

Ti : (Er + Yb)共ドーブ LiNbO₃薄膜の作製と物性評価

高橋誠*、夏目朋晃*、田橋正浩**、鈴木浩文***、永田嘉明****

Preparation and Characterization of Ti : (Er+Yb) co-doped LiNbO₃ thin films

Makoto Takahashi*, Tomoaki Natsume*, Masahiro Tahashi**,
Hirofumi Suzuki***, and Hiroaki Nagata****

(Received November 14, 2017)

Ti:(Er + Yb) co-doped LiNbO₃ (LN) films on z-cut congruent LiNbO₃ (CLN) wafer substrates were prepared using a sol-gel method from solutions containing LN precursor, polyvinyl alcohol (PVA), 1.5 mol% Ti⁴⁺ and various concentrations of [Er³⁺ + Yb³⁺]. Ti : (Er + Yb) co-doped LiNbO₃ (LN) bulk samples were made using LN precursor power containing 1.5 mol% Ti⁴⁺ and various concentrations of [Er³⁺ + Yb³⁺]. The crystalline structure and surface morphologies of films and bulk samples were measured using X-ray diffraction and SEM. It was made clear that bulk samples were polycrystal and films were (006) oriented LN epitaxial layers. Photoluminescence (PL) spectra of the bulk samples and the thin films were measured, and two emission peaks due to Er³⁺ ions were observed at 550 nm and 560 nm. PL intensity of bulk samples and thin films increased with the increase of Er³⁺ ion concentration in the samples. When bulk samples were irradiated with an infrared laser ($\lambda=980$ nm), green upconversion luminescence was observed. The intensity of upconversion luminescence increased with the increase of [Er³⁺+Yb³⁺] concentration.

Keywords: Erbium materials, ytterbium materials, LiNbO₃, sol-gel method, upconversion

1. 序

強誘電体材料の一つであるニオブ酸リチウム (LiNbO₃、LN) は光増幅器¹⁾、表面弾性波素子²⁾、波長変換素子³⁾などに広く利用されている。しかし、通常使用されている LN は化学量論比を満たしていない Li : Nb = 0.94 :

*応用化学科 (Department of Applied Chemistry)

**電気システム工学科 (Department of Electrical Engineering)

***機械工学科 (Department of Mechanical Engineering)

****山寿セラミックス㈱ (Yamaju Ceramics Co. Ltd.)

1.0 の組成を持つ Congruent LN (CLN) である。一方、化学量論比を満たした Stoichiometric LN (SLN) は CLN に比べ電気光学定数や非線形光学効果が優れているため、CLN よりも優れた性能を持つ各種機能性素子が作製できる可能性があり SLN 結晶の作製が盛んに研究されている。また、LN 結晶中に Er、Eu などの希土類イオンを固溶させ 4f 電子の遷移と発光を利用した新しい光導波路型レーザーなどオプトエレクトロニクス分野で重要な素子作製に関する研究も盛んに行われている。この希土類ド

ープ LN を利用した光導波路型レーザーや光増幅器を作製する場合、一般に希土類金属層を LN 基板上に EB 蒸着法で作製し、不活性ガス中で 1200℃前後の高温で数十時間以上熱拡散処理する。その後、光導波路とするために Ti イオンを固溶させて屈折率を高くするために Ti 金属層を蒸着し再度不活性ガス中 1100℃前後の高温で数十時間以上熱拡散処理しなければならない。しかし、1000℃以上の高温で LN 結晶を熱処理すると、LN 表面層から Li イオンが酸化リチウム Li_2O として抜け、さらに LN 基板内部から Li イオンが Li_2O として外拡散し結晶格子内に Li 欠損による結晶欠陥が生成する⁴⁾。この Li 欠損による結晶欠陥は再結合中心として働き LN の発光特性などを劣化させる大きな原因となる。すなわち、LN 結晶中に希土類などの様な機能性不純物を固溶するためには 1000℃以上の高温で長時間熱拡散させる必要があり、この熱処理時間の増加とともに結晶内部の Li 欠損濃度が増加することになる。また、固溶させる不純物の種類が増えると熱処理の回数も増加し、LN 結晶格子内に生成する Li 欠損濃度がさらに増加することになる。さらに、この高温での熱処理を行うたびに先に拡散させた不純物も再度拡散するため、目的とする不純物濃度分布を持つ光導波路を作製することが非常に難しくなる。

我々は、これまでに 1000℃以下の温度で成膜が可能で溶液中の不純物濃度の制御によって膜組成が容易に制御できるといった大きな長所を持つゾルゲル法を用いて Ti : Eu 共ドーピング LN 薄膜などを作製し、その作製条件と膜の組成、結晶性、各種膜物性との関係を評価し発表してきた⁵⁾⁶⁾。

我々はアップコンバージョンを利用した波長変換用導波路型レーザーの作製を目的とした研究を昨年から開始した。本研究で目的とするようなアップコンバージョンレーザーの研究開発は 1990 年代初めごろから、光記録の高密度化に伴い、ピックアップ用光源としての青色や緑色の波長域で発振する固体レーザーの開発研究の一環として盛んに行われてきた。しかし、中村修二らの窒化ガリウム GaN 系青色発光ダイオードの成功により、アップコンバージョンレーザーの研究開発は急速に減少した。しかし、21 世紀に入りインターネットやスマートフォンの急速な普及に伴い利用される情報量も急激に増加し、2020 年前後で電気信号を用いた LSI チップ内および LSI チップ間での伝送信号に配線長さの増加(抵抗 R)と配線容量(C)の積で表される $R \cdot C$ 遅延の影響が顕在化し、電気信号による伝送が限界を迎えると予想されている。この電気信号伝送の限界を打破する方法として、光信号の利用が提案されている。この分野の研究では Si 系 LSI 内部が対象で Si 酸化膜を利用した光導波路配線、Si と Ge を積層させた発光素子と Ge 系 PIN フォトダイ

オードの研究が行われている。しかし、LSI 素子間の信号伝送に関する研究は少ない。我々はこの LSI チップ間の信号伝送は LSI 内部に作製技術が確立し実用化されている GaAs 系半導体レーザーを組み込み、LSI チップ間を自由度の大きなプラスチックファイバーで連結するシステムが重要になると考えた。この場合、重要なキーテクノロジーは、近赤外光をプラスチックファイバーで最も光伝搬損失の少ない波長 560 nm 光に変換する方法である。我々は、この波長変換を Yb-Er によるアップコンバージョンで行う。このアップコンバージョンは、希土類イオンの 4f 電子の励起と遷移時のエネルギー伝達に基づくため、温度安定性が高く、また励起光の波長変動に鈍感、励起密度に対する波長変換効率が大きいなどの利点がある⁷⁾。

本研究は、将来 LIS チップ間の光配線で利用が予想される 560 nm 緑色発光素子を Ti : Er : Yb 共ドーピング LiNbO_3 (LN) を用いた光導波路型レーザーで作製することを大目的としている。

本研究論文は、研究の第一歩としてゾルゲル法で Ti : (Er + Yb) 共ドーピング LN 薄膜を作製し、その作製条件と生成物の結晶性、発光特性などを評価した結果を報告する。

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) 共ドーピング LN 薄膜作製用の前駆体は LiOC_2H_5 (3N)、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (3N)、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (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℃で乾燥し前駆体粉末とした。バルク体試料はこの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℃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 z-cut 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℃で 30 分間乾燥後、酸素ガス気流下 700℃1 時間焼成した。各種特性評価に用いた試料の膜厚は約 1.0 μm とした。

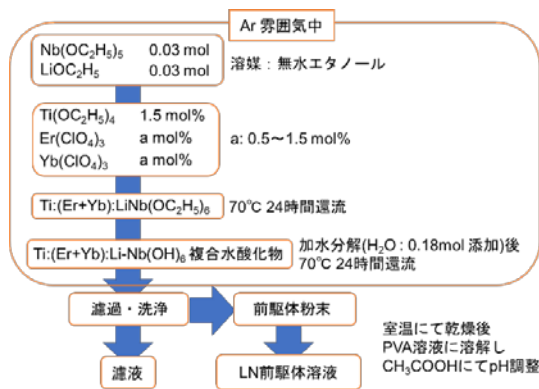


Fig.1 Preparation procedure of Ti:(Er+Yb) co-doped LiNbO₃ precursor solution

生成薄膜およびバルク体試料の結晶性および表面モルフォロジーの測定には粉末 X 線回折装置 (XRD) (リガク (株) RINT-2100/PC) と走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子 (株) JSM-6510LA) を用いた。フォトルミネッセンス測定は PL 測定装置 (光源: He-Cd レーザー、測定温度: 15 K) を用いて行った。また、アップコンバージョン発光の測定は試料に赤外レーザー ($\lambda = 980$ nm) を照射して行った。なお、アップコンバージョン発光の写真撮影は赤外レーザー用保護メガネを通して行った。

3. 結果と考察

Fig. 2 は仕込み濃度 1.5 mol% Ti: 1.0 mol% (Er + Yb) co-doped LiNbO₃ 薄膜作製のために合成した金属複合水酸化物粉末 (前駆体粉末) を酸素ガス気流下、700°C で 1 時間焼成した試料の X 線回折パターンである。この結果から、 $2\theta = 23.7^\circ$, 32.8° , 39.0° , 40.1° , 42.6° などに LiNbO₃ の (012), (104), (110), (006), (202) 面などに対応する 11 個の回折線ピークが観測され、合成した前駆体粉末が LiNbO₃ (LN) 薄膜の作製に使用できることが分かる。

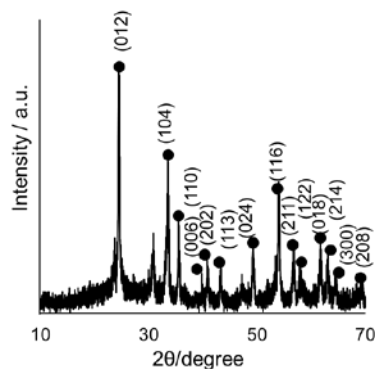


Fig.2 XRD pattern of 1.5 mol% Ti: 1.0 mol% (Er + Yb) co-doped LiNbO₃ bulk sample

Fig. 3 は、Fig. 2 で使用した試料の PL スペクトルである。この結果から、550 nm および 560 nm にそれぞれ Er³⁺ イオンの $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ および $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 遷移による発光が観測されることから、合成した前駆体試料中に Er³⁺ イオンが含まれていることが確認される。今回合成した前駆体を用いて作製する試料がアップコンバージョン発光を示すものかどうかを調べるため前駆体粉末を焼成して作製した試料に 980nm の赤外線レーザー光を照射しその発光挙動を調べた。測定に使用した試料は Ti⁴⁺ イオン濃度を 1.5 mol% 一定とし Er³⁺ と Yb³⁺ のモル比を 1 : 1 で希土類イオンの総濃度 ([Er + Yb]) を 0.5、1.0、および 1.5 mol% と変化させて合成した前駆体粉末を酸素ガス気流下 700°C で焼成して作製した。Fig. 4 は、種々希土類濃度で作製した試料に 980nm 赤外線レーザーを室温暗時下で照射したときに観測された緑色の発光写真である。この結果から、この前駆体粉末中には Yb³⁺ イオンが含まれアップコンバージョン発光を示すことが確認される。また、緑色発光強度が総希土類濃度の増加、また、Er³⁺ イオン濃度の増加に伴って強くなっていく事が分かる。すなわち、アップコンバージョン発光強度は Er³⁺ イオン濃度で制御できることが、また、この前駆体粉末を再溶解して作製する前駆体溶液を用いることによってアップコンバージョン発光特性を制御した LN 薄膜を作製できる可能性が確認された。

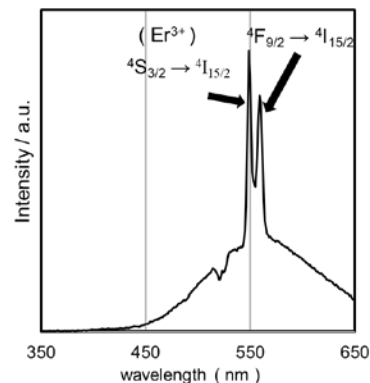


Fig.3 PL spectra of 1.5 mol% Ti: 1.0 mol% (Er + Yb) co-doped LiNbO₃ bulk sample
He - Cd laser (325nm) at 15K

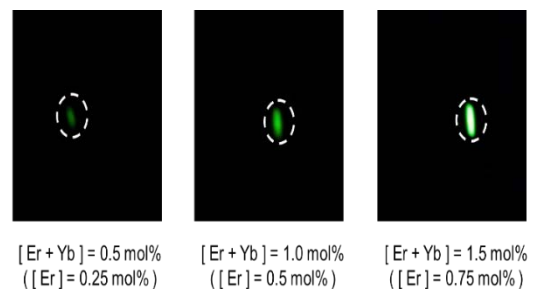


Fig.4 UC emission photograph of Ti:(Er+Yb) co-doped LN bulk samples

Fig. 6 は、希土類総濃度 $[\text{Er}+\text{Yb}]$ が (a) 0.5 mol%, (b) 1.0 mol%, および 1.5 mol% の LN 薄膜の外観写真と SEM 写真である。外観写真から、作製した薄膜は全て大きなひび割れ等が観測されない透明な膜であることが分かる。さらに倍率 1 万倍で測定した SEM 観察から、全ての膜表面は非常に平坦でまた微細なクラック等も試料全面で観測されなかった。

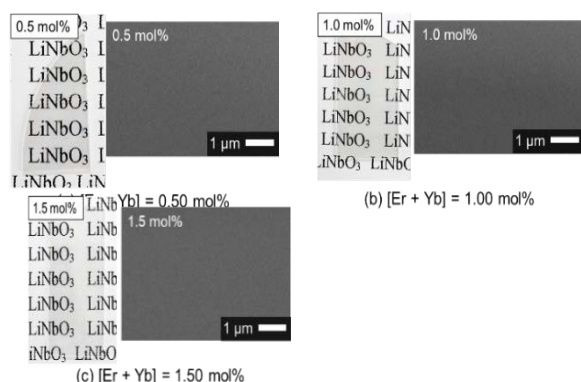
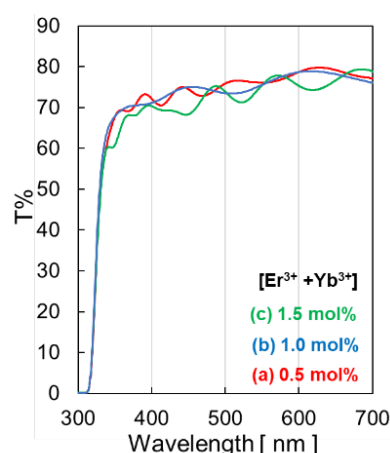


Fig. 7 は Fig. 6 で使用した薄膜の 300~700nm の波長範囲で測定した透過スペクトルである。全ての試料において波長が約 340nm から短波長になるにしたがって透過率が急激に減少し波長約 315nm 以下で透過率が 0 %となることが分かる。このことから今回作製した LN 薄膜のバンドギャップエネルギー (E_g) は約 3.9 eV であり、この E_g 値は LN で報告されている文献値 3.7~3.9 eV と一致していた。また、全ての試料において波長 350nm よりも長波長側で明確な干渉パターンが観測されていることから、基板として用いた z cut CLN 基板とは屈折率の異なる膜厚が均一な薄膜が基板上に存在していることが分かる。



以上の結果から、今回我々が作製した薄膜は全て使用した z-cut CLN 基板と同じ面方位を持つ単結晶の薄膜であることが分かる。また、透過率スペクトルで観測された干渉パターンが試料によって異なることから、膜中の希土類総濃度が異なっているが分かった。

4

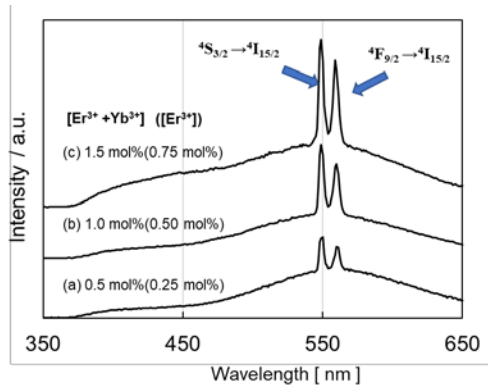


Fig.8 PL spectra of Ti:(Er+Yb) co-doped LN films

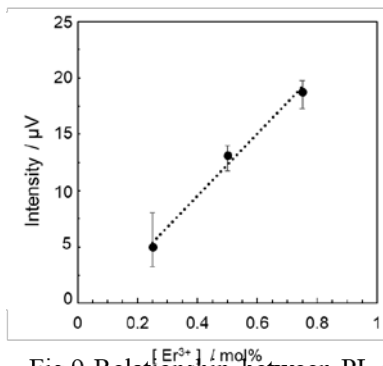


Fig.9 Relationship between PL emission intensity and Er^{3+} ion concentration

Fig. 10 は、希土類総濃度 1.5 mol% ($[\text{Er}^{3+}] = 0.75 \text{ mol\%}$) の前駆体溶液を用いて作製した膜厚 $1 \mu\text{m}$ 以上の膜試料の暗室内での照明下での外観写真 (a) と暗時下での赤外線レーザー光照射下での発光写真 (b) である。なお、写真撮影は赤外光の影響を除去するため、赤外線レーザー用保護眼鏡をフィルターとして用いたため実際の目視観察と比べ、発光の色調と強度が若干異なっているが、この発光写真 (Fig. 10 (b) から本研究で作製した Ti:[Er+Yb] co-doped LN 薄膜はアップコンバージョン発光を示すことが確認された。しかし、同じ組成の前駆体粉末を用いて作製したバルク体試料のアップコンバージョン発光強度 (Fig. 4 (c)) に比べ膜で観測された発光強度が低いことが分かる。この発光強度の低い原因の一つとして薄膜試料の膜厚がバルク試料に比べ非常に薄いため発光するイオン数が低いと考えられる。

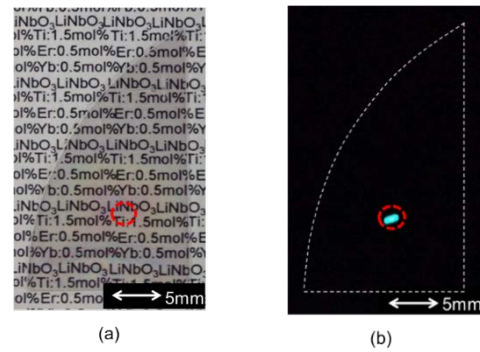


Fig.10 Photograph and UC emission photograph of 1.5 mol% Ti: 1.5 mol% (Er+Yb) co-doped LN film

引用文献

- 1) J. A. Fells, I. H. White, et al, IEEE Photonic Technol. Lett., Vol. 17, pp.1279-1281 (1985)
- 2) M. A. Breazeale, I. V. Ostrovskii, and M. S. Mepherson, J. Appl. Phys., Vol. 96, pp.2990-2994 (2004)
- 3) T. Inoue and T. Suhara, IEICE Trans. Electron., vol. E97-C, pp. 744-748 (2014)
- 4) M. Fujimura, H. Okabe, K. Beniya and T. Suhara, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 46, pp. 5868-5870 (2007)
- 5) T. Yoshiga, N. Kajitani, M. Fukami, M. Takahashi, K. Wakita, I. Sahashi, and R. Otowa, IEEJ Trans. EIS, Vol. 126, pp.8-13 (2006)
- 6) M. Takahashi, K. Iyoda, T. Miyauchi, et al., J. Appl. Phys., Vol. 106, p. 044102 (2009)
- 7) M. Stoffel, H. Rinnet, E. Kokanyan, G. Demirkhanyan, et al, Optical Materials, Vol. 57, pp. 79-84 (2016)
- 8) G. Blasse, and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1994