

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620184

研究課題名(和文)異常原子価3d遷移金属を発光中心とする広帯域光増幅器用結晶化ガラス材料の開発

研究課題名(英文)Development of glass ceramic materials containing 3d transition metal ions with anomalous valence for super broadband optical amplifiers

研究代表者

田部 勢津久(Tanabe, Setsuhisa)

京都大学・人間・環境学研究科(研究院)・教授

研究者番号：20222119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外波長域に広帯域発光を示す光増幅器用3d遷移金属イオン含有透明結晶化ガラスの開発を目指した。Cr<sup>4+</sup>イオンを安定に固溶し得る結晶化ガラスを作製，熱処理前後の基礎物性評価を行った。Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>，Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>，Li<sub>2</sub>ZnSiO<sub>4</sub>結晶はd<sup>2</sup>電子配置=4価の状態に安定に固溶する。作製した試料の発光スペクトル，蛍光寿命，量子収率を評価した所，結晶化後はCr<sup>4+</sup>に基づく1.1～1.5μmの波長領域に広帯域発光を示した。Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>試料のみ，Cr<sup>3+</sup>イオンに基づく，0.9μm付近の発光を示した。他の2試料に比べ，Li<sub>2</sub>ZnSiO<sub>4</sub>析出結晶化ガラス試料は長い蛍光寿命と高い量子効率を示した。

研究成果の概要(英文)：Transparent glass ceramics doped with 3d transition metal ions were developed for super broadband optical amplifier. In order to achieve broad luminescence in telecommunication wavelength, glass ceramics precipitated with nanocrystals containing Cr<sup>4+</sup> ions, anomalous valence were fabricated. From XRD, various glass ceramics containing either Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> or Li<sub>2</sub>ZnSiO<sub>4</sub> were developed in which tetravalent Cr with d<sup>2</sup> configuration are stabilized at tetrahedral sites.

研究分野：無機材料科学

キーワード：遷移金属 蛍光 結晶化ガラス 光通信 光増幅器 異常原子価

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属イオンの 3d 電子軌道は、錯体や結晶中において配位子場作用を受けると、その構造や化学結合の性質に応じた軌道分裂を示す。チタン( $Ti^{3+}$ )、マンガン( $Mn^{2+}$ )など不完全充填電子を有するため、その電子配置の違いに応じたエネルギー準位間での電子遷移に伴う、光の吸収や発光を示す。サファイアやルビーは  $Ti^{3+}$  や  $Cr^{3+}$  を発光中心とする代表的なレーザー材料であるが、その発振波長は可視から近赤外(波長 $\sim 1\mu m$ 以下)であるため、光通信用途には向かないのが現状である。

異常原子価である  $Cr(IV)$  は特定の酸化物結晶中で安定化され、光通信波長である  $1.2\mu m$  から  $1.6\mu m$  の広帯域で発光を示すことが知られている。これまで、通信波長における光ファイバ増幅器はエルビウム( $Er$ )などの希土類イオンの 4f 電子遷移を用いたものが主流であるが、波長帯域は  $1550nm$  を中心としたものなど、幅  $50nm$  程度に過ぎず、単独で広帯域通信を可能とする増幅器の実現は、4f 電子遷移を利用する限り、不可能である。3d 電子軌道は、配位子場との相互作用が強く、電子フォノン結合強度も強いいため、ガラス中で必ずしも効率は高くないが、非常に広帯域な発光を得るのに適した電子遷移である。しかし、多くの固体中で  $Cr^{4+}$  を生成するのは困難で、これまでのところガーネットなどの限られた酸化物結晶組成中であつ精密な制御をした材料でしか通信帯域発光は観測されていない。一方、これらの結晶は高効率波長可変レーザー材料である。

そこで本研究ではファイバ化が可能なガラスホスト中で 4 価の  $Cr$  イオンを固溶する結晶を析出させた酸化物材料の創製とその透明化の達成、広帯域発光の実現を目的とする。まず、特定組成の酸化物析出可能なガラスの作製を行い、結晶化後の異常原子価  $Cr^{4+}$  生成条件、析出結晶の粒径、屈折率差と光透過性の関係、局所構造と光物性の関係を蛍光スペクトルや寿命などの測定により行い、広帯域発光実現のための材料開発を目指す。解

析結果を出発組成設計にフィードバックすることにより組成、析出結晶の最適化、価数制御条件の最適化を行い、光増幅可能な透明結晶化ガラスを開発する。

爆発的増大を見せている近年の通信トラフィックに対応するためには、利得帯域幅  $100nm$  を越える広帯域波長多重通信光増幅器の開発が強く求められている。そのため、ファイバ化可能な  $Cr^{4+}$  含有ガラス組成の開発は、酸化物における遷移金属の異常原子価生成機構の解明という基礎的見地からも、また 3d 電子遷移を利用した超広帯域波長多重通信光ファイバ増幅器の設計の観点からも興味深い。

## 2. 研究の目的

超広帯域波長多重光ファイバ通信実現のための、近赤外域広帯域発光を示す増幅器用 3d 遷移金属イオン含有透明結晶化ガラスの開発を目指す。そのため、

- ・通常安定な 3 価や 6 価でなくクロム( $IV$ )イオンを安定化できる酸化物結晶の作製と評価。
  - ・同結晶を析出できる結晶化ガラス組成の探索と結晶析出のための熱処理条件最適化。
  - ・析出結晶の粒径、ガラスマトリックスとの屈折率差と光透過率の関係解明。
  - ・結晶中およびマトリックス中に存在するクロムイオンの価数状態と光物性の調査
  - ・光吸収スペクトルと蛍光スペクトル測定により  $Cr$  の価数、配位子場の調査。
  - ・ $Cr^{4+}$  含有試料に対し、積分球による発光量子収率の測定。
- を行う。

## 3. 研究の方法

$Cr^{4+}$  イオンを安定に固溶する結晶の作製と基礎光物性評価を行った。 $Zn_2SiO_4$ 、 $Mg_2SiO_4$  フォルステライトや  $Li_2ZnSiO_4$  結晶はそれぞれ  $SiO_4$  や  $ZnO_4$  の四面体サイトを有するため、 $Cr$  は  $d^2$  電子配置 = 4 価の状態 で安定に固溶する。各種金属酸化物原料を所定比に混合

したバッチをラバープレスによりロッド状に静水圧プレスし、電気炉で焼結し、原料棒とした。イメージ炉でフローティングゾーン（浮遊帯）法により単結晶を作製した。作製した結晶の発光スペクトル、蛍光寿命、量子収率を現有の光物性評価装置、積分球等で評価した。

次に上記の結晶の内、高い発光効率を示した結晶の析出を目的として、Cr 含有ガラスの作製、目的結晶の析出、Cr の価数の評価と価数制御条件、基礎光物性を調査した。まず  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  を原料として用い、ターゲット結晶の初相組成領域近傍でかつ適度な熱的安定性が期待される組成のガラスを溶融法で作製した。得られたガラスは何種類かの温度で熱処理し、析出結晶とその粒径を XRD により確認した。各試料はダイヤモンドカッターで切削加工研磨、光物性測定に供した。ドーブした Cr の光吸収と蛍光特性の組成・熱処理条件(結晶化度)による変化から、Cr の価数割合、組成や作製条件の関係を調べた。

#### 4. 研究成果

4 種類のガラスを作製し、それぞれを 1500 ~ 1600 で熱処理を行ったところ、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ , または  $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$  結晶を単相で含む結晶化ガラス(XRD 省略)を得た。それぞれの母ガラス(結晶化前)、結晶化後の写真を Fig.1 に示す。



Fig.1 : 左から  $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , または  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  結晶を析出した結晶化ガラス(2 段目)。1 段目真上はそれぞれの母ガラス。

母ガラスは、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンの存在を示唆する緑色を呈するモノが多いが、結晶化後の色は大きく変わった  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  析出試料が最も青く、4 価の存在割合が高いと思われる。また  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  析出試料は茶色であり、これは 3 価 4 価の共存による電荷移動吸収のためである。

Fig.2 に結晶化ガラス試料の 800nm 励起蛍光スペクトルを示す。1100 ~ 1400nm 付近にピークを有する幅広いスペクトルが得られた。これらは四面体サイトの  $\text{Cr}^{4+}$  イオンの  ${}^3\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{A}_2$  遷移に基づくモノである。 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  フォルステライト結晶析出試料のみ、950nm 付近にピークを有する 2 つめの発光帯が観測された。これは  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  遷移によるもので、フォルステライト結晶中の Mg 八面体サイトで 3 価が安定化されたことによると思われる。3 価イオンの共存は光吸収スペクトル(省略)からも裏付けられる。

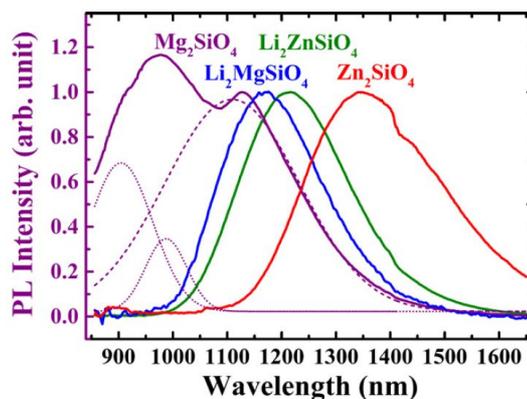


Fig.2 : 結晶化ガラス試料の発光スペクトル

Fig.3 に 800nm 励起時の蛍光減衰曲線を示す。 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  析出 GC においては蛍光寿命が短く、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$  析出 GC において最も長い蛍光寿命が得られた。後者においては結晶場強度が強いために、発光始準位  ${}^3\text{T}_2$  に  ${}^1\text{E}$  準位が混成するようになり、スピン許容遷移から禁制遷移が混じる様になったためである。また  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  では最も結晶場強度が弱く、発光波長も長波長であった。 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

系では結晶場強度は弱くないものの、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンの共存により、エネルギー移動による消光があるため蛍光寿命が短いものと思われる。

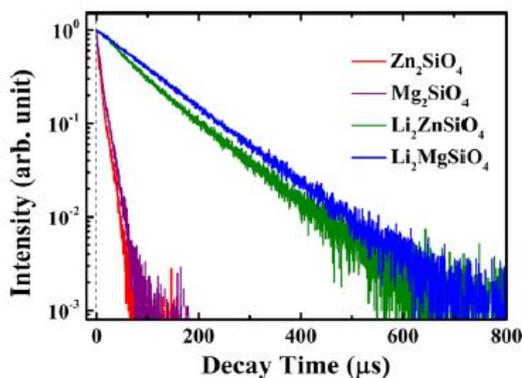


Fig.3：試料の近赤外蛍光減衰曲線。

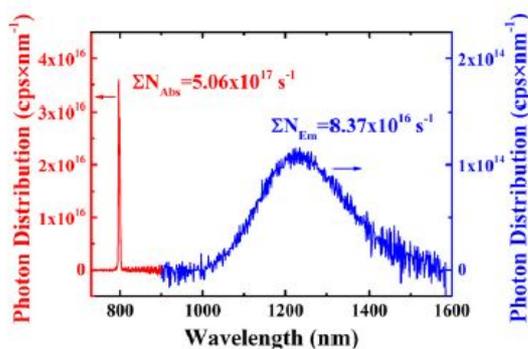


Fig.4：積分球測定全光束フォトン数分布スペクトル。

最後に積分球により測定した量子収率であるが、 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 系 GC 以外は 2%前後の低い値であった。 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 系のフォトン分布全光束スペクトルを Fig.4 に示す。同試料の量子収率が 4 種の中で最も高く、17%であった。希土類添加ガラス( $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ )に比べると低い値であるが、広帯域発光を示す遷移金属含有ガラス材料としては極めて高い値であり、今後の進展とファイバデバイス化により波長分割多重 WDM 通信システムへの応用展開が期待される。

##### 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 9 件)

Y. Zhuang, J. Ueda, S. Tanabe, "Multi-color persistent luminescence in transparent glass ceramics containing spinel nano-crystals with  $\text{Mn}^{2+}$  ions", *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014) 191904(4p). 査読有 DOI: 10.1063/1.4901749

Y. Zhuang, S. Tanabe, J. Qiu, "Wavelength tailorability of broadband near-infrared luminescence in  $\text{Cr}^{4+}$ -activated transparent glass-ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 97[11], (2014) 3519-3523. 査読有 DOI: 10.1111/jace.13128

Y. Katayama, J. Ueda, S. Tanabe, "Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  doping on persistent luminescence of  $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$  phosphor", *Opt. Mater. Express* 4, (2014) 613-623. 査読有 Doi:10.1364/OME.4.000613

Y. Zhuang, J. Ueda, S. Tanabe, P. Dorenbos, "Band-gap variation and a self-redox effect induced by compositional deviation in  $\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_{3+x}:\text{Cr}$  persistent phosphors", *J. Mater. Chem. C* 2[28], (2014) 5502-5509. 査読有 Doi:10.1039/C4TC00369A

Y. Zhuang, Y. Katayama, J. Ueda, S. Tanabe, "A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors", *Opt. Mater.* 36, (2014) 1907-1912. 査読有 Doi:10.1016/j.optmat.2014.05.035

Y. Zhuang, J. Ueda, S. Tanabe, "Enhancement of Red Persistent Luminescence in Cr-Doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Phosphors by  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Codoping", *Appl. Phys. Express* 6, (2013) 052602(4pages). 査読有 Doi:10.7567/APEX.6.052602

Y. Zhuang, S. Tanabe, "Conversion of Valence State and Coordination State of Fe in Transparent Glass-Ceramics Containing  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  Nanocrystals", *J. Am. Ceram. Soc.* 96, (2013) 2864-2869. 査読有 Doi:10.1111/jace.12398

Y. Zhuang, J. Ueda, S. Tanabe, "Tunable trap depth in  $\text{Zn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Cr}$ ,  $\text{Bi}$  red persistent phosphors: considerations of high-temperature persistent luminescence and photostimulated persistent luminescence", *J. Mater. Chem. C* 1[47], (2013) 7849-7855. 査読有 Doi:10.1039/C3TC31462F

J. Ueda, S. Tanabe, "Active glass ceramics containing functional crystals for photonics", *J. Austral. Ceram. Soc.* 49[1], (2013) 26-29. 査読有

〔学会発表〕(計 12 件)

庄逸熙、田部勢津久、"Mn 添加結晶化ガラスの作製と発光波長変化", The 25<sup>th</sup> Meeting on Glasses for Photonics 「日本科学未来館(東京)」(2015/1/30)

片山裕美子、小林大晃、田部勢津久、"LaAlO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>ペロブスカイト蛍光体の長残光特性", 第62回応用物理学会春季学術講演会「東海大湘南キャンパス(平塚)」(2015/3/12)

○家弓朋広、片山裕美子、上田純平、田部勢津久、「Mn-Ln(Ln=Eu,Yb)共添加Enstatite型酸化物赤色蛍光体の合成と光学特性」日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム「鹿児島大(鹿児島)」, (2014/9/12)

S. Tanabe, Y. Zhuang, N. Matsuzaki, "Red Persistent Luminescence in Chromium-doped Zinc Gallogermanate Glass Ceramics", *International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (ISNOG 2014)*, 「Jeju (Korea)」, (Aug. 25, 2014)

S. Tanabe, Y. Katayama, "Red persistent and photostimulable phosphors for bio-imaging", *International Materials Research Congress 2014 (IMRC2014)*, 「Cancun (Mexico)」, (Aug. 17-21, 2014) *Invited*

Y. Katayama, J. Ueda, S. Tanabe, "Enhanced red persistent luminescence in Mn-Bi codoped MgGeO<sub>3</sub> phosphor", *6th Int'l Conf. on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA 2014)* 「Leeds (UK)」, (July 27-31, 2014)

松崎乃里子、庄逸熙、上田純平、田部勢津久、「赤色長残光を示す Cr 添加透明結晶化ガラスの作製と光学特性評価」, 日本セラミックス協会 2014 年年会「慶應大日吉キャンパス(横浜)」(2014/3/18)

S. Tanabe, "Bandgap Engineering of Persistent and Photo-Stimulated Phosphors and their Photo-Electric Properties", *Phosphor Global Summit 2014*, 「San Diego (USA)」(Mar. 27, 2014) *Invited Lecture*

S. Tanabe, J. Ueda, T. Nakanishi, "Active glass ceramics for photonic applications", *Oxide-based Materials and Devices IV*, *SPIE OPTO, Photonics West 2013*, 「San Francisco (USA)」(Feb. 4, 2013). *Invited Lecture*

S. Tanabe, "Transparent glass ceramics showing long persistent luminescence", *10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass*

*Technology (PACRIM 10)*, The American Ceramic Society, 「San Diego, (USA)」(June 4, 2013) *Invited Lecture*

S. Tanabe, J. Ueda, "Photoconductivity and electronic structures of persistent phosphors", *2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Sympo. I: "Rare Earth Doped Advanced Materials for Photonic Applications"*, 「Kyotanabe, JPN」(Sept. 20, 2013) *Invited*

S. Tanabe, Y. Katayama, "Red persistent and photostimulable phosphors for bio-imaging", *The 2nd International Workshop on Persistent and Photostimulable Phosphors (IWPPP)*, 「Guangzhou, (PRC)」(Nov. 18, 2013) *Invited Plenary Talk*

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.talab.h.kyoto-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田部 勢津久 (TANABE, Setsuhsia)  
京都大学・大学院人間・環境学研究科・教授  
研究者番号：20222119

### (4) 研究協力者

庄 逸熙 (Zhuang, Yixi)  
京都大学・大学院人間・環境学研究科  
博士課程院生(現在 廈門大学・助教)