

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008

課題番号：20900122

研究課題名（和文） 希土類添加ガラスのパノスコピック配位子場制御による光増幅器材料の設計

研究課題名（英文） Design of Optical Amplifier Materials by Panoscopic Ligand Field Control of Rare-Earth Doped Glass

研究代表者

田部 勢津久 (TANABE SETSUHISA)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・教授

研究者番号：20222119

研究成果の概要：

光ファイバ増幅器材料としてのプラセオジウム(Pr)に着目し、透明結晶化ガラスの作製を行い、光通信 1.3 μm 光アンプ材料としての可能性について検討した。各種 Pr-Yb 共ドープオキシフルオライドガラスを熔融法により作製し、熱処理を行うことにより、フッ化物ナノ結晶単一相の析出と透明性保持に成功した。発光スペクトル測定から、結晶析出に伴い、1.3 μm 帯発光が得られること、その強度は SrF₂ 含有量が高い組成で高くなることを確認した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20 年度	3,400,000	0	3,400,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	0	3,400,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料物性

キーワード：光増幅器、光ファイバ通信、希土類、結晶化ガラス、ホタル石結晶、ナノ結晶、プラセオジウム、レーザー

1. 研究開始当初の背景

光通信におけるエルビウム(Er)ドープ光増幅器は、信号光強度を千〜一万倍に増幅することができるため、波長分割多重技術との融合により、今日の通信情報量の大容量化を可能とした、革新的なデバイスである。通常ガラス中のErイオンの増幅波長帯域は、1.53〜1.56 μm であり、更なる通信の広帯域化には、伝送用光ファイバの損失がある程度低い波長で動作する増幅器材料の開発が必要である。

例えば、1.65 μm 帯は通常のガラス中で高効率で発光を示す希土類ドープ材料は開発されていない。また1.3 μm 帯は非酸化物である、Prドープフッ化物ファイバが用いられているが、長期信頼性に劣る。化学的耐久性や機械的強度、ファイバ紡糸能に優れるシリケートガラスは、フォノンエネルギーが高く、無輻射損失により高い量子効率が実現できない。そこでパノスコピック配位子場制御による、希土類4f電子遷移発光の高効率化が、光増幅器材料の重要な設計指針となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、大容量光ファイバ通信において必要不可欠な、希土類ドープ光増幅器材料の開発である。

フッ化物ナノ結晶を析出させた透明結晶化ガラスは、フッ化物結晶相に希土類イオンが固溶すると低フォノンエネルギー環境により高い発光の量子効率を実現できるだけでなく、粒径が光の波長より小さいため散乱が抑制され透明であり、またマトリックスがシリケートであるため、両材料の長所を併せ持つ材料として期待されている。

この材料はアルカリ土類フッ化物ホタル石型構造が、希土類フッ化物と広い固溶領域を有する事実と低フォノンエネルギーによる高い量子効率の実現可能性に特長があり、例えば $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ 二成分系相図は実に30mol% YF_3 まで、ホタル石型構造を保った固溶体が安定である。昨年までの調査では、重希土類ドープ透明 CaF_2 ナノ結晶析出シリ

ケートガラスセラミックス材料はイオン半径の小さな重希土類には効果的であったが、大きなNd,Prに関しては CaF_2 結晶相に固溶しにくいという欠点があった。1.3 μm 活性元素であるPrイオンは半径の大きな軽希土であり、結晶析出に伴う発光効率の向上が見られなかった。

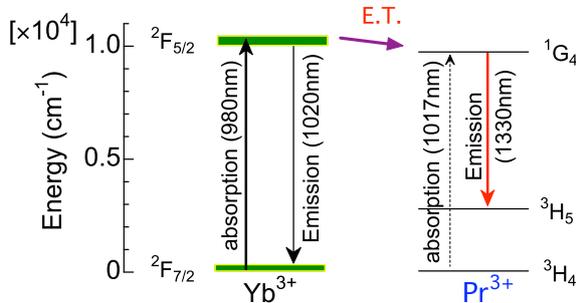
そこで、同じアルカリ土類でイオン半径の大きな SrF_2 系透明ナノ結晶化ガラス材料を作製し、希土類固溶率やナノ結晶構造の最適化と発光特性最適化、そのために精密光物性評価による構造物性相関の解明を目指す。アルミノシリケート+($\text{SrF}_2\text{-CaF}_2$ 固溶系)において組成探索を行い、フッ化物を35mol%以上含有する組成でガラス化、熱処理により透明ガラスセラミックスとし、さらに Pr^{3+} イオンで1.3 μm 蛍光の高効率化を目指した。

3. 研究の方法

H18,19年度に開発した SrF_2 系透明ナノ結晶化ガラス材料における希土類固溶率やナノ結晶構造の最適化と発光特性最適化、そのための精密光物性評価による構造物性相関の解明を目指す。この材料はアルカリ土類フッ化物ホタル石型構造が、希土類フッ化物と広い固溶領域を有する事実と低フォノンエネルギーによる高い量子効率の実現可能性のアイディアに基づくものである。1.3 μm 帯で活性である Pr^{3+} イオンは半径の大きな軽希土類であり、アルカリ土類でイオン半径の大きなSr系においてガラスを熔融法で作成する。熱分析でガラス転移温度、結晶化温度を調べ、熱処理を各種温度時間条件を変えて、XRDにより析出結晶の同定、格子定数の決定、ナノ粒子サイズの見積もりを行う。以上の方法で最適組成の探索を行い、フッ化物を35mol%以上含有する組成でガラス化、熱処理により透明ガラスセラミックスとし、 Pr^{3+} イオンで1.3 μm 蛍光の高効率化を目指す。

試料作成と熱分析、XRDによる構造評価、光物性評価、また量子収率評価も行った。

Pr³⁺イオンは励起準位の吸収断面積が小さく、励起光率が低い。そこで、EDFA 励起用 980nm レーザで吸収係数が大きく、下図のようなエネルギー移動を利用した増感を行うことを考え、Yb³⁺共ドープ試料の作成を行う。蛍光スペクトルや吸光スペクトルの測定と



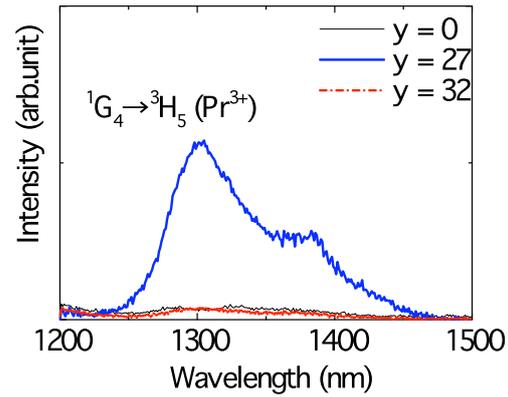
Pr³⁺とYb³⁺イオンのエネルギー準位と0.98μm 励起による1.3μm 蛍光増感機構

配位子場解析は、室温だけでなく、クライオスタットを使用して低温～室温までの発光スペクトルの温度依存性も測定し、局所フォノン環境などに関する情報を得る。また多フォノン緩和速度とその温度依存性を調べるために、蛍光寿命測定を行う。分光器の透過波長を発光ピーク波長に固定して行う。この場合はLD出力はパルス状に変調し、検出信号およびLD変調信号をオシロスコープ(現有)へ入力、変調信号をトリガー(時刻ゼロ)として検出信号の時間変化を積算することにより、高精度の蛍光減衰曲線を得る。得られた減衰曲線を指数関数で最小自乗フィット解析し、蛍光寿命を調べる。

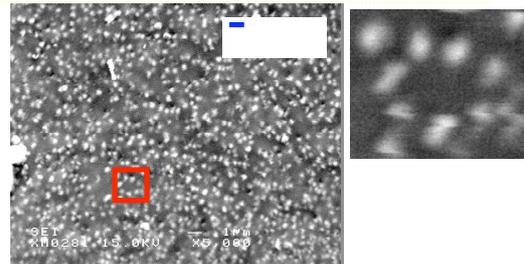
以上の実験を、希土類濃度を変えて系統的に行い、高効率1.3μm帯光増幅器材料のための化学組成と濃度を最適化し、開発を完成させる。

4. 研究成果

軽希土類でイオン半径の大きなPrイオンのホストとして、希土類イオンを高濃度で固溶することができ、フォノンエネルギーが低いため、高発光効率が期待できるフッ化物蛍石結晶に着目し、オキシフルオライドナノ結晶析出透明結晶化ガラスの作製を行った。SrF₂-CaF₂固溶体結晶を安定なシリケートガラス中に析出することにより、その配位子場を制御し、光通信用Oバンド(波長1.29~1.33μm)光アンプ材料としての応用可能性について検討した。まずアルカリ土類フッ化物とシリカ、アルミナを含む各種Pr-Yb共ドープオキシフルオライドガラスを熔融反応により作成し、各試料について熱処理を行うこと

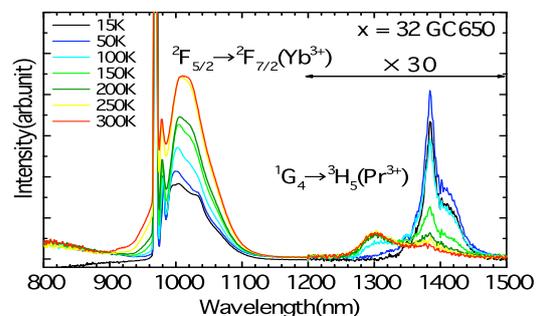


Pr³⁺イオンの1.3μm 蛍光スペクトル



結晶化試料の電子顕微鏡写真

により、フッ化物ナノ結晶単一相の析出と透明性保持に成功した。得られた各試料の常温における発光スペクトル測定から、結晶析出に伴い、1.3μm帯発光が得られること、その割合はSrF₂含有量が高い組成で高くなることを確認した。さらに低温での1.3μm帯発光スペクトルのStark分裂構造から、Sr/Ca割合に関わらず、いずれもフッ化物固溶体中に固溶したPr³⁺イオンによるものであることが確認された。Ybの1μm発光の蛍光寿命測定から、Yb→Prエネルギー移動効率とその温度依存性を調べたところ、イオン半径の小さな重希土類Ybは、結晶化後もシリケートガラス相にも多く存在していることを明らかにした。



Pr³⁺-Yb³⁺共ドープガラスの蛍光スペクトルの温度依存性

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 11 件)

① H.Hayashi, S.Tanabe, N.Sugimoto, "Quantitative analysis of optical power budget of bismuth oxide-based erbium-doped fiber", *J. Luminescence*. 128, (2008) 333-340.

② S. Fujita and S. Tanabe, "Structural evolution of Er^{3+} ions in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass ceramics", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 116, (2008) 1121-1125.

③ J. Ueda and S. Tanabe, "Surface plasmon excited fluorescence of Er^{3+} -doped Y_2O_3 thin film fabricated by pulsed laser deposition", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* Vol.1, (2009) 012005(4p).

④ S.Fujita, A.Sakamoto, S.Tanabe, "Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED", *J. Selected Topics Quant. Electron.* 14[5], (2008) 1387-91.

⑤ T.Nakanishi, S. Tanabe, "Preparation of $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$ glass ceramic phosphors and luminescence properties", *J. Light & Visual Environ.* 32[4], (2008) 93-96.

⑥ S. Nishiura and S. Tanabe, "Preparation and optical properties of Eu^{2+} and Sm^{3+} co-doped glass ceramic phosphors emitting white color by violet laser excitation", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116, (2008) 1096-1099.

⑦ S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto and M. Nakatsuka, "Preparation and optical properties of transparent Ce:YAG ceramics for high power white LED", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol.1, (2009) 012031(4p).

⑧ T.Nakanishi, S. Tanabe, "Quantitative analysis of Eu (II)/Eu (III) ratio in alkaline-earth silicate phosphors by ^{151}Eu Mossbauer spectroscopy", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, Vol.1, (2009) 012027(4p).

⑨ 中西 貴之, 田部 勢津久, "<研究最先端> 高出力・高演色性白色 LED のための希土類付活結晶化ガラス蛍光体の創製" ニューガラス 24[1], (2009) pp.44-51.

⑩ 田部 勢津久, "Ce:YAG 結晶化ガラスの開

発と発光特性", 「セラミックス」43[12], (2008) pp.49-53. (特集: 機能性結晶化ガラス)

⑪ 田部 勢津久, 「赤外ガラス材料」、光技術コンタクト, 46[4], (2008) 137-140.

[学会発表] (計 16 件)

① 中西貴之、田部勢津久、" ^{151}Eu Mossbauer 分光法を用いた Eu 付活 Ca_2SiO_4 蛍光体の価数評価", 応用物理学会連合講演会(3/31/2009, 筑波大学)

② 西浦聖太郎・田部勢津久・藤岡加奈、藤本靖、中塚正大、「高出力白色 LED 用透光性 Ce:YAG セラミックスの作製とその光物性の評価」日本セラミックス協会年会(3/16/2009, 東京理科大学野田キャンパス)

③ 浅岡由佳、田部勢津久、J.Qiu, 「光増幅器用ビスマスドープガラスの発光効率評価」日本セラミックス協会年会 (3/17/2009, 東京理科大学野田キャンパス)

④ 片山裕美子、田部勢津久、「 $\text{Pr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 共添加オキシフロライド透明結晶化ガラスにおける量子切断と $1\ \mu\text{m}$ 発光」日本セラミックス協会年会 (3/17/2009, 東京理科大学野田キャンパス)

⑤ 上田純平、田部勢津久、「 $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 共ドープ YAG の量子切断による可視-近赤外変換の可能性」日本セラミックス協会年会 (3/17/2009, 東京理科大学野田キャンパス)

⑥ J.Ueda, S.Tanabe, "Surface Plasmon Excited Fluorescence of Rare Earth Ion-Doped Oxide Thin Film Fabricated by Pulsed Laser Deposition", *IUMRS-ICA2008 Int'l Conf.* (12/10/2008, 名古屋国際会議場)

⑦ S.Nishiura, S.Tanabe, K.Fujioka, S.Fujimoto, "Preparation and Optical Properties of Transparent Ce:YAG Ceramics for High Power White LED", *IUMRS-ICA2008 Int'l Conf.* (12/11/2008, 名古屋国際会議場)

⑧ T.Nakanishi, S.Tanabe, "Quantitative Analyses of Eu(II)/Eu(III) ratio in Alkaline-Earth Silicate Phosphors by ^{151}Eu Mossbauer Spectroscopy", *IUMRS-ICA2008 Int'l Conf.*

(10/12/2008, 名古屋国際会議場)

⑨ 上田純平、田部勢津久、"PLDによるEr³⁺添加酸化物薄膜の作製と表面プラズモン励起発光特性"、第49回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、(11/27/2008, 東北大学青葉山キャンパス)

⑩ 西浦聖太郎、田部勢津久、"白色光源用M₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ (M=Sr,Ca)析出結晶化ガラスの作製と発光特性の評価"、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム(9/18/2008, 北九州国際会議場)

⑪ 中西貴之、田部勢津久、"β-Ca₂SiO₄, Ca₃Si₂O₇析出Eu²⁺付活結晶化ガラス蛍光体の創製とその発光特性"、2008年秋季応用物理学会第69回学術講演会、(9/3/2008, 中部大学)

⑫ S.Tanabe, T.Murakami, "Transparent Active Glass Ceramics Containing Fluorite Solid-Solutions for Lanthanide Applications", *Third International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications(ICOOPMA2008)*, (7/23/2008, アルバータ大学、カナダ) Invited

⑬ T.Nakanishi, S.Tanabe, "Preparation and Luminescent Properties of Eu²⁺-Activated Glass Ceramic Phosphor Precipitated with β-Ca₂SiO₄ and Ca₃Si₂O₇", *Third International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications(ICOOPMA2008)*, (7/23/2008, アルバータ大学、カナダ)

⑭ S.Tanabe, T.Nakanishi, S.Fujita, "Glass ceramic Phosphors; All inorganic solution for solid-state lighting", *Third International Conf. on Smart Materials Structures Systems (CIMTEC 2008)*, (6/10/2008, La Perla Ionica 会議場、イタリア) Invited

⑮ S.Tanabe, T.Nakanishi, "Silicate glass ceramic phosphors for solid-state lighting", *The American Ceramic Society, GOMD Meeting* (5/21/2008, マリオットホテル、アメリカ) Invited

⑯ S.Tanabe, J.Ueda, A.Ishida, "Surface-Plasmon enhanced infrared-to-visible upconversion in Er-doped transparent glass ceramics", *Int'l Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses*, (4/22/2008, Le Corum 会議場、フランス)

[図書] (計 1件)

① 田部 勢津久、「希土類の材料技術ハンドブック」第2章 発光材料、第13節 レーザ材料、1. YAG レーザ、2. ガラスレーザ、足立吟也編、エヌティーエス出版、(2008), pp.112-119

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

渡邊雅之 (WATANABE MASAYUKI)
京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教
研究者番号：20240525