

WO₃-TeO₂系ガラスの光学特性と電子状態

環境保全工学専攻 11-121 環境無機化学研究室 大島 洋

1. 緒言

ガラスは透明性・成形性に優れ、組成を連続的に変化させることができる材料であるので、様々な分野に応用されている。なかでも光学材料としては非常に優れており、エルビウムドープ光ファイバー増幅器(EDFA: Erbium-doped fiber amplifier)はその応用例の一つである。EDFAは情報容量の増大に対応した波長多重通信(WDM: Wavelength division multiplexing)システムのキーデバイスであり、その通信領域である 1.5 μm 帯においてなるべく広い波長域で発光を示すこと(発光の広帯域化)が求められている。

EDFAはEr³⁺イオンの誘導放出現象による発光を利用している。Er³⁺を始め希土類イオンの光吸収・発光は4f電子の遷移(f-f遷移)によって生じるが、その発光効率は輻射遷移確率が大きく、非輻射遷移確率が小さいほど良いのでEDFAの1.5 μm 帯発光の広帯域化の指針として、輻射遷移確率の線強度を増大する方法が挙げられている¹⁾。輻射遷移は主に磁気双極子遷移(MDT: Magnetic dipole transition)と電気双極子遷移(EDT: Electric dipole transition)から成る。f-f遷移において許容であるMDTと違い、EDTは本来禁制であるが配位子場の影響によりわずかに許容されるためホストの電子状態によって変化する。つまりEDTは希土類イオンのサイト選択性・局所電子状態、ひいてはホスト材料の構造・電子状態に依存する。

このように光学特性を始め物質の諸物性はその構造・電子状態に依存していると言うことができ、両者の係わりを理解することは材料設計における重要な指針となる。本研究ではEDFAのホスト材料としてガラス化範囲が比較的広く、高屈折率であるWO₃-TeO₂系ガラスを選択し、組成を系統的に変化させた場合のEr³⁺イオンの光学特性の変化について構造・電子状態変化から検討すると共に、1.5 μm 帯で広帯域発光を示す材料の探索を試みた。

2. 実験

《試料作製》

今回作製した試料は次の3系列である。系A: $x\text{WO}_3\text{-}x\text{WO}_3\text{-(100-x)TeO}_2$ ($x=0, 10, 15, 20, 25, 30$ mol%)、系B: $(40-y)\text{K}_2\text{O-yWO}_3\text{-}60\text{TeO}_2$ ($y=15, 20, 25, 30, 35$ mol%)、系C: $z\text{K}_2\text{O-}2z\text{WO}_3\text{-(100-3z)TeO}_2$ ($z=5, 10, 15, 20, 25$ mol%) また希土類イオンの光学特性測定用にEr₂O₃を1mol%ドープした試料も作製しそれぞれA', B', C'とした。原料にはTeO₂, WO₃, K₂CO₃, Er₂O₃試薬を用い、所定のモル比でバッチ量が15gになるように秤量・混合し、アルミナの蓋をした金坩堝を用いて700~900℃で30分熔融した後、融液をステンレス板上でプレス成形しガラス化させ、200~250℃で30分間徐冷して試料を得た。

《評価》

光吸収スペクトル等の光学測定を行い、1.5 μm 帯吸収断面積の評価を行なった。さらに電気双極子遷移の遷移確率の理論であるJudd-Ofelt理論^{2),3)}から希土類イオン周りの配位子場・結合性を反映する Ω パラメータを算出し、有効吸収バンド幅など光学特性の変化について検討した。

Ramanスペクトル測定(励起光源: Ar⁺レーザー 514.5nm)から構造変化を、XPS測定(単色化Al-K α 線: 1486eV、低エネルギー電子銃で帯電制御)から電子状態の検討を行なった。また、Er₂O₃の代わりにEu₂O₃をドープした試料も作製し、フォノンサイドバンド測定を行い、希土類イオン周辺の局所構造について検討を行なった。

3．結果及び考察

《3-1. 1.5 μm 帯吸収断面積》

Fig.1 に系 B' のガラスの 1.5 μm 帯吸収断面積を示す。Fig.1 より系 B' では WO₃ 含有量の増加に伴いスペクトルの強度とその幅の増大が見られる。また系 A' においてもわずかではあるが同様の傾向が見られた。しかし系 C' ではあまり大きな変化ではないが逆の傾向が見られた。系 A' の結果より本系ガラスにおいて、WO₃ の添加は基本的にスペクトル幅・強度を増加させ、また系 B', C' の結果より K₂O の添加はスペクトル幅・強度を減少させる効果を示す。

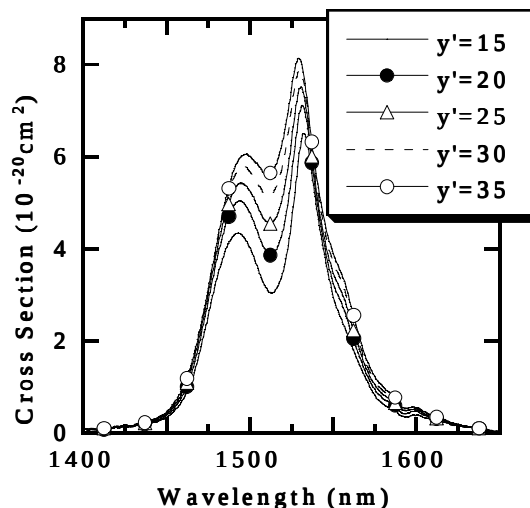


Fig.1 Absorption cross section at 1.5 μm band for the B' glasses (40-y')K₂O-y'WO₃-60TeO₂+1Er₂O₃

《3-2. 吸収幅の変化と屈折率》

吸収断面積の幅の評価には 式によって求められる有効吸収バンド幅($\Delta\lambda$)⁴⁾を用いた。

$$\Delta\lambda = \int \sigma(\lambda) d\lambda / \sigma_{\max} \quad \dots$$

$\sigma(\lambda)$: 波長 λ における吸収断面積

$\sigma_{\max}$: $\sigma(\lambda)$ の最大値

Fig.2 は本系ガラスの 1.5 μm 帯有効吸収バンド幅と屈折率の WO₃ 含有量に対するプロットである。Fig.2 より系 A では屈折率はほぼ一定で、系 B, C では K₂O の増加に伴い屈折率は小さくなった。これは電子数の少ない K₂O が電子数の多い TeO₂ や WO₃ と入れ替わることで、光によって変位を受けやすい電子数が減ったためだと考えられる。理論上、屈折率が大きくなると輻射遷移確率(吸収断面積 = 有効吸収バンド幅)は大きくなるが、本系ガラスにおいても系 C の WO₃ 30mol%以上を除きこの関係がほぼ当てはまった。ここで系 C の WO₃ 30mol%以上における屈折率と有効吸収バンド幅のずれは屈折率以外の要素が有効吸収バンド幅に影響を与えることを示唆しているが、考えられる要素として酸化物イオンの電子状態の多様性によって Er³⁺ のエネルギー準位幅が広がりを持つようになることも考えられる。

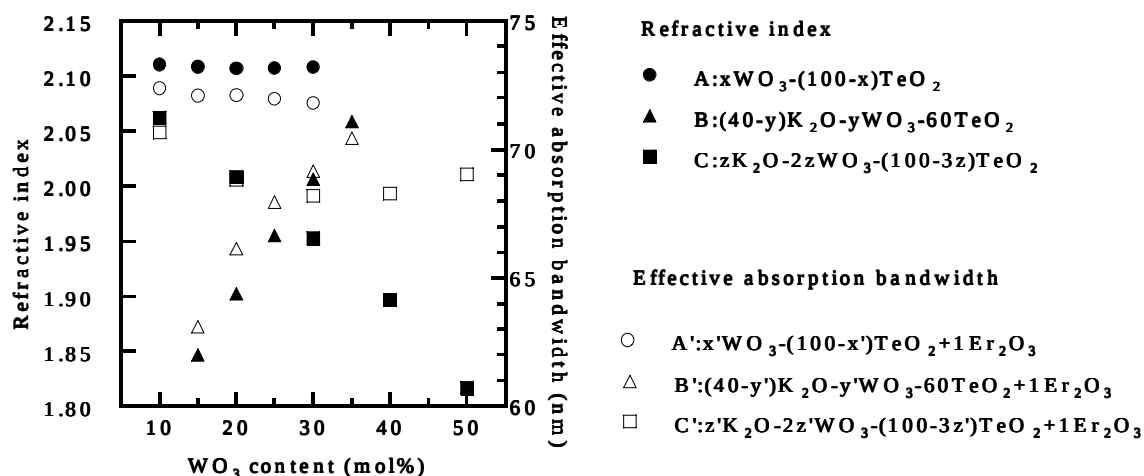


Fig.2 Compositional dependence of effective absorption bandwidth at 1.5 μm band and refractive index

《3-3. XPS 測定 O1s スペクトル》

Fig.3 は XPS による O1s 束縛エネルギーを WO_3 含有量に対してプロットしたものである。O1s 束縛エネルギーの化学シフトは酸化物イオンの電子供与性に関係があり、高エネルギー側へのシフトは電子供与性の減少を、低エネルギー側へのシフトは電子供与性の増加を表している。系 A、B では WO_3 含有量の増加に伴い高エネルギー側へ、系 C では低エネルギー側へシフトが観測された。この結果より酸化物イオンの電子供与性は WO_3 の添加により減少し、 K_2O の添加により増加することが分かる。酸化物の屈折率を決める要因は酸化物イオンの電子供与性と電子密度である。

ここで電子密度は単位体積あたりの電子数である。一般に酸化物イオンの電子供与性の大きい物質が屈折率の大きい物質となるが、Figs.2,3 より本系ガラスは逆の傾向を示すことが分かる。この原因について次のように考察した。 TeO_2 系ガラスの基本構造単位は TeO_4 三方両錘であるが、 WO_3 を添加した場合(系 A)、 π 結合性の高い Te-O-W 結合が形成され、電子の非局在化により酸化物イオンの電子供与性は下がるが、電子密度が増加し、屈折率は上がる。 WO_3 の代わりに K_2O を添加した場合(系 B)、酸化物イオンの電子供与性が上がり、 TeO_4 三方両錘から TeO_3 三方錐を形成する。また、電子密度も減少し、屈折率は下がる。系 C では K_2O 、 WO_3 が TeO_2 に替わり増加するが、 K_2O が TeO_4 三方両錘に優先的に配位し、系 B と同様屈折率は下がる。また WO_3 20mol% 付近から K_2O が WO_n 多面体に配位を始める。このとき酸化物イオンの電子供与性は上がるが、電子密度は減少し、屈折率は下がる。

《3-4. Judd-Ofelt 解析》

Fig.4 に Judd-Ofelt 解析による Ω_6 パラメータを示す。 Ω_6 は $1.5\mu\text{m}$ 帯の電気双極子遷移の線強度への寄与が大きい。今回の結果でも Ω_6 の変化は有効吸収バンド幅の変化と類似した(Fig.2 参照)。また Ω_6 は希土類イオンに配位した酸化物イオンの電子供与性と関連があり、電子供与性が下がると大きい値をとる⁵⁾。Fig.4 より系 A'、B' では WO_3 含有量の増加に伴い、希土類イオンに配位した酸化物イオンの電子供与性が下がることが分かる。系 C' では希土類イオンに配位した酸化物イオンの電子供与性は WO_3 30mol% まで上がり、 WO_3 30mol% 以上では下がる。以上より WO_3 の添加により希土類イオン周りの酸化物イオンの電子供与性が減少し、吸収バンド幅が広がることが示唆される。また、Figs.3,4 より O1s 化学シフトと Ω_6 は同様の変化を示すことが分かる。 WO_3 30mol% 以上での O1s とのずれは O1s がガラス全体の酸化物イオンの電子供与性を示しているためと思われる。

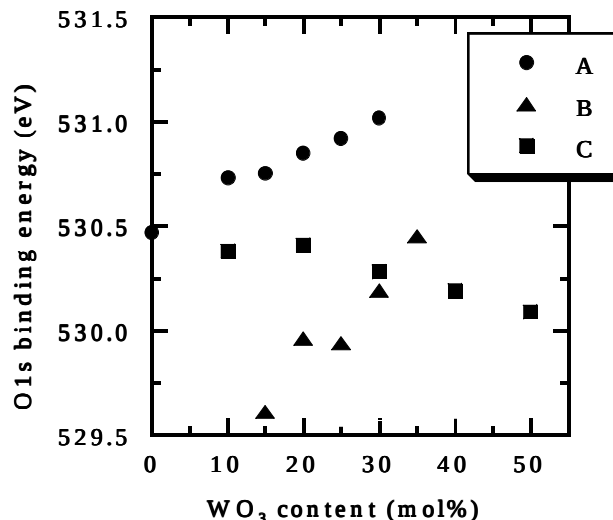


Fig.3 Compositional dependence of O1s binding energy for the glasses

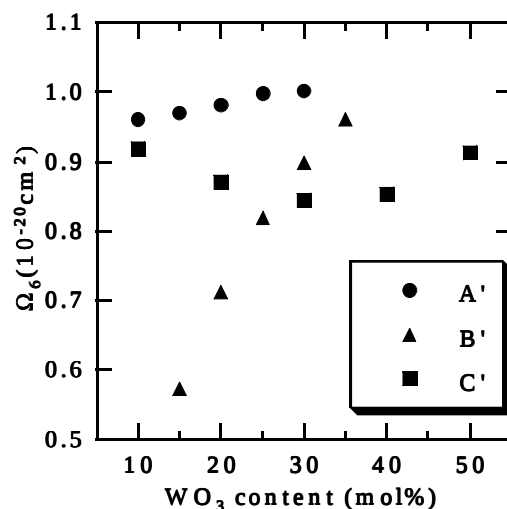


Fig.4 Compositional dependence of Ω_6 parameter for the glasses

《3-5. フォノンサイドバンド測定》

フォノンサイドバンドは希土類イオン周辺の局所構造を調べる手法で、観測されるフォノンエネルギーは赤外吸収やラマン散乱により観測されるカチオン - 酸化物イオン間の伸縮振動に対応する⁶⁾。系 $B':(40-y')K_2O-y'WO_3-60TeO_2+1Er_2O_3$ ガラスのラマンスペクトルを Fig.5 に、フォノンサイドバンドスペクトルを Fig.6 に示す。系 A,B,C のラマンスペクトルの結果から $460,660cm^{-1}$ は TeO_4 多面体、 $700cm^{-1}$ は $Te-O-W$ 、 $750cm^{-1}$ は TeO_3 多面体、 $840,930cm^{-1}$ は WO_n 多面体に帰属された。またフォノンサイドバンドスペクトルの結果から、 $600 \sim 750cm^{-1}$ 付近のピークが強いが、 WO_3 の増加に伴い $900cm^{-1}$ 付近のピーク強度がわずかに増加することが確認された。また K_2O の多い組成では $750cm^{-1}$ 付近のピークが強く現れることが分かる。このことより希土類イオン周辺には基本的に $Te-O$ から成る多面体、特に TeO_3 多面体が優先的に存在し、 WO_3 含有量が増えると WO_n 多面体も希土類イオン周辺に配位することが示唆された。

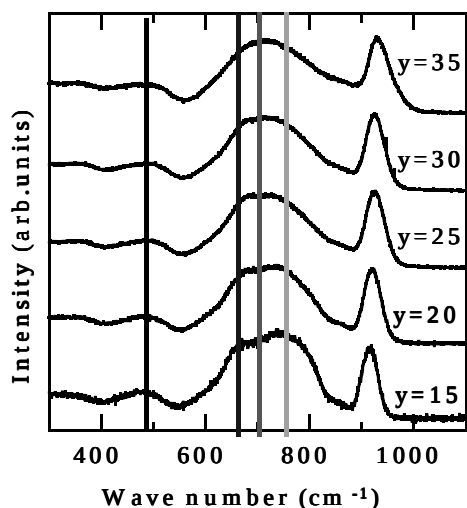


Fig.5 Raman spectra for the glasses $(40-y')K_2O-y'WO_3-60TeO_2$

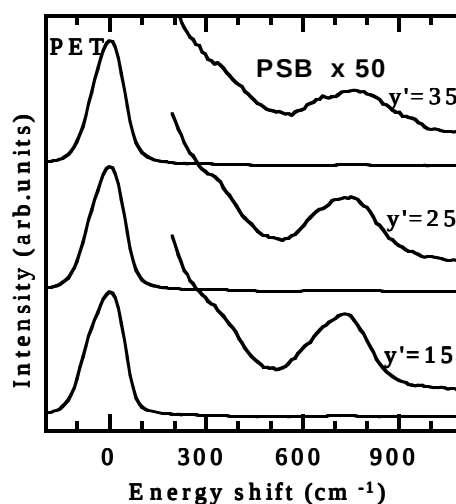


Fig.6 Phonon sideband spectra for the glasses $(40-y')K_2O-y'WO_3-60TeO_2$
 PET: Pure electron transition $Eu^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
 PSB: Phonon sideband

4. 総括

- WO_3 の添加により吸収幅は広くなり、 K_2O の添加により狭くなる。
- TeO_2 系ガラスに WO_3 を添加すると π 結合性の高い $W-O-Te$ 結合を形成し電子は非局在化し、 Er^{3+} に対する酸化物イオンの電子供与性は小さくなる。
- Er^{3+} には TeO_n 多面体が優先的に配位するが、 WO_3 含有量が増加すると WO_n 多面体が配位する。
- Er^{3+} に配位する酸化物イオンの電子供与性が小さくなると $Er^{3+}6s$ 起動の電子による遮蔽効果が減少し、 $Er^{3+}(4f-5d)$ の混合が増え電気双極子遷移が大きくなると考えられる。
- TeO_2 系ガラスでは分極率が小さい重金属から成るガラスが広帯域発光を示すと示唆される。

【参考文献】

- 1) 田部勢津久, 化学と工業, 47 [2] (1994) 120.
- 2) B.R.Judd, Phys.Rev.127 (1962) 750.
- 3) G.S.Ofelt, J.Chem.Phys. 37 (1962) 511.
- 4) Y.Ding, S.Jiang, N.Peyghambarian, T.Ito, Y.Himei, Y.Miura, Opt.Mat.15(2000)123.
- 5) S.Tanabe, J.Non-Cryst.Solids, 259(1999)1.
- 6) 田部勢津久, 轟真市, NEW GLASS, 7 [3] (1992)