

ツリウム添加 Se 系カルコゲナイドガラスにおける発光特性のアルカリハライド化合物依存性

中野 達¹⁾・天川 健一²⁾・碓 哲雄³⁾・前田 幸治⁴⁾

Influence of Alkali Halides on the Emission Properties in Tm Doped Chalcogenide Glasses

Tooru NAKANO, Kennichi AMAKAWA, Tetsuo IKARI, Kouji MAEDA

Abstract

Effect of alkali halides on optical properties of Tm-doped chalcogenide glasses, $((\text{Ge}_{30}(\text{Se+S})_{70})_{91}\text{Ga}_9)_{100-x}(\text{Alkali Halide})_x)_{100-y}\text{Tm}_y$ (where, $x = 0\sim 15$ mol%, $y = 0\sim 1$ at%, Alkali Halide = CsCl, CsBr, CsI, RbBr or RbI) were studied. All samples were amorphous in 5 mol% alkali halides additions but the homogenous glasses were containing with RbBr and CsI. The lifetime at the 1780 nm ($^3\text{F}_4\rightarrow^3\text{H}_6$) band in RbBr and CsI containing homogeneous glass increased about 2 times longer compared with that in glass without alkali halides. The lifetime increased monotonously increasing with each alkali halide. The values of lifetime are influenced by the species of alkali halides. The ionic radius of halogen and alkali ions would be related to the coordination around Tm ions.

Key Words:

Tm-doped chalcogenide glasses, alkali halide, photoluminescence, lifetime

1. はじめに

希土類をドープした石英ガラスの発光は、エルビウム(Er)ドープ光増幅器(EDFA)などの光通信デバイスとして実用化されている。情報化社会のニーズに応えるため、新たな通信帯の実現が期待されている中、Erの1550 nm帯以外の波長帯での光増幅技術が求められている。光増幅器の小型化を考えると、さらなる高濃度の希土類のドープと長いライフタイムを持つことが重要となる。ガリウム(Ga)を含むカルコゲナイドガラスは、希土類を数%と高濃度にドープすることが可能であり¹⁾、赤外透過性が高いことから赤外発光用母材として期待されている²⁾。近年 Heoらにより、希土類(ジスプロシウム:Dy)をドープした Ge-S-Ga 系ガラスにアルカリハライド化合物(臭化

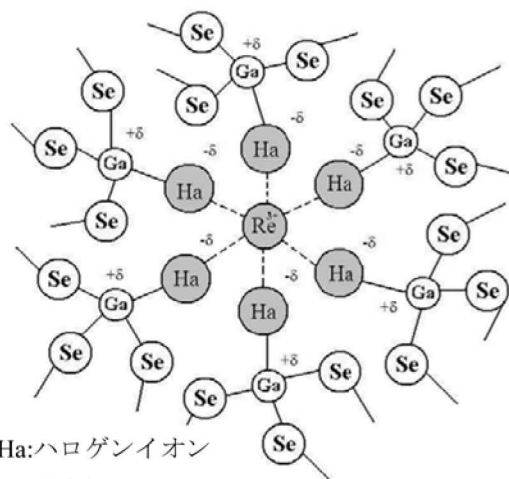
セシウム:CsBr)を添加することでGa-Br結合が生成され、局所的にフォノンエネルギーが低下し、1.3 μm帯の発光とライフタイムが増加することが報告されている^{3,4)}。また、硫黄系カルコゲナイドガラスにCsBrを添加することで、希土類(ツリウム:Tm)近傍を硫黄の代わりにハロゲン元素のみが配位することで1460 nm帯の発光及びライフタイムが増加するという報告がある⁵⁾。これらの原因として、 $[\text{GaS}_{3/2}\text{Br}]$ のサブユニット構造モデルが提案されている。これまでの我々のSe系カルコゲナイドガラスの研究^{6,7)}と合わせて考えると、このサブユニット構造として図1のような構造モデルが考えられる。図中のHaはハロゲンを、Reは希土類を示している。希土類イオンの最近傍原子としてハロゲンイオンが配位し、ハロゲンイオンとGaがイオン性の高い共有結合をしているものである。このような構造が形成されることで希土類イオンの発光特性に変化が生じたものと考えられる。

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学部生

3) 宮崎大学理こと

4) 電気電子工学科准教授



Ha:ハロゲンイオン

Re:希土類イオン

図1 サブユニット構造モデル.

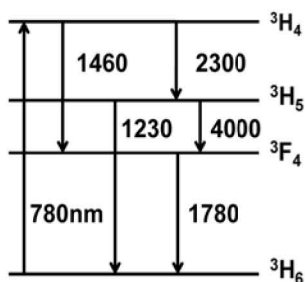


図2 Tm^{3+} の 780 nm 励起後の緩和機構.

図2に希土類イオンの準位と発光バンドの関係を示す。ハロゲンの添加効果を母材ガラスの主成分で比較すると、S系カルコゲナイドガラスによる研究⁵⁾ではCsBrを添加することで1460 nm帯(${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$)発光のライフタイムは 0.23 ± 0.02 msec から 1.22 ± 0.10 msec への増加が報告されている。以前我々が研究を行ったSe系カルコゲナイドガラスではCsBrを添加することで、 0.18 ± 0.02 msec から 0.40 ± 0.01 msec の増加にとどまり、S系に比べると1460 nm帯でのライフタイムの増加は少ないものとなった。しかし、1780 nm帯(${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$)では 0.51 ± 0.15 msec から 2.32 ± 0.01 msec に4倍以上の増加を示した。このようにSe系とS系のガラスで、同じハロゲン添加でも希土類の発光特性が異なってくるのが最近わかってきている⁵⁻⁷⁾。

これらをふまえて、本研究では、ツリウムをドーブしたSe系ガラスに様々なハロゲン化物を添加し、添加するアルカリハライドの種類や量によってライフタイムを中心に発光特性がどう変化するかを調査することを目的とした。

2. 実験

サンプルは、 $((GeSe_2)_{0.775}(Ga_2Se_3)_{0.225})_{100-x}Tm_x$ ($x:0.3 \sim 1$ at%)を母材ガラスとしてアルカリハライドとして、CsCl, CsBr, CsI, RbI, RbBrを0~15 mol%添加した。試料は真空封入した直径10mmのシリカガラス管の中で原料を1000°Cで24時間熔融することで作製した。シリカガラスとの反応を防ぐため、アセトンを用いてカーボンコートを行った。Tmは硫化物として添加したためSが1.5 x at%程度含まれる。以後SはSeの量に含めて表記した。作製したガラスは、厚さ0.5 mm以下になるように両面を鏡面研磨して、各光学測定に用いた。

X線回折測定によりガラスもしくは結晶の判断を、透過率測定でガラスの不均一性に起因する分相による散乱の有無を、EDX組成分析によってアルカリハライド化合物の組成比を、そして780nmレーザーを励起光源として用いて1230 nm帯、1460 nm帯、1780 nm帯のPL及び発光ライフタイムを観測した。それぞれに用いた測定法及び条件は以前の論文⁵⁾を参考にさせていただきたい。

3. 実験結果・考察

3.1 アルカリハライド添加効果

アルカリハライドの種類による添加効果の違いを評価するために、希土類は0.3 at%と一定とした $(GeSe_2)_{0.775}(Ga_2Se_3)_{0.225}$ を母材ガラスとしアルカリハライド(CsCl, CsBr, CsI, RbBr, RbI)を5 mol%添加した。表1にアルカリハライド添加ガラスのそれぞれの測定結果をまとめて示す。まず、EDXの欄の数値はハロゲンat%での組成の測定値を1桁に丸めたものを示している。アルカリハロゲン化合物によってガラスへ取り込まれる量はかなり異なった。XRD結果では全てのサンプルでガラスが得られた。透過率の欄の数値は900 nm以上での透過率を示し、不透明と記したサンプルは透過を示さなかったことを示している。不透明なガラスは分相などを起こして不均一になっていることが考えられる。(3.2.2節で詳細を述べる)

ハロゲン元素が同じで、アルカリ金属の異なるRbBrとCsBrはRbBrの方が、均一でガラス形成能が良いという結果を示した。これはRbのイオン半径は1.47 Åで、Csのイオン半径である1.67 ÅよりもSeの共有結合半径である1.16 Åに近いために生じた可能性があるが、今後の検討を要する。

図3にPLスペクトルのアルカリハライド(CsBr)添加効果の代表例を示す。1780 nm帯が途中で途切れているのは、用いた測定装置の限界であったためである。図3より無添加ガラスと比較すると1230 nm帯の発光強度が減少する代わりに1460 nm帯の発光強度が増加しスペクトル形状が変化していることが分かる。表1のPLスペクトルの欄で不変と記したサンプルはアルカリハライドを添加しても図3のような強度比及びスペクトル形状の変化が見られなかったことを示している。このようなPL強度及びスペクトル形状の変化は図1のような配位状態をとることによりTmの周りの電子状態が大きく変化したことが原因で起こったと考えられるが正確なことはまだ分かっていない。まとめると、均一なガラスを形成したのはCsI添加とRbBr添加で、RbBr添加ではPLスペクトルの変化があったが、CsI添加では変化がなかったことが分かる。

表1. 添加物と各物性の関係。

評価法	EDX ハロゲン	XRD	透過率	PL スペクトル
アルカリハロゲン				
無添加	—	ガラス	52%	基準
RbBr	7%	ガラス	72%	異なる
RbI	3%	ガラス	不透明	不変
CsCl	3%	ガラス	不透明	異なる
CsBr	未測定	ガラス	不透明	異なる
CsI	2%	ガラス	84%	不変

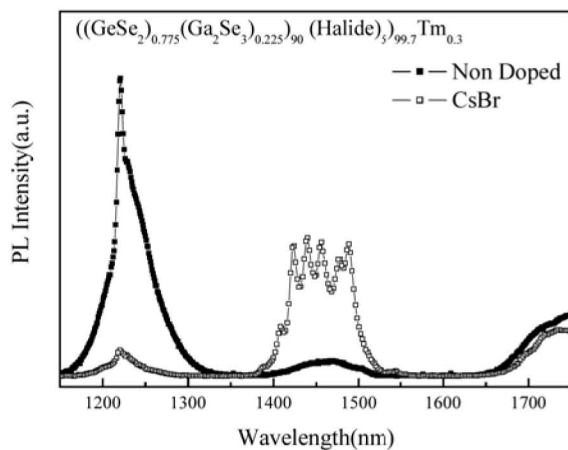


図3 PL スペクトルのCsBr添加効果例。

図4にライフタイムのアルカリハライド依存性を示す。仕込み量は5 mol%と一定であるが、表1よりEDX組成分析結果は異なる値であることに注意していただきたい。図4より、それぞれのアルカリハライド化合物を添加することで1780 nm帯のライフタイムは増加し、1460 nm帯と1230 nm帯のライフタイムは変化しない傾向にあることが分かった。アルカリハライドを添加することによる1780 nm帯のライフタイムへの添加効果は、このようにハロゲン元素一般に見られることが明らかとなった。また、1780 nm帯のライフタイムを比較すると、イオン半径が2.20 ÅであるIよりもイオン半径が1.81 ÅのClの方がライフタイムの増加は大きい傾向が見られた。硫黄を主成分とするガラスではCsBrを添加することで1780 nmと1460 nm帯のライフタイムが増加することが報告されている⁵⁾ため、1780 nm帯のみのライフタイムの増加はセレン系特有の現象であると言える。

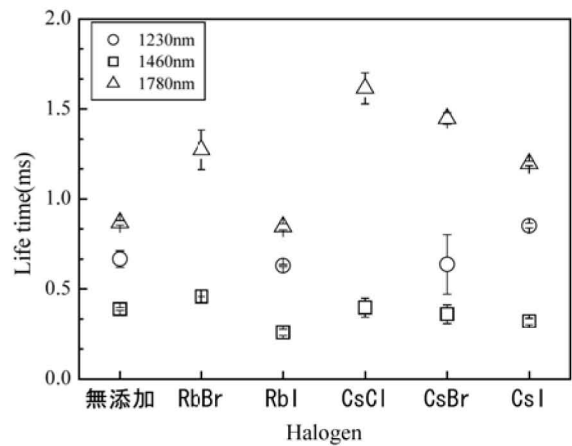


図4 ライフタイムの添加物依存性。

3.2 CsI, RbBr 添加量依存性

CsI, RbBr添加で均一なガラスが得られたので、 $(\text{GeSe}_2)_{0.775}(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{0.225}$ を母体ガラスとし、それぞれの添加量を0~15 mol%変化させ、添加量依存性を調査した。CsIではTmを1 at%、RbBrではTmを0.3 at%に固定してガラスを作製し評価した。

3.2.1 EDX 測定結果

図5にCsI添加ガラスのEDX測定結果を、図6にRbBr添加ガラスのEDX測定結果を示す。図中の実線はそれぞれの仕込み量を示している。図5よりCsI添加ガラスではCs, Iはともに仕込み量を下回る結果

を示し、現在の作成条件ではガラスのネットワーク構造に入りやすく添加量が%オーダーで制御が困難であることが分かった。RbBr では Br が仕込み量を上回り、Rb が仕込み量を下回る結果となったが、ある程度仕込み量に応じてガラスへ添加することが可能であった。以降は CsI と RbBr の添加量は実際に測定された値を、1桁に丸めて表記する。

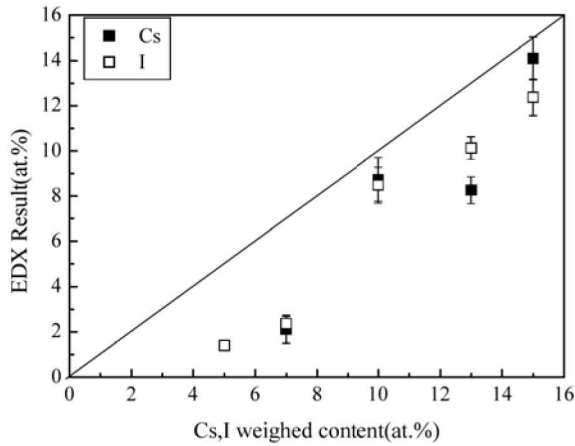


図 5. CsI 添加ガラスの組成分析結果.

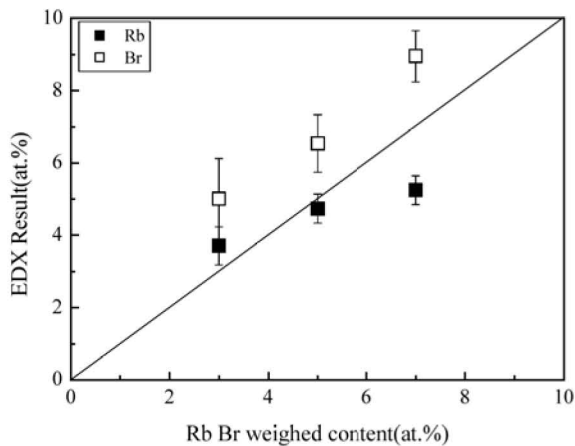


図 6. RbBr 添加ガラスの組成分析結果.

3.2.2 X線回折測定結果

図7にCsI添加ガラスのX線回折測定結果を示す。CsI添加ガラスは2 mol%までブロードなピークを示しガラスが得られた。しかし添加量が増えるに従って添加物であるCsIの結晶のピークが増大した。CsIの結晶が析出したガラスはもろくて多少の衝撃で破壊されてしまう特性を示し研磨が不可能であった。RbBr添加ガラスは5 mol%までは非晶質であった。Heoらが作製したS系カルコゲナイドガラスではCsBrが10 mol%添加可能であるのに対して、現在の

我々の作成条件ではCsIの2 mol%とRbBrの5 mol%がガラス化の限界濃度でありSe系の方がガラス化範囲は狭いことが分かった。

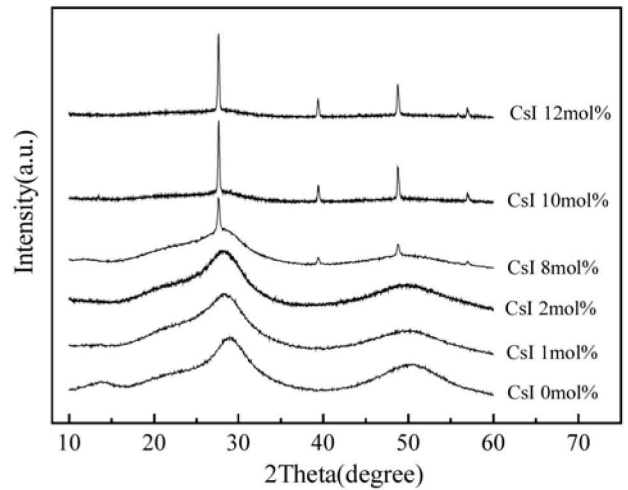


図 7. CsI 添加ガラスの XRD 結果.

3.2.3 透過率測定結果

図8、図9にCsI添加ガラスとRbBr添加ガラスの透過率測定結果を示す。どちらのガラスでも Tm^{3+} 特有の四つの吸収帯(図2参照)、1700 nm 帯($^3H_6 \rightarrow ^3F_4$)、1200 nm 帯($^3H_6 \rightarrow ^3H_5$)、790 nm 帯($^3H_6 \rightarrow ^3H_4$)、690 nm 帯($^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$)が確認できる。CsI添加ガラスではスペクトルは全て急峻な立ち上がりを示したのに対してRbBr添加ガラスではRbBr 5 mol%で緩やかな立ち上りを示した。このようにスペクトルが急峻な立ち上りを示したものを透明と呼ぶ。不透明なサンプルは、ガラス構造中の微結晶、又は分相によるミー散乱の影響と思われる。透明なサンプルは均一なガラスであると言える。

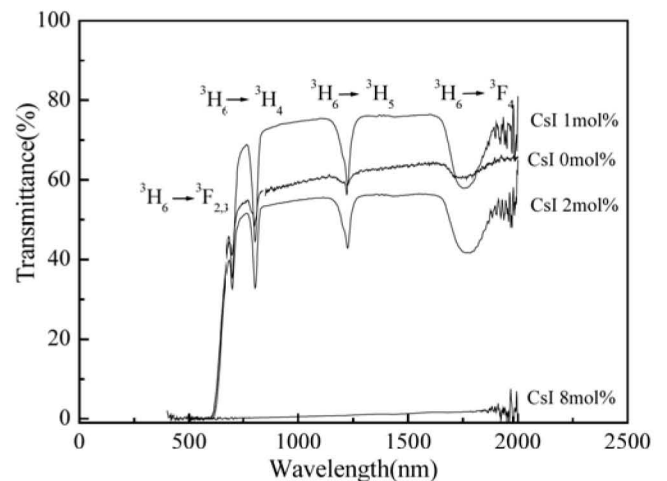


図 8. CsI 添加ガラスの透過率.

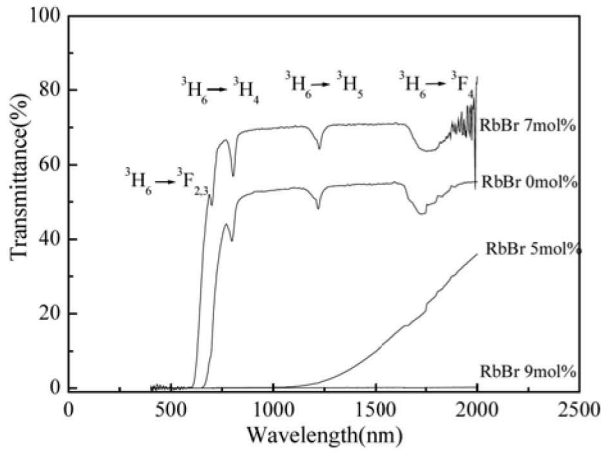


図 9. RbBr 添加ガラスの透過率.

3.2.4 PL スペクトルの変化

図 10 に RbBr 添加ガラスを 780 nm の光で励起した PL スペクトル測定結果を示す。これより RbBr の添加量が増えるに従って 1460 nm 帯の PL スペクトル形状は変化し、9 mol% 添加で頂上付近が二つのピークに分かれた。このように 1460 nm 帯のスペクトル形状は添加物に依存する傾向があり、CsCl や CsBr 添加ガラスでは図 3 のようにいくつものピークに分かれる傾向があった。全ての添加物で仕込み量が 5 mol% 前後を超えるとスペクトル形状が変化しなくなる傾向が見られた。これは Tm イオン近傍のハロゲンイオンの配位状態の影響を受けていると思われる。また、CsI 添加ガラスでは CsI 2 mol% で 1460 nm 帯の発光強度が最大になったがその後 PL 強度は減少した。表 1 では無添加に対して、PL スペクトルの変化が見られなかったが CsI の添加量を増やすことで各発光帯間の強度比の変化が見られた。

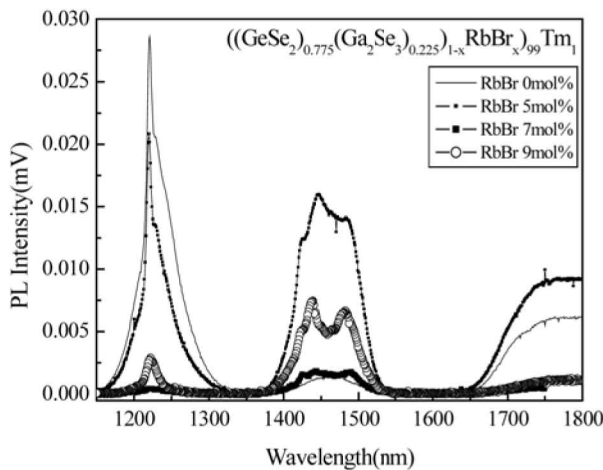


図 10. RbBr 添加ガラスの PL スペクトル.

これは図 5 の EDX 結果より、CsI がガラス構造中に取り込まれにくいために、仕込み量に対する添加効果が鈍いためだと考えられる。

3.2.5 ライフタイム測定結果

図 11、図 12 に CsI、RbBr 添加ガラスのライフタイム測定結果を示す。両図より CsI と RbBr の添加量を増やすことで 1780 nm 帯と 1230 nm 帯のライフタイムは約 2 倍強に増加したが 1230 nm 帯は添加量を増やすと強度が急激に弱くなったので以後議論しない。1460 nm 帯のライフタイムは変化が見られなかった。これは以前研究を行った CsBr 添加ガラスの結果と一致した⁵⁾。この傾向は、アルカリハライド化合物の種類異なる CsI、RbBr の添加でも図 1 のような [GaSe_{3/2}Halogen]:Tm³⁺サブユニット構造が形成され、局所的フォノンエネルギーが増加し、ライフタイムが増大したためと考えられる。一連の研究より Se 系ガラスでのアルカリハロゲン添加効果は、程度は異なるが一般的に生じることが明らかになった。どのハロゲンが最もライフタイムの増加に効果があるのかは、ガラス形成能の違いや Tm 添加量との関連も複雑で現時点ではまだはっきりとはわからない。

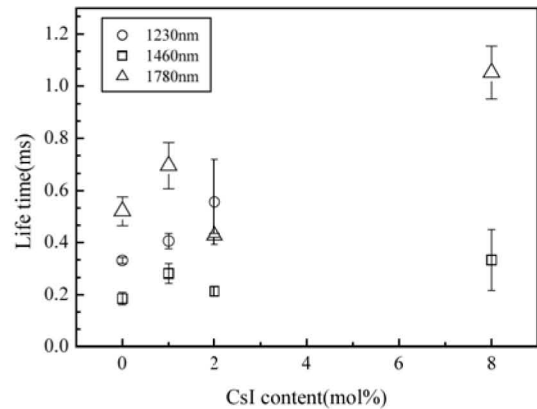


図 11. CsI 添加ガラスのライフタイム.

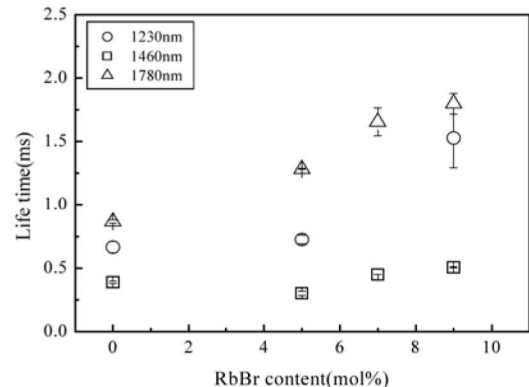


図 12. RbBr 添加ガラスのライフタイム.

4. まとめ

5種類のアルカリハライド化合物を、TmをドーブしたGe-Ga-Seガラスに添加し添加物依存性を調査した。均一なガラスを形成する能力やアルカリハロゲン化合物の溶解度といったガラスの構造に関する特性と、PLスペクトル形状の変化は添加物によって異なる結果であったが、1780 nm 発光帯のライフタイムは全ての添加物で2倍強の増加があり、添加効果が普遍的に見られた。

RbBrとCsIを添加したガラス以外は透明でなかったため、この二つについて添加量依存性を調査した。CsIの測定結果は仕込み量に対して低い値を示したことからガラス構造上に取り込まれにくい性質を持つことが明らかになった。また、ハロゲン元素が同じでもRbBrはCsBrよりも均一なガラスを形成しやすく、ガラス形成能が高いという結果を示した。これはRbのイオン半径がCsのイオン半径よりもSeの共有結合半径に近いために生じた可能性がある。

5. 参考文献

- 1) K.Maeda, T.Sakai, K.Sakai, T.Ikari, M.Munzar, D.Tonchev, S.O.Kasap, G.Lucovsky "Effect of Ga on structure of Ge-Se-Ga glasses from thermal analysis, Raman and XPS measurements" Journal of materials Science: Materials in Electronics 18 (2007) 367-370.
- 2) Hiromichi Takebe, Kenji Morinaga, "Compositional and Optical Properties of Rare-Earth Ion Doped Chalcogenide Glasses" セラミックス 36(2001) No.2 84-87.
- 3) Yong Beom Shin, Jong Heo, Hyoun Soo Kim "Modification of the local phonon modes and electron-phonon coupling strengths in Dy³⁺-doped sulfide glasses for efficient 1.3 μm amplification" Chemical Physics Letters 317 2000.637-641.
- 4) Jong Heo "Rare-earth doped chalcogenide glasses for fiber-optic amplifiers" Journal of Non-Crystalline Solids 326&327(2003) 410-415.
- 5) Kohei Kadono, Kohei Fukumi, Hiroyuki Kageyama, Jong Heo, Jay Hyok Song, Yong Gyu Choi "Emission properties and local structure of Tm³⁺ in Ge-Ga-S-Br glass" Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 1676-1680.
- 6) Kazuisao Tsuruda, Yutaka Eguchi, Takahiko Imai, Tetsuo Ikari, Kouji Maeda "Effect of Alkali Halides on the Emission Properties in Tm-Doped Chalcogenide Glasses" 宮崎大学工学部紀要 37,191-196、2008.8.30.
- 7) Kouji Maeda, Kazuisao Tsuruda, Takahiko Imai, Tetsuo Ikari "Effect of Alkali Halides on the Emission Properties in Tm-Doped Chalcogenide Glasses" Physica Status Solidi-C, in press.