

# スパッタリング法による希土類を添加した ガラス薄膜の作製と光学的評価

末吉 健一郎<sup>1)</sup>・前田 幸治<sup>2)</sup>・齋藤 順雄<sup>3)</sup>

## Optical Properties in Rare Earth Doped Chalcogenide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtered Technique

Kenichiro SUEYOSHI, Kouji MAEDA, Nobuo SAITOU

### Abstract

Er-doped Ga-Ge-Se thin films were fabricated by RF magnetron sputtered technique and investigated the optical properties. The presence of  $\text{Er}^{3+}$  ions in the films was confirmed by photoluminescence emission at 1550 nm. The PL decay times of the films were decreased with number of  $\text{Er}_2\text{S}_3$  pellets on the target. The lifetime of the glasses in case of Se poor composition was decreased with increasing the amount of Ge and Ga. It has been demonstrated that the composition of chalcogenide element has an influence on the luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  in the films.

**Keywords:** Er, Chalcogenide glass, film, Sputtering, Photoluminescence, Lifetime

### 1. はじめに

レーザーや光増幅器のように利得を供給するデバイスは、散乱損失の低いことが要請されるため、単結晶やガラス、場合によってはファイバーがホストとして用いられる。多くの応用において、高熱伝導率が必要となるため、結晶材料が優先的に用いられるが、ガラス材料の多様さとそのコストにより、ガラスも多くの応用に用いられている。

近年の通信需要の拡大に伴い光通信デバイスの高出力化、広帯域化、小型化などの技術が進んでいる。希土類はどのようなホスト材料に添加した場合にでも、吸収・発光のスペクトルや線幅があまり変化しないという光学特性を示す。このことから希土類添加ガラスがデバイスへ応用されている。希土類を添加した薄膜は、光通信用導波路の光学素子、赤外発光材料や蛍光体など様々な用途が考えられている<sup>1, 2)</sup>。

我々は、その分散母材としてカルコゲナイドガラスに注目し、薄膜を作製し光学特性を調べてきた<sup>3)</sup>。カルコゲナイドガラスはセレン(Se)やイオウ(S)を主成分としたガラスで、組成の制御により希土類の溶解度を上げることができる。またフォノンのエネルギーが小さいことから希土類の発光効率が高くなる可能性を持つ。屈折率が大きく赤外線透過率も高い。<sup>1, 2)</sup>

これまでの研究より RF マグネトロンスパッタリング法で薄膜の作製に成功し、希土類の発光を確認している<sup>3)</sup>。ターゲットとして混合粉末ターゲットやバルク状態の多結晶体を用いてきたが組成の制御が必ずしもうまくいっていない。そこで本研究ではターゲットを工夫して Se 組成の比率が異なる Er 添加 Se システムガラス薄膜の作製し、これまでのターゲットで作製したガラス薄膜も含めた発光特性と組成の関係を調査した。

### 2. 実験方法

ガラス薄膜は高周波マグネトロンスパッタリング装置で作製した。ターゲットは直径 8cm の石英シャーレに充填した  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  結晶粉末上に  $\text{Er}_2\text{S}_3$  焼結体円板の数と大きさを変えて置き、Er のドーブ量を制御した。ここで直径 1cm の円の面積を 1 として、 $\text{Er}_2\text{S}_3$  焼結体のターゲット上の面積を規格化して表すことにする。Ge の導入は Ge 板もしくは  $\text{GeSe}_2$  焼結体を、さらに粉末ターゲット上に置き複合ターゲットとした。それらの焼結体は中心から 2.5cm のエロージョン部に配置した。各焼結体はホットプレス法により作製した。

ガラス基板には Corning7059 を用い、スパッタガスとして Ar (6 N) を使用し、スパッタ圧力 2.7Pa, RF 電力 100~150W でプレスパッタ時間を 0~10分、本スパッタ 5~60分成膜した。基板加熱は通常行っていないが 240°C程度まで自然加熱された。膜厚は表面荒さ形状測定器、組成は電

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科准教授

3) 材料物理工学科教授

子顕微鏡付属のエネルギー分散型 X 線蛍光分析装置 (EDX)、ラマン測定は Ar+イオンレーザー(488nm)を用いてラマンスペクトルを測定し、フォトルミネッセンス (PL) 測定は 976nm レーザで励起した Er の 1550nm バンドを測定し、発光ライフタイムを測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ガラス組成

作製した薄膜の膜厚は 60 分間成膜した場合、Ge 板を置いた時(8 $\mu\text{m}$ )と GeSe<sub>2</sub> 焼結体を置いた時(10~25 $\mu\text{m}$ )で大きく異なり、Ge 板と GeSe<sub>2</sub> 焼結体でスパッタ率が大きく異なることがわかった。

図 1 に作製したサンプルの組成を示す。(a)、(b)の線はそれぞれ Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と Ge、Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> と GeSe<sub>2</sub> の化学量論ラインを示す。また丸で囲んだ範囲は熔融急冷法による安定したバルクガラスのガラス化範囲を示す<sup>4)</sup>。Ge 板を置いて作製したサンプルでは Ga<sub>40</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>60-x</sub> (x=0~22) となり、Ga の量がほぼ一定の膜が作製できた。これらのサンプルすべてが図 1(a)Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - Ge ラインより左側で、Se-poor となった。

GeSe<sub>2</sub> 焼結体を置いて作製したサンプルは Ge 板を置いて作製したサンプルに比べて Se rich となり、図 1(b)Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - GeSe<sub>2</sub> ライン付近の組成となった。また以前の研究<sup>5)</sup>で混合粉末ターゲット(Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+GeSe<sub>2</sub>)ではスパッタが不安定だったり、薄膜が結晶化してしまったりとうまくいかなかったが本研究ではガラス薄膜を作成できた。

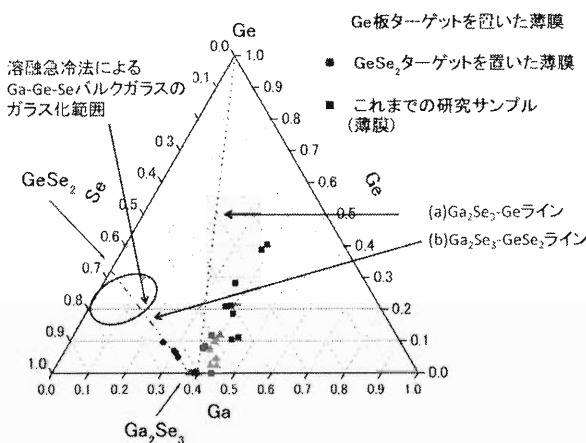


図 1. ガラス薄膜の組成図

Ga<sub>38</sub>Se<sub>62</sub> ガラス薄膜のラマンスペクトルの結果を図 2 に示す。このサンプルは母材に Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 粉末結晶を用いた二元系である。Ga-Se ガラスのラマン散乱法による構造解析はこれまでにいくつか研究されており波数と振動数の対応が知られている<sup>3)</sup>。図 2 にピーク分離した結果を同時に示す。それぞれのピークは、160 cm<sup>-1</sup> は Ga-Se 結合の GaSe<sub>4/2</sub> tetrahidra (A<sub>1</sub>) 振動、188 cm<sup>-1</sup> は Ga-Se 結合の GaSe<sub>4/2</sub>

bi-tetrahidra (A<sub>1</sub>) 振動、243 cm<sup>-1</sup> はカルコゲン - カルコゲン (Se-Se) 結合のアウトリガーと呼ばれる不安定な構造の振動、および 295 cm<sup>-1</sup> は Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> に関連した GaSe<sub>4/2</sub> asymmetric vibration を示す<sup>3)</sup>。すべてのピークは Nemes らによる Ga-Se 系ガラスのピークと一致した。またこのスペクトルで GaSe<sub>4/2</sub>(A<sub>1</sub>) モード面積:アウトリガーモード面積=21:66 となり、Nemes らによる急冷法によるガラス<sup>3)</sup>の結果を用いて、その比を計算してみると GaSe<sub>4/2</sub> (A<sub>1</sub>) ピーク面積:アウトリガーモード面積=21:39 であった。これより本研究のガラス薄膜の方がカルコゲン - カルコゲン(Se - Se) 結合のアウトリガー構造の強度が相対的に大きいことが分かった。アウトリガー構造は不安定な構造なのでスパッタリング法によるガラス薄膜の方がバルクガラスより不安定な構造が多く含まれていることが実験的に確かめられた。

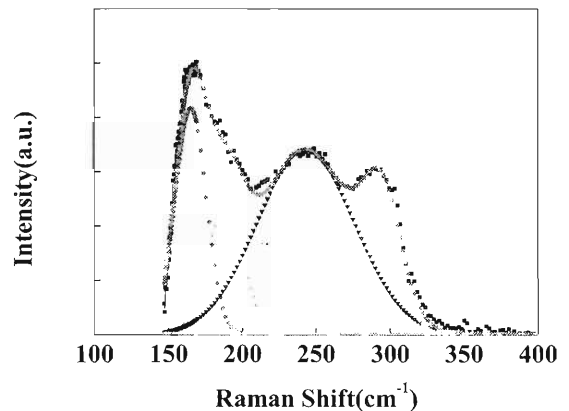


図 2. Ga<sub>38</sub>Se<sub>62</sub> ガラス薄膜のラマンスペクトル

160cm<sup>-1</sup> : GaSe<sub>4/2</sub> tetrahidra(A<sub>1</sub>)  
188cm<sup>-1</sup> : GaSe<sub>4/2</sub> bi-tetrahidra(A<sub>1</sub>)  
243cm<sup>-1</sup> : chalcogen outtrigger  
295cm<sup>-1</sup> : GaSe<sub>4/2</sub> asymmetric vibration

#### 3.2 発光ライフタイムのアニール効果

一般にアニールを行うことによって母材ガラス中の状態が安定な方向に変化する。二種類の組成の異なる Er 添加ガラス薄膜についてアニールによる発光ライフタイムの変化を調べた。その組成は Ga<sub>48</sub>Se<sub>52</sub> と Ga<sub>39</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>51</sub> で、どちらも化学量論組成より Se poor なガラスである。膜厚は 3.2 $\mu\text{m}$  と 5.6 $\mu\text{m}$  である。Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 焼結体は Ga<sub>48</sub>Se<sub>52</sub> は 6 枚、Ga<sub>39</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>51</sub> は 1.5 枚置いた。アニール実験は Ga<sub>48</sub>Se<sub>52</sub> は 290 $^{\circ}\text{C}$ ~470 $^{\circ}\text{C}$ 、Ga<sub>39</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>51</sub> は 250 $^{\circ}\text{C}$ ~460 $^{\circ}\text{C}$ まで 30 $^{\circ}\text{C}$ 刻みで各温度で 30 分ずつアニールを行い、その都度室温で発光ライフタイムを測定した。その結果を図 3 に示す。

Ga<sub>48</sub>Se<sub>52</sub> ガラス転移開始温度(Tgi)は 343 $\pm$ 10 $^{\circ}\text{C}$ 、結晶化温度(Tc)は 370-395 $^{\circ}\text{C}$ と高感度 DSC 測定より見積もられている。ガラス転移に続いて起こる結晶化で発光ライフタイムが急激に下がったことがわかった。Ga<sub>39</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>51</sub> 薄膜についても 300 $^{\circ}\text{C}$ ~330 $^{\circ}\text{C}$ 付近で急激に下がっていた。これ

も同様にガラス転移から結晶化に至る過程で起こったと思われる。最高温度でアニール後、XRD を測定すると非常に粒径の小さい微結晶が観測された。これらのライフタイムの減少は微結晶の析出により、微結晶表面などに Er が偏析したり、微結晶表面が非輻射緩和中心になったりして発光ライフタイムが短くなったと考えられる。ガラス転移温度付近でのガラスの緩和により発光ライフタイムの増加を期待したがわずかな増加は見られたが大きな変化は見られなかった。

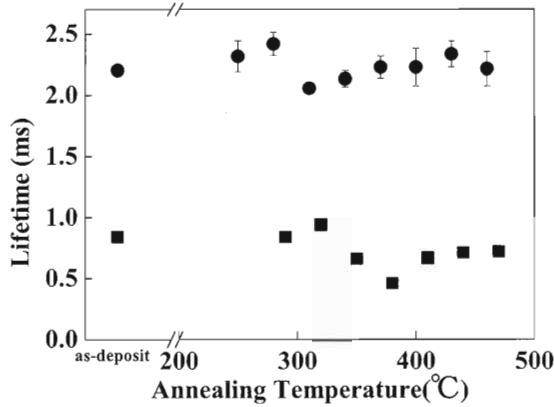


図 3. 発光ライフタイムのアニール効果

■ : Ga<sub>48</sub>Se<sub>52</sub>:Er ● : Ga<sub>39</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>51</sub>:Er

### 3.3 発光ライフタイムの Er 依存性

発光ライフタイムの Er 依存性を調べるために Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 焼結板の枚数を変えてライフタイムの変化を見た結果を図 4 に示す。横軸が Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 焼結体面積値、縦軸が薄膜のライフタイムを示している。Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 焼結板の枚数が増えるとライフタイムが減少していることがわかる。薄膜と組成比が異なるが参考に熔融急冷法によって作製された Er を添加した Ga<sub>6</sub>Ge<sub>28</sub>Se<sub>66</sub> バルクガラスの発光ライフタイムの Er 依存性を図 5 に示す。横軸がバルクガラス作製時の Er 添加量を示す。Er 濃度が増えるとライフタイムが減少している。

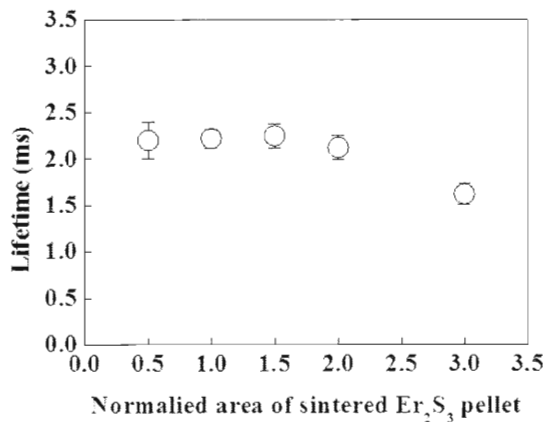


図 4. ガラス薄膜の発光ライフタイムの Er 依存性

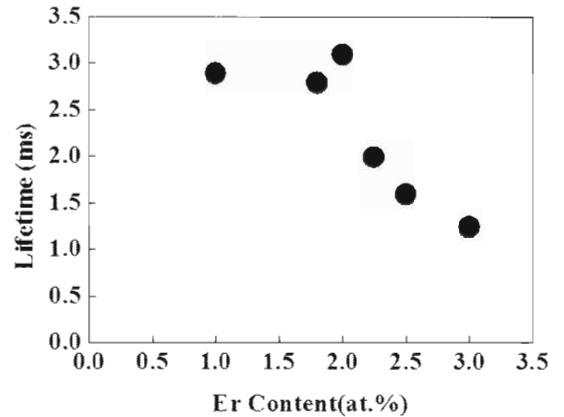


図 5. バルクガラスの発光ライフタイムの Er 依存性

これは濃度消光が原因と考えられる。エルビウム濃度が高くなるとガラス中のエルビウムイオン間の距離が短くなり励起した Er<sup>3+</sup> から近くの Er<sup>3+</sup> へエネルギー移動が起こりやすくなる。しかし Er<sup>3+</sup> の近くに何らかの欠陥などが存在すると非発光で緩和してしまい、発光ライフタイムが短くなると考えている。図 4 は横軸の右に行くにしたがって Er の増加が見込まれる薄膜であり、図 5 と同様に発光ライフタイムが減少傾向を示していることから薄膜中で Er 量が増加していると考えられる。これより Er の添加量を変化させた薄膜が作製できていると考えられる。

また濃度消光をしていない Er 濃度の低い、ガラスの発光ライフタイムが一定の値を示す部分で薄膜は約 2.3ms、バルクガラスは約 3ms となっており、薄膜の方がライフタイムは短くなった。この結果をよく知られた発光ライフタイムと非発光緩和確率の次式より説明する。

$$\frac{1}{\tau_{obs}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nr} \quad (1)$$

ここで  $\tau_{obs}$  は発光ライフタイムの測定値、 $\tau_{rad}$  は J-O 解析などで求まる理想的なライフタイム、 $W_{nr}$  は非発光緩和率を表す。ここで  $\tau_{rad}$  は Er の周りの原子の配位などで決まるので組成と作製法が一定のガラスでは定数と仮定できる。これより非発光緩和率が増加すると発光ライフタイムの測定値が減少することがわかる。薄膜とバルクガラスは母材の組成がやや異なるので直接比較することはできないがバルクガラスより薄膜中に非発光緩和の原因となる欠陥が多いと考えられる。

### 3.4 発光ライフタイムの Ge 依存性

Se poor 組成のガラスの発光ライフタイムの Ge 依存性を図 6 に ■ で示す。図 6 より Ge=0at.% で発光を確認できた。Ge が 22at% まで増加するに従って徐々にライフタイムが減少した。図 1 からわかるように急冷法の場合、薄

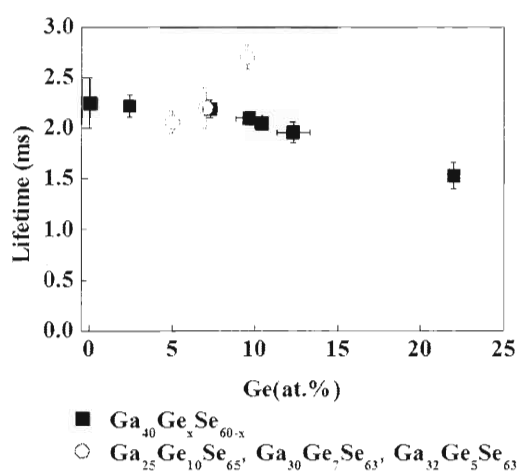


図 6. 発光ライフタイムの Ge 依存性

膜と同じ  $Ga_{40}Ge_xSe_{60-x}$  組成では、Ga の割合が大きいためガラスは作製できない<sup>6)</sup> したが、今回 Ge を含まないガラス薄膜からも発光が得られたことは、Ge は発光に直接関与しないと思われる。

次に Se 量を変化させて化学量論組成に近い組成の  $Ga_{25-32}Ge_{5-10}Se_{63-65}$  薄膜の発光ライフタイムの Ge 依存性を図 6 に○印で同時に示した。Ge 量が増えると今度はライフタイムが長くなっていることがわかる。また  $Ga_{40}Ge_xSe_{60-x}$  サンプルの中の Ge 量が 10at.% 付近と比べてみると化学量論組成に近いサンプルの方が長いことがわかる。

これらのことから Se-poor 組成ガラス薄膜と化学量論タイプラインに近い組成の薄膜では発光ライフタイムの Ge 依存性が異なるように見える。カルコゲナイドガラス中で Ge は 4 配位、Ga も主に 4 配位でカルコゲン元素と配位することを考慮して、組成依存性を統一的に考えるために図 6 の横軸を Ge と Ga の和としたものを図 7 に示す。図 7 の横軸は右へ行く程 Se poor になる。図 7 を見るとすべての組成について Se poor になるにつれてライフタイムが短くなっていることがわかる。これは作製が困難なためこれ

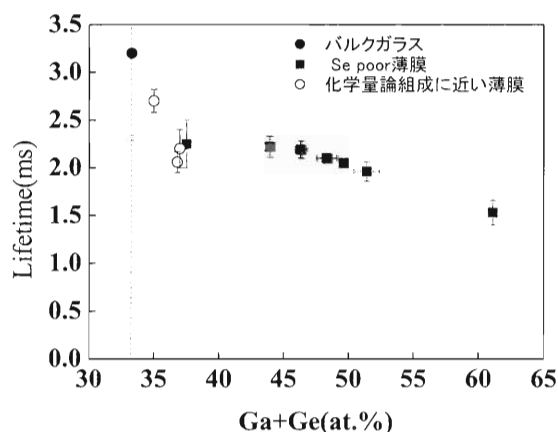


図 7. 発光ライフタイムの Ge+Ga 組成依存性

までのバルクガラスからは得られなかった結果である。この理由を考察する。希土類がカルコゲナイドガラス中で発光するとき希土類イオンの周りをカルコゲン元素が取り囲んでいる構造を持ち、そのカルコゲン元素に Ga が結合していると言われて<sup>7)</sup>。化学量論組成の場合、Se と Ge が交互に結合している。しかし Se poor な組成では Se が少ないため Ga-Ge 結合や Ge-Ge 結合が多くなる。その影響でカルコゲン以外の Ge や Ga が希土類と接近してしまう確率が増加する。これが Se の割合の減少によってライフタイムが減少する理由と考えた。

#### 4. 結論

焼結体と粉末結晶の複合ターゲットを用いて、Er 添加 Ga-Ge-Se ガラス薄膜をバルクガラスで得られない広い組成範囲で作製することができた。次にラマンスペクトルにより薄膜ではバルクガラスより不安定な Se-Se 結合が多いことがわかった。薄膜のアニール効果はガラス転移温度付近でのガラスの緩和により発光ライフタイムの増加を期待したがわずかな増加しか見られなかった。化学量論組成より Se poor な組成では、発光ライフタイムは Se の割合の減少で短くなるという組成依存性が広い範囲で得られた。これは Er の周りのカルコゲン元素の配位が影響している可能性がある。本研究より希土類焼結体の種類を変えると他の希土類でも同じ方法で様々な希土類を添加した薄膜を作製することが期待できる。

#### 参考文献

- 1) B.G. Aitken, C.W. Ponader, and R.S. Quimby, C. R. Chimie 5, 865-872(2002).
- 2) M. Munzar, C. Koughia, D. Tonchev, K. Maeda, T. Ikari, C. Haugen, R. Decorby, J.N. McMullin, and S.O. Kasap, Optical Materials 28, 225-230(2006).
- 3) P. Nemes, B. Frumarova, and M. Frumar. J. Non-Cryst. Solids 270, 137-14(2000).
- 4) J. Ikuta, K. Maeda, T. Sakai, T. Ikari, K. Koughia, M. Munzar, and S. O. Kasap, J.Mater.Sci. Mater. Electron 18, S231(2007).
- 5) T. Imai, K. Maeda, M. Fujita, and N. Saito ; Phys. Status Solid C6, S1, S106-S109(2009)
- 6) K. Maeda, T. Sakai, K. Sakai, T. Ikari, M. Munzar, D. Tonchev, S.O. Kasap, and G. lucovsky, J. Master. Sci-Master.Electron 18, 367(2007)
- 7)Yong Gyu Choi, J. Non-Cryst. Solids 353, 1930-1935(2007)