

平成22年5月31日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19560358

研究課題名（和文）Er:Ti 共ドーピングニオブ酸リチウム導波路型グリーンレーザの作製と評価

研究課題名（英文）Preparation and Characterization of Er:Ti co-doped LiNbO₃ wave guide laser

研究代表者

高橋 誠 (TAKAHASHI MAKOTO)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：10236317

研究成果の概要（和文）：

ゾルゲル法により作製した希土類 (Er,Eu) : Ti 共ドーピング LiNbO₃ 厚膜を用いて光導波路型レーザ作製において重要となる、(1)各種欠陥および発光特性と希土類濃度との関係、(2)各種光導波路作製方法について検討を行った。膜中の Ti(IV)イオンと希土類(III)イオンのモル濃度比が、3 : 1 および 3 : 2 の場合、希土類イオンからの発光強度が著しく増幅される現象を見出した。また、ゾルゲル法で作製した膜をフェムト秒レーザで加工することによって、容易にチャンネル型光導波路が作製できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We have studied the relationship among the photoluminescence properties, defect concentration and the film composition about rare earth element (Er³⁺, Eu³⁺):Ti⁴⁺ co-doped stoichiometric LiNbO₃ thick films prepared by sol-gel method. The photoluminescence intensities due to Eu³⁺ ion (⁵D₀ → ⁷F₂) became larger than those of Eu³⁺ only doped stoichiometric LiNbO₃ films and especially when the films had the composition of the mole ratio [Ti⁴⁺]:[Eu³⁺] = 3: 1 and 3: 2, luminescence intensities were enhanced. Rare earth element: Ti co-doped LiNbO₃ thick films are easily made into the channel type wave guide with the femtosecond laser processing machine.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子デバイス・電子機器

キーワード：ニオブ酸リチウム、強誘電体、ゾルゲル法、希土類、光導波路、レーザ

1. 研究開始当初の背景

21世紀になってから、インターネットの急激な普及により、企業・家庭・個人が利用する情報量は飛躍的に増加している。この情報量の増加に対応するため、従来の電話線を利用した ADSL から光ファイバーを用いた光通信が各家庭にも普及してきている。従来の石英光ファイバーを用いて家庭内での光配線網を構築する場合、石英光ファイバーの機械的特性から小さな曲率で配線することは出来ないため、より柔軟なプラスチック光ファイバーの利用が検討されている。さらに、ここ数年前より、地球温暖化問題の原因である二酸化炭素の削減に関連して、自動車の燃費向上対策として自動車重量の軽減が盛んに検討されている。現在使用されている自動車には多数のセンサーが利用されており、これらセンサーからの信号は金属ケーブルによって制御盤へ送られ車の状態を常にモニターしている。この自動車で使用されている金属ケーブルの総重量は車の総重量の数%程度ではあるが、その重量軽減のためプラスチック光ファイバーへの転換が盛んに検討されている。プラスチック光ファイバーで使用する光源の波長としては、光伝播損失の最も少ない 560nm 光（グリーン）が有望視され、この波長で発振するレーザの開発が盛んに行われている。

我々は、これまで 1.53 μm 光通信用光増幅器の作製を目的に、ゾルゲル法を用いて Er:Ti 共ドーピング LiNbO₃ 薄膜を作製し、その作製条件と膜の生成物・組成および光物性との関係を総合的に研究してきた。この研究の中で、Er と Ti の特異的な比率において、Er イオンからの 560nm 発光が著しく増幅される現象を見出し報告した。従って、本申請研

究では“Er : Ti 共ドーピング LiNbO₃ を利用した車内 LAN 用グリーンレーザの開発”を大目的とし、申請期間中、下記研究目的のもと研究を進めた。

2. 研究の目的

研究申請当時の研究目的は

- (1) 最適 Er および Ti 添加濃度の検討と 560 nm 光異常発光メカニズムの解明
- (2) 光ポンプ Ti:Er 共ドーピング LN グリーンレーザ作製条件の検討と試作である。

3. 研究の方法

希土類 : Ti 共ドーピング LiNbO₃ 厚膜は、ゾルゲル法によって z-cut LiNbO₃ ウエハー上にディップコーティング法によって成膜した。本研究で用いた手法は、従来法とは下記の2点で大きく異なっている。従来のゾルゲル法で作製した金属複合水酸化物を（1）分離精製することによって、反応系内に残存する不純物や未反応物を除去したものを再溶解したゾル溶液を使用する、（2）ポリビニルアルコール（PVA）を保護コロイドとして上記(1)ゾル溶液に添加することによって、金属複合水酸化物コロイドの粒子径の安定化を図る。この様なゾル溶液を用いることによって、従来のゾルゲル法のエピタキシャル成長速度（成膜 1 回当たりの膜厚）0.5nm の 20 倍以上の成膜速度 10nm 以上とすることが出来る。

膜生成物および組成は、XRD、ICP 発光分析によって同定した。膜の光学特性等は、エリブソメータによる屈折率、PL 法による希土類イオンからの発光、ラマン分光による結合状態の計測などを行った。

光導波路の作製には、①スクリーン印刷法（300 メッシュシルクスクリーン）、②インクジェット法、③フェムト秒レーザ加工の 3 種

類の手法を用いて行った。なお、インクジェット法およびフェムト秒レーザー加工は、マイクロジェット社およびブラザー工業に試作依頼した。

4. 研究成果

本研究は、ゾルゲル法による各種希土類 (Er, Eu など)・チタン共ドープニオブ酸リチウム光導波路型レーザーの作製を目指した。

(1) 最適 Er および Ti 添加濃度の検討と 560 nm 光異常発光メカニズムの解明

この現象は、高効率な発振特性を持つレーザーを作製する上で非常に重要なものと考えられ、レーザー発振特性に大きな影響を与える Nb vacancy 濃度、アンサイト Nb 濃度などと希土類・Ti 濃度との関係について下記の検討を行った。

①Er:Ti 共ドープ LiNbO₃ で観測された異常発光は、希土類:Ti 共ドープ LiNbO₃ 共通の現象なのか?

Er イオンの代わりに Eu イオン (赤色発光中心としてよく利用される希土類イオン) を用いて研究を行った。

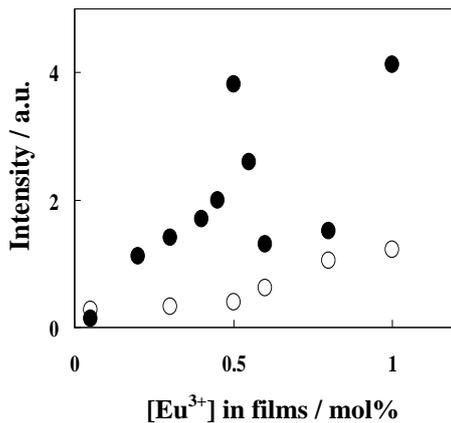


図1 PL発光強度のEu濃度依存性

○ : Eu:LN ● : Ti:Eu:LN

種々濃度の Eu イオンを含む 1.5mol%Ti : Eu 共ドープ LiNbO₃ 薄膜を作製し、XRD、屈折率、ラマン分光測定などを行い、これらの測定結果と PL 発光強度と Eu イオン濃度の関係などを詳細に測定した。その結果、Ti イオン濃度と希土類イオン濃度がある特定の比率になった場合、希土類イオンからの発光強度が著しく増加することが認められた。(図1参照) 図1は、Ti イオン濃度 1.5mol%一定で、Eu イオン濃度を 0~1.2mol%まで種々変化させたときに観測される 614nm での PL 発光強度 (⁵D₀ → ⁷F₂) の Eu イオン濃度依存性である。

この結果から、Eu イオン濃度 0.5mol%および 1.0mol%付近で PL 強度が著しく増加していることが分かる。すなわち、Ti(IV)と Eu(III)とのモル濃度比が 3 : 1 および 3 : 2 のとき Eu イオンからの発光強度が特異的に増加していることが分かる。図2は、594nm 発光強度 (⁵D₀ → ⁷F₁) と 614nm 発光強度の

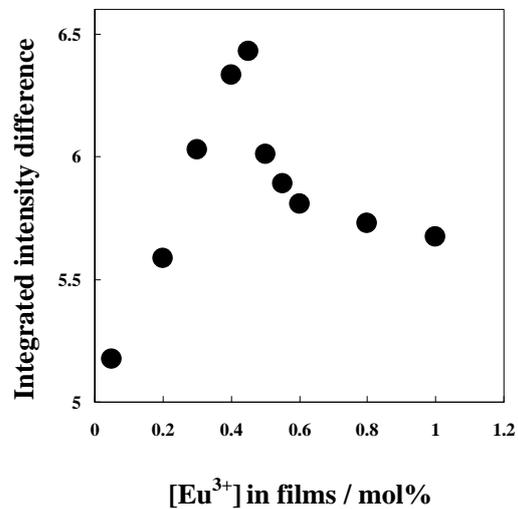


図2 発光面積強度比のEu濃度依存性

面積強度比の Eu イオン濃度依存性である。一般に、この発光強度比が大きな値をとるに従って Eu イオン周りの配位子の対称性が増

加すると報告されている。従って、この図2の結果から、Ti 1.5mol%共ドープした膜中のEu イオン周りの配位子の対称性はEu 濃度0.5mol%まではEu イオン濃度の増加に対応して配位子（酸素原子）の対象性が増加することが分かる。また、Eu 濃度0.5mol%以上では強度比は、Eu 濃度の増加に対応して徐々に減少することが分かる。このような現象は、Eu ドープ LiNbO₃では観測されず、面積強度比はEu 濃度の増加に対応して直線的に減少した。これらの実験結果を元に、Eu:Ti 共ドープ LiNbO₃中のNb vacancy 濃度などのEu イオン濃度依存性を数値計算した。その結果、Ti(IV)とEu(III)とのモル濃度比が3:1および3:2のとき電子トラップとして働くアンチサイトNbの濃度がゼロとなり、希土類からの発光強度が著しく増加することを、また、Nb vacancy 濃度は希土類濃度には依存せずほぼ一定の値をとることを明らかにした。

なお、なぜErを用いずEuイオンを用いたのかの理由は、Erイオンをドープした膜ではラマンピークに分裂が認められ、そのスペクトル解析（ピーク分離等）が難しく、各種振動ピークのTiおよびEu濃度依存性に大きなバラツキを生じたため、ピーク分裂の起らないEuを用いて研究を進めた。

(2) シングルモード光導波路作製技術の確立

ゾルゲル法を用いて作製したLiNbO₃厚膜を用いたシングルモード光導波路作製技術の確立を図るため、光導波路の作製方法として①スクリーン印刷法、②インクジェット法、③フェムト秒レーザ加工の3種類の手法を用いて研究を行った。その結果、スクリーン印刷法およびインクジェット法では使用するゾル溶液の粘性が低いため幅広で壁面が波打つ試料しか作製できない。また、粘性を増加させるため、ゾル溶液中の前駆濃度およ

び増粘材(PVAを使用)濃度の増加を検討した。前駆体濃度を0.1Mから0.3Mへ増加させても塗布液の広がりや抑制できず、幅8μm以下の光導波路は作製できなかった。なお、前駆体濃度を0.5M以上にするとゾル溶液の粘性が急激に増加し、それに伴いゾル溶液の劣化が急速に進み、再現性のある成膜が困難となった。一方、増粘材としてのPVA濃度を0.5Mまで増加させると、粘度はPVA濃度に比例して増加したが、PVA濃度0.5M以上では成膜した膜に多数の空孔が発生するようになり光導波路特性が急激に劣化した。③のフェムト秒レーザ法では、縦(膜厚)1.2μm、導波路幅10μm、長さ20mmの導波路を作製し、図3に示すような端面からの出射光を観測した。図3の写真から分かるように、1光導波路から光スポット5個が観測され、本手法によりシングルモード光導波路を作製できる可能性が高いことが明らかとなった。今後、光導波路の計算・設計に基づきフェムト秒レーザによりシングルモード光導波路を作製し希土類:Ti共ドープLiNbO₃光導波路型レーザの実用化を目指す。

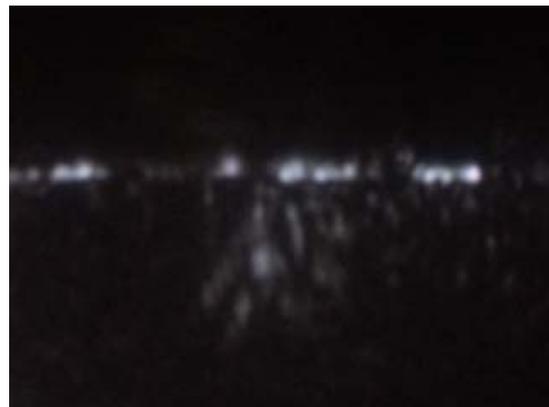


図3 フェムト秒レーザにより作製した光導波路の端面からの出射光写真

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

① M. S. Kayastha, M. Takahashi, K. Wakita, 他 2 名, Ultrahigh-Purity Undoped GaAs Epitaxial Layers Prepared by Liquid Phase Epitaxy, Japan J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 48, 2009, pp.121102-1-5

② M. Takahashi, K. Wakita, 他 6 名, Preparation and Characterization of Eu : Ti co-doped LiNbO₃ Films Prepared by the Sol-Gel Method J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 106, 2009, pp.044102-1-7

③ M. Takahashi, K. Wakita, 他 9 名, Preparation and Characterization of a Large Scale YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconductor Prepared by Plastic Forming without a High - Pressure --Molding: Effect of Polyvinyl Alcohol (PVA) Addition on the Superconducting Properties J. Am. Ceram. Soc., 査読有, Vol. 92, 2009, pp.578-584

④ T. Nishio, M. Takahashi, K. Wakita, 他 5 名, Preparation and Characterization of Electro deposited In-Doped CdTe Semiconductor Films, Electrical Engineering in Japan, 査読有, Vol. 164, 2008, pp. 12-18

⑤ M. Takahashi, K. Wakita, 他 7 名, Preparation and characterization of Eu-doped LiNbO₃ films prepared by the sol-gel method, J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 103, 2008, pp.034101-1-6

⑥ M. Takahashi, K. Wakita, 他 8 名、 Characterization of a Large-Scale Nondoped YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconductor Prepared by Plastic Forming Without High-Pressure Molding, J. Am. Ceram. Soc., 査読有, Vol. 90, 2007, pp.2032-2038

[学会発表] (計 16 件)

① 松浪育生、超高純度 GaAs エピを用いた低電圧駆動空間変調器、第 70 回秋季応用物理学会、11a-P8-13、2009 年 9 月 11 日 富山大学

② 石川弘幸、スラリー法による酸化物超伝導大型バルク材の作製と物性評価、第 70 回秋季応用物理学会、8a-S-9、2009 年 9 月 9 日、富山大学

③ 松浪育生、超高純度 LPE 成長 GaAs の作製、第 56 回春季応用物理学会、2a-G-III-12、2009 年 4 月 2 日 筑波大学 (茨城県)

④ 石川弘幸、スラリー法による酸化物超伝導大型バルク材の作製と物性評価(X)、第 56 回春季応用物理学会、1p-ZB-I-17、2009 年 4 月 1 日、筑波大学 (茨城県)

⑤ M. Kayastha、超高純度 GaAs エピにおける吸収電流の電圧依存性、第 56 回春季応用物理学会、31a-A-III-9、2009 年 3 月 31 日 筑波大学 (茨城県)

⑥ 伊興田一貴、ゾルゲル法による Eu:TiLiNbO₃ 薄膜の物性評価、第 56 回春季応用物理学会、31p-B-III-7、2009 年 3 月 31 日 筑波大学 (茨城県)

⑦ 澤田憲吾、スラリー法による酸化物超伝導大型バルク材の作製と物性評価(IIIX)、第 56 回春季応用物理学会、1p-ZB17、2009 年 4 月 1 日 筑波大学 (茨城県)

⑧ 高橋誠、Eu:Ti 共ドーピング LiNbO₃ 薄膜のフォトルミネセンス特性の Eu 濃度依存性、2008 年度 中部・関西誘電体セミナー、2008 年 12 月 20 日 関西学院大学理工学部 (兵庫県)

⑨ 石川幸弘、スラリー法による酸化物超伝導大型バルク材の作製と物性評価(IX)、第 69 回秋季応用物理学会、5p-G3、2008 年 9 月 4 日 中部大学 (愛知県)

⑩ 伊興田一貴、ゾルゲル法による Eu:TiLiNbO₃ 薄膜の作製と物性評価、第 69 回秋季応用物理学会、4p-ZN1、2008 年 9 月 4 日 中部大学 (愛知県)

⑪ 竹田智哉、新規スラリー法による PZT 厚膜の作製と物性評価、第 68 回秋季応用物理学会、6a-ZV4、2007 年 9 月 6 日 北海道工

業大学

⑫和田慎平、電着法による In ドープ n-CdTe 薄膜の作製とその物性評価、第 68 回秋季応用物理学会、5a-E2、2007 年 9 月 5 日 北海道工業大学

⑬澤田憲吾、新規スラリー法による酸化物超電導大型バルク材の作製と物性評価(VIII)、第 68 回秋季応用物理学会、4a-ZF4、2007 年 9 月 4 日 北海道工業大学

⑭竹田智哉、新規スラリー法による PZT 厚膜の作製と物性評価、第 24 回強誘電体応用会議、pp.97-98、2007 年 5 月 25 日 コープイン京都

⑮梶谷尚史、ゾルゲル法による Eu:Ti:LiNbO₃ 薄膜の作製と物性評価、第 24 回強誘電体応用会議、pp.55-56、2007 年 5 月 24 日 コープイン京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 誠 (TAKAHASHI MAKOTO)
中部大学・工学部・教授
研究者番号：10236317

(2) 研究分担者

脇田 紘一 (WAKITA KOICHI)
中部大学・工学部・教授
研究者番号：20301640

(3) 連携研究者

無し