

Ti: (Er+Yb) 共ドーブ LiNbO₃ 薄膜を利用した波長変換素子の開発

中部大学 高橋誠

中部大学 鈴木浩文 山寿セラミックス株式会社 永田嘉明

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 Yb³⁺イオンからのエネルギー移動を利用した Er³⁺イオンのアップコンバージョン発光(⁴I_{15/2}→⁴S_{3/2}→⁴F_{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作製することを目的に研究を行った。ゾルゲル法を用いて種々条件で Ti: (Er+Yb) co-doped LiNbO₃ 微粒子、および、その薄膜を z-cut LiNbO₃ 基板上にエピタキシャル成長させた。作製した微粒子および薄膜は 497nm および 550nm にそれぞれ ⁴F_{7/2}→⁴I_{15/2} 遷移、および ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 遷移に対応したフォトルミネッセンス発光およびアップコンバージョン発光を示した。特に、Ti: (Er+Yb) co-doped LiNbO₃ 微粒子を用いた測定から、微粒子内の歪が増加するにしたがって Er³⁺イオンからの PL 発光強度は減少するが、UC 発光強度は逆に増加することを明らかにした。

1. 序

近年、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。この情報量に増加に対応して 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。さらに、社会的に大きな注目を集めている AI (人工知能) を利用した自動車や航空機等の自動運転を行うためには、現在車や航空機に搭載されているセンサーよりもさらに多数の各種センサーを搭載する必要がある。従って、センサーと AI などの各種電子機器との接続線の数は今以上に増加し、金属電線で接続するとその重量は急激に増加することになる。この重量増加を抑制するために電線の太さを小さくするなどの対応策がとられているが、このような対策をとっても金属電線を用いる限り配線の R・C 値の増加による伝送信号の遅延、外来ノイズによる影響を避けることができない。これらの問題を解決する方法として各センサーなどからの信号をデジタル信号化し光ファイバー線で伝送することが自動車産業や航空機産業で検討されている。自動車や航空機などの限られた空間で使用する光ファイバーは石英系光ファイバーよりも軽量で屈曲耐久性が優れているアクリル系プラスチックファイバーが利用される。この

プラスチックファイバーの光伝播損失が最も小さい光の波長は 560nm 近傍にある。そのため 560nm 近傍の波長で発光する LED や LD の開発が盛んに行われている。その一つとして AlInGa_N や InGa_N などの窒化物半導体を利用した LED がある。しかし、窒化物半導体を利用して発信できる光の波長は 520nm であり、この波長での伝搬損失は 560nm に比べ数倍大きいものである。また、560nm 発光を Er³⁺イオンの $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 遷移を利用して行うことが検討されているが、この場合の発光は近赤外レーザーとして既に実用化されている AlGaAs 系半導体レーザーを用いて Yb³⁺イオンと Er³⁺イオンを励起し Yb³⁺イオンの励起電子が基底状態に戻るとき、そのエネルギーを Er³⁺イオンへ伝達し $^4I_{13/2}$ に励起されている電子をさらに高エネルギー状態である $^4I_{15/2}$ へ励起することによって 560nm 発光を行うものである。

本研究は、赤外光の 560 nm 光へ変換を、Yb³⁺イオンから Er³⁺イオンへエネルギー移動によるアップコンバージョン(UC)発光を利用した Si 基板埋め込み型 Ti : Er : Yb 共ドープ LiNbO₃(LN)光導波路型発光素子のゾルゲル法による作製・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 μm、幅:5~50 μm、奥:50~100 μm)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 Ti : Er : Yb 共ドープ LiNbO₃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 Ti:(Er+Yb)co-doped LiNbO₃ 前駆体を合成しその焼成バルク材と z-cut LiNbO₃ 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。しかし、肉眼で UC 発光を確認できる薄膜試料を作製するためには膜厚を 3 μm 以上にする必要があり、また、この試料を数日間デシケーター中で保存していると自然に破断してしまうという欠点が判明した。この厚膜試料の破断の原因として、Er イオンと Yb イオンとのイオン半径が 3%程度異なることによって、試料内部に非常に大きなひずみを内在しているためと考えられる。本年度は、申請研究の最終年度に当たるが、本研究で目的としている Ti:(Er+Yb)共ドープ LiNbO₃(LN)光導波路型発光素子をゾルゲル法で作製するためには再度、前駆体合成条件、焼成条件、および内部歪除去を目的とした熱処理条件と膜組成、結晶性、PL および UC 発光特性との相互関係を詳細に調べ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 薄膜作製の前駆体は LiOC₂H₅(純度 3N)、Nb(OC₂H₅)₅(純度 3N)、Ti(OC₂H₅)₄(純度 3N)、Er(ClO₄)₃、Yb(ClO₄)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、Er(ClO₄)₃ および Yb(ClO₄)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

リング法により親水処理を行った z-cut LiNbO₃(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°C1 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±0.10 μm とした。また、合成した前駆体を種々焼成条件で焼成した LN 微粒子を作製して各種測定を行った。

膜および微粒子の生成物および結晶性・内部ひずみの評価には、粉末 X 線回折装置を、表面モフォロジーの評価には SEM/EDX 装置を、透過率の測定には紫外可視分光光度計を用いた。フォトルミネッセンス(PL)の測定には PL 測定装置 (励起光源: He-Cd レーザー, λ=325nm) を用いて 15 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(λ=980nm, 出力: 500mW)を照射して測定した。

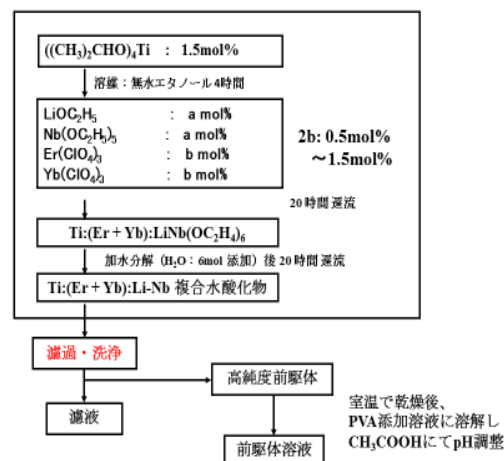


Fig. 1 前駆体合成のプロチャート

3. 結果と考察

ここでは種々希土類濃度で合成した前駆体を焼成して合成した LN 微粒子の組成、結晶性、および、PL・UC 発光特性との関係性を評価した。これまで我々は、化学量論比 LN (SLN)、Ti ドープ SLN、および Ti:Er 共ドープ SLN 薄膜の作製研究から、クラックフリーで基板の面方位に非常に強く配向した薄膜が焼成温度 700°C で作製できることを報告してきた。本研究においても最適焼成温度は 700°C であると考え研究を行ってきた。ここでは再度最適焼成温度について検討を行った。なお、ニオブ酸リチウム (LN) は温度 1000°C 前後よりリチウムイオンが Li₂O の形で外拡散し LN 内部に多数の点欠陥を生じることが報告されている。従って、Li イオンの外拡散による点欠陥生成を考慮しなくても良い温度 900°C を上限に焼成温度を検討した。

Fig. 2 は、仕込み濃度 1.5mol% Ti、0.75mol% Er および 0.75mol% Yb で合成した前駆体を種々温度で焼成して作製した微粒子粉末の X 線回折パターンである。この結果から、どの焼成温度においても SLN 結晶による回折線ピークが観測され、前駆体である金属複合水酸化物が 700°C 以上の温度で酸化物である LN に変化することが分かる。また、焼成温度の上昇に伴って回折線ピーク強度が増加し、その半値幅も小さくなることが分かる。なお、回折線ピーク強度は多少のバラツキはあるものの焼成温度 800°C 以上でほぼ一定値を示した。さらに、2θ=30° 付近に LiNb₃O₈ による弱い回折線ピークが観測された。この回折線ピークも LN の回折線ピークと同様の挙動を示した。

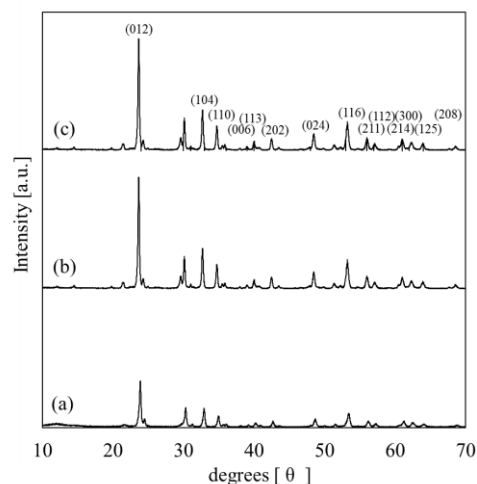


Fig.2 XRD patterns of Ti:(Er+Yb)LiNbO₃ powder sintered at various temperature
Sintering temperature: (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C
Sintering time: 24hr [Ti⁴⁺] = 1.5 mol%
[Er³⁺] = 0.75 mol% [Yb³⁺] = 0.75 mol%

Fig. 3は、Fig. 2で使用した試料約1gを錠剤成型機で加圧して作製した試料のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルである。この結果から分かるように、波長550nmと560nmにEr³⁺イオンの⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}および、⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}の遷移による発光が観測される。この遷移による発光強度は、焼成温度を700°Cから800°Cに上昇させるとその強度を2倍以上増加させる。しかし、焼成温度900°Cでは逆にその発光強度を二分の一以上減少させることが分かる。Fig. 3は、Fig. 2で使用した試料の室温下で測定したUCスペクトルである。この結果から、焼成温度が900°Cから700°Cへ下がるに従って⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}および、⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}の遷移によるUC発光強度が減少することが分かる。この発光挙動は、PL発光では観測されないものであった。また、どの試料においてもPL発光スペクトルでは観測されなかった波長520~540nm間の複数の発光ピークと波長560nmと575nmに2つの発光ピークが観測されている。波長520~540nm間の複数の発光ピークは、磁気双極子-磁気双極子相互作用による発光で試料の結晶性が非常に良い場合にしか観測されないものである。従って、このような発光が観測されていることから、作製した試料の結晶性は非常に良いことが分かる。また、560nmと575nmの2つ赤色発光ピークの強度が焼成温度の低下とともに増加していることからEr³⁺イオン周りの配位子として働く酸素原子の対称性が変化していることを示唆している。この結果から、強いUC発光を示す試料(微粒子試料)を作製するには焼成温度が900°Cが最適と考えられる。しかし、この温度で薄膜試料を作製すると膜にクラック等が入りやすくなり、薄膜作製には最適とは言えない。

Fig. 5は、種々焼成温度で作製した試料のWilliamson-Hallプロットである。これはX線回折ピーク位置とその半値幅の原因が、結晶子のサイズと結晶子内の歪にあると仮定して導かれたもので、式(1)で記述される。

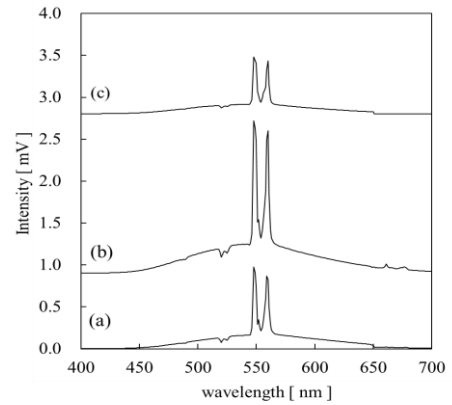


Fig.3 PL spectra of Ti:(Er+Yb)LiNbO₃ powder sintered at various temperature
 Sintering temperature : (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C
 Sintering time : 24hr [Ti⁴⁺] = 1.5 mol%
 [Er³⁺] = 0.75 mol% [Yb³⁺] = 0.75 mol%
 Laser : He-Cd laser (λ=325 nm, 200 mW) at 15 K

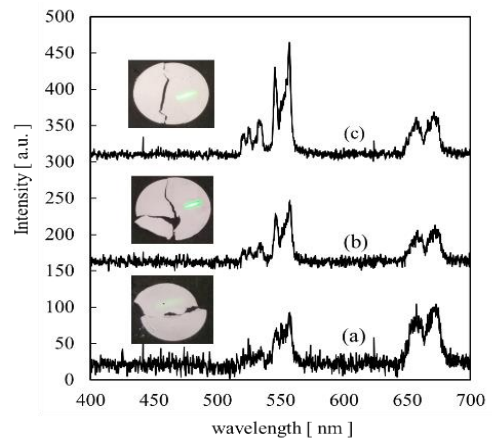


Fig.4 UC spectra of Ti:(Er+Yb)LiNbO₃ powder sintered at various temperature
 Sintering temperature : (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C
 Sintering time : 24hr [Ti⁴⁺] = 1.5 mol%
 [Er³⁺] = 0.75 mol% [Yb³⁺] = 0.75 mol%
 Laser : IR laser (λ=980 nm, 20 mW) at r. t.

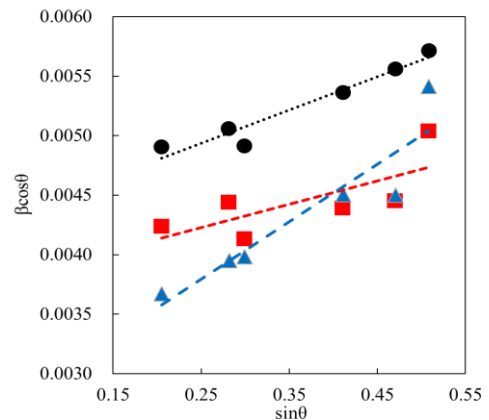


Fig.5 Williamson-Hall plots of Ti:(Er+Yb)LiNbO₃ powder sintered at various temperature
 Sintering temperature : (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C
 Sintering time : 24hr [Ti⁴⁺] = 1.5 mol%
 [Er³⁺] = 0.75 mol% [Yb³⁺] = 0.75 mol%

$$\beta_{\text{obs}} \cdot \cos \theta = (K \cdot \lambda) / L + C \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta \quad \dots \text{式(1)}$$

β_{obs} : 回折線ピークの半値幅, λ : X線の波長), θ : 回折線ピーク位置

L : 結晶子サイズ, K : 定数(一般に $K=0.9$ がよく使われる)

C : 定数 (Bragg の式から $C=4$), ε : 歪

式(1)の右辺第1項は結晶子の大きさを評価するとき使用されている Scherrer の式であり、第2項が歪に関するものである。

Fig. 5 の結果から、焼成温度 700°C および 800°C で焼成した試料の Williamson-Hall プロットの傾きは多少のバラツキはあるものの同程度の値を示している。しかし、焼成温度 900°C の試料の傾きは 700°C や 800°C のそれに比べ明らかに大きく結晶内に大きなひずみが導入されていることが分かる。

以上の結果から、大きな UC 発光強度を持つ

Ti:(Er+Yb)共ドープ LN 試料を作製するためには試料内部に大きな結晶歪が必要と考えられる。

この考えを検証するために、焼成温度 900°C で作製した試料に熱処理を行い粒子内の歪の除去を行い、歪の大きさと PL および UC 発光強度との関係を検討した。

歪除去を行う温度は金属の加工歪を行う場合の温度 $0.5T_m$ (融点, K 単位) より若干低い 450°C で熱処理時間として 24 時間から 72 時間行った。

Fig. 6 は、種々熱処理時間で処理した試料の PL 発光スペクトルである。

この結果から、熱処理時間の増加とともに、PL 発光強度が増加し処理時間 72 時間の試料の発光強度は熱処理時間 0 時間の発光強度の約 3 倍も増加していることが分かる。

Fig. 7 は熱処理時間と Er^{3+} イオンの $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 遷移による発光強度との関係を示したものである。

試料間でバラツキはあるものの、熱処理時間の増加に伴って Er^{3+} イオンの PL 発光強度が増加することが確認された。

Fig. 8 は Fig. 6 で使用した試料の UC スペクトルである。

この結果から、UC スペクトル強度は処理時間の増加とともに減少し、処理時間 72 時間の試料では殆ど UC 発光が観測されないことが分かる。

Fig. 9 は熱処理時間と $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 遷移による UC 発光強度との関係を示したものである。

この結果から、若干のばらつきがあるものの UC 発光強度が熱処理時間の増加とともに直線的に減少していくことが分かる。

Fig. 10 は、Fig. 6 および Fig. 8 で使用した試料の Williamson-Hall プロットである。

この結果から、処理時間が増加するにしたがって直線の傾き、すなわち、試料内部に存在する内部歪が処理時間の増加とともに減少することが分かる。

これらの結果から、大きな UC 発光強度を持つ試料を作製するためには試料内部に大きな歪を持つ試料を作製しなければならないことが判明した。

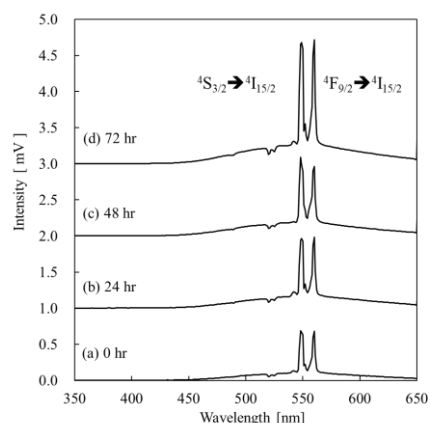


Fig. 6 PL spectrum of Ti:(Er+Yb)LiNbO₃ powder annealed at various times

Annealing Temp. : 450 °C
Annealing time : (a) 0 hr, (b) 24 hr, (c) 48 hr, (d) 72 hr
Laser : He-Cd laser ($\lambda=325\text{nm}$, 200mW) at 15 K

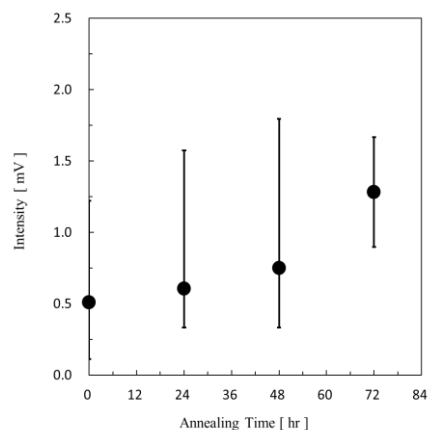


Fig. 7 PL intensity of Ti:(Er+Yb)LiNbO₃ powder annealed at various times

Laser : He-Cd laser ($\lambda=325\text{nm}$, 200mW) at 15 K

この結果は、昨年度我々が作製した強い UC 発光を示す試料が試料作製後数日で自然に崩壊した事実とも一致している。なお、結晶内部の歪の発生原因はイオン半径が 3%ほど異なる Er^{3+} イオンと Yb^{3+} イオンが近接する 2 つの LN 結晶格子の等価な格点、すなわち Li イオンまたは Nb イオンが占有する位置に入ることと考えられる。従って、本研究で初めて明らかとなった、結晶内歪の PL 発光強度および UC 発光強度に及ぼす効果を定量的に説明するためには、Rietveld 解析等による精密な結晶構造解析を行う必要がある。

4. まとめ

これまでの研究結果をまとめると以下のようになる。

- (1) ゾルゲル法によって種々希土類総濃度の 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) ゾルゲル法で合成した前駆体を 900°C で焼成すると結晶子のサイズが前駆体サイズと同程度の LN 微粒子を合成できる。
- (4) LN 微粒子の PL 発光強度は焼成温度の増加に伴って増加し 800°C で最大値を示した。
- (5) LN 微粒子の UC 発光強度は焼成温度の増加とともに増加し、 800°C で最高値を取ることはなかった。
- (6) LN 微粒子の PL 発光強度は 400°C での熱処理時間の増加とともに増加し、UC 発光強度は逆に減少した。
- (7) LN 微粒子の PL 発光および UC 発光は結晶内部の歪に大きく影響されることが分かった。

なお、今回の研究期間内でゾルゲル法を用いてアップコンバージョン発光利用 $\text{Ti}:(\text{Er}+\text{Yb})\text{co-doped LN}$ 光導波路型発光素子を作製することはできなかったが、結晶内の歪が PL 発光強度および UC 発光強度に大きく異なる影響を与えることを初めて明らかにした。今後、各種合成条件で作製した試料の詳細な結晶構造解析と PL および UC 発光特性評価を行うことによって、希土類イオンを利用した高効率 UC 発光素子を作製するうえで重要な知見が得られると思われる。

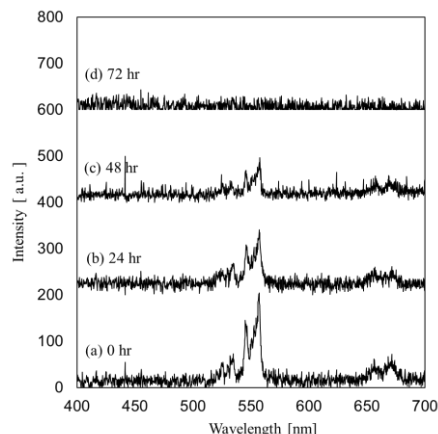


Fig. 8 UC spectrum of $\text{Ti}:(\text{Er}+\text{Yb})\text{LiNbO}_3$ powder annealed at various times

Annealing Temp. : 450°C
 Annealing time : (a) 0 hr, (b) 24 hr, (c) 48 hr, (d) 72 hr
 Laser : IR laser ($\lambda=980\text{ nm}$, 200mW) at r.t.

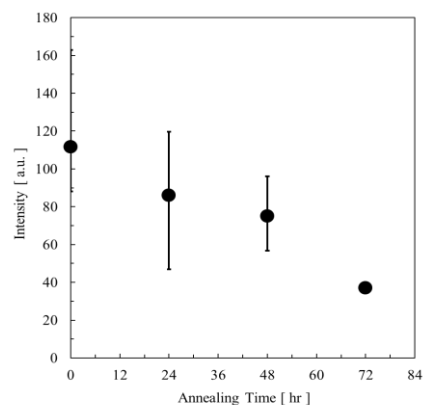


Fig. 9 UC intensity of $\text{Ti}:(\text{Er}+\text{Yb})\text{LiNbO}_3$ powder annealed at various times

Annealing Temp. : 450°C
 Annealing time : (a) 0 hr, (b) 24 hr, (c) 48 hr, (d) 72 hr
 Laser : IR laser ($\lambda=980\text{ nm}$, 200mW) at r.t.

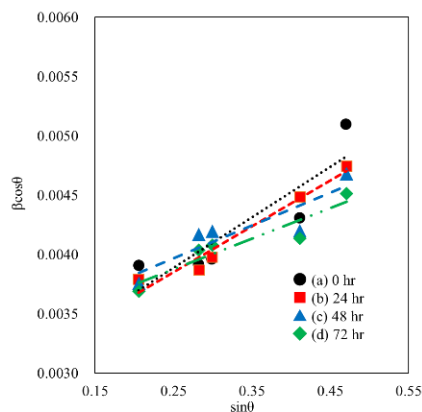


Fig.10 Williamson-Hall plots of $\text{Ti}:(\text{Er}+\text{Yb})\text{LiNbO}_3$ powder annealed at various time