによって集光させサンプル全体に(約  $5 \times 5 \text{ mm}$ )照射した。PL 光は試料直後に  $1 \times 1 \text{ mm}$  の絞りを入れ、レンズによって分光器の入射スリット(入射スリット: 0.5mm, 出射スリット: 0.5mm)で焦点を合わせ分光した。入射スリットに光を入れる前に、フィルターを使用し、励起光などの検出する光以外の波長帯は遮断した。分光後、液体窒素温度(77K)で冷却した InGaAs 検出器で検出し、その信号をプリアンプにより増幅しロックインアンプを用いて観測した。

Raman 散乱測定においては、試料面に対して約  $90^\circ$  でレーザー光を入射する後方散乱配置でおこなった。光源には  $\text{Ar}^+$  レーザー(488nm)を用い、励起光は回折格子で反射後、絞りを入れレーザーの自然放出光を極力除去しながら集光レンズにより集光し、試料にスポットサイズ約  $100 \mu\text{m}$  で照射した。散乱光はカメラレンズで分光器のスリット上に集光させた。分光器は焦点距離 0.6m の Triple Spectrometer を用い、回折格子は 1800 本を用いた。検出器に非常に感度の高い CCD を液体窒素温度(77K)で冷却し、分光した光を検出した。 $\text{Ar}^+$  レーザーは強度が強いため、レーザー光によりバルクガラス試料が融解し結晶化することを防ぐために、試

料の前にフィルターを使用し、15mW に調整して測定を行った。

PL 強度のサンプル間での比較はサンプル厚さや反射率、表面散乱など様々な条件が異なる。そこで透過スペクトルや光吸収係数、同組成の異なるサンプル厚さの PL スペクトル、PL 強度を測定した。これらの値を用いて PL 強度測定値を補正し、この値を PL 強度として扱った。

## 3. 実験結果・考察

### 3. 1 光吸収スペクトルの変化

図 1 は光吸収測定から得られた透過スペクトルである。ホストガラスの透過スペクトル上に見られる 800nm, 980nm, 1550nm 帯の信号が  $\text{Er}^{3+}$  の吸収である。このスペクトルからホストガラスの透過スペクトルをベースとしてホストガラスの透過領域にある 980nm, 1550nm 帯の  $\text{Er}^{3+}$  の光吸収係数をランベルト・ベールの法則より求めた。

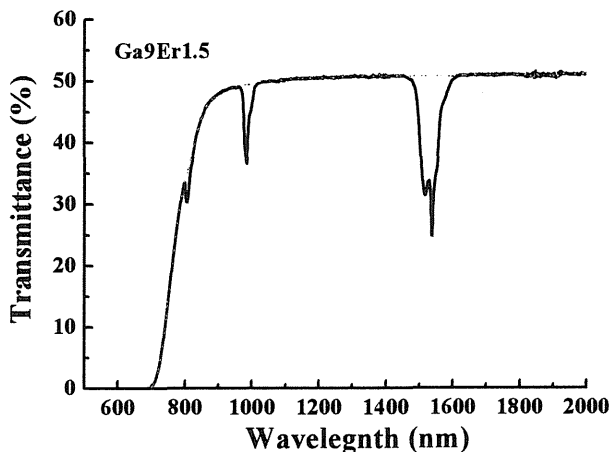


図 1 ホストガラスと  $\text{Er}^{3+}$  の透過スペクトル。

図 2 に Er 添加量を変化させた Ga6 サンプルのそれぞれの光吸収スペクトルを示す。これらの結果から Ga6Er3.0 を除いて、Er 添加量によるスペクトルの変化は見られなかった。これは  $\text{Er}1.8$  以下では、 $\text{Er}^{3+}$  を含む微結晶などは形成していないことを表している。 $\text{Er}^{3+}$  を含むクラスタの存在に関しては、吸収測定だけから判断することは難しい。

Ga6Er3.0 においては Er 添加量過剰のため  $\text{Er}^{3+}$  のイオン間相互作用が大きくなってきたためと考えられる。光吸収スペクトルは、他の Ga3, Ga9, Ga12 において

も Ga6 と同様の傾向であった。

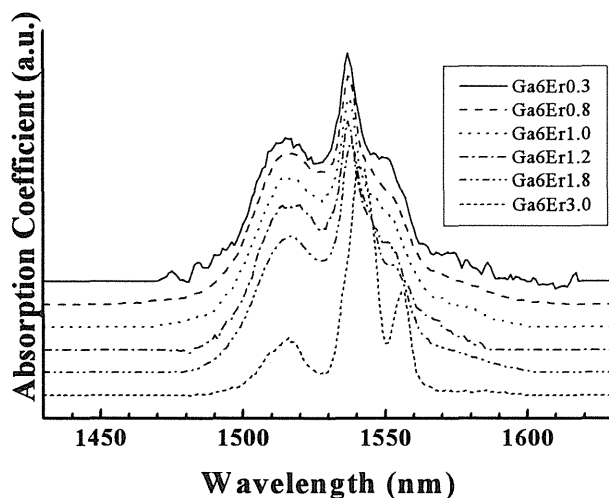


図2 Er添加量変化に対する光吸収スペクトル。

### 3. 2 Ga, Er 添加による光吸収係数の変化

次に 980nm 帯の光吸収スペクトルから PL 測定に用いた励起光波長である 976nm の光吸収係数値の Er 添加量に対する変化を調べた。その結果を図 3 に示す。

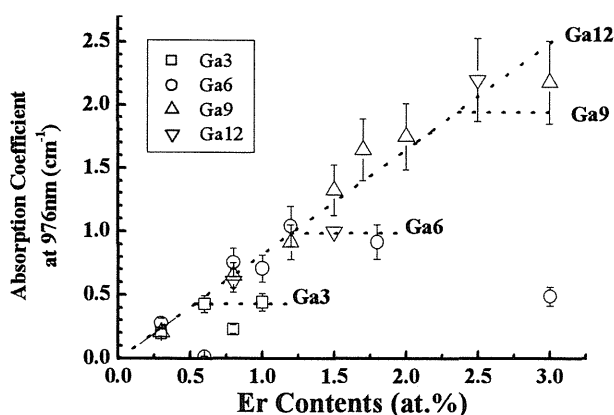


図3 Er添加量に伴う吸収係数の変化。

これらの結果から、吸収係数は Ga3, 6, 9, 12 において Er 添加量に比例して増加した。比例領域において、Er 含有量自体は決定できないが Er 添加量をその含有量とみなした。Ga3 では Er0.6, Ga6 では Er1.2, Ga9 では Er2.0 以上では比例する傾向から外れ始めた。これはそれぞれの Ga 量のサンプルで Er 溶解量が飽和し始めたと考えられる。また横軸を Er/Ga でプロットすると、Ga3, 6, 9 とも 0.2 付近で飽和が始まるのが分かった。

### 3. 3 Ga, Er 添加による PL スペクトル変化

次に  $\text{Er}^{3+}$  の発光特性を PL 実験によって測定した。例として Ga6 について Er 添加量の増加に伴う規格化した PL スペクトルの変化を図 4 に示す。

Er 溶解量が飽和する前の Ga3Er0.3~0.6, Ga6Er0.3~1.2, Ga9Er0.6~1.7 の範囲でスペクトルはほぼ同じものとなった。1520nm, 1550nm, 1580nm 付近のサブピークのおよび強度の違いはサンプル厚さの違いによる影響であり Er 添加量の変化によるものではなく、本質的な変化で無いと判断した。これらの結果は、M.Munzar ら<sup>4)</sup>の結果をさらに詳しく確かめた結果となった。

Ga6Er3.0 においては光吸収スペクトルでも見られたように他のサンプルとは大きく形状が異なった。これは  $\text{Er}^{3+}$  を含む微結晶の存在によってスペクトル形状が変化したものと考えられる。この組成での PL スペクトルは 1545nm 付近に大きなくぼみが見られた。このくぼみの波長帯は光吸収スペクトルの最大ピーク波長と一致しており、吸収量の増大によるものと考えられる。また、PL スペクトルの Er 添加量を一定とした Ga 添加量依存性を調べたが、Ga 添加量に依らず同じ形状であった。

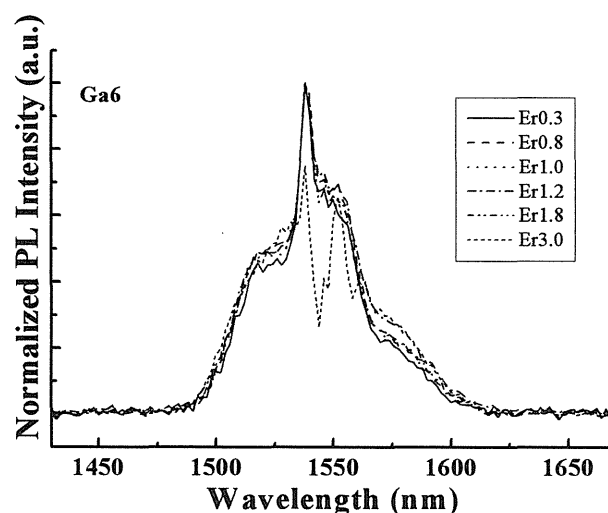


図4 Er添加量に対する PL スペクトルの変化。

### 3. 4 Er 添加量による PL 強度変化

次に、Er 添加量に対して PL 強度の変化を調べた。その結果、光吸収係数が飽和し始めた濃度付近まで発光強度が増加するような傾向を示した。

これまでの結果から、横軸を Er/Ga、縦軸を PL 強度としてプロットした結果を図 5 に示す。この図から、

光吸収係数値が飽和し始めた Er/Ga 添加量比 0.2 付近まで  $\text{Er}^{3+}$  の発光強度が増加していることが分かる。また、Er/Ga 添加量比 0.2 付近まで比例して増加する光吸収とは異なり、PL 強度はばらつきが大きくなった。これはガラスサンプル間で溶解した  $\text{Er}^{3+}$  の分布状態が異なっているためや、サンプル間の PL 強度を比較するための補正の困難さに関するものと思われる。今後さらに検討すべき点である。

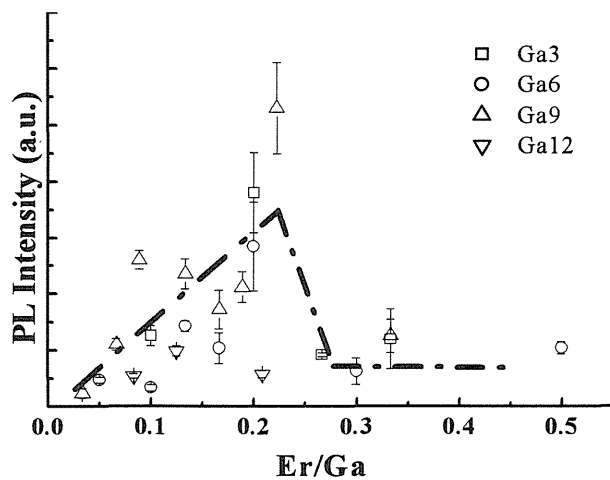


図5 Er 添加に対する PL 強度変化。

次に、光吸収や PL 強度の変化とガラスの構造に関係性がないかラマン散乱測定から Ga, Er 添加による結合状態の変化を調べた。

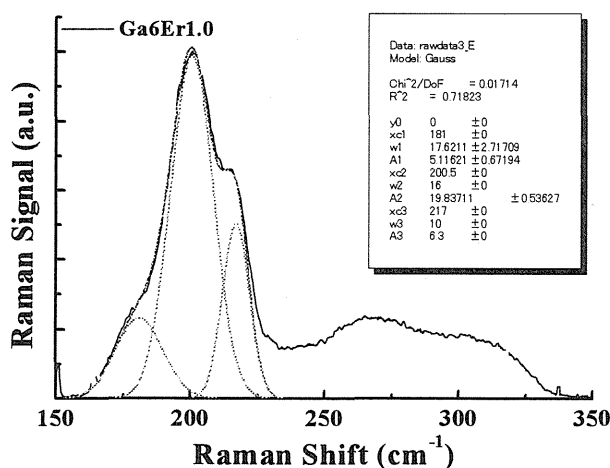


図6 ラマンスペクトルとピーク分離。

各サンプルで得られたラマンスペクトルから 180, 200, 216 $\text{cm}^{-1}$  のバンドをそれぞれガウス分布でフィットさせピーク面積を求めた(図 6)。180 $\text{cm}^{-1}$  バンドは

Ge(Ga)-Ge(Ga)結合 (以下 Ge-Ge 結合と記述)、メインピークである 200 $\text{cm}^{-1}$  バンドは頂点共有  $\text{GeSe}_{4/2}$  による振動モードの信号である。200 $\text{cm}^{-1}$  バンドの面積( $I_{200}$ )に対する 180 $\text{cm}^{-1}$  バンドの面積( $I_{180}$ )の比を Er/Ga に対してプロットした結果を図 7 に示す。

境ら<sup>7)</sup>の研究によると Er を含まない  $(\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70})_{1-x}\text{Ga}_x$  のガラスにおいて、Ga 添加量に伴い 180 $\text{cm}^{-1}$  バンドの強度は急激に増加した。Ga と Ge の原子量は近いいためほぼ同じようなラマンシフトの位置に信号が検出される。そのため、Ga 添加による Ga-Ge ボンドや Ga-Ga ボンドの形成が考えられるが、それらを区別することはできない。Er を添加した Ga3~12 でも、同様の傾向が見られた。興味ある点は、Ga6 においてのみ Er の量を増加させると 180 $\text{cm}^{-1}$  バンドの強度が増加した点である。Er の添加量は 1%程度なので、それがガラスマトリクスのラマン散乱に影響を与えることは、通常考えにくい。これは、Ga6 の組成がちょうど化学量論組成に近く、Ga と同じ価数の  $\text{Er}^{3+}$  がガラス中で Ga と似た配置を取ることにより、わずかな添加が Ga の化学量論組成に影響した可能性がある。

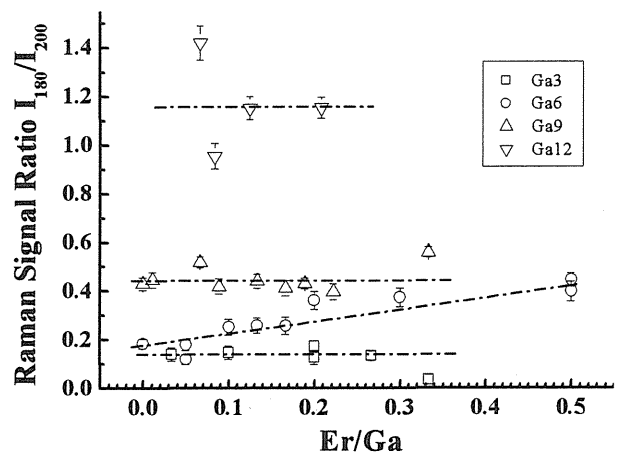


図7 ラマン散乱測定結果。

### 3. 5 ガラス構造の考察

以上の結果から、Er/Ga 添加量比が 0.2 付近での発光強度の変化に対する考察を行った。ガラス中の  $\text{Er}^{3+}$  は電気陰性度より、Se とイオン性の高い結合をしていると考えられている<sup>9)</sup>。そのために、その Se と結合する原子は共有結合性の高い Ge より電気陰性度が高い Ga の方が結合する確率が高くなると考えられる。そして、その Ga も Se を介してイオン結合性が高くなる。このことから共有結合性の Ge-Se ガラスマトリクス中で

Er<sup>3+</sup>近傍に Er<sup>3+</sup>-Se-Ga-Se-Ga<sup>••</sup>という領域が形成されやすくなっていると考えられる(図 8)。

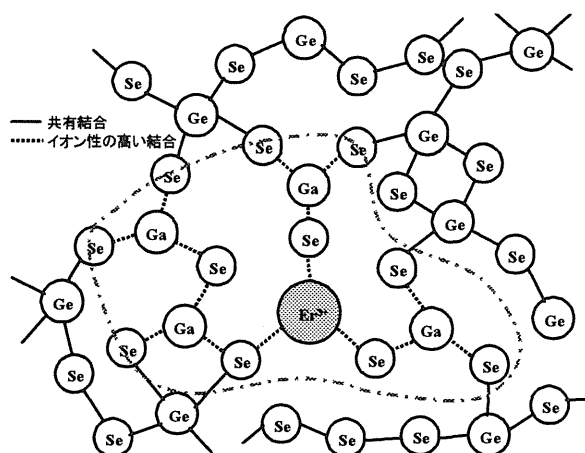


図 8 Er<sup>3+</sup>近傍のガラス構造.

ある Er 濃度までは、このような構造がガラス中にランダム孤立して増加する。このように Er<sup>3+</sup>のまわりに Ga が多く集まることにより Er 間の距離が大きく保たれやすくなっており発光強度が上昇する。これにより、Ga の添加が高濃度の Er を濃度消光の影響を少なくガラス中に分散させていると思われる。

次に、Er/Ga 比が 0.2 付近で急激に PL 強度が低下した理由を考える。Er<sup>3+</sup>が吸収係数から得られた飽和濃度を超えたとき、イオン間相互作用によってエネルギー移動ができる領域がパーコレートしたと考える。そうすると、ある Er<sup>3+</sup>が光励起されたとしても、ガラス中の不純物などの非発光センターまでエネルギーが移動して、非輻射的に緩和してしまう。(図 9)。このようにして、急激に発光強度が減少したのではないかと考えた。

エネルギー移動できる領域がパーコレートする Er<sup>3+</sup>濃度を、PL 実験で得られた Er/Ga 比 0.2 付近と仮定する。サイトパーコレーションの生じる体積分率 15%<sup>9)</sup>より、各 Ga 組成での Er<sup>3+</sup>を中心とした領域の半径を計算すると、均一に Er<sup>3+</sup>が溶解している場合、Ga3 で 3.3nm、Ga9 で 0.9nm となった。これは、Ga9 で Er<sup>3+</sup>が Se 原子 3 個、Ga 原子 2 個結合した半径に相当し、現実的なサイズだと思われる。実際には Er<sup>3+</sup>は集まり易いため、もっと小さなイオン間距離でエネルギー移動が起きていると思われる。

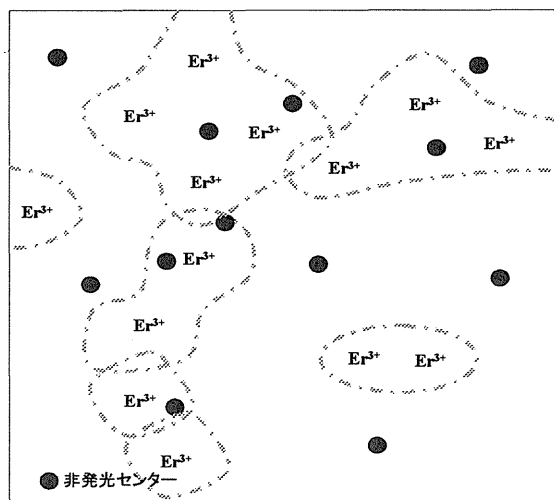


図 9 イオン間相互作用によりエネルギー移動できる領域がパーコレートした状態。

#### 4. まとめ

本研究では、Ge<sub>30</sub>Se<sub>70</sub>カルコゲナイドガラスに Ga と Er を添加し、Er 溶解に最適なホストガラスの探索を目的として、光吸収測定、フォトルミネッセンス測定、ラマン散乱分光測定を行った。Ga 及び Er 添加量依存性より以下のように考察した。

光吸収スペクトルは Ga, Er 添加量増加により変化せず、吸収係数値が Er 添加量に比例し増加し、Er/Ga 添加量比が一定の値で飽和した。Ga, および Er 添加による PL 強度の変化は、吸収量が飽和した付近まで発光が増加することがわかった。このように Ga と Er の添加量の間には最適値があることを見出した。Er の溶解量と PL 強度が単純な比例関係でないことから励起された Er<sup>3+</sup>のエネルギー移動に Ga 原子が重要な役割をしており、Ga の増加は Er のイオン間距離をある程度保つ働きがあることを示唆している様に思われる。また、Er<sup>3+</sup>周辺のホストガラス構造のモデルを考え、急激な PL 強度の減少はサイトパーコレーションの可能性を提案した。

まとめると、組成比(Ge<sub>30</sub>(Se+S)<sub>70</sub>)<sub>100-x</sub>Ga<sub>x</sub>:Er<sub>y</sub> 試料において、Ga 添加量に対して発光強度が最大となる Er 添加量の適量があった。その添加量比は吸収係数の Er 飽和濃度で判断できた。

## 謝辞

本研究において良きご指導、助言を賜りました宮崎大学フロンティア科学総合実験センターの境健太郎助手に深く御礼申し上げます。

本研究の一部は日本学術振興会の科学研究費15560301の助成を得て行いました。

## 参考文献

- 1) 須藤昭一：エルビウム添加光ファイバ増幅器，オプトロニクス社（1999）。
- 2) F. Auzel, P. Goldner : Towards rare-earth clustering control in doped glasses, *Optical Materials* 16 93-103 (2001).
- 3) 濱口宏夫, 平川暁子：ラマン分光法, 日本分光学会測定法シリーズ17, 学会出版センター (1988).
- 4) M. Munzar, K. Koughia, S. O. Kasap, C. Haugen, R. Decorby, J. N. McMullin : Photoluminescence properties of Er-doped Ge-Ga-Se Glasses, Incorporating the X IV th International Symposium on Non-Oxide and Novel Optical Glasses (ISNOG XIV) GOMD-S3-40, (2004).
- 5) 日本化学会：新実験化学講座4 基礎技術3, 光 II, 丸善株式会社 (1976).
- 6) 訳 米澤富美子, 渡部三雄：ザイマン 乱れの物理学, 丸善株式会社 (1982).
- 7) T. Sakai, K. Maeda, M. Munzar, D. Tonchev, T. Ikari, S. O. Kasap : Thermal and optical analysis on Ge-Ga-Se chalcogenide glasses, Incorporating the X IV th International Symposium on Non-Oxide and Novel Optical Glasses (ISNOG XIV) GOMD-S3-78, (2004).
- 8) 清水立生：アドバンスト エレクトロニクスシリーズI-2, アモルファス半導体, 株式会社培風館 (1994).
- 9) 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 No.2, (2001).
- 10) S. Q. Gu, D. A. Turnbull, S. G. Bishop : Broad-band Excitation of  $\text{Pr}^{3+}$  Luminescence by Localized Gap State Absorption in  $\text{Pr}:\text{As}_{12}\text{Ge}_{33}\text{Se}_{55}$  Glass, *IEEE Photonics Tech. Lett.*, Vol. 8, No. 2, (1996).