

# アップコンバージョン利用基板埋め込み型

## ニオブ酸リチウム発光素子の開発

中部大学 高橋誠

中部大学 鈴木浩文

山寿セラミックス㈱

梶谷尚史

将来のプラスチック系光配線で必要となる赤外光⇄可視光変換素子(光変調器)を  $\text{Er}^{3+}$  イオンのアップコンバージョン発光 ( ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ ) を利用した基板埋め込み型ニオブ酸リチウム発光素子をゾルゲル法を用いて開発する。ゾルゲル法を用いて種々希土類濃度の  $\text{Ti}:(\text{Er}+\text{Yb})$  co-doped  $\text{LiNbO}_3$  薄膜を z-cut  $\text{LiNbO}_3$  基板上にエピタキシャル成長させた。作製した膜は 497nm および 550nm にそれぞれ  ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  遷移、および  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  遷移に対応した発光をしめし、本手法でアップコンバージョンを利用した光変調器の作製が可能であることが示唆された。

### 1. 序

インターネットやスマートフォンでの高精度の動画の配信・受信などによって、ネットワークシステムで処理する情報量が急激に増加している。この情報量の増加に対応して LSI の集積度およびサーバなどの情報処理システムで使用する LSI の個数を増加させて対応している。しかし、LSI 集積度の増加に伴い、配線幅の超微細化と素子内での総配線距離の増加は、配線の電気抵抗 (R) と電気容量 (C) の増加を伴い、その結果、伝送信号は配線距離の 2 乗に比例した RC 遅延の影響を大きく受けることになる。また、同様の事が情報処理システム内での LSI チップ間でも起こり、さらに集積度の増加に伴い、伝送信号はノイズの影響も大きく受ける。このような電気信号の RC 遅延による問題が顕著化し電気信号では対応できなくなるのは、データ伝送速度 1 Tbit/sec、信号周波数 50 GHz 以上と言われている。その解決策の一つとして、数年前より多く企業、大学、および公立の研究機関において、電気配線に代わる光配線に関する研究が盛んに行われ、その成果が多数発表されている。

本研究は、赤外光の 580 nm 光へ変換を、 $\text{Yb}^{3+}$  イオンから  $\text{Er}^{3+}$  イオンへエネルギー移動によるアップコンバージョン発光を利用した Si 基板埋め込み型  $\text{Ti}:\text{Er}:\text{Yb}$  共ドープ  $\text{LiNbO}_3$  (LN) 光導波路型発光素子の作製・開発に関するものである。本研究は、申請研究期間 (2 年間) で Si 基板に種々寸法 (縦: 0.2~約  $5\mu\text{m}$ 、幅: 5~ $50\mu\text{m}$ 、奥: 50~ $100\mu\text{m}$ ) の溝を超精密研削 (中部大学・機械工学科・鈴木研究室の協力・指導) で作製し、前駆体溶液組成・焼成条件などと作製した光導波路のアップコンバージョン特性、結晶性などとの関係を総合的に評価し、埋め込み型  $\text{Ti}:\text{Er}:\text{Yb}$  共ドープ  $\text{LiNbO}_3$  光導波路型発光素子の実現に必要な基礎技術の確立を目指したものである。昨年度はゾルゲル法で種々希土類濃度の  $\text{Ti}:(\text{Er}+\text{Yb})$  co-doped  $\text{LiNbO}_3$  前駆体を合成しその焼成バルク材と z-cut  $\text{LiNbO}_3$  基板上に成長させた薄膜の結晶性、膜組成、PL 発光特性などと成膜条件との関係を明らかにし、また、前駆体を用いて作製したバルク材がアップコンバージョン発光することを報告した。本年度は、申請研究の最終年度に当たり、 $\text{LiNbO}_3$  中に添加する  $\text{Er}^{3+}$  および  $\text{Yb}^{3+}$  イオン濃度とアップコンバージョン発光特性との関係を定量的に評価することを目的に研究を行った。

## 2. 実験

Fig. 1 は、成膜に用いた前駆体粉末および成膜に使用した前駆体溶液の作製手順である。Ti: (Er + Yb) 共ドープ LN 薄膜作製用の前駆体は  $\text{LiOC}_2\text{H}_5$  (純度 3N)、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  (純度 3N)、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (純度 3N)、 $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$  を無水エタノール中で 20 時間還流後、加水分解させて合成した。この反応で生成した Ti-Er-Yb-Li-Nb の金属複合水酸化物をろ過し、無水エタノールで洗浄し得られた水酸化物を 35°C で乾燥し前駆体粉末とした。なお、 $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$  および  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$  は、それぞれの酸化物と過塩素酸を加熱反応させて合成した。バルク体試料は合成・精製した前駆体粉末を錠剤成形機で加圧プレスし、その後酸素気流下 700°C で焼成して作製した。また、成膜に使用する前駆体溶液(ゾル溶液)はポリビニルアルコール (PVA) 濃度 0.10 mol/L (モノマー換算濃度) を含んだ 0.20 mol/L 前駆体溶液に 0.50 mol/L 酢酸を加えて pH=約 6.4 に調整した。成膜はディップコーティング法により親水処理を行った z-cut  $\text{LiNbO}_3$  (CLN) ウエハー (山寿セラミックス社製) 上に前駆体溶液を塗布し、80°C で 30 分間乾燥後、酸素ガス気流下 700°C 1 時間、赤外線イメージ炉で焼成した。各種特性評価に用いた試料の膜厚は  $0.90 \pm 0.10 \mu\text{m}$  とした。

膜生成物および結晶性の評価には、薄膜 X 線回折装置 (Rigaku Co. Ltd., Mini Flex) を、表面モフォロジーの評価には SEM/EDX (日本電子製 JSM-6510LA) 装置を、透過率の測定には紫外可視分光光度計 (榊島津製作所、UV-2500PC) を用いた。フォトルミネッセンス (PL) の測定には PL 測定装置 (西進商事(株)、PL 測定装置) (励起光源: He-Cd レーザー,  $\lambda = 325\text{nm}$ ) を用いて 10 K で行った。アップコンバージョンの観測は、暗室内で赤外線レーザー (SANCTITY LASER、MODEL SSL-LM-PS-03-1000、 $\lambda = 980\text{nm}$ 、出力: 500mW) を照射し、発光を写真撮影し行った。

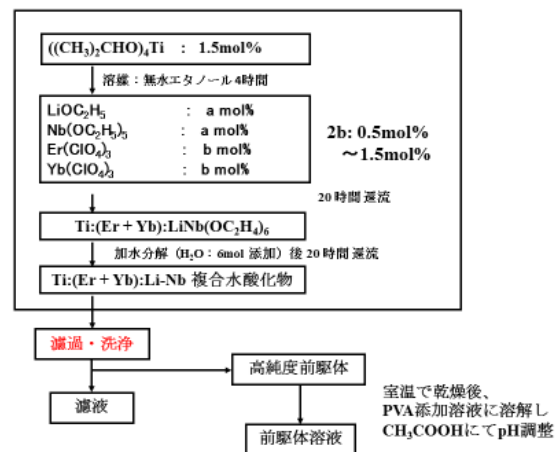


Fig.1 前駆体合成のフローチャート

## 3. 結果と考察

本研究は、赤外光の 580 nm 光へ変換を、 $\text{Yb}^{3+}$  イオンから  $\text{Er}^{3+}$  イオンへエネルギー移動によるアップコンバージョン発光を利用して行うことを目的としている。このアップコンバージョン発光では  $\text{Yb}^{3+}$  イオン濃度を  $\text{Er}^{3+}$  イオン濃度の数倍過剰にすることによって発光効率が増加することが報告されている。今回、膜中の  $\text{Er}^{3+}$  イオンと  $\text{Yb}^{3+}$  イオンのモル濃度比が 1:1 および 1:3 の試料を作製して評価した。

Fig. 2 は成膜に使用した (a) Z-cut CLN、(b) 1.5 mol% Ti : 0.25 mol% Er : 0.25 mol% Yb co-doped LN (Sample1)、および (c) 1.5 mol% Ti : 0.25 mol% Er : 0.75 mol% Yb co-doped LN (Sample2) の X 線回折パターンである。Sample1 (a) および Sample 2 (b) の結果より、作製した全ての膜で  $2\theta = 38.88^\circ$  に使用した z-cut CLN 基板と同じ LN の (006)

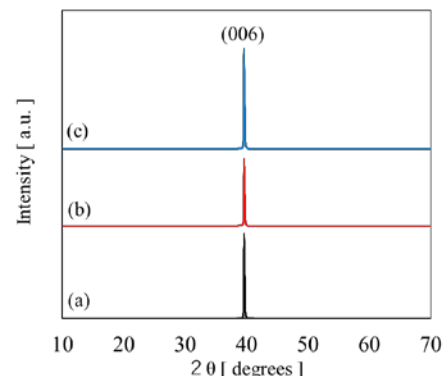


Fig. 2 XRD pattern of thin film (a) z-cut LN wafer (b) Ti = 1.5mol% Er = 0.25mol% Yb = 0.25mol% (sample1) (c) Ti = 1.5mol% Er = 0.25mol% Yb = 0.75mol% (sample2)

面に対応した回折線ピークのみが観測され、作製した膜が基板の結晶面方位に強く配向していることが分かる。

Fig. 3は、Sample 1およびSample 2の300～800 nmの波長範囲で測定した透過スペクトルである。この結果から、両サンプル共に約340 nmより短波長側でLN結晶による強い光吸収が観測され、LNの光学吸収端である310～315 nmより短波長側で透過率がゼロとなる事が分かる。また、両サンプル共に波長350 nm以上の長波長側で干渉パターンが観測される。この結果から、作製した2つの薄膜が基板とは異なる屈折率をもち、また、その膜厚が均一であることが分かる。さらに、両サンプルとも波長400 nmより長波長側での平均光透過率は70%以上であり、基板に用いたCLNとほぼ同じ透過率であった。

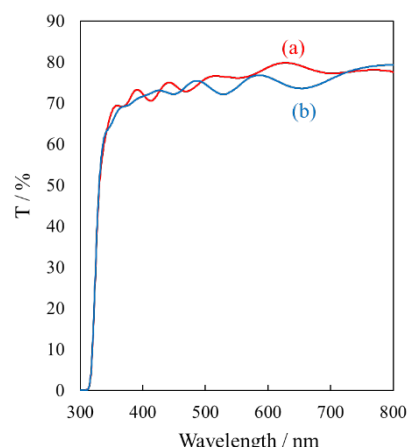


Fig. 3 Transmittance pattern of thin film (a) sample1 (b) sample2

Fig. 4はSample 1のSEM写真(測定倍率:×10000)である。この結果から、作製した膜表面には大きなクラックなどは観測されず、また、多結晶体によくみられる粒界は殆ど観測されていない。上記測定結果から、作製した薄膜は基板に対してエピタキシャル成長した平滑性の高い薄膜と考えられる。

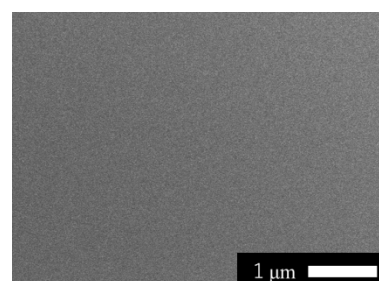


Fig. 4 SEM image of sample 1

Fig. 5は、Sample 1のPLスペクトルである。この結果から、波長550 nmと560 nmにEr<sup>3+</sup>イオンの(<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>)遷移と(<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>)遷移による発光が観測され、この前駆体中にはEr<sup>3+</sup>イオンが含まれていることが分かる。なお、Yb<sup>3+</sup>イオンは可視光領域に発光するエネルギー準位が無いいため、PLスペクトルからその存在を知ることはできない。

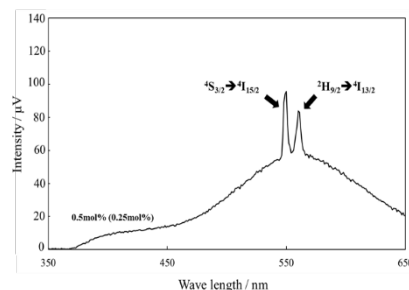


Fig.5 PL spectrum of Sample 1

Fig. 6は、Sample 1に暗室内で近赤外線レーザーを照射したときに観測される発光を写真撮影したものである。この発光はFig. 4のPL発光強度よりも非常に弱いため長時間露光して撮影したものである。この結果から、この試料が淡い青色発光していることが分かる。



Fig.6 Up conversion photograph of Sample 1

Fig. 7は(a)Sample 1および(b)Sample 2の波長400～1000nmでのアップコンバージョン発光スペクトルである。この結果から、両試料とも497nmと550nm近傍にそれぞれEr<sup>3+</sup>イオンの<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>遷移(I<sub>1</sub>)および<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>遷移(I<sub>2</sub>)に対応する発光が観測されている。

Table 1はアップコンバージョン発光強度および発光強度比と膜中Er<sup>3+</sup>イオン濃度とYb<sup>3+</sup>イオン濃度の比をまとめたものである。この結果から、膜中のYb<sup>3+</sup>イオン濃度をEr<sup>3+</sup>イオン濃度の3倍にして作製したSample 2では発光強度比(I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub>)が3割ほど増加していることが分かる。これは、Yb<sup>3+</sup>イオン濃度の増加により単位時間当たりのYb<sup>3+</sup>イオンから

Er<sup>3+</sup>イオンへのエネルギー移動量が増加し、その結果 Er<sup>3+</sup>イオン内で近赤外光によって <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 準位に励起された電子が <sup>4</sup>I<sub>19/2</sub> 準位へ遷移する確率が増加したためと考えられる。すなわち、Er<sup>3+</sup>イオンを用いたアップコンバージョン発光では発光効率を増加させるためには、Yb<sup>3+</sup>イオン濃度をさらに増加させる必要があることが分かった。なお、このアップコンバージョン発光は試料内でもその強度が変化し、また、再現性等についても大きなばらつきが認められ、今後更に成膜条件の最適化を行う必要があることが分かった。

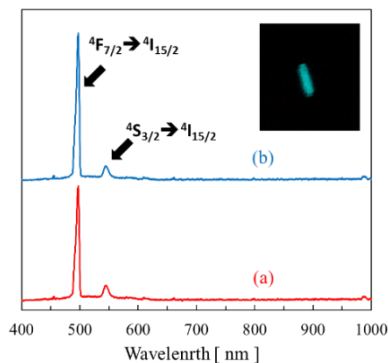


Fig. 7 Up conversion spectrum of thin films (a) sample 1, (b) sample 2

Table 1 希土類濃度比と発光強度および発光強度比

Sample	[Yb <sup>3+</sup> ] : [Er <sup>3+</sup> ] ([Er <sup>3+</sup> ]=0.25mol%)	Intensity		Ratio
		I <sub>1</sub> (497nm)	I <sub>2</sub> (550nm)	I <sub>1</sub> /I <sub>2</sub>
Sample 1	1 : 1	38167	5060	7.5
Sample 2	3 : 1	49130	4873	10.1
		I <sub>1</sub> : <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> 遷移		I <sub>2</sub> : <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> 遷移

#### 4. まとめ

これまでの研究結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) ゼルゲル法によって種々希土類濃度の LN 薄膜のエピタキシャル薄膜を作製できる。
- (2) 膜中の希土類濃度は前駆体合成時における希土類の仕込み濃度によって制御できる。
- (3) アップコンバージョン発光を微弱ではあるが肉眼で観測できる程度の結晶性の高い厚膜を作製できた。
- (4) スペクトル測定から 497nm と 550nm にそれぞれ Er<sup>3+</sup>イオンの <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 遷移および <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 遷移に基づくアップコンバージョン発光が観測された。

なお、今回の研究期間内でソルゲル法を用いてアップコンバージョン発光できる Ti : (Er+Yb) co-doped LN 薄膜を作製することができることを明らかにしたが、本手法を用いて本研究が目的とする波長変換素子を実用化させるためには焼成条件を含めた成膜条件の最適化を行う必要がある。

#### 参考文献

- 1) 山田浩治、賣野豊、中村隆宏、荒川泰彦、“電子回路システムの省電力化・高速化・小型化に向けたシリコン光配線集積回路”、NTT 技術ジャーナル、pp. 37-41 (2012. 12)
- 2) 相曾景一、田代至男、鈴木恒夫、八木健、“高出力光増幅用 Er, Yb 共添加ファイバの開発”、古川電工時報、第 107 号、pp. 35-39 (平成 13 年)
- 3) 松岡康信、足立光一郎、李英根、浮田茂也、小森和弘、井戸立身、“ポリマー光配線ボードを用いたチップ間高速光インターコネクションの検討”、第 26 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会、公演番号 9C-05、pp. 277-279 (平成 24 年 3 月)