

希土類-リン共ドーブシリカガラスの紫外吸収端の希土類依存性

Rare-earth dependence of ultraviolet absorption edge of rare-earth and phosphorus codoped silica glasses

首都大 ○梶原 浩一、山口 栞、金村 聖志

TMU ○Koichi Kajihara, Shiori Yamaguchi, Kiyoshi Kanamura

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 シリカガラスはワイドギャップで耐久性にも優れたガラスであり、希土類(RE)イオンをドーブすることでファイバーレーザーなどの発光材料として利用されている。希土類イオンのシリカガラスへの溶解度は小さいが、アルミニウムやリンなどの共添加によって凝集と失透を防ぎ、透明なガラスを得ることができる。ゾル-ゲル法による希土類-リン共ドーブガラスの作製は比較的容易である [1] が、最近、これらのガラスが REPO_4 ナノ結晶を含む結晶化ガラスであることが判明した [2]。 REPO_4 は高屈折率であるものの、粒径が $\sim 5\text{--}10\text{ nm}$ と小さく Rayleigh 散乱による紫外光学損失がほぼ無視できるため、このガラスでは希土類イオンによる紫外吸収を直接観察できる。本発表では希土類-リン共ドーブシリカガラスの紫外吸収端の希土類依存性 [3] について報告する。

実験 テトラエトキシシラン (TEOS, 5.2 g) に希硝酸を加えて 20°C で攪拌透明化後、トリフェニルホスフィンオキシド (TPPO)、塩基 (酢酸アンモニウムまたはイミダゾール) と希土類酢酸塩の水溶液を加えて得た透明溶液 (モル比 $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{base}:(\text{AcO})_3\text{RE}:\text{TPPO} = 1:10:0.002:0.01\text{--}0.02:0.01:0.01$) を静置してゲル化させた。湿潤ゲルを 60°C で熟成および乾燥後、ヘリウム中 $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ で $0\text{--}1\text{ h}$ 保持して焼結した。得られたガラスの可視紫外および真空紫外光吸収測定を行った。

結果と考察 全組成で直径 $\sim 1\text{ cm}$ 、厚さ $\sim 0.5\text{ cm}$ のガラスが得られ、紫外吸収端より長波長側には Rayleigh 散乱による光学損失成分はほとんどみられなかった。Fig. 1 に紫外吸収端波長 (エネルギー) の希土類依存性を示す。紫外吸収端は、4f 電子をもたない La^{3+} 、 Y^{3+} イオン、4f 殻が閉殻または半充填殻である Lu^{3+} 、 Gd^{3+} イオンを含むガラスでは波長 $\sim 180\text{--}185\text{ nm}$ に、これ以外の RE^{3+} イオンを含むガラスではこれより低エネルギー (長波長) 側に観察された。また、紫外吸収端のエネルギーは Nd^{3+} 、 Er^{3+} イオンを含むガラスでそれぞれ極大を示し、この傾向は各種希土類イオンをドーブした LaPO_4 微結晶の発光の励起極大エネルギーの変化 [4] と良く一致した。この相似性より、極大より原子番号の小さい RE^{3+} イオンを含むガラスの紫外吸収端は 4f-5d 遷移によって、極大より原子番号の大きい RE^{3+} イオンを含むガラスの紫外吸収端は酸素から RE^{3+} イオンへの電荷移動吸収によってそれぞれ規定されていることが示唆される。

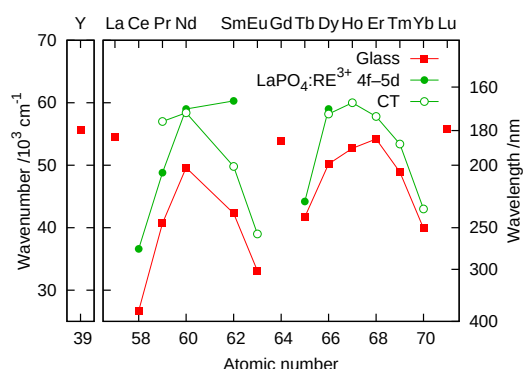


Fig. 1: Energy of UV absorption edge (defined as absorption coefficient = 5 cm^{-1}) of sol-gel-derived glasses. Peak energies of PL excitation spectra for LaPO_4 microcrystals doped with various RE^{3+} ions at 2 at% (green circles) taken from ref. [4] are also shown. The origin of the peaks is assigned to the 4f-5d or charge transfer transitions of doped RE^{3+} ions.

- [1] K. Kajihara, S. Kuwatani, and K. Kanamura, Appl. Phys. Express **5**, 012601 (2012).
- [2] K. Kajihara, S. Yamaguchi, K. Kaneko, and K. Kanamura, RSC Adv. **4**, 26692 (2014).
- [3] S. Yamaguchi, K. Moriyama, K. Kajihara, and K. Kanamura, J. Mater. Chem. C **3**, 9894 (2015).
- [4] E. Nakazawa and F. Shiga, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 1642 (2003).